

Jehan WAEYTENS ^(1,2,3), Simone NAPOLITANO ⁽²⁾ et Thomas DONEUX ^{*⁽³⁾}

⁽¹⁾ ExxonMobil Chemical Europe Inc., Hermeslaan 2, B-1831 Machelen, Belgium

⁽²⁾ Laboratory of Polymer and Soft Matter Dynamics, Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles (ULB), CP 223, Boulevard du Triomphe, B-1050 Bruxelles, Belgium

⁽³⁾ Chimie Analytique et Chimie des Interfaces, Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles (ULB), CP 255, Boulevard du Triomphe 2, B-1050 Bruxelles, Belgium - *Email : tdoneux@ulb.ac.be

Caractérisation de polymères par analyse infrarouge à l'échelle nanométrique

Résumé

L'AFM-IR est une nouvelle technique qui permet d'obtenir des informations spectroscopiques locales, dans le domaine de l'infrarouge, à une résolution meilleure que celle imposée par les limites de diffraction. Le principe repose sur la mesure, par une pointe AFM, de la dilatation thermique provoquée par l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Des échantillons modèles de polystyrène, ainsi que des échantillons multicouches d'emballages commerciaux ont été caractérisés par AFM-IR. Des spectres infrarouges exploitables ont été enregistrés, en un seul balayage de fréquence, pour des épaisseurs de 30 nm. En augmentant le nombre de balayages, et donc le rapport signal/bruit, des films plus fins (16 nm) ont cependant pu être analysés. La technique est particulièrement adaptée à l'étude des échantillons multicouches, puisqu'elle a permis d'identifier chimiquement la nature de chaque couche ainsi que l'épaisseur caractéristique des interfaces entre couches. Celle-ci s'élève à 600 nm, une dimension qui n'aurait pu être résolue par microscopie infrarouge conventionnelle. En plus de la topographie de l'échantillon (AFM) et du spectre infrarouge, nous avons proposé une corrélation potentielle entre le signal de la déflexion induite par effet photothermique et les propriétés mécaniques de l'échantillon, par analogie entre l'AFM-IR et l'AFM à contact résonant.

Polymer characterisation by nanoscale infrared spectroscopy

Abstract

AFM-IR is a recent technique based on the detection of IR absorption by the tip of an AFM. It provides local spectroscopic information at subdiffraction resolution. In this work, model samples made of polystyrene thin films, as well as commercial multilayer packaging films have been characterised by AFM-IR. Infrared spectra with sufficient signal-to-noise ratio (S/N) were recorded in a single scan for thicknesses down to 30 nm. Increasing the number of scans, and hence the S/N, thinner samples (16 nm) could be analysed. AFM-IR is particularly powerful for multilayer samples, and it was possible to identify the chemical nature of each layer in the commercial sample, as well as the typical interfacial thickness between each layer. A value of 600 nm was determined, which would have been inaccessible by conventional IR microscopy. In addition to topographic and spectroscopic information, it is proposed on an experimental basis that the deflection profile of the AFM tip upon relaxation from the photothermally induced resonance could be used to extract some viscoelastic properties of the sample, by analogy with the widespread contact resonance AFM.

Keywords:

polymer, subdiffraction resolution, AFM-IR, photothermal induced resonance

1. Introduction

Les emballages de la vie courante sont souvent constitués de polymères ou de matériaux composites et représentent 40% de la demande en plastique du marché européen. Les emballages flexibles permettent de réduire significativement le poids et le volume de l'emballage et sont utilisés majoritairement pour les produits alimentaires. Les polymères utilisés sont choisis sur base de leur résistance mécanique et de leurs propriétés de barrière (consistant à empêcher les gaz, les liquides ou la lumière de traverser l'emballage). Pour améliorer les propriétés globales d'un emballage, différents matériaux sont superposés en couches ou mélangés pour former des matériaux composites (Figure 1). Par ce biais, il est possible d'obtenir des propriétés identiques avec un film plus fin, ce qui représente un gain non-négligeable de matières premières.

Les films actuels sont composés de couches inférieures au micromètre, ce qui les rend très difficiles à analyser avec les équipements courants de contrôle qualité. C'est en particulier le cas des méthodes de spectroscopie et microscopie infrarouge. Ces techniques fournissent une information moléculaire inégalable quant à la composition des films, mais la résolution spatiale est limitée au domaine du micromètre (domaine de longueur d'onde caractéristique du rayonnement infrarouge) en raison des lois de diffraction. Dans ce travail, nous avons étudié des échantillons de polymères par une nouvelle technique appelée AFM-IR (ou nanoIR), basée sur le couplage d'un microscope à force atomique (AFM)

avec un laser infrarouge (IR), permettant d'obtenir des spectres IR entre 900 et 3600 cm^{-1} à une résolution spatiale meilleure que celle imposée par la diffraction [1].

