

N° d'Ordre : D.U. 2377

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES N°760

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par **Steeve COLLIN**

Ingénieur ENSCCF

<p>ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES DISQUES OPTIQUES NUMERIQUES : RECHERCHE DE CORRELATIONS ENTRE EVOLUTION DES CONSTITUANTS ET PERTE DE L'INFORMATION</p>
--

Soutenue publiquement le 20 Septembre 2013 devant la commission d'examen :

Président :	Jean-Dominique POLACK	Professeur des Universités
Rapporteurs :	Jean-François CHAILAN Bruno FAYOLLE	Professeur des Universités Maître de Conférences
Examineurs :	Pierre-Olivier BUSSIERE Jean-Luc GARDETTE Sandrine THERIAS	Maître de Conférences Professeur des Universités Chargée de Recherche CNRS
Membres invités :	Romuald GORJUP Jacques PERDEREAU	Ingénieur LNE Ingénieur LNE

N° d'Ordre : D.U. 2377

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES N°760

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par **Steeve COLLIN**

Ingénieur ENSCCF

**ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES DISQUES OPTIQUES
NUMERIQUES : RECHERCHE DE CORRELATIONS ENTRE
EVOLUTION DES CONSTITUANTS ET PERTE DE L'INFORMATION**

Soutenue publiquement le 20 Septembre 2013 devant la commission d'examen :

Président :	Jean-Dominique POLACK	Professeur des Universités
Rapporteurs :	Jean-François CHAILAN Bruno FAYOLLE	Professeur des Universités Maître de Conférences
Examineurs :	Pierre-Olivier BUSSIERE Jean-Luc GARDETTE Sandrine THERIAS	Maître de Conférences Professeur des Universités Chargée de Recherche CNRS
Membres invités :	Romuald GORJUP Jacques PERDEREAU	Ingénieur LNE Ingénieur LNE

« On ne va jamais aussi loin que lorsqu'on ne sait pas où l'on va »

Christophe Colomb

Tout d'abord, je remercie le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) et son directeur général, Jean-Luc Laurent, ainsi que l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) pour le financement accordé à ce travail de recherche.

Les études menées durant cette thèse ont été réalisées au sein de l'équipe « photochimie » de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). A ce titre, je tiens à remercier Claire Richard, qui m'a accueilli au sein du laboratoire, ainsi que Mohamed Sarakha, actuel responsable de l'équipe photochimie. J'adresse également mes remerciements à Anne-Marie Delort, directrice de l'ICCF.

Je remercie également Jean-Dominique Polack, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens également à remercier Jean-François Chailan, professeur à l'Université de Toulon, et Bruno Fayolle, maître de conférences à l'ENSAM (Paris), d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université Blaise Pascal.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux personnes qui m'ont encadré, soutenu et fait confiance durant ces trois années. Je remercie tout particulièrement Sandrine Therias, chargée de recherche au CNRS, qui a assuré la direction de ce travail ainsi que Pierre-Olivier Bussière, maître de conférences à l'ENSCCF, qui a co-encadré cette thèse. Je remercie également Jacques Perdereau, ingénieur LNE, qui a encadré ce travail côté entreprise. Je tiens à leur adresser un grand merci pour leur disponibilité, leur aide et leurs (nombreuses) qualités humaines. D'autre part, je remercie tout particulièrement Jean-Luc Gardette, professeur à l'Université Blaise Pascal, pour son soutien et les nombreux échanges scientifiques que nous avons entretenus sur ce sujet. Je remercie également vivement Romuald Gorjup et Jean-Michel Lambert, ingénieurs LNE, pour leur aide et leur participation active aux discussions lors des réunions d'avancement.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé dans l'obtention de résultats expérimentaux. Ainsi, je remercie tout particulièrement Mélanie Redeuilh qui a réalisé une grande partie des études expérimentales du chapitre 5 et qui a fait preuve d'un grand professionnalisme. Merci également à Pascal Wong Wah Chung pour les mesures de SPME-GC/MS, Lauriane Mas pour la réalisation des traitements de dérivation chimique et Romain Prulho pour les expériences de GPC. J'adresse également un grand merci à

Angélique Bousquet, maître de conférences à l'Université Blaise Pascal, pour la conception des modèles d'ellipsométrie ainsi que pour son aide dans la réalisation des mesures. Je souhaite également remercier Alexandra Delvallée, Sébastien Ducourtieux et Nicolas Feltin pour l'acquisition des images MEB au LNE. Je remercie aussi les personnels du CNEP et en particulier Christine Cluzel, qui a effectué toutes les mesures de perméabilité. Merci également aux personnels techniques et administratifs de l'ICCF.

J'adresse également mes plus sincères remerciements aux personnels du LNE, et en particulier les membres du pôle 53, pour leur gentillesse et leur accueil chaleureux lors de mes brefs séjours sur le site de Trappes. Je remercie vivement tous les membres permanents, non permanents et étudiants de l'équipe photochimie de l'ICCF (et plus anciennement du LPMM) que j'ai côtoyés durant ces trois années et qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. J'ai une pensée particulière pour les collègues et anciens collègues du bureau 6205b qui ont supporté « mes exigences climatiques » tout au long de cette thèse.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement ma famille, et en particulier mes parents, qui m'ont toujours soutenu et qui ont toujours été présents dans les moments importants de ma vie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
Introduction	9
I. Présentation générale des disques optiques	10
I. 1. Les différents types de disques optiques.....	10
I. 1. 1. Les Compact Discs (CD).....	10
I. 1. 2. Les DVD.....	15
I. 1. 3. Les Blu-ray Discs.....	18
I. 2. Matériaux et procédés de fabrication.....	20
I. 2. 1. Le substrat en polycarbonate de bisphénol A (PC).....	20
I. 2. 2. Les couches enregistrables des CD-R : « <i>dyes</i> ».....	21
I. 2. 3. Les couches réfléchissantes.....	26
I. 2. 4. Les vernis.....	26
I. 3. Principes de gravure et de lecture.....	27
I. 3. 1. La gravure.....	27
I. 3. 2. La lecture.....	29
II. Vieillissement global des CD-R et de chacun des constituants organiques	32
II. 1. Méthode d'étude du vieillissement des CD-R.....	32
II. 2. Vieillissement du polycarbonate (PC).....	36
II. 2. 1. Photochimique.....	36
II. 2. 2. Thermique.....	40
II. 2. 3. Hydrolytique.....	43
II. 3. Vieillissement des colorants (« <i>dyes</i> »).....	44
II. 3. 1. Les phtalocyanines.....	44
II. 3. 2. Les composés azoïques.....	47
II. 4. Vieillissement des vernis.....	48
Conclusions	51
Chapitre 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	53
Introduction	55
I. Matériaux et préparation des échantillons	56
I. 1. Les disques optiques (CD-R, CD pressés, Blu-ray).....	56
I. 2. Le polycarbonate (PC).....	56
I. 3. Les colorants (« <i>dyes</i> »).....	57
I. 3. 1. Phtalocyanine.....	57
I. 3. 2. Composé azoïque.....	58
I. 4. Les couches réfléchissantes.....	59
I. 5. Les vernis.....	59
I. 5. 1. Vernis prélevés sur des disques.....	59
I. 5. 2. Vernis modèle.....	60
II. Les techniques de vieillissements	63
II. 1. Vieillissement photochimique.....	63
II. 1. 1. L'enceinte SEPAP 12/24.....	63
II. 1. 2. L'enceinte Suntest XLS+.....	63
II. 2. Vieillissement thermique.....	64
II. 3. Vieillissement en milieu humide.....	64
III. Les techniques de caractérisations	65
III. 1. Analyses spectroscopiques.....	65
III. 1. 1. Spectrométrie UV-Visible.....	65
III. 1. 2. Spectrométrie infrarouge.....	65
III. 1. 3. Ellipsométrie spectroscopique.....	67

III. 2. Traitements de dérivations chimiques.....	69
III. 2. 1. Traitement SF ₄	70
III. 2. 2. Traitement NH ₃	70
III. 3. Analyses chromatographiques.....	71
III. 4. Analyses microscopiques.....	72
III. 4. 1. Microscopie optique.....	72
III. 4. 2. Microscopie à force atomique (imagerie).....	72
III. 4. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
III. 5. Analyses mécaniques.....	73
III. 5. 1. Microdureté.....	73
III. 5. 2. Nano-indentation par AFM.....	74
III. 5. 3. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA).....	75
III. 6. Analyse calorimétrique.....	76
III. 6. 1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	76
III. 6. 2. Analyse thermique par microscopie à force atomique.....	77
III. 7. Mesures de perméabilité.....	78
III. 8. Analyses analogiques et numériques de disques optiques.....	79

Chapitre 3 : VIEILLISSEMENT DES SUBSTRATS EN POLYCARBONATE..... 81

Introduction.....	83
I. Photovieillissement.....	84
I. 1. Evolutions topographiques.....	84
I. 2. Evolutions des propriétés fonctionnelles.....	87
I. 3. Evolution de l'architecture macromoléculaire.....	92
I. 4. Modifications de la structure chimique.....	96
I. 5. Interprétation des phénomènes observés et corrélations entre les échelles.....	99
I. 6. Nouvelle voie de dégradation du polycarbonate.....	103
II. Vieillissement thermique.....	106
II. 1. Caractérisation au niveau moléculaire.....	106
II. 2. Caractérisation des propriétés fonctionnelles.....	107
II. 2. 1. Modifications topographiques.....	107
II. 2. 2. Modifications des propriétés mécaniques.....	109
II. 2. 3. Modifications des propriétés optiques.....	110
III. Vieillissement en milieu humide.....	111
III. 1. Impact de l'eau sur les substrats en polycarbonate.....	111
III. 2. Impact de l'eau sur les substrats en polycarbonate après photovieillissement.....	112
Conclusion.....	114

Chapitre 4 : VIEILLISSEMENT DES COLORANTS (« DYES »)..... 117

Introduction.....	119
I. Photovieillissement.....	120
I. 1. Etude d'une phtalocyanine de cuivre.....	120
I. 2. Etude d'un composé azoïque.....	122
I. 3. Perte des propriétés fonctionnelles.....	128
I. 3. 1. Etude de la phtalocyanine de cuivre.....	128
I. 3. 2. Etude du composé azoïque.....	130
II. Thermovieillissements.....	133
II. 1. Etude de la phtalocyanine de cuivre.....	133
II. 2. Etude du composé azoïque.....	133
Conclusion.....	135

Chapitre 5 : VIEILLISSEMENT DES VERNIS.....	137
Introduction.....	139
I. Etude de vernis de CD-R et de Blu-ray.....	140
I. 1. Vieillissement photochimique.....	141
I. 1. 1. Structure chimique.....	141
I. 1. 2. Architecture macromoléculaire.....	145
I. 1. 3. Propriétés optiques.....	148
I. 1. 4. Propriétés mécaniques.....	149
I. 1. 5. Perméabilité.....	150
I. 2. Vieillissement thermique.....	151
II. Etude d'un vernis « modèle ».....	152
II. 1. Vieillissement photochimique.....	155
II. 1. 1. Photolyse : vieillissement en absence d'oxygène.....	155
II. 1. 2. Photo-oxydation : vieillissement en présence d'oxygène.....	158
II. 2. Vieillissement thermique.....	163
II. 2. 1. Thermolyse : vieillissement en absence d'oxygène.....	163
II. 2. 2. Thermo-oxydation : vieillissement en présence d'oxygène.....	165
Conclusion.....	168
Chapitre 6 : VIEILLISSEMENT DE DISQUES OPTIQUES : RECHERCHE DE CORRELATIONS.....	169
Introduction.....	171
I. Vieillissement photochimique.....	172
I. 1. Disques pressés.....	172
I. 2. CD-R à phtalocyanine de cuivre.....	174
I. 3. CD-R à <i>dye</i> azoïque.....	177
II. Vieillissement thermique.....	183
II. 1. Cas des CD pressés.....	183
II. 2. Cas des CD-R.....	186
III. Vieillissement en milieu humide.....	189
IV. Synthèse des résultats et protocole de caractérisation du vieillissement des disques optiques numériques.....	194
Conclusion.....	200
CONCLUSION GENERALE.....	201
ANNEXES.....	207
Annexe A : Caractérisation des filtres utilisés lors des photovieillissements.....	209
Annexe B : Méthode de calcul des valeurs de dureté à partir des courbes de nano-indentation.....	211
Annexe C : Relation entre <i>réflectivité</i> et indices de réfraction.....	213
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	215