2. Principes de l'AFM-IR

L'AFM-IR est un nouveau microscope infrarouge basé sur le phénomène de résonance induite par photothermie (PTIR) [2]. Son principe de fonctionnement est schématisé à la Figure 2. L'illumination avec la source infrarouge est effectuée en mode de réflexion totale atténuée (ATR), l'échantillon à analyser étant déposé sur un prisme en sélénure de zinc (ZnSe). Au lieu de collecter le rayonnement réfléchi comme en ATR conventionnel [3], le PTIR repose sur la mesure par la pointe d'AFM de la dilatation thermique de l'échantillon induite par l'absorption de la radiation infrarouge. Lorsque l'échantillon est irradié par une onde électromagnétique à une fréquence d'absorption, une partie de la lumière est absorbée et convertie en chaleur. Il en résulte une expansion mécanique de l'objet, qui est aisément détectée par la pointe de l'AFM en contact avec l'échantillon. En pratique, un laser pulsé au CO_2 est utilisé pour créer des impulsions courtes et répétées à des fréquences allant de 3600 à 900 cm^{-1} . A chaque impulsion, la déflexion de la pointe est mesurée au cours du temps. Il s'agit d'un signal oscillant décroissant (Figure 2a), dont l'amplitude initiale correspond au signal IR et la fréquence d'oscillation aux différentes harmoniques de vibration («eigenmodes») de la pointe de l'AFM.

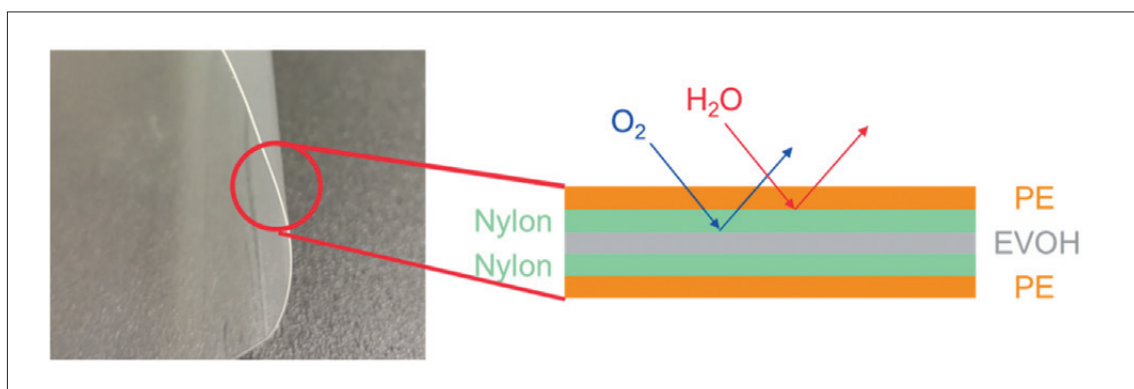


Figure 1 : Gauche : photo d'un film de polymère multicouche. Droite : représentation schématique de la composition de ce film. A l'extérieur, le polyéthylène (PE) contrôle les propriétés mécaniques de l'emballage et permet l'adhésion lors de la soudure de l'emballage. Deux couches de Nylon (polyamide) améliorent les propriétés barrière du film vis-à-vis de la vapeur d'eau. Au centre, une couche de polyéthylène vinyle alcool (EVOH) empêche l'entrée d'oxygène dans l'emballage.

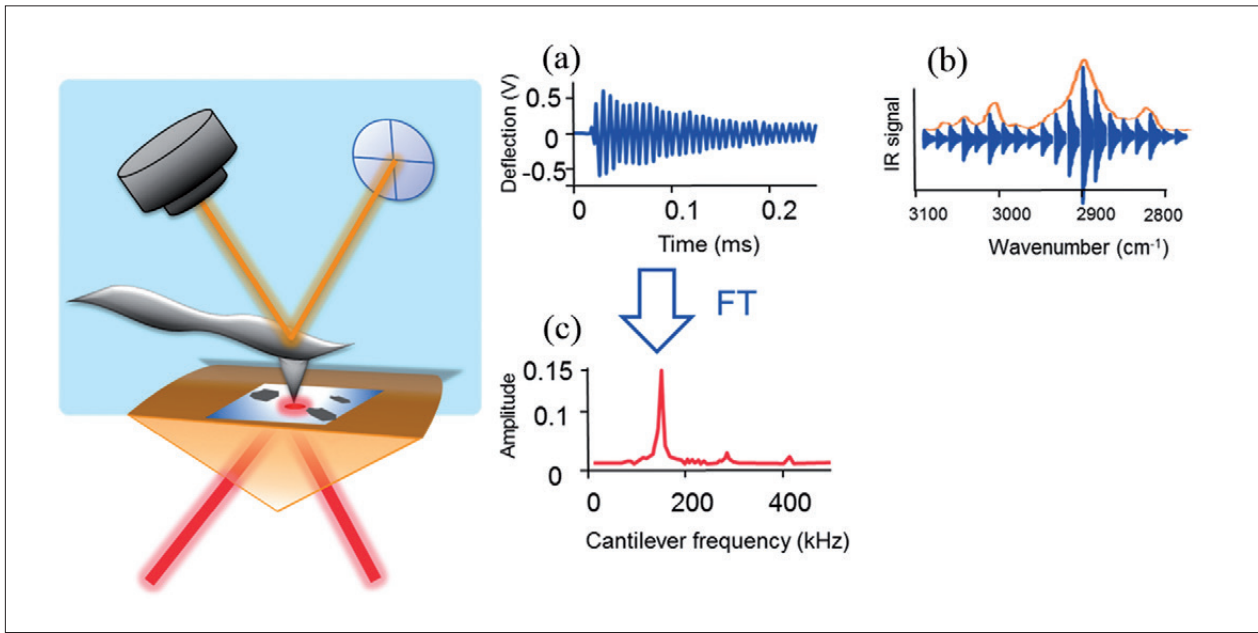


Figure 2 : Gauche : schéma du principe de l'AFM-IR avec dans le cadre bleu la partie AFM avec le laser optique permettant la détection des mouvements de la pointe d'AFM au moyen du détecteur 4-cadrans. En dessous, la partie infrarouge avec en orange le prisme de ZnSe et l'échantillon posé dessus. Finalement, venant d'en dessous, le faisceau du laser infrarouge qui est totalement réfléchi. (a) Signal de l'expansion thermique détectée par le cantilever de l'AFM et le détecteur 4-cadrans, (b) spectre IR obtenu par la mesure de l'expansion à différente longueur d'onde et (c) transformée de Fourier du signal de déflexion.