INTRODUCTION GENERALE

Les progrès technologiques de ces dernières décennies ont permis, dans de nombreux secteurs, de remplacer progressivement des données continues de type analogique par des informations séquencées et quantifiées de type numérique ^[1,2]. L'avènement du « numérique » est lié aux nombreux avantages que présente ce type de données. La facilité avec laquelle les informations numériques peuvent être créées, dupliquées et échangées, constitue l'un des atouts de cette technologie. Le numérique a envahi notre quotidien tant pour des documents personnels (photos, vidéos, documents administratifs, rapports médicaux...) que pour des documents officiels. L'expansion fulgurante de ces données soulève de nombreuses questions quant à leur conservation à court et à long terme ^[1-3]. Il convient de faire la distinction entre les notions de stockage et d'archivage. Le stockage correspond à la sauvegarde des informations sur des courtes périodes (quelques années) et peut s'appliquer à la plupart des données numériques créées. Une petite partie des informations présente un intérêt à long terme et doit être conservée pendant des dizaines d'années, voire des siècles, afin d'être transmise aux générations futures. Différentes stratégies peuvent être envisagées pour répondre à cette problématique d'archivage. La stratégie active consiste à recopier régulièrement et de façon perpétuelle les données d'un support vers un autre avant que celui-ci ne soit détérioré et/ou obsolète. Ceci est rendu possible du fait que les codes de corrections d'erreurs permettent de recopier « à l'infini » les données numériques sans qu'elles ne soient altérées. Cette méthode est coûteuse et nécessite un suivi constant de l'état des informations stockées. La stratégie passive ne fait pas intervenir de migration de données, mais au contraire, consiste à sauvegarder de façon unique et définitive les informations sur des supports. Cette méthode ne peut être envisagée que si l'on dispose de supports pérennes, c'est-à-dire susceptibles de conserver et de restituer les données sans limitation de durée. Actuellement, de nombreux supports tels que des disques durs externes ou des clés à mémoire « flash » permettent de sauvegarder à moindre coût des informations numériques, mais la fiabilité de ces dispositifs est insuffisante pour envisager de les utiliser comme supports d'archivage. Les disques optiques enregistrables (CD-R, DVD-R et BD-R) présentent des atouts indéniables pour l'archivage, en particulier du fait de l'absence de système électronique intégré qui pourrait nuire à leur fiabilité ^[1]. Leur coût est modéré et leur emploi facile. De nombreux organismes privés ou publics (tels que l'Institut National de l'Audiovisuel (INA) ou la Bibliothèque Nationale de France (BNF)) utilisent les disques optiques numériques (essentiellement des CD-R) pour l'archivage de données considérées comme essentielles. Ceci a conduit à la création d'importantes collections de disques, conservés dans des conditions contrôlées de température et d'humidité. Ces supports ont suscité beaucoup

d'espoir, mais un vieillissement des disques CD-R de certaines collections, se traduisant par des pertes d'informations, a été observé après seulement quelques années d'archivage. Ce constat a suscité l'intérêt d'organismes, tels que le National Institute of Standards and Technology (NIST) aux USA et le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) en France, et les a conduits à développer des tests de vieillissement accéléré de CD-R [2, 4]. Ces tests, qui consistent à appliquer des contraintes (température et humidité) et à mesurer les évolutions des paramètres numériques et analogiques, permettent de recueillir des informations sur les pertes d'informations. Toutefois, ils ne permettent de comprendre ni les phénomènes impliqués dans le vieillissement, ni les causes de ce vieillissement. C'est dans ce contexte qu'a été créé en 2004 un Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Disques Optiques Numériques (GIS-DON), à l'initiative du LNE. Les objectifs de ce groupe, réunissant initialement le Laboratoire d'Acoustique Musical (LAM) de Paris, le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) à Clermont-Ferrand et le LNE, sont d'améliorer la connaissance des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le vieillissement des disques optiques, d'améliorer la caractérisation de l'état d'un disque gravé et d'étudier les nouveaux procédés technologiques permettant de garantir la pérennité des informations.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte. Les pertes d'informations des disques optiques proviennent nécessairement d'évolutions physico-chimiques d'un ou de plusieurs de leurs constituants. Ces modifications surviennent sur des échelles de temps trop longues pour pouvoir être étudiées en conditions réelles d'archivage, donc il convient d'accélérer les réactions impliquées dans les pertes de données.

Sur un plan général, pour produire un vieillissement artificiel accéléré représentatif d'un vieillissement réel, c'est-à-dire qui ne déforme pas les conséquences du vieillissement aux différents niveaux d'échelles analysés, il faut :

- 1) identifier une ou des contraintes qui produisent les effets constatés, donc a priori qui mettent en jeu les mêmes mécanismes d'évolution aux différents niveaux d'échelles analysés (selon les divers scénarios de vieillissement possibles, l'identification des contraintes est plus ou moins facile). En pratique, il faudrait donc, tout d'abord, avoir identifié les conséquences du vieillissement réel, c'est-à-dire avoir caractérisé les propriétés modifiées et déterminé l'origine (moléculaire) de ces modifications. Ce n'est pas la contrainte qui doit être représentative mais le vieillissement (origine

moléculaire/propriétés). Le problème est toutefois plus facile à aborder si la ou les contraintes choisies pour mener l'essai de vieillissement artificiel sont la ou les contraintes auxquelles le matériau est soumis pendant son exposition aux conditions réelles de vieillissement.

- 2) appliquer cette ou ces contraintes et vérifier que les phénomènes produits ne sont effectivement pas déformés. La courbe de corrélation « conséquences vs origine » ne doit pas être différente de celle observée dans les conditions du vieillissement réel.
- 3) pouvoir en augmenter le niveau, sans déformer les effets produits : on doit s'assurer que l'on ne déforme pas les phénomènes produits, donc encore une fois, que les corrélations conséquences/origine ne sont pas modifiées.

Dans le cas des CD-R, identifier la contrainte responsable de la perte d'information n'est pas évident, et on recherchera une ou des contraintes qui produisent les mêmes effets, même si le CD-R n'est jamais soumis à cette contrainte dans les conditions de son vieillissement réel.

Dans ce cadre, la démarche que nous avons adoptée consiste à appliquer des contraintes photochimiques, thermiques et hydrolytiques sur des disques « complets », ainsi que sur chacun de leurs constituants. Le but de cette étude est de pouvoir corréler des modifications des paramètres analogiques et numériques des disques à des évolutions physico-chimiques de leurs constituants. Cette démarche doit permettre de révéler des défaillances des disques et ainsi, d'identifier les phénomènes impliqués dans les pertes d'informations. Le but ultime de ce travail n'est pas de proposer un protocole d'évaluation de la durabilité des disques optiques mais plutôt un protocole de caractérisation de leur vieillissement.

La démarche expliquée précédemment a été limitée au cas des CD (pressés et enregistrables) et au cas des Blu-ray (pressés uniquement) (BD). Le premier chapitre de cette thèse sera consacré, d'une part, à la description des différents types de disques optiques numériques, et d'autre part, à la présentation des études de vieillissements rapportées dans la littérature. Cet état de l'art permettra de poser les bases nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des expériences menées durant la thèse. Les différentes techniques de vieillissement et d'analyse mises en œuvre durant ce travail seront détaillées dans le deuxième chapitre. Les matériaux et la préparation des échantillons seront également présentés. Les disques optiques enregistrables de type CD-R sont constitués d'un assemblage de différents matériaux dont du

polycarbonate, une couche enregistrable et un vernis de protection. Le troisième chapitre sera dédié à l'étude du vieillissement des substrats en polycarbonate intervenant lors de l'application des trois contraintes (photochimique, thermique et hydrolytique). Le quatrième chapitre portera sur l'étude du vieillissement des couches enregistrables de CD-R. Une attention particulière sera accordée aux éventuelles modifications des propriétés fonctionnelles de ces matériaux. Le vieillissement du vernis de protection sera traité dans le cinquième chapitre. Enfin, l'impact des contraintes appliquées sur des disques optiques complets sera étudié dans le dernier chapitre. Ce travail visera à établir des corrélations entre les modifications des paramètres de lecture des disques et les évolutions physico-chimiques des constituants. La synthèse de l'ensemble de ces résultats permettra de proposer un protocole général de caractérisation du vieillissement des disques optiques numériques.

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Les premiers disques optiques numériques furent créés au début des années 80. L'essor des CD a conduit les fabricants à développer des supports toujours plus performants.

Dans la première partie de cette étude bibliographique, nous nous intéresserons aux étapes de ce développement et nous dresserons un panorama des différents types de disques existants. Les disques optiques étant des structures multicouches et multimatériaux, il est également primordial de définir clairement leur composition et leur structure. Une présentation détaillée des principaux composants utilisés dans l'industrie des disques optiques sera effectuée. D'autre part, le travail de corrélation entre des évolutions chimiques des constituants et l'apparition d'erreurs numériques nécessite de maîtriser quelques notions de base concernant le fonctionnement des disques. Nous présenterons donc, de façon simplifiée, le principe du codage et du décodage de l'information numérique. La perte d'information de disques gravés soulève également des questions relatives à leur fonctionnement. Comment l'information est-elle gravée dans le disque ? Quels sont les mécanismes impliqués ? Quel est le principe de lecture d'un disque ?

Dans la deuxième partie de l'étude bibliographique, nous présenterons les travaux de la littérature portant sur le vieillissement de disques et de leurs constituants. Les vieillissements de CD en conditions d'archivage à température et humidité ambiantes contrôlées et en conditions « accélérées » seront abordés. Une présentation des conditions préconisées par la norme ISO 18927 ainsi que des limites de ces protocoles sera réalisée. Comme énoncé précédemment, la démarche que nous avons adoptée consiste à appliquer différentes contraintes sur les constituants de disques. Certains de ces composés ont fait l'objet de précédentes études et cette partie bibliographique permettra d'apporter des réponses à certaines questions relatives à leur vieillissement. Quel est l'impact de vieillissements photochimique, thermique ou hydrolytique sur ces composants ? Quels sont les mécanismes de dégradation impliqués ? Comment se manifestent ces vieillissements d'un point de vue fonctionnel ? Nous dresserons un bilan des informations disponibles dans la littérature concernant ces problématiques.

I. Présentation générale des disques optiques

I.1. Les différents types de disques optiques

I.1.1. Les Compact Discs (CD)

a) Historique : du CD-DA au CD-RW

La création et le développement des Compact Discs (CD) connurent différentes étapes à partir des années 70 ^[5]. Un projet de « vidéo disque » mené dans les laboratoires de recherche de Philips conduisit à la commercialisation en 1978 d'un premier système optique de stockage. Ce produit, qui s'adressait à un marché spécialisé et restreint, ne connut pas un essor important. Néanmoins, ce système pionnier permit de poser les bases de la technologie des disques optiques utilisée de nos jours. Le premier prototype de Compact Disc fut présenté le 8 Mars 1979 par Philips lors d'une conférence organisée à Eindhoven (Pays-Bas) et regroupant environ 300 journalistes (Figure 1.1) ^[6].



Figure 1.1. Présentation du Compact Disc le 8 Mars 1979 par J. P. Sinjou, directeur du laboratoire de Philips travaillant sur le développement des CD

Ce disque était destiné au stockage de musique et avait été nommé par ses inventeurs CD-DA (Digital Audio). En Juin 1980, une collaboration avec Sony permit de créer une norme relative à cette nouvelle technologie (appelée Red Book). Ce texte de référence définit d'une part, les caractéristiques techniques et physiques du CD-DA et d'autre part, la structure logique des données stockées. Les premiers disques et lecteurs furent disponibles commercialement à partir de 1982. Le CD-DA se présentait alors sous la forme d'un disque de 12 cm de diamètre pouvant contenir 74 min de données audio ^[5, 6]. Les CD audio actuels sont issus de la technologie des CD-DA.

Au début des années 80, le développement rapide des micro-ordinateurs incita Sony et Philips à étendre le système des CD-DA et à l'adapter au domaine informatique. Ainsi, les premiers CD-ROM (Read Only Memory) furent développés et commercialisés à partir de 1985 ^[6]. La norme définissant les caractéristiques techniques de ce type de disques (appelée Yellow Book) fut acceptée la même année par l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) et par la Commission Electrotechnique Internationale (IEC). Les CD-ROM pouvaient contenir jusqu'à 650 mégaoctets (Mo) de données numériques et comportaient une structure physique similaire à celle des CD-DA. Les CD-ROM actuels peuvent contenir jusqu'à 700 Mo et sont toujours utilisés pour le stockage et la diffusion de données numériques (logiciels...). Par la suite, le développement important des applications multimédias conduisit à la création de nombreux formats de CD dérivés des CD-ROM (CD-I, Video-CD...) ^[5, 7]. Tous ces disques développés jusqu'alors étaient dits « pressés » car les données étaient inscrites par pressage d'une matrice. En parallèle, des travaux de recherche furent menés dans de nombreux laboratoires pour créer un disque enregistrable à partir de systèmes optiques.

- Les disques enregistrables

Parmi les différentes technologies envisagées de disques enregistrables, les systèmes d'enregistrement magnéto-optiques (MO) étaient parmi les plus prometteurs ^[6]. L'électromécanique et l'optique de ces types d'enregistreur paraissaient assez peu complexes et les supports pouvaient être fabriqués à de faibles coûts de revient. La « gravure » de ces disques consistait à augmenter localement la température d'une couche enregistrable et à réarranger simultanément la structure moléculaire de cette couche à l'aide d'un champ magnétique. Ces disques pouvaient être effacés par un procédé similaire. Lors de la lecture, le faisceau laser incident subissait une modification de sa polarisation lors du passage sur les zones gravées, ce qui permettait de restituer l'information numérique stockée ^[6]. Ce système fut proposé par Sony et Philips en 1990 sous le nom de CD-MO (Magneto-Optic) et normalisé la même année dans l'Orange Book Part I. Ce type de disque était incompatible avec les autres formats de CD. Mais, il permit de poser les bases du développement de nouveaux disques enregistrables.

Pour répondre à ces problèmes de compatibilité, un autre type de disque enregistrable fut créé à la fin des années 80. Ce support, dont les données ne pouvaient être effacées, fut d'abord nommé CD-WO (Write Once) avant que cette dénomination ne soit abandonnée au profit de l'appellation CD-R (Recordable) ^[5-8]. Les caractéristiques techniques de ces disques furent

définies dans l'Orange Book Part II en 1990. Durant l'enregistrement, un laser de forte puissance entraîne localement des modifications irréversibles de la structure chimique d'une couche enregistrable organique. L'alternance de zones dégradées (marques) et de zones intactes permet de coder et de stocker l'information numérique ^[6].

- Les disques réinscriptibles

Cette première génération de disques optiques fut complétée par la création de disques réinscriptibles inspirés de la technologie des CD-R. Ces disques, nommés CD-RW (ReWritable), furent proposés par Sony et Philips en 1996 ^[6, 7]. Les premiers graveurs adaptés furent commercialisés à partir de 1997 par la société Ricoh (Japon). Les spécifications physiques et techniques des CD-RW sont définies dans l'Orange Book Part III. La couche réinscriptible est constituée d'un alliage à transition de phase (principalement des chalcogénures) qui peut être converti de façon réversible d'un état cristallin vers un état amorphe par des impulsions laser. Lorsque le CD-RW est vierge, cet alliage est dans un état cristallin (réfléchissant). Lors de l'enregistrement, le laser focalisé sur cette couche entraîne un échauffement local. L'augmentation de la température conduit à une fusion locale de l'alliage et à sa transition vers un état amorphe peu réfléchissant ^[7-10]. Par conséquent, le stockage de l'information numérique résulte également d'une alternance entre des zones irradiées (amorphes et peu réfléchissantes) et non irradiées (cristallines et fortement réfléchissantes). Lors de l'effacement des données, le laser est focalisé sur cette couche avec une puissance réduite. L'alliage atteint une température plus faible que lors de la gravure, ce qui conduit à sa recristallisation ^[7, 10].

- b) Structure physique des CD (pressés et CD-R)

Les CD peuvent être de différentes natures : pressés (pré-enregistrés), enregistrables ou réinscriptibles. Nous nous intéressons plus précisément à la structure des CD pressés et enregistrables, lesquels sont à la base de notre étude car le codage de l'information repose sur des matériaux organiques (le cas des CD-RW est différent puisque l'information est codée par le changement de phase d'un alliage). Les CD sont des structures multicouches formées par l'assemblage de différents matériaux.

- Les CD pressés

Un CD pressé est constitué d'un substrat en polycarbonate de 1,2 mm d'épaisseur, d'une couche métallique réfléchissante (en aluminium), d'un vernis de protection et d'une couche d'impression ^[8, 10-12]. Cette structure est présentée en Figure 1.2.

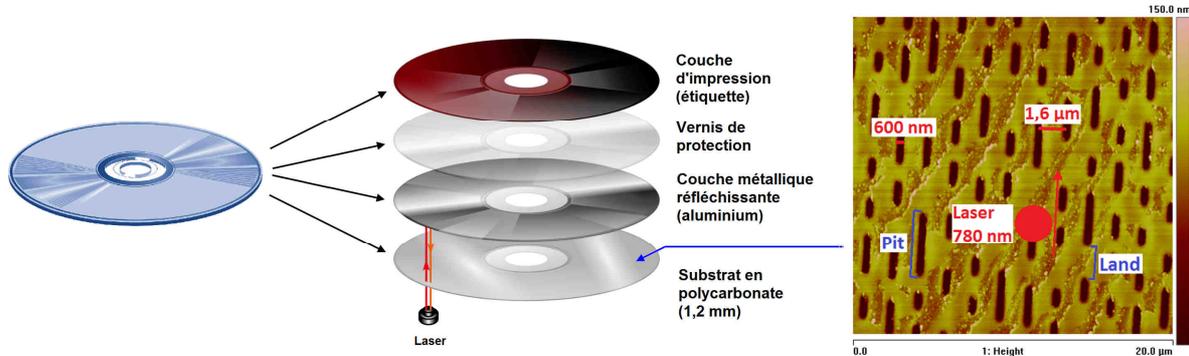


Figure 1.2. Structure générale d'un CD pressé

Lors du procédé de fabrication, les données numériques sont pressées sur la surface supérieure du polycarbonate (du côté de la couche métallique) ^[12]. Les données se présentent sous la forme d'une succession de creux appelés « *pits* » et de plats appelés « *lands* ». Cet enchaînement est enroulé en spirale du centre du disque et jusqu'au bord extérieur. Le pas de la spirale est de 1,6 µm ^[6, 13]. Les longueurs des creux et des plats sont des multiples d'une longueur élémentaire L fixée à 0,278 µm. Cette longueur élémentaire est associée à un intervalle de temps élémentaire T dépendant de la vitesse de lecture. Par exemple, lorsque le CD est lu à une vitesse dite de 1x, « la lecture » d'un élément de longueur L nécessite 0,231 µs. La profondeur des creux est d'environ 120 nm et leur largeur vaut 600 nm ^[6]. Lors de la lecture, le disque est en rotation et un laser à 780 nm est focalisé à travers le polycarbonate sur la piste contenant les données enregistrées. La photodiode du lecteur de CD reçoit le signal du laser après réflexion sur la couche métallique. Lorsque le laser se réfléchit sur un *pit*, l'intensité du signal reçue par la photodiode est faible alors que la réflexion sur un *land* conduit à une intensité plus grande. La lecture du CD conduit à la formation d'un signal optique dont les oscillations sont directement dépendantes de l'alternance de *pits* et de *lands* de différentes longueurs. Pour des raisons liées au codage de l'information numérique, la taille (équivalente à une durée) des *pits* et *lands* est nécessairement comprise entre $3T$ et $11T$ ^[12]. La Figure 1.3 présente le signal optique obtenu lors de la lecture d'un CD ^[2, 6, 9, 11, 14].

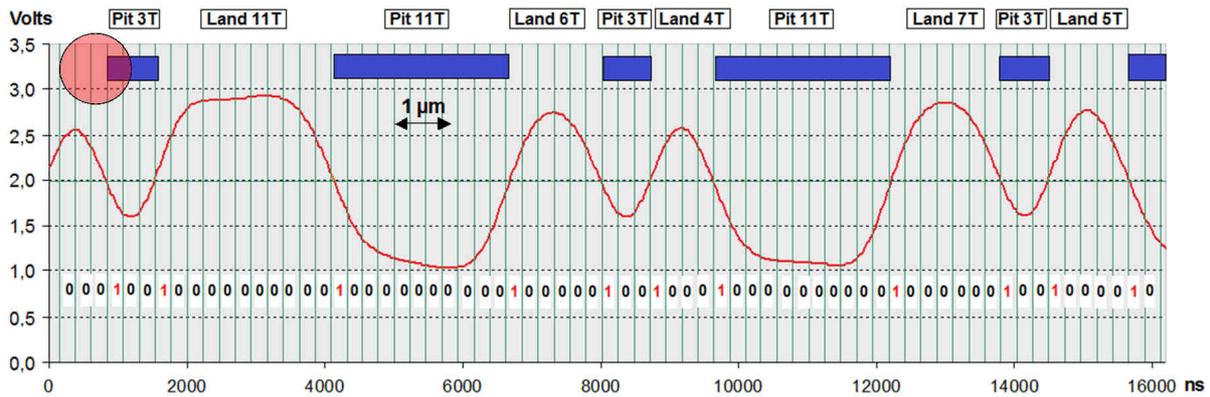


Figure 1.3. Principe du décodage de l'information numérique stockée dans un CD ^[2]

Ce signal optique est décodé en considérant les transitions par rapport à un seuil appelé « seuil de décision ». La Figure 1.3 présente un décodage utilisant un seuil de décision de 2V. A chaque top d'horloge, la valeur 1 est attribuée si le seuil de décision est franchi alors que la valeur 0 est attribuée lorsqu'il n'y a pas de franchissement du seuil. Les données se présentent ainsi sous la forme d'un code binaire représenté par une séquence de bits (binary digits), prenant la valeur 0 ou 1. Ce code numérique EFM (« Eight to Fourteen Modulation ») ne contient que des 1 isolés et des successions de 0 comportant au moins deux 0 et au plus dix 0. Un octet d'information numérique est encodé sur 14 bits du code EFM avec 3 bits supplémentaires dits de « liaison » entre deux octets successifs ^[6, 12]. Dans le cas de données audio ou video, ce signal numérique est ensuite converti en signal analogique. Un signal analogique correspond à une variation continue de paramètres physiques (pression, tension électrique...).

Lors du décodage de l'information, des erreurs numériques peuvent apparaître. Ces erreurs sont liées à des décalages entre la position des transitions du signal optique et les tops d'horloge ^[6]. Une erreur apparaît lorsque ce décalage est supérieur à $\pm 0,5 T$. Pour pallier ce problème, des codes de correction d'erreurs ont été introduits dans la structure logique du CD dès la création des premiers prototypes de CD. Ainsi, la correction des erreurs est assurée par un système constitué de deux codes de correction Reed-Solomon entrelacés nommé CIRC (Cross-Interleaved Reed-Solomon Code) ^[2, 6, 11, 12]. De ce fait, pour 24 octets de données enregistrées, 8 octets supplémentaires sont utilisés pour la correction des erreurs. La correction des erreurs est effectuée à deux niveaux d'échelle. Le correcteur C1 agit sur un bloc de 32 octets consécutifs (appelé « trame ») c'est-à-dire sur une longueur de 170 μm , ce qui permet de corriger des erreurs localisées. Le correcteur C2 agit également sur un bloc de

32 octets mais provenant de trames différentes, ce qui permet de corriger des erreurs sur une longueur d'environ 18 mm^[2, 6]. Ce second niveau de correction permet, par conséquent, de corriger des erreurs physiquement groupées liées à des défauts ponctuels du disque tels que des rayures. Chacun des deux niveaux de correction est capable de corriger au maximum 2 octets erronés par blocs de 32 octets. Si un bloc comporte plus de 2 octets erronés au niveau du correcteur C2, la correction devient alors impossible. L'erreur se traduit dans ce cas par une perte de l'information stockée.