En modifiant la longueur d'onde (le nombre d'onde) du laser à chaque impulsion, il est possible d'obtenir un spectre infrarouge (Figure 2b), et l'AFM-IR s'apparente donc à un équipement dispersif. La relaxation de la pointe peut également être analysée par transformée de Fourier, où l'on observe l'amplitude dans le domaine des fréquences (Figure 2c).

Bien que le laser infrarouge éclaire une large région de l'échantillon (~µm²), la détection se fait localement par la pointe de l'AFM et seule l'expansion thermique sous celle-ci est mesurée (Figure 3). L'AFM-IR permet donc de s'affranchir des limites de diffraction et d'obtenir une résolution spatiale bien inférieure à la longueur d'onde. De plus, il est possible de sélectionner la position exacte de l'échantillon dont on souhaite mesurer le spectre infrarouge et aussi d'utiliser l'AFM en mode classique pour obtenir une image topographique. Enfin, l'AFM-IR est une technique de choix pour l'identification de composés inconnus avec une grande précision spatiale car le spectre IR obtenu est comparable avec les techniques d'échantillonnage classique [4]. En effet, Dazzi *et al.* [2] ont démontré que le signal de l'AFM-IR peut être exprimé comme étant :

$$S_n(\omega_n, \lambda) = H_m H_{AFM} H_{opt} H_{th} \frac{k(\lambda)}{\lambda} \propto \frac{k(\lambda)}{\lambda} \quad (1)$$

où $k(\lambda)$ est le coefficient d'extinction (partie imaginaire de l'indice de réfraction) du matériau à la longueur d'onde λ considérée, H_m est une contribution mécanique, H_{AFM} la contribution du levier d'AFM, H_{opt} la contribution optique (impliquant l'intensité incidente et la partie réelle de l'indice de réfraction), H_{th} la contribution thermique dépendant de l'illumination et ω_n les fréquences des $n^{\text{ièmes}}$ harmoniques du levier. Si l'on compare cette relation à l'expression classique de l'absorbance d'un échantillon d'épaisseur z :

$$Abs(\lambda) = \frac{4\pi z}{\lambda} k(\lambda) \propto \frac{k(\lambda)}{\lambda} \quad (2)$$

on constate que l'information fournie par l'AFM-IR est tout-à-fait analogue à celle obtenue en spectroscopie infrarouge conventionnelle.



Figure 3 : Photo du nanoIR de Anasys Instruments. La partie noire à gauche de l'équipement est le laser infrarouge. L'AFM est en gris sur le côté droit de l'équipement. En bas à gauche, une photo centrée sur le prisme en ZnSe où l'échantillon est déposé et la pointe d'AFM au-dessus.

3. Analyses de couches minces par AFM-IR

Idéalement, les échantillons analysés sont des coupes minces d'une épaisseur inférieure au micromètre (profondeur de pénétration typique de l'onde évanescente dans un échantillon organique [5]). Cependant, le signal diminue avec l'épaisseur de l'échantillon et nous nous sommes attachés, dans le cadre de ce travail, à évaluer les performances de la technique dans l'analyse de films polymériques ultra-minces. Pour ce faire, des échantillons modèles ont été préparés par *spin coating* de polystyrène directement sur des prismes de ZnSe. Cette technique consiste à déposer une couche mince de

polymère à partir d'une solution diluée étalée sur un support en rotation. La hauteur du film mince obtenu est finement contrôlée par la vitesse de rotation et la concentration en polymère de la solution. La Figure 4a présente les spectres obtenus lors d'un balayage unique en nombre d'onde (un seul «scan») sur chacun des différents films. Des bandes d'absorption sont observées aux nombres d'onde caractéristiques du polystyrène, à 1450, 1492 et 1598 cm^{-1} . L'intensité des signaux diminue avec l'épaisseur du film, et pour les couches les plus fines il devient difficile de distinguer les pics du bruit de fond. La Figure 4b montre l'évolution du rapport signal/bruit en fonction de l'épaisseur du film, en se basant sur