- Les CD-R

Le principe du codage et du décodage de l'information numérique des CD pressés s'applique également aux cas des CD-R et des CD-RW. Néanmoins, la structure d'un CD-R est légèrement différente de celle d'un CD pressé. Un CD-R est constitué d'un substrat en polycarbonate, d'une couche enregistrable organique (appelée « dye »), d'une couche métallique réfléchissante, d'un vernis de protection et éventuellement d'une couche d'impression (étiquette). Cette structure est schématisée dans la Figure 1.4^[8, 10-12].

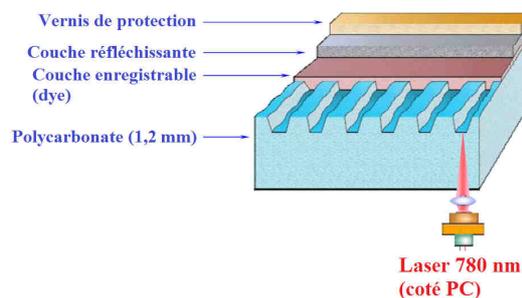


Figure 1.4. Structure d'un CD-R

Les caractéristiques des différentes couches et le principe de gravure de la couche enregistrable seront détaillés dans la suite de ce manuscrit (paragraphe I. 2 et I. 3).

I.1.2. Les DVD

a) Historique : du MMCD au DVD-RW

Les importants développements technologiques de la fin des années 80 et du début des années 90 conduisirent à la création de volumes de données numériques de plus en plus importants. Ce constat incita de nombreux industriels et laboratoires à mener des recherches afin de concevoir des disques dont la capacité de stockage serait supérieure à celle des CD,

jusqu'alors limitée à 650 Mo^[6]. De nombreuses voies furent explorées (réduction du pas de la spirale, diminution de la taille du spot du laser...), mais les limites technologiques des systèmes optiques de la fin des années 80 entravèrent le développement de ces nouveaux supports. Au début des années 90, l'apparition de lasers semi-conducteurs émettant dans le visible^[15] favorisa la création de disques optiques haute densité^[16]. En se basant sur des travaux conduits par Nimbus Technologies and Engineering (Royaume-Uni), Philips et Sony proposèrent conjointement en 1994 un disque haute densité nommé MultiMedia Compact Disc (MMCD)^[6]. Ce support était capable de contenir 3,7 Go de données numériques. Néanmoins, au milieu des années 90, le secteur des disques était très concurrentiel, ce qui entraîna la formation d'une alliance importante de fabricants japonais (Toshiba, Pioneer, Mitsubishi, JVC...) et français (Thomson Multimedia). Cette alliance présenta, en Janvier 1995, un disque nommé SD-DVD (Super Density – Digital Video Disc), capable de supporter 5 Go de données. Cette concurrence s'intensifia avec l'augmentation de part et d'autre des capacités de stockage des deux types de disques. Cinq compagnies d'informatique américaines (Apple Computer, Compaq Computer, IBM, Microsoft et Hewlett-Packard Company) incitèrent alors les deux alliances à mettre en commun leurs savoir-faire et à harmoniser leurs technologies afin de proposer un dispositif commun. Ainsi, en Décembre 1995, un consortium de 10 compagnies fut formé et proposa un support de 12 cm de diamètre capable de contenir 4,376 Go de données. Ce disque pré-enregistré (pressé) fut nommé DVD-ROM (Digital Versatile Disc – Read Only Memory)^[6]. Des DVD-ROM double couche pouvant contenir 7,9 Go de données furent proposés à la même époque. Les spécifications de ces disques apparaissent de nos jours dans le DVD-ROM Book parties 1 et 2 (anciennement DVD Book A).

La technologie des DVD enregistrables fut inspirée de celle des CD-R. Taiyo Yuden Co., Ltd. (Japon) fut la première société à prouver la faisabilité de disques haute densité enregistrables^[6, 17]. Les spécifications d'un DVD-R (Digital Versatile Disc – Recordable) capable de stocker 3,7 Go furent définies en 1997 dans le DVD Book D. Des améliorations techniques permirent d'augmenter cette capacité à 4,376 Go en 2000^[6].

En parallèle, des travaux furent menés afin de développer un DVD réinscriptible. En 1996, des études montrèrent la possibilité de créer un disque réinscriptible à partir de matériaux à changement de phase identiques à ceux utilisés pour la fabrication des CD-RW^[18]. Des efforts de développement permirent de proposer en 1999 un disque haute densité réinscriptible nommé DVD-RW (Re-recordable) capable de contenir 4,376 Go de données numériques^[19].

b) Structure physique des DVD (pressés et DVD-R)

Comme précédemment, seules les structures des disques pressés et enregistrables seront présentées.

- Les DVD pressés

Comme dans le cas des CD-ROM, les données des DVD-ROM sont pressées à la surface d'un substrat en polycarbonate. Les informations sont codées via une alternance de *pits* et de *lands*. La capacité de stockage accrue des DVD est due à des dimensions plus faibles des *pits* et des *lands*. Ainsi, la longueur minimale d'un *pit* est de $0,4 \mu\text{m}$ dans le cas des DVD alors qu'elle vaut $0,834 \mu\text{m}$ pour les CD. Le pas de la piste en spirale est également réduit à $0,74 \mu\text{m}$. Les capacités de stockage importantes des DVD conduisirent à la création de nouveaux codes de correction d'erreurs plus performants que ceux utilisés pour les CD ^[20]. Ce code appelé Reed-Solomon product code (RSP) permet de corriger, en théorie, des données erronées sur une distance maximale de $6,35 \text{ mm}$ ^[6].

- Les DVD-R

La structure d'un DVD-R (schématisée en Figure 1.5 ^[21, 22]) est légèrement différente de celle des DVD-ROM.

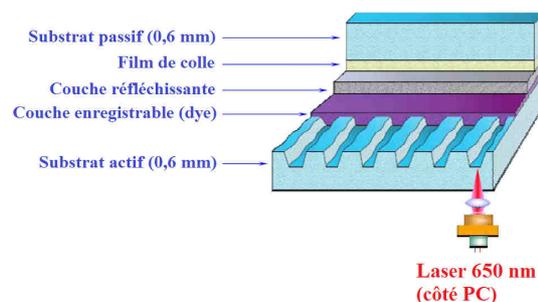


Figure 1.5. Structure d'un DVD-R

Un DVD-R est constitué d'un substrat en polycarbonate dit « actif » de $0,6 \text{ mm}$ d'épaisseur, d'une couche enregistrable de *dye*, d'une couche réfléchissante, d'un film de colle, d'un substrat en polycarbonate dit « passif » de $0,6 \text{ mm}$ d'épaisseur et éventuellement d'une couche d'impression.

Le laser utilisé pour la lecture et la gravure des DVD a une longueur d'onde de 650 nm ^[6, 8]. Du fait de cette plus courte longueur d'onde comparée à celle des CD (780 nm), la

focalisation du laser est située 0,6 mm derrière la surface du polycarbonate contre 1,2 mm dans le cas des CD. Afin de conserver une compatibilité entre les différents disques, un substrat passif en polycarbonate a été ajouté pour obtenir une épaisseur totale de 1,2 mm similaire à celle des CD ^[6]. Le principe de gravure est identique à celui des CD-R : un laser de forte puissance entraîne une dégradation locale d'une couche enregistrable organique. Le codage de l'information est assuré par une alternance de zones dégradées et de zones non dégradées.

I.1.3. Les Blu-ray Discs

a) *Historique*

A partir de 1997, Philips et Sony menèrent des recherches afin d'augmenter encore la capacité de stockage des disques optiques ^[6, 7]. Cette ambition fut accentuée avec l'arrivée de vidéos haute définition au début des années 2000. Ce type de vidéo, dont la résolution actuelle est 6 fois supérieure à celle du format DVD, nécessitait des capacités de stockage largement supérieures à celles offertes par les DVD. La principale piste explorée pour la conception de ces nouveaux supports fut, une nouvelle fois, la réduction de la taille des *pits* et du pas de la piste. Cet objectif nécessitait l'utilisation d'un laser de longueur d'onde plus faible et de systèmes optiques sophistiqués qui n'étaient pas encore disponibles au milieu des années 90. En 1997, la société Nichia Corporation proposa le tout premier laser bleu-violet émettant à 405 nm basé sur l'utilisation d'un substrat gallium-nitride ^[23]. Cette avancée technologique et la création en 2000 de dispositifs de fabrication de matrices de pressage adaptées, permirent le développement de disques disposant de plus grandes capacités de stockage. Ainsi, un disque de 12 cm de diamètre nommé Blu-ray Disc (BD), en référence à la longueur d'onde de lecture et de gravure, fut proposé en 2002 par Philips, Sony et Matsushita (Panasonic). Ce support avait une capacité de stockage de 25 Go en format simple couche et 50 Go en format double couche ^[6, 8]. Contrairement aux DVD et aux CD, les premiers disques conçus furent des BD-RE (Blu-ray Disc Recordable Erasable), c'est-à-dire des supports réinscriptibles ^[7]. Les BD-ROM (Read Only Memory) et BD-R (Recordable) vinrent ensuite compléter la gamme. Les premiers BD furent commercialisés sur le marché japonais en 2003 ^[7]. Les caractéristiques techniques des Blu-ray sont actuellement définies dans le White Paper Blu-ray Disc Format ^[24]. Il est également important de noter qu'un autre support de troisième génération nommé HD-DVD fut conçu en parallèle par Toshiba. Ce support soutenu commercialement par Microsoft, Nec et Intel fut abandonné en 2008 ^[6].

b) Structure physique d'un BD-R

Un Blu-ray enregistrable est constitué d'une couche optique de protection (« Cover Layer ») de 100 μm d'épaisseur, d'une couche enregistrable organique ou inorganique, d'une couche métallique réfléchissante, d'un substrat passif en polycarbonate de 1,1 mm d'épaisseur et éventuellement d'une couche d'impression. Le laser ne traverse pas le polycarbonate lors de la lecture et de la gravure (contrairement au cas des CD). Cette structure est résumée en Figure 1.6 ^[24].

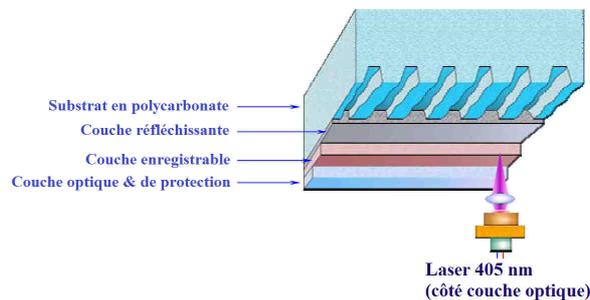


Figure 1.6. Structure d'un Blu-ray enregistrable (BD-R)

Comme dans le cas des DVD et des CD, les informations numériques des BD sont codées sous la forme de *pits* et de *lands*. La densification des informations a conduit à une réduction de la longueur des *pits* à 149 nm (au minimum) et du pas de la piste à 320 nm ^[24]. La lecture est réalisée à l'aide d'un laser à 405 nm ^[6, 8, 24] dont le diamètre sur la couche enregistrée vaut 580 nm. Le laser est focalisé seulement 100 μm derrière la surface du disque, ce qui rend ce type de supports plus sensible aux phénomènes de surface (rayures, traces de doigt, poussières...). D'ailleurs, les premiers BD étaient, à l'origine, enfermés dans un étui de protection (l'ensemble formait une cartouche) ^[6, 24]. Un procédé développé par TDK permit d'utiliser les Blu-ray sans étui de protection. Cette avancée consista à déposer un revêtement de protection (anti-rayure) sur la couche optique ^[25]. Deux technologies de BD-R existent actuellement nommées HTL (High to Low) et LTH (Low to High). Les BD-R HTL utilisent une couche enregistrable inorganique bi-matériau (silicium/alliage de cuivre) ^[24]. La dénomination HTL signifie que les zones gravées sont moins réfléchissantes que les zones non gravées. Les BD-R LTH ont été conçus par Mitsubishi (*Verbatim*) et Taiyo Yuden (*JVC*) en 2008 ^[26]. Ce type de supports est basé sur l'utilisation d'une couche organique de *dye*. La *réflectivité* des zones gravées est supérieure à celle des zones non gravées, d'où la dénomination LTH. Les BD-RE utilisent, quant à eux, une couche réenregistrable formée d'un alliage inorganique à transition de phase (comme les CD-RW et les DVD-RW). Un

substrat passif en polycarbonate (PC) de 1,1 mm a été ajouté de façon à rendre le BD conforme au format des autres types de disque.

I.2. Matériaux et procédés de fabrication

Cette partie sera consacrée principalement à la présentation des matériaux utilisés dans la conception des CD-R.

I.2.1. Le substrat en polycarbonate de bisphénol A (PC)

Les substrats de disques optiques sont fabriqués en polycarbonate de bisphénol A (PC). Le PC est principalement obtenu industriellement par polycondensation de bisphénol A et de phosgène ^[27], comme indiqué en Figure 1.7.

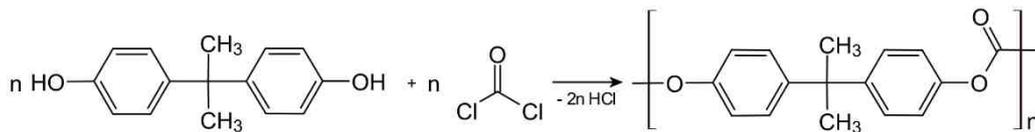


Figure 1.7. Synthèse de polycarbonate de bisphénol A

Cette réaction conduit à la formation d'un polymère amorphe, dont la température de transition vitreuse est d'environ 145°C ^[27]. Le PC présente d'excellentes propriétés de transparence ^[27, 28] et son indice de réfraction à 703 nm est de 1,582 ^[29]. Le polycarbonate est également un thermoplastique ductile doté de bonnes propriétés mécaniques (résistance à l'impact, élongation à la rupture...) ^[28]. Ce polymère est utilisé dans de nombreux secteurs d'activité tels que l'automobile, la construction ou encore l'électronique.

Dans le cadre de la fabrication des disques optiques, ce polymère a été choisi du fait de sa grande transparence aux longueurs d'onde fonctionnelles (780 nm pour les CD et 650 nm pour les DVD) et de son faible coût de fabrication. D'autre part, le substrat en polycarbonate permet d'assurer la cohésion du disque grâce à ses très bonnes propriétés mécaniques. Les substrats en polycarbonate sont obtenus par moulage par injection. Dans le cas des CD dits pressés, une matrice en verre (appelée « glassmaster ») contenant l'information à enregistrer est utilisée pour fabriquer, après différentes étapes, des matrices métalliques contenant l'information en « négatif » ^[12, 30]. Ces matrices, appelées « stampers », permettent de « presser » directement les informations sur la surface du polycarbonate (sous la forme de *pits* et de *lands*). Dans le cas de disques enregistrables, aucune information numérique n'est

pressée sur le polycarbonate lors de la fabrication du substrat. Par contre, un sillon continu (dénommé « pregroove ») de 600 nm de largeur^[10, 14] enroulé en spirale du centre du disque vers l'extérieur est moulé à la surface du polymère (voir Figure 1.4, Figure 1.5 et Figure 1.6). Cette structure tridimensionnelle permet de guider et de maintenir le laser sur la piste lors de la gravure. D'autre part, le sillon facilite le positionnement des données à graver en contribuant à la création d'une horloge et à l'identification des espaces vides^[6].

I.2.2. Les couches enregistrables des CD-R : « *dyes* »

Les couches enregistrables des CD-R sont des formulations obtenues à partir de molécules organiques (appelées « *dyes* ») qui doivent présenter des propriétés spécifiques, à savoir :

- un coefficient d'extinction molaire k compris entre 0,03 et 0,15.
- un indice de réfraction n élevé (> 2).
- une température de décomposition comprise 240 °C et 290 °C.

Ces caractéristiques permettent de satisfaire les spécifications techniques des CD-R définies dans la norme « Orange Book Part II ».

- Coefficient d'extinction molaire k

La couche contenant l'information numérique doit présenter une forte *réflectivité* (> 70 % d'une valeur de référence) afin que le faisceau laser réfléchi lors de la lecture soit suffisamment intense. La *réflectivité* dépend de la couche métallique mais également de la nature du *dye*. En effet, si le *dye* absorbe fortement à 780 nm, la *réflectivité* sera faible, ce qui conduira à des difficultés de lecture. Il est donc préférable que le coefficient d'extinction molaire k du *dye* à 780 nm soit faible^[31]. Néanmoins, la gravure du CD-R implique une absorption de la lumière à 780 nm par la couche enregistrable. Le *dye* doit donc absorber suffisamment à 780 nm pour pouvoir être modifié lors de la gravure. Ces exigences antagonistes impliquent donc de trouver un compromis entre une forte absorption facilitant la gravure et une faible absorption nécessaire à une bonne lecture. Habituellement, le coefficient d'extinction des *dyes* de CD-R est compris entre 0,03 et 0,15^[32].

- Indice de réfraction n

Le second paramètre important est l'indice de réfraction n . Ce paramètre sans dimension est égal au rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide c et la vitesse de propagation de la

phase de la lumière dans le milieu ν [33]. L'indice n dépend de la longueur d'onde de la lumière. Comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, l'indice n subit une variation importante lors de la gravure, ce qui contribue à la création de modulations permettant de coder l'information. Pour obtenir de fortes modulations après gravure, il est nécessaire d'utiliser un *dye* possédant un indice n élevé [31], habituellement supérieur à 2 [32]. Un faible indice conduira à de faibles modulations rendant le décodage du signal plus difficile. Il est important de noter que les paramètres n et k ne doivent pas être choisis indépendamment car chacun de ces deux facteurs peut avoir un impact direct ou indirect sur la *réflectivité* et sur la modulation [32].

- Température de décomposition

Les *dyes* des CD-R doivent également avoir des propriétés thermiques adaptées à la gravure. Ainsi, pour obtenir une qualité satisfaisante de gravure, le *dye* doit avoir une température de décomposition comprise entre 240 et 290 °C. Si cette température de décomposition est trop faible, la stabilité thermique du *dye* sera faible, ce qui nuira à la conservation des données numériques. Au contraire, une température de décomposition trop élevée rendra la gravure difficile. D'autre part, une décomposition se déroulant sur une plage étroite de température conduira à une bonne sensibilité lors de l'enregistrement. Une faible conductivité thermique permettra aussi de limiter la dégradation du *dye* aux zones exposées au laser [32].

Lors du procédé de fabrication des CD-R, le *dye* est dissout dans un solvant organique (ou un mélange de solvants) puis déposé sur le substrat en polycarbonate par spin-coating [31, 32]. Cette technique, qui permet d'obtenir des dépôts homogènes, consiste à déposer quelques millilitres de solution de *dye* sur le substrat en rotation. Le solvant, qui ne doit pas solubiliser le polycarbonate, comporte souvent des alcools (tel que le 2,2,3,3-tetrafluoropropanol) et des hydrocarbures aliphatiques [32] afin d'adapter sa vitesse d'évaporation en fonction du procédé de spin-coating industriel retenu [11]. L'épaisseur « moyenne » de *dye* obtenue après évaporation est d'environ 150 nm. Par ailleurs, il est important de noter que l'épaisseur du *dye* dans le sillon est supérieure à celle présente sur les zones entre deux sillons (appelées « intersillons ») [31].

- Les principaux dyes utilisés pour la fabrication de disques

Les CD-R sont couramment fabriqués à partir de 3 types de couches enregistrables : les cyanines, les phthalocyanines et les composés azoïques.

- Les cyanines

Les cyanines furent les premières molécules employées pour la conception de CD-R [32, 34]. Ces composés, dont les applications concernaient jusqu'alors les domaines de la photographie et de la spectroscopie, furent intégrés dans la conception des disques optiques enregistrables par Taiyo Yuden (Japon) [34-36]. Les cyanines appartiennent au groupe des polyméthines et peuvent être synthétisées suivant de nombreuses voies choisies en fonction de la structure finale désirée (chiralité, ...) [37]. Une cyanine comporte dans sa structure 2 atomes d'azote reliés entre eux par une chaîne carbonée conjuguée qui est constituée d'un nombre impair d'atomes de carbone. L'un des deux atomes d'azote est chargé positivement [37, 38]. Il existe 3 familles de cyanine : les cyanines à chaînes ouvertes, les hémicyanines et les cyanines à chaînes fermées [39]. Les molécules proposées par Taiyo Yuden étaient des indocarbocyanines et appartenaient donc à cette dernière catégorie [35, 36]. La structure générale d'une cyanine à chaîne fermée est donnée en Figure 1.8.

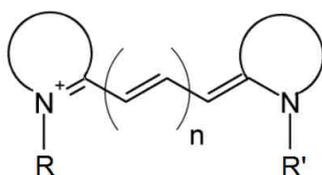


Figure 1.8. Structure générale d'une cyanine à chaîne fermée [39]

Les cyanines absorbent fortement dans le domaine visible [40]. Ces propriétés d'absorption à 780 nm couplées à une faible conductivité thermique et une faible diffusivité ont permis leur utilisation pour la fabrication de disques optiques [32]. Le recours aux cyanines a, toutefois, été limité par le manque de photostabilité inhérent à ce type de molécules [32, 41, 42]. De nombreux travaux ont alors été menés pour améliorer leur stabilité. L'une des solutions proposées consistait à introduire dans la formulation des stabilisants UV [43] et des désactivateurs d'oxygène singulet [32]. De nos jours, les cyanines entrent toujours dans la composition des couches enregistrables des DVD-R et de certains CD-R [32], mais d'autres molécules ont été développées afin de pallier les problèmes mentionnés précédemment.

- Les phtalocyanines

Les phtalocyanines sont des molécules couramment utilisées actuellement pour la fabrication des couches enregistrables de CD-R [41, 44]. Les phtalocyanines sont plus stables photochimiquement que les cyanines et leurs propriétés physico-chimiques correspondent parfaitement aux caractéristiques techniques de couches enregistrables [44]. Leur utilisation a permis, en particulier, d'augmenter les vitesses de gravure. Néanmoins, leur coût de production est plus élevé [44].

Les phtalocyanines peuvent être synthétisées par cyclotétramérisation de composés benzéniques ortho-disubstitués (tels que le phtalonitrile, par exemple). L'ajout d'un sel métallique lors de la synthèse permet d'obtenir une phtalocyanine chélatée par un métal tel que du cuivre, du cobalt ou encore du zinc [45]. La Figure 1.9 présente une structure modèle de phtalocyanine similaire à celles couramment utilisées pour la fabrication de CD-R.