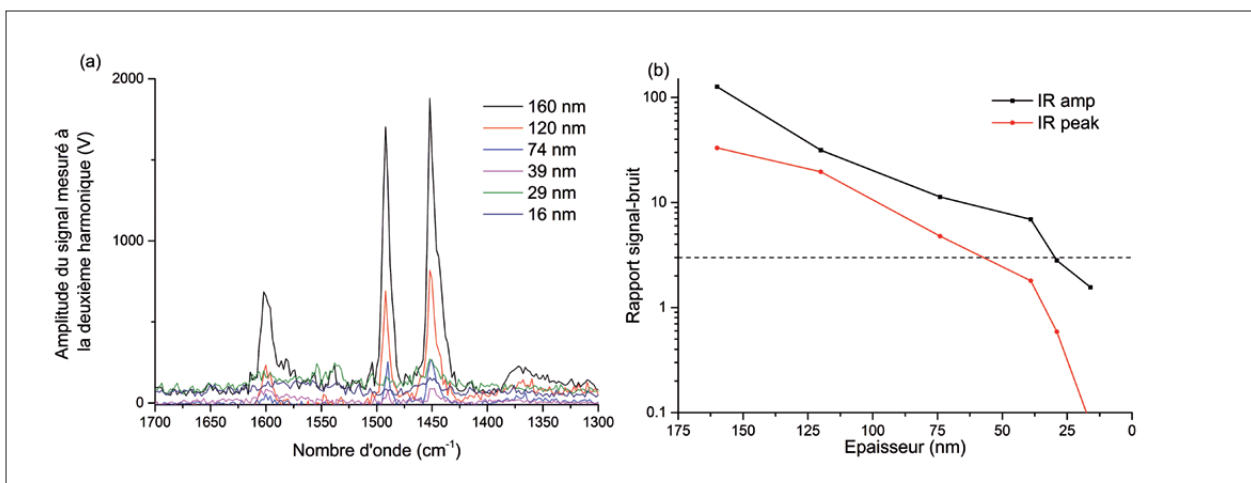


Figure 4 : (a) Spectres infrarouges obtenus par AFM-IR des films de polystyrène déposés sur le prisme par spin coating pour différentes épaisseurs de film indiquées en légende. (b) Rapport signal/bruit en fonction de l'épaisseur des films, permettant de déterminer la limite de détection pour un rapport signal sur bruit égal à 3.

les bandes à 1492 cm^{-1} pour le signal et sur le bruit moyen entre 1720 et 1620 cm^{-1} . On peut voir que le signal IR peak (signal de déflexion, Figure 2a et b) a un rapport signal sur bruit inférieur à celui du IR amplitude (signal après transformée de Fourier, Figure 2c) et ce quelle que soit l'épaisseur. Il est donc moins sensible que le IR amplitude. En considérant la limite de détection instrumentale comme l'épaisseur donnant lieu à un signal $3 \times$ supérieur au bruit de fond (donc un rapport signal/bruit = 3), on obtient une épaisseur minimale mesurable de l'ordre de 50 nm pour le IR peak et de 30 nm pour le IR amplitude.

Les spectres présentés à la Figure 4 ont été enregistrés chacun à l'aide d'un unique scan. En augmentant le nombre de scans, il est possible d'améliorer significativement le rapport signal/bruit, car le bruit moyenné diminue avec la racine carrée du nombre de scans. La Figure 5 présente les spectres obtenus pour un même échantillon, en enregistrant soit 1 seul scan, soit 64 scans. Les deux spectres sont bien superposés, mais le bruit est drastiquement réduit dans le second spectre. De ce fait, il est possible de distinguer des petits pics entre 2000 et 1650 cm^{-1} dans le spectre à 64 scans tandis qu'ils sont noyés dans le bruit avec un seul scan. Ces pics sont bien attribuables au polystyrène mais sont de faibles intensités car ils correspondent à des bandes harmoniques. En recourant à ce stratagème, des films jusqu'à 16 nm ont pu être analysés. Malheureuse-

ment l'acquisition d'un grand nombre de spectres est particulièrement longue. Il faut 9 minutes pour enregistrer un spectre complet et donc près de 10 heures pour collecter 64 scans. La résolution latérale s'en trouve affectée à cause de la dérive thermique de l'AFM. Comme pour toute technique d'analyse, il convient donc de trouver au cas par cas le meilleur compromis entre temps d'analyse et performances analytiques.

4. Analyses de films multicouches

Après avoir démontré que l'AFM-IR fournit bien une information moléculaire pour des échantillons homogènes, et ce jusqu'à des épaisseurs inférieures à 100 nm , nous avons ensuite utilisé la méthode pour l'étude spatiale d'un échantillon commercial multicouches (emballage de pain précuit). Il est possible d'enregistrer une image de l'absorption infrarouge en même temps que la topographie (AFM classique), comme illustré à la Figure 6. Cette figure montre les images de cet échantillon obtenues en AFM-IR en mode topographique (tout en haut) et aux différents nombres d'onde caractéristiques des polymères présents. Le nombre d'onde est précisé à gauche de l'image, ainsi que la nature du polymère absorbant à cette longueur d'onde. Les échelles de couleur utilisent des couleurs chaudes pour une grande absorbance, et froides pour de faibles absorbances. Si l'image obtenue en mode AFM classique

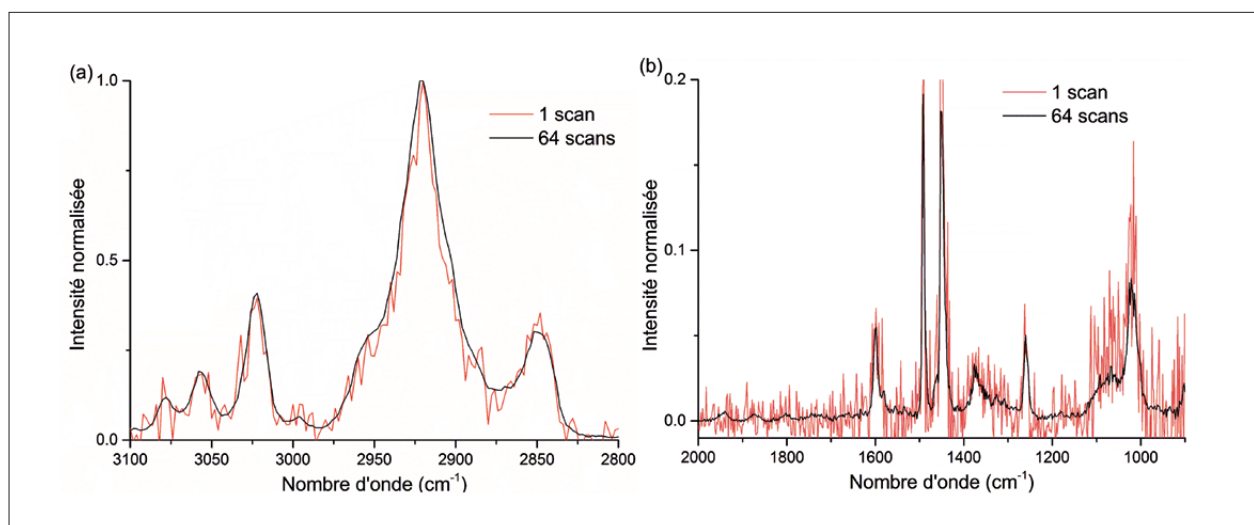


Figure 5 : Influence du nombre de scans sur le film de 70 nm de polystyrène déposé par spin coating sur un prisme de ZnSe. En rouge le spectre en 1 scan et en noir après 64 scans, (a) Région du spectre correspondant aux elongations C-H et (b) les nombres d'onde de basse énergie. Le spectre présente une coupure entre 2800 et 2000 cm^{-1} pour améliorer la lecture, vu le changement d'échelle de l'ordonnée.

permet clairement de mettre en évidence le caractère multicouche de l'échantillon, elle ne fournit aucune information chimique. Par exemple, la couche tout à droite (PE) et la troisième couche (EVOH) située entre 50 et 60 μm apparaissent avec un contraste très similaire. En analysant les images IR acquises aux nombres d'onde caractéristiques, la nature chimique de chaque couche apparaît clairement, et la troisième couche peut être directement identifiée comme du EVOH.

Grâce à l'excellente résolution spatiale de l'AFM-IR, les interfaces entre différentes couches peuvent être caractérisées plus en détail. La Figure 7a présente le profil d'absorption à l'interface entre le polyéthylène-co-propylène (EP) et le Nylon, extrait d'une image enregistrée à 2835 cm^{-1} (bande caractéristique du EP mais absente dans le Nylon). Une variation abrupte est observée à l'interface, située

dans ce cas-ci aux environs de $5\text{ }\mu\text{m}$ sur l'abscisse. En prenant la dérivée première de ce profil (Figure 7b), la largeur à mi-hauteur du pic obtenu fournit ce que l'on appelle la résolution de bord d'objet [6]. Dans le cas présent, cette résolution de bord est une convolution entre la résolution spatiale de l'AFM-IR et l'épaisseur caractéristique de l'interface EP|Nylon. Pour une interface infiniment abrupte, la résolution de bord serait une bonne mesure de la résolution instrumentale de l'AFM-IR. Des travaux précédents en AFM-IR ont rapportés des valeurs de l'ordre de 100 nm pour des polymères déposés par nanolithographie [7]. Pour notre échantillon, la valeur de 600 nm suggère que ce sont vraisemblablement les dimensions physiques de l'interface qui contrôlent la résolution de bord mesurée. Il convient cependant de remarquer que cette résolution est déjà de l'ordre de $10\times$ meilleure que celle d'un microscope infrarouge.