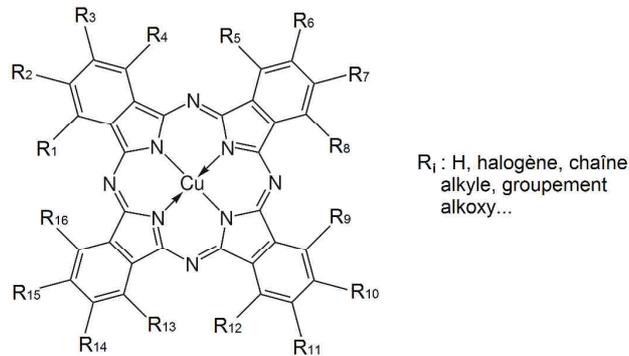


Figure 1.9. Structure d'une phtalocyanine de cuivre

Cette structure comporte un système à 18 électrons π délocalisés. L'aromaticité permet d'expliquer le spectre UV-Visible des phtalocyanines (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$). Ces composés, dont la couleur varie du bleu au vert, présentent une absorption dans le domaine UV entre 300 et 400 nm nommée bande de Soret (ou bande B) et une bande dans le visible appelée bande Q [46-48]. La Figure 1.10 présente le spectre UV-Visible d'une phtalocyanine de cuivre en solution [49].

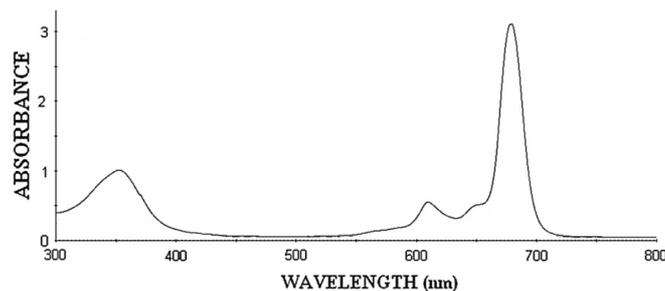


Figure 1.10. Spectre UV-Visible d'une phtalocyanine de cuivre en solution dans du diméthylformamide [49]

Les brevets des phtalocyanines destinées à la fabrication de CD-R sont détenus par Mitsui Toatsu Chemical et par Ciba Specialty Chemicals (BASF) [42, 50, 51]. Parmi les phtalocyanines commerciales utilisées pour la fabrication de CD-R, nous pouvons citer, par exemple, l'Irgaphor Supergreen OS (Ciba) introduite sur le marché à partir de 2000 [52].

- Les composés azoïques

Des composés azoïques furent également utilisés pour la conception de couches enregistrables de CD-R [53, 54]. Les composés azoïques sont des molécules comportant au moins une fonction $R-N=N-R'$. Dans la plupart des cas, R et R' sont formés de groupements aromatiques. Comme dans le cas des phtalocyanines ou des cyanines, la délocalisation d'électrons π est responsable de l'intense absorption de ces composés dans le domaine visible. Les composés azoïques aromatiques peuvent être synthétisés par des réactions de substitution électrophile (appelée « azo coupling reactions ») durant lesquelles un cation aromatique diazonium attaque un autre cycle aromatique substitué par des groupements électrons donneurs [52-54]. Un exemple de réaction de synthèse d'un composé azoïque [55, 56] est donné en Figure 1.11.

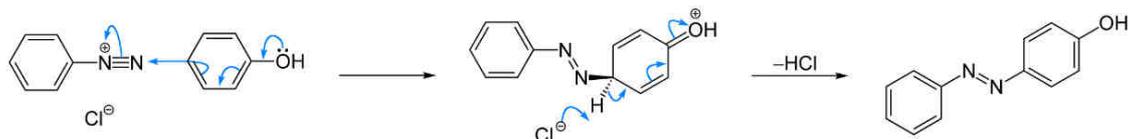


Figure 1.11. Exemple de synthèse d'un composé azoïque : synthèse du 4-(phenyldiazenyl)phenol

Dans le cas des *dyes* de CD-R, le composé azoïque est chélaté par un métal de transition (habituellement du nickel) [53, 57]. Cette chélation, qui permet d'augmenter la stabilité photochimique du composé azoïque [58], est réalisée en mélangeant le *dye* avec une solution de sel métallique [53, 54]. La Figure 1.12 présente une structure générale de complexes azoïques typiquement utilisés pour la fabrication de CD-R [57].

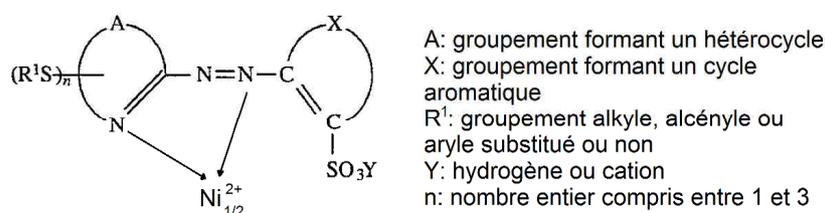


Figure 1.12. Structure modèle d'un *dye* azoïque de CD-R [57]

Les *dyes* azoïques sont toujours utilisés pour la fabrication de CD-R et de DVD-R. Ces composés constituent également la couche enregistrable des BD-R de type LTH. Les brevets

des formulations de ces *dyes* sont détenus par la société Mitsubishi Chemical ^[42, 57, 59], laquelle fabrique les disques optiques commercialisés sous la marque *Verbatim*.

D'autres types de *dyes* moins courants furent également employés pour la fabrication de CD-R. A titre d'exemple, des formulations basées sur des formazans furent développées par Kodak ^[34].

I.2.3. Les couches réfléchissantes

Les couches métalliques des disques optiques jouent un rôle primordial dans la lecture des données puisque leur fonction est de réfléchir le faisceau laser incident. Dans le cas des CD pressés, la couche métallique est formée d'aluminium ^[30, 60], alors que celle-ci est constituée d'argent ou d'or dans le cas des CD-R ^[30, 32, 61].

Les couches métalliques sont déposées sur le *dye* par pulvérisation cathodique. Cette technique consiste à condenser des vapeurs métalliques provenant d'une source solide sur un substrat ^[62]. L'épaisseur finale de la couche métallique d'un CD-R est d'environ 70 nm ^[31].

I.2.4. Les vernis

L'une des dernières étapes de fabrication des CD consiste à appliquer une couche de protection sur la couche métallique. Cette couche est généralement constituée d'une résine acrylique déposée par spin-coating et photopolymérisée ^[12, 30, 63]. L'épaisseur finale de cette couche est d'environ 7 μm ^[31]. Les polymères acryliques sont obtenus par polymérisation de dérivés de l'acide acrylique, c'est-à-dire à partir d'oligomères contenant au moins un groupement $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$. Dans le cas d'une photopolymérisation, un photo-amorceur radicalaire est introduit dans la formulation (tel que des benzophénones, thioxanones ou encore anthraquinones) ^[64]. Au cours du procédé de photopolymérisation, l'irradiation conduit à la formation de radicaux qui vont entraîner la polymérisation (ou la réticulation) des groupements vinyliques de l'oligomère. Cette famille de polymères comporte différents sous-groupes tels que les époxy-acrylates, les polyester-acrylates ou encore les polyéther-acrylates ^[64, 65].

Dans le cas des Blu-ray, la couche optique (« Cover Layer ») protégeant les données est constituée d'une résine photopolymérisée similaire aux vernis des CD ^[24]. Cette couche, qui est déposée par spin-coating, mesure 98 μm d'épaisseur dans le cas des Blu-ray simple

couche et environ 75 μm dans le cas des Blu-ray double couche ^[24]. Une couche supplémentaire de protection, nommée « New Hard-Coat » sur le schéma de la Figure 1.13, est également déposée par spin-coating afin d'obtenir une épaisseur d'environ 2 μm ^[66].

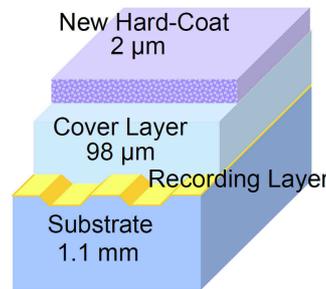


Figure 1.13. Structure de la couche de protection d'un Blu-ray Disc [24]

Son rôle est de protéger la couche optique et de limiter l'apparition de rayures pouvant nuire à la lecture des données. Une bonne résistance à l'abrasion est également nécessaire afin de pouvoir éliminer d'éventuelles traces de doigt sans altérer le vernis ^[24]. Le recours à des nanocomposites a permis d'atteindre ces objectifs. Cette couche de protection est donc formée d'une résine acrylique photopolymérisable contenant une dispersion de silice nanométrique ^[24, 25], laquelle permet d'augmenter la résistance à l'abrasion. Les dimensions nanométriques des particules de silice permettent de conserver la transparence nécessaire à une bonne lecture du disque. Différents additifs (tels que des lubrifiants) ont également été introduits dans les formules pour diminuer le coefficient de friction du vernis et ainsi faciliter l'élimination des traces de doigt ^[25].

I.3. Principes de gravure et de lecture

Les principes de gravure et de lecture seront explicités pour les CD-R, disques optiques sur lesquels est centrée notre étude.

I.3.1. La gravure

La gravure d'un CD-R est réalisée en focalisant un faisceau laser à 780 nm sur la couche de *dye* ^[31, 67]. La puissance du laser utilisée pour la gravure est habituellement légèrement inférieure à 10 mW ^[31]. Ce faisceau, qui traverse le substrat en polycarbonate, est absorbé partiellement par la couche de *dye*. Celui-ci passe alors dans un état excité, puis se désactive selon un mécanisme non radiatif ^[68]. Cette désactivation conduit à une élévation locale de la température qui atteint environ 320 °C ^[31]. L'augmentation de la température entraîne alors

une décomposition thermique du *dye*. Ces modifications chimiques irréversibles se traduisent par une évolution de ses propriétés optiques. L'irradiation entraîne, en particulier, une diminution importante de l'indice de réfraction du *dye* ^[31]. La structure chimique de la couche enregistrable après gravure n'est toujours pas clairement identifiée. Le principe de gravure d'un CD-R est résumé en Figure 1.14 ^[68].

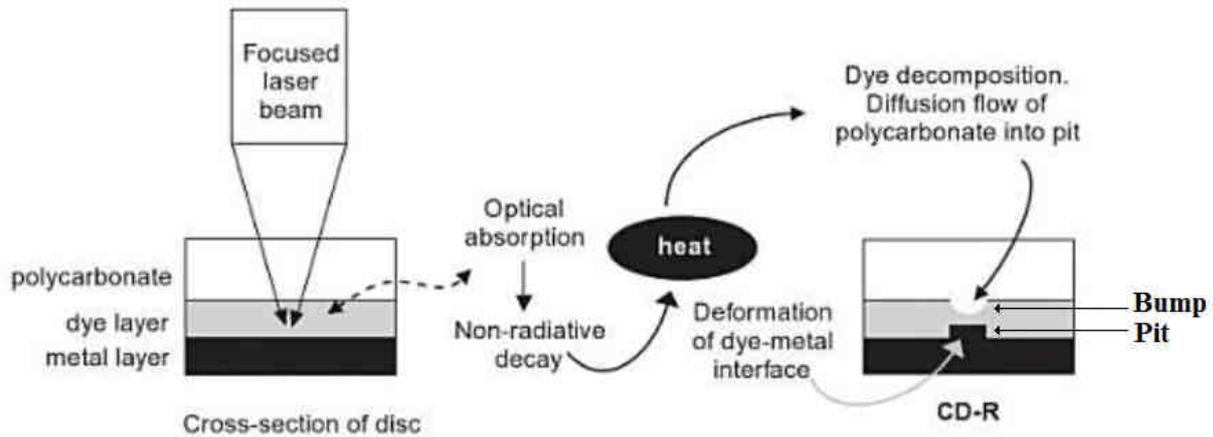


Figure 1.14. Principe de gravure d'un CD-R ^[68]

D'autre part, les températures atteintes lors de la gravure sont largement supérieures à la température de transition vitreuse du polycarbonate ($T_g \approx 145 \text{ }^\circ\text{C}$). Par conséquent, la gravure entraîne également une déformation locale du substrat en polycarbonate. De plus, la décomposition du *dye* conduit également à des déformations de la couche métallique ainsi qu'à la formation de bulles dans la couche enregistrable ^[31].

Une zone gravée (*pit*) se différencie donc des zones non gravées (*land*) et se caractérise par :

- une modification chimique du *dye* se traduisant par une modification de ses propriétés optiques et plus précisément de son indice réfraction (*index*).
- une déformation à l'interface *dye*/métal (*pit*)
- une déformation à l'interface *dye*/polycarbonate (*bump*)
- la formation d'une bulle dans le *dye* (*bubble*)

L'ensemble de ces phénomènes contribue au codage de l'information numérique.

I.3.2. La lecture

- Cas des CD-R

Lors de la lecture du CD-R, le laser à 780 nm est de nouveau focalisé sur la couche enregistrable, mais avec une puissance plus faible (de l'ordre de 0,5 mW) ^[10]. Ce laser comporte, en fait, trois faisceaux : un spot principal situé sur la piste et deux spots secondaires situés de chaque côté de la piste (qui servent au guidage du faisceau) ^[14]. Lors de la rotation du disque, le laser passe successivement sur des *pits* et des *lands* et une photodiode détecte l'intensité du signal réfléchi. Comme nous l'avons vu précédemment, le spot du laser a un diamètre de 1,87 μm et le sillon une largeur de 600 nm, ce qui signifie qu'une partie du faisceau est projetée sur la zone située entre deux sillons communément appelée « intersillon ». Un schéma simplifié de la structure d'un sillon de CD-R est donnée en Figure 1.15.

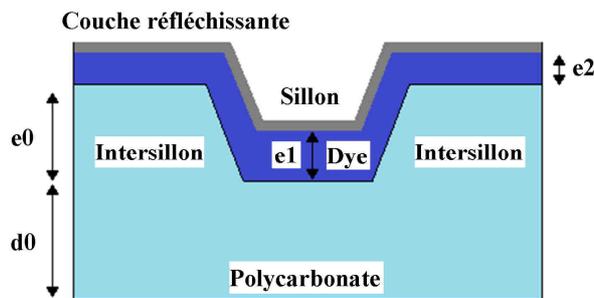


Figure 1.15. Schéma simplifié d'une coupe transversale d'un sillon de CD-R

Considérons le cas de zones non gravées (*land*). En tenant compte de la réflexion du laser sur la couche métallique, le chemin optique CO du laser projeté au fond du sillon est égal à ^[31] :

$$CO_{\text{land}} = 2n_0 \cdot d_0 + 2n_1 \cdot e_1$$

Avec n_0 et n_1 , les indices de réfraction du polycarbonate et du *dye*, respectivement.

d_0 : la distance parcourue par le laser de la surface du PC jusqu'au *dye*

e_1 : l'épaisseur de *dye* dans le sillon

Du fait de la structure tridimensionnelle du sillon, le chemin optique du faisceau laser projeté au fond du sillon est différent de celui du laser réfléchi sur l'intersillon :

$$CO_{\text{intersillon}} = 2n_0 \cdot d_0 + 2n_0 \cdot e_0 + 2n_1 \cdot e_2$$

Avec e_0 : la profondeur du sillon en polycarbonate

e_2 : l'épaisseur de *dye* sur l'intersillon

La différence de chemin optique entre le sillon et l'intersillon $\Delta CO_{\text{intersillon/land}}$ s'écrit alors :

$$\Delta CO_{\text{intersillon/land}} = 2n_0 \cdot e_0 + 2n_1 \cdot e_2 - 2n_1 \cdot e_1$$

Dans le cas de zones gravées (*pits*), la différence de chemin optique $\Delta CO_{\text{intersillon/pit}}$ est plus complexe, car il faut en plus considérer les déformations provoquées par la gravure et le changement d'indice de réfraction du *dye*. Le chemin optique total résulte donc de la somme des chemins optiques induits par toutes ces modifications notées précédemment *pit*, *bump*, *bubble* et *index* ^[31].

Les différences de chemin optique $\Delta CO_{\text{intersillon/land}}$ et $\Delta CO_{\text{intersillon/pit}}$ vont induire des déphasages entre l'onde lumineuse réfléchiée au fond du sillon et celle réfléchiée sur l'intersillon ^[69] :

$$\varphi_{\text{intersillon/land}} = 2\pi \cdot \frac{\Delta CO_{\text{intersillon/land}}}{\lambda} \quad \text{et} \quad \varphi_{\text{intersillon/pit}} = 2\pi \cdot \frac{\Delta CO_{\text{intersillon/pit}}}{\lambda}$$

Avec λ : la longueur d'onde

Considérons l'interférence de deux ondes d'amplitude A_1 et A_2 (voir Figure 1.16).

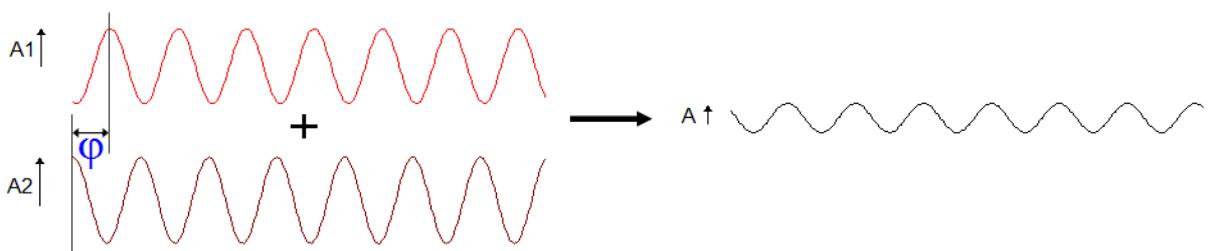


Figure 1.16. Modification de l'amplitude lors de l'interférence de deux ondes

L'amplitude résultante A de l'onde réfléchiée dépend de A_1 et de A_2 ainsi que de leur déphasage φ ^[69] :

$$A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2 + 2 A_1 \cdot A_2 \cdot \cos \varphi}$$

Par conséquent, les différents déphasages $\varphi_{\text{intersillon/land}}$ et $\varphi_{\text{intersillon/pit}}$ vont conduire à une modulation du signal réfléchi ^[31]. La forme du signal optique obtenu correspond alors à celle présentée en I. 1. 1.

- Cas des CD pressés

Le cas des CD pressés est plus simple puisqu'ils ne comportent pas de sillon. La différence de chemin optique entre un *land* et l'interpiste est nulle. Par contre, une ΔCO existe entre le fond des *pits* et l'interpiste. La modulation du signal est obtenue uniquement grâce cette topographie (voir Figure 1.17).

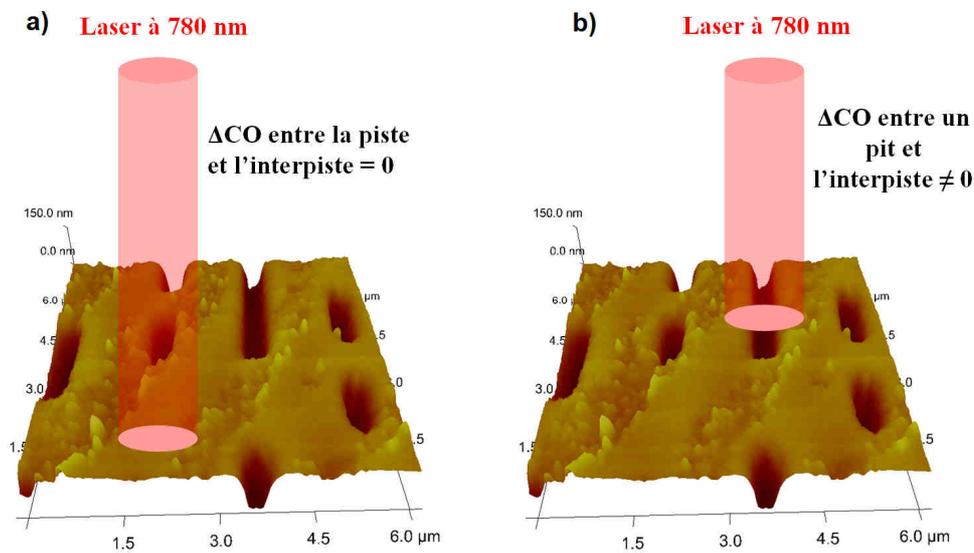


Figure 1.17. Principe de lecture d'un CD pressé : a) lecture d'un *land*, b) lecture d'un *pit* (images AFM du polycarbonate d'un CD pressé)

II. Vieillessement global des CD-R et de chacun des constituants organiques

II.1. Méthode d'étude du vieillissement des CD-R

- Principe

Les pertes d'information observées au cours de l'archivage de disques ^[1, 70, 71], c'est-à-dire au cours de leur conservation à long-terme, ont incité certains organismes, tels que le National Institute of Standards and Technology (NIST) aux Etats-Unis ou le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) en France, à développer des tests de vieillissement accéléré de CD-R ^[2, 4]. Ces tests consistent à graver des CD-R dans des conditions contrôlées de gravure et à appliquer des contraintes. Le plus souvent, ces vieillissements « accélérés » reposent sur l'application de forts taux d'humidité (typiquement 80 %) et de températures élevées (85 °C). Ces tests en enceintes climatiques sont parfois complétés par des photovieillissements accélérés (à $\lambda > 295$ nm) ^[4]. Les disques sont ensuite analysés à l'aide d'analyseurs de disques à intervalles de temps réguliers. Comme nous l'avons vu précédemment, des codes de correction d'erreurs sont intégrés dans les données des CD. Ces instruments utilisent ces codes afin d'accéder à des paramètres numériques dits « d'erreurs » ^[71]. D'autres mesures dites « analogiques » sont également effectuées. Le Tableau 1.1 résume les caractéristiques des paramètres les plus utilisés ^[71].

Tableau 1.1. Définition des principaux paramètres analogiques et numériques des CD

Nom du paramètre	Type	Définition
<i>BLER</i>	Numérique	Nombre de blocs (= 32 octets consécutifs) erronés par seconde à la vitesse de lecture 1x avant l'application du correcteur C1. La valeur maximale du <i>BLER</i> est de 7350 s^{-1} .
<i>E32</i>	Numérique	Nombre de blocs par seconde (à la vitesse de lecture 1x) comportant plus de 2 erreurs à l'entrée du correcteur C2 (valeur maximale : 7350 s^{-1}) Ce type d'erreurs est incorrigible.
<i>Réfectivité (REF)</i>	Analogique	Valeur maximale du signal optique (A_{max}) exprimée en pourcentage d'une valeur de référence
<i>Jitter</i>	Analogique	Ecart-type de la distribution des longueurs des différentes zones (3T, 4T...) exprimées en ns. Avant vieillissement, ces écarts de longueur proviennent, par exemple, de variations du positionnement du laser pendant la gravure. Généralement, les <i>jitters</i> moyens et maximaux sont retenus pour les interprétations.

Les paramètres analogiques permettent de caractériser le signal optique reçu lors de la lecture et ne dépendent pas de l'application de codes de correction. Par contre, ces paramètres sont plus « éloignés » des données numériques stockées que les paramètres numériques, qui caractérisent directement le décodage. La corrélation entre l'évolution des paramètres analogiques et numériques n'est pas toujours possible.

Dans cette optique, le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) a développé un système d'évaluation basée sur une interprétation directe du signal optique ^[2]. Cela consiste à enregistrer le signal optique et à simuler le décodage de l'information. L'étude des transitions permet de localiser et de caractériser de façon théorique les erreurs pouvant apparaître lors du décodage de ce signal analogique. Les taux d'erreurs calculés sont souvent voisins de ceux mesurés par les analyseurs, ce qui confirme la validité de cette nouvelle méthode d'évaluation.