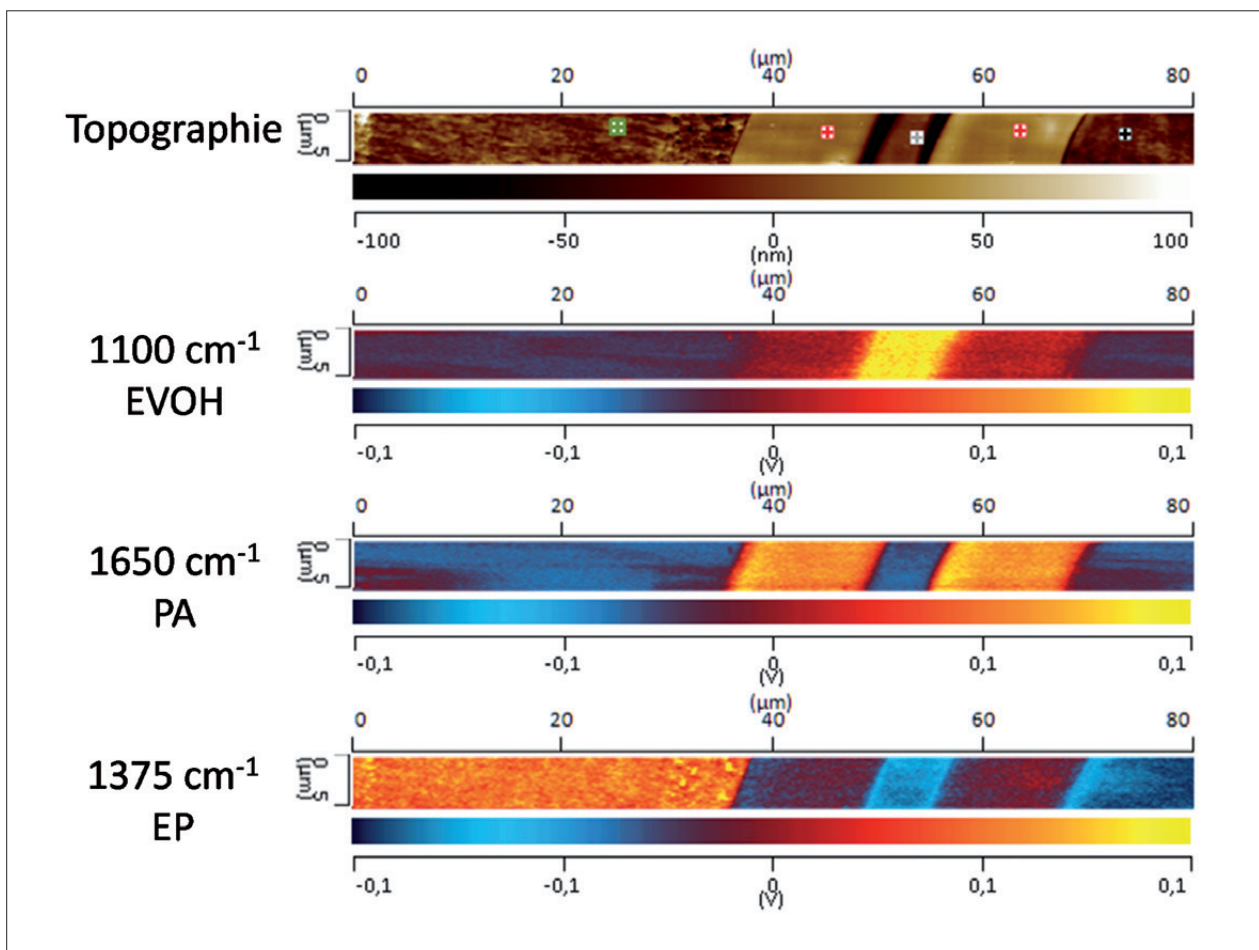


Figure 6 : Résultats de l'analyse AFM-IR d'un échantillon multicouche à différents nombres d'onde caractéristiques des polymères analysés. Chaque image représente l'absorption infrarouge en fonction de la position au nombre d'onde indiqué à gauche de l'image ainsi que le polymère absorbant.

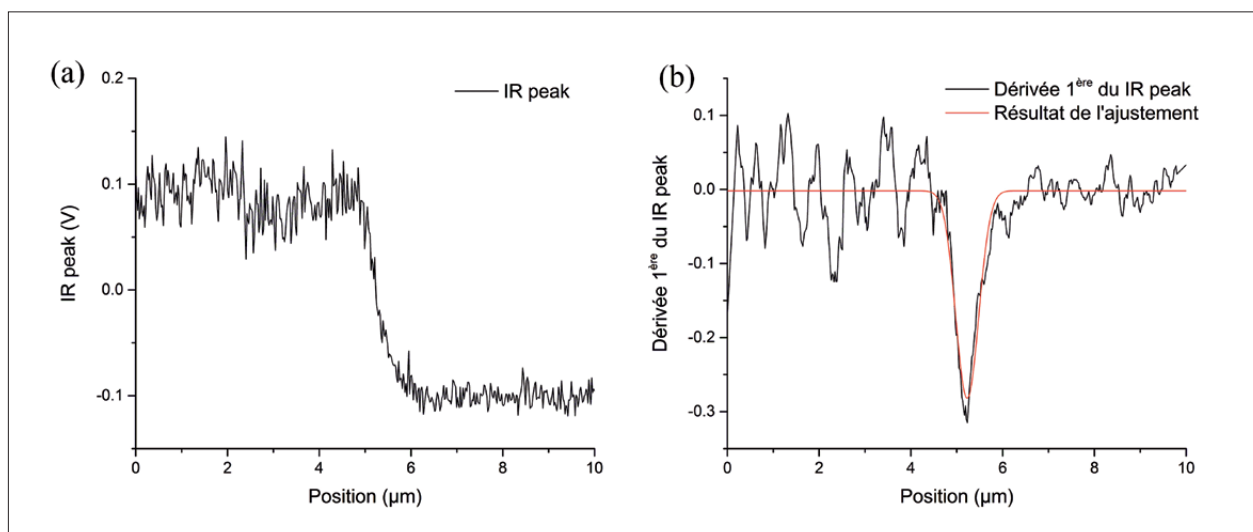


Figure 7 : (a) Profil d'absorption AFM-IR d'un échantillon multicouche. (b) Dérivée première de ce profil pour déterminer la résolution de bord à l'interface EP|Nylon. En rouge l'ajustement obtenu selon une courbe gaussienne et dont la largeur à mi-hauteur fournit une estimation de la résolution de bord.