- Vieillissements de disques optiques

Seuls quelques organismes tels que le LNE ou le NIST ont mené des études sur le vieillissement de disques optiques (CD-R ou DVD-R) dans des conditions « accélérées » ^[2, 4, 70, 72-75]. Les augmentations du *BLER* observées en enceintes climatiques ont pu être reliées dans de nombreux cas à des évolutions du signal optique et des paramètres analogiques ^[2, 4, 70, 71]. Ces variations du signal se traduisent souvent par une diminution de la *réflectivité* conduisant à une diminution du contraste entre les zones gravées et les zones non gravées ^[2]. D'autre part, des augmentations significatives du *jitter* moyen ont été mises en évidence. Toutes ces évolutions contribuent à l'augmentation du taux d'erreurs et à l'apparition, dans certains cas, d'erreurs incorrigibles de type *E32* ^[4]. Dans certains cas extrêmes, le vieillissement à température et humidité élevées s'est traduit par une délamination du disque, c'est-à-dire par la séparation de la couche métallique du substrat en polycarbonate ^[70].

Le LNE et le NIST se sont également intéressés à l'impact de la lumière sur la conservation des données du CD-R ^[2, 4]. Les tests de vieillissement consistaient à irradier en enceintes de photovieillissement accéléré (principalement de type « Suntest ») des CD-R gravés et à mesurer au cours du temps l'évolution des paramètres analogiques et numériques. Ces vieillissements ont également conduit à des augmentations significatives du *BLER*. Ces

augmentations ont pu être reliées à des diminutions importantes de *réflectivité* (impliquant une diminution du contraste) et des augmentations du *jitter* ^[2, 4, 71].

Enfin, quelques études du NIST, du LNE et de la Librairie du Congrès Américain ont porté sur l'évaluation du vieillissement « naturel » de collections de CD-R ^[2, 70, 71]. Il s'agissait de mesurer les paramètres analogiques et numériques de CD-R stockés pendant quelques années (typiquement entre 5 et 15 ans) dans des conditions « normales » de température et d'humidité. Ces mesures ont mis en évidence une défaillance de certains disques de ces collections ^[70, 71]. Dans ces cas, la corrélation entre l'augmentation du *BLER* et l'évolution des paramètres analogiques a parfois été plus délicate. Par exemple, ces études ont montré que la *réflectivité* moyenne restait stable au cours du temps. Néanmoins, des diminutions locales de ce paramètre au niveau de *pits* et de *lands* ont été observées ^[2]. Ces fluctuations, déterminées grâce à une analyse fine du signal optique, ont conduit à une augmentation du *jitter* et ont pu être reliées à la formation de taches micrométriques sur la couche réfléchissante.

Il est important de noter que les évolutions numériques et analogiques rapportées dans ces études de vieillissement sont dépendantes de la nature des matériaux utilisés pour la conception des disques (couche enregistrable, couche réfléchissante...) mais également du modèle de disque et du graveur utilisés ^[4, 71]. Même si certaines études ont montré des différences de comportements entre des CD-R à base de *dyes* azoïques ou de *phthalocyanines* ^[4, 71], il apparaît difficile d'aboutir à une conclusion claire quant à la stabilité relative de chacune des familles de disques. Néanmoins, ces protocoles de vieillissements accélérés ont conduit à un modèle de prédiction de la durée de vie des disques, qui est défini dans la norme ISO 18927 ^[76].

- *Norme de tests de vieillissement accéléré de CD (ISO 18927)*

Les essais consistent à soumettre les disques gravés à des vieillissements en enceintes climatiques similaires à ceux mentionnés précédemment (température comprise entre 60 et 80 °C et taux d'humidité compris entre 55 et 85 %) ^[76]. Ces conditions sont supposées accélérer le vieillissement en provoquant des phénomènes proches de ceux observés à température ambiante ^[2]. Par définition, la fin de vie d'un disque correspond à la perte d'une partie des données. Idéalement, chaque échantillon devrait donc être testé jusqu'à ce que des pertes d'information surviennent, ce qui est difficile à mettre en œuvre ^[76]. Ainsi, pour des

raisons pratiques, le BLock Error Rate (*BLER*) a été retenu pour évaluer le degré de dégradation des CD-R. Un *BLER* maximum de 220 s^{-1} a été choisi comme indicateur de l'apparition d'erreurs incorrigibles et donc de la fin de vie des disques ^[76]. L'application d'un modèle, tel que celui d'Eyring ^[76-78], aux résultats de tests de vieillissements accélérés réalisés dans différentes conditions de température et d'humidité permet d'obtenir un *facteur d'accélération*. Ce facteur permet d'extrapoler les résultats aux conditions ambiantes (25 °C, 50% RH) et donc de calculer, pour un temps t , la probabilité qu'un disque conserve ses données en conditions d'usage ^[76, 79].

Néanmoins, l'application de la norme présente certaines limites car celle-ci repose sur des hypothèses qui ne sont pas forcément valides selon le mécanisme de dégradation du disque (phénomènes de dégradation auto-catalytiques...) ^[79]. Par conséquent, une approche physico-chimique des phénomènes de vieillissement intervenant à différentes échelles et concernant les différents matériaux semble indispensable. Une étude a, par exemple, envisagé l'impact éventuel d'une hydrolyse du polycarbonate lors d'un essai en enceinte climatique sur le vieillissement global du CD-R ^[79]. Au-delà de cette interaction chimique entre l'eau et les différents constituants, la diffusion d'eau dans le CD-R pourrait également avoir un impact mécanique sur les couches enregistrées. D'autre part, l'utilisation du *BLER* (préconisée par la norme) pour le suivi du vieillissement soulève des interrogations. En effet, même si ce taux d'erreur est mesuré avant d'appliquer des codes de corrections, le *BLER* dépend néanmoins directement du système de décodage de l'information et du seuil de décision. Autrement dit, un vieillissement du disque conduisant à une modification progressive du signal optique peut ne pas entraîner immédiatement une augmentation du *BLER* (effet de « seuil »). Des paramètres analogiques, tels que le *jitter* ou la *réflectivité*, semblent plus appropriés pour caractériser les modifications du signal de lecture.

II.2. Vieillissement du polycarbonate (PC)

L'application de contraintes environnementales (photochimique, thermique ou encore hydrolytique) sur un polymère, tel que le polycarbonate, se traduit par une perte de ses propriétés fonctionnelles.

II.2.1. Photochimique

Le photovieillissement du polycarbonate à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 295$ nm) a été étudié de façon approfondie durant les dernières décennies par de nombreux auteurs [80-88]. Deux voies de dégradation ont été identifiées. La première fait intervenir un mécanisme de photochimie directe impliquant des réactions de réarrangement dites de « Photo-Fries ». Ces réactions conduisent principalement à la formation de dihydroxybenzophénone et de phénylesalicylate. La seconde met en jeu un mécanisme d'oxydation radicalaire faisant intervenir des réactions de coupure des chaînes macromoléculaires et conduisant à la formation de produits d'oxydation [81, 87-90].

- Irradiation à $\lambda > 295$ nm en absence d'oxygène : photolyse
Mise en évidence de la réactivité photochimique directe

Le photovieillissement du polycarbonate à $\lambda > 295$ nm en absence d'oxygène se manifeste par un important jaunissement faisant intervenir des réarrangements de photo-Fries [87, 88]. Ces réarrangements ont été mis en évidence par Bellus et al. [91] lors de l'irradiation à $\lambda > 254$ nm de solutions de polycarbonate (dans du chloroforme). Des travaux de recherche ont ensuite été menés afin d'identifier le mécanisme impliqué dans ce réarrangement. Le mécanisme de photo-Fries du PC (Figure 1.18 [89, 90]) débute par une absorption directe de photons d'énergie suffisante par les chromophores carbonates [81, 82, 88-90].

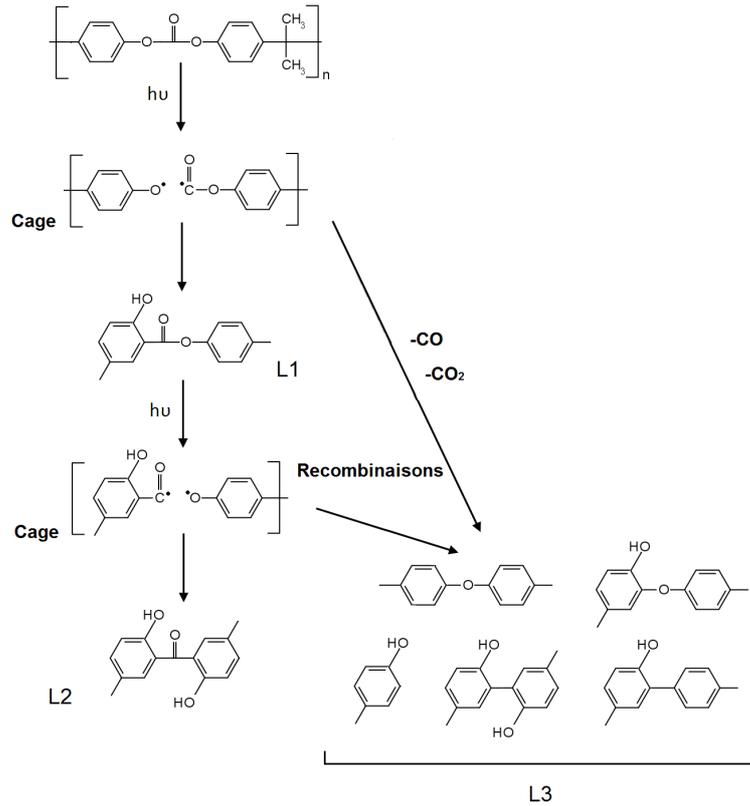


Figure 1.18. Mécanisme de dégradation du polycarbonate en absence d'oxygène

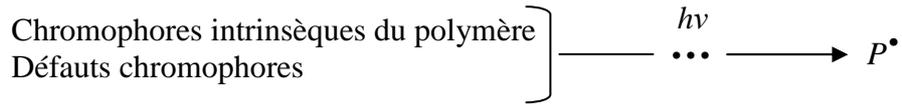
Cette absorption induit une coupure d'une liaison $-(CO)-O-$. Les deux radicaux formés se réarrangent ensuite lors d'une réaction en cage pour former une unité phénylsalicylate (notée L1). L'absorption d'un autre photon conduit à la coupure de la deuxième liaison $-(CO)-O-$ du groupement carbonate initial, ce qui entraîne la formation de dihydroxybenzophénone (notée L2). Néanmoins, les radicaux formés durant ce processus peuvent également se « décarbonyler » ou se « décarboxyler » avant de se recombinaisonner. Ces réactions, qui conduisent à l'obtention d'un mélange de composés noté L3, sont en « compétition » avec les réactions donnant L1 et L2.

Les composés L1 et L2 se caractérisent par une bande d'absorption à 320 nm et 355 nm respectivement. Les composés L3 présentent une large absorption autour de 300 nm avec un maximum situé à 284 nm^[90].

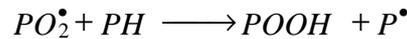
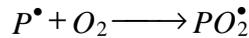
- Irradiation à $\lambda > 295 \text{ nm}$ en présence d'oxygène : photo-oxydation (réactions d'oxydation radicalaires en chaînes)

D'une façon générale, la photo-oxydation des polymères fait intervenir un mécanisme radicalaire en chaîne schématisé en Figure 1.19 ^[92].

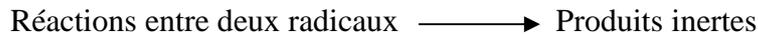
Amorçage :



Propagation :



Terminaison :



Ramification :

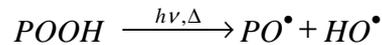


Figure 1.19. Mécanisme général de photo-oxydation en chaînes

Si le polymère comporte des groupements chromophores (absorption de la lumière), l'amorçage est direct. Au contraire, s'il n'absorbe pas la lumière, la photo-oxydation est induite par des défauts chromophores ^[92, 93] provenant du passé thermique du polymère ou de sa synthèse. Le processus de photo-oxydation conduit à la formation d'hydroperoxydes. Ces hydroperoxydes sont instables thermiquement et photochimiquement, leur décomposition conduit à la formation de radicaux alkoxydes (PO^\bullet) et hydroxydes (HO^\bullet). Les radicaux alkoxydes entraînent la formation de produits d'oxydation, pouvant impliquer des coupures de chaînes. Les radicaux formés