5. Evaluation des propriétés viscoélastiques des polymères

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons évalué les potentialités de l'AFM-IR pour la détermination de propriétés mécaniques des polymères, sachant que différents modes d'AFM classique existent à cet effet [8]. Le mode contact est le plus simple, où la pointe est amenée en contact avec la surface avec une pression spécifique. Le mode intermittent (*tapping*) possède une meilleure résolution spatiale et permet d'étudier les forces d'adhésion. Quant à l'AFM à contact résonant (CR-AFM), il consiste à faire osciller le levier de la pointe d'AFM en contact avec l'échantillon. Différentes possibilités existent pour générer cette oscillation (acoustique, ultrasonique ou dirigée par des forces piezo ou de Lorentz). Le levier se comporte comme un ressort oscillant à une amplitude et une fréquence propre. La fréquence et l'amplitude de cette oscillation sont respectivement modifiées par la réponse élastique (module de conservation) et les pertes visqueuses (module de dissipation) de l'échantillon. La méthode CR-AFM est particulièrement adaptée à l'étude locale de propriétés viscoélastiques [9].

Dans le cas de l'AFM-IR, l'expansion thermique rapide conduit à l'excitation du levier qui se met à osciller en contact de l'échantillon. A l'instar de l'AFM-CR, cette oscillation est caractéristique des propriétés viscoélastiques de l'échantillon : plus il

sera rigide, plus grande sera la fréquence d'oscillation ; la décroissance du signal au cours du temps sera d'autant plus rapide que la perte visqueuse de l'échantillon est grande. En plus de générer l'information spectroscopique recherchée, les impulsions lasers de l'AFM-IR peuvent donc être utilisées en tant que mode d'excitation du levier pour une analyse de type contact résonant.

Nous avons analysé un échantillon de polymère hétérophasique consistant en une matrice de polypropylène (rigide) et des inclusions de copolymère (caoutchouc). La Figure 8 montre la topographie de l'échantillon obtenue avec à l'extérieur la matrice de polypropylène (PP) et au centre une large inclusion de copolymère (EP). Une analyse AFM-IR a été réalisée sur chacune des phases (carré vert pour le polypropylène, carré bleu pour le copolymère). Les caractéristiques de déflexion de la pointe (Figure 8b) sont très différentes pour les deux zones. La décroissance est nettement plus rapide pour le copolymère que pour le polypropylène, ce qui traduit bien la nature caoutchouteuse du copolymère qui dissipe plus rapidement la vibration du levier que le polypropylène. La transformée de Fourier (Figure 8c) du signal donne un pic d'allure Lorentzienne dont le maximum est centré sur la fréquence d'oscillation du levier. Celle-ci est plus élevée pour le PP que pour le copolymère EP, tandis que la largeur du pic (inversement proportionnelle au temps de décroissance du signal de déflexion)

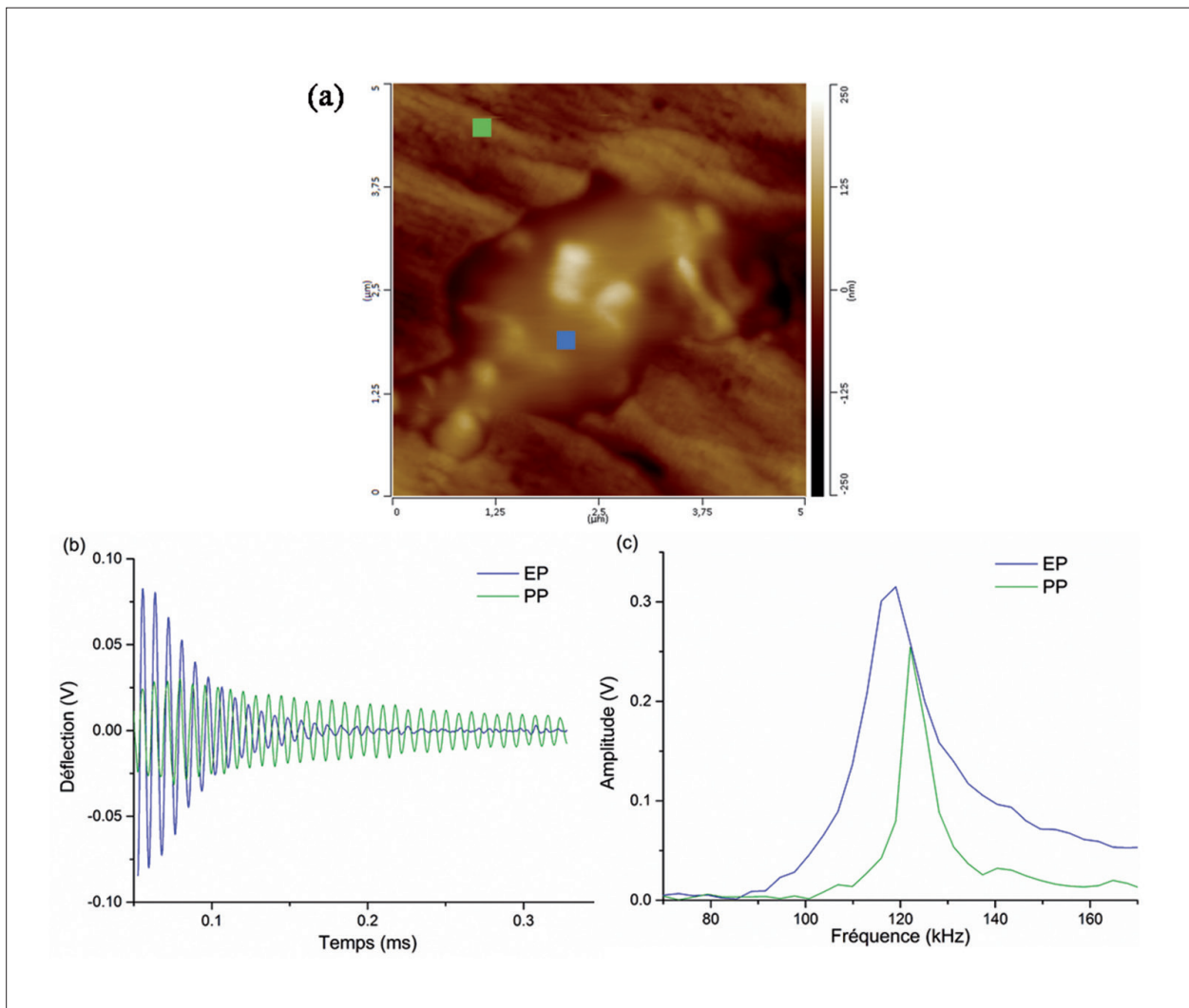


Figure 8 : (a) Topographie d'une coupe mince du polymère hétérophasique. Les carrés colorés indiquent la position où ont été acquis les signaux à 1460 cm^{-1} . (b) Signal de déflexion aux différentes positions. (c) Transformée de Fourier du signal de déflexion. L'échelle de l'image de topographie est de $5 \times 5\text{ mm}$ en xy et l'échelle en z va de -250 nm à 250 nm .

est plus conséquente pour l'EP que pour le PP. Ce type de matériau composite a également été étudié par Tang *et al.*, qui ont montré que les différences spectrales entre les différents polymères sont très faibles, alors que leurs propriétés viscoélastiques sont très différentes [10], en bon accord avec nos présents résultats. La complémentarité de ces deux techniques, toujours avec une grande résolution spatiale, permet une meilleure compréhension des matériaux.

6. Conclusions

L'AFM-IR est une nouvelle technique et les résultats obtenus dans ce travail sont très prometteurs.

Tout d'abord par la sensibilité de l'équipement qui permet d'analyser des échantillons ultra-minces, quelques dizaines de nm, en un seul balayage de fréquence, voire même encore plus fins en augmentant le nombre de balayages, mais au détriment du temps d'analyse. Un compromis entre temps d'analyse et sensibilité doit être trouvé en fonction des applications.

La résolution spatiale de l'équipement est bien meilleure que celle de la microscopie IR, ce qui ouvre de nouvelles possibilités pour des applications à l'échelle nanométrique. La caractérisation de films multicouches commerciaux en est une illustration, mais les potentialités en sciences des matériaux ou en biophysique sont tout aussi prometteuses.

Finalement, l'évaluation des propriétés viscoélastiques des échantillons via AFM-IR a montré des résultats encourageants quant à la corrélation potentielle entre le signal de la déflexion induite par effet photothermique et les propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique. Des recherches plus poussées seront nécessaires pour évaluer sur base quantitative la fiabilité de cette méthode. Différents paramètres influençant les résultats, tel que la raideur du levier, la force appliquée sur l'échantillon ou les différents eigenmodes utilisés, doivent encore être étudiés.

7. Partie expérimentale

Les analyses ont été réalisées sur un nanoIR de Anasys Instruments équipé d'un laser OPO. La puissance du laser a été adaptée pour avoir une amplitude en déflexion $\approx 0,1$ V. Le polystyrène utilisé était monodisperse ($M_w/M_n = 1,03$) et de poids moléculaire voisin de 325 000 g/mol. Le *spin coating* a été réalisé à une rotation de 3 kHz à partir de solutions de PS dans du toluène, de concentration allant de 2,9 % (m/m) à 0,17 %. Les pointes utilisées sont en silicium avec une constante de raideur de 0,3 N/m. Les coupes minces d'échantillons multicouches sont obtenus par cryomicrotomie à -75 °C.

8. Remerciements

Les auteurs remercient la SRC pour le prix de la meilleure communication orale pour un mémoire de fin d'étude. Nous tenons également à remercier Anton-Jan Bons, Jérôme Sarrazin et Luc Vandendriessche d'ExxonMobil Chemical pour leur contribution à ce projet.

Références

- [1] Dazzi, A. Prater, C. B. *Chem. Rev.* 2016.
- [2] Dazzi, A.; Glotin, F.; Carminati, R. *J. Appl. Phys.* 2010, 107 (12), 124519.
- [3] Harrick, N. J. *Internal Reflection Spectroscopy*; Interscience Publishers, 1967.
- [4] Centrone, A. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2015, 8 (1), 101–126.
- [5] Lahiri, B.; Holland, G.; Centrone, A. *Small* 2013, 9 (3), 439–445.
- [6] Luysberg, M.; Tillmann, K.; Weirich, T. *EMC 2008: Vol 1: Instrumentation and Methods*; Springer Science & Business Media, 2008.
- [7] Felts, J. R.; Kjoller, K.; Lo, M.; Prater, C. B.; King, W. P. *ACS Nano* 2012, 6 (9), 8015–8021.
- [8] Yablon, D. G.; 'Scanning Probe Microscopy for Industrial Applications: Nanomechanical Characterization'; Wiley, 2013.
- [9] Yamanaka, K.; Ogiso, H.; Kolosov, O. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994, 33 (Part 1, No. 5B), 3197–3203.
- [10] Tang, F.; Bao, P.; Su, Z. *Anal. Chem.* 2016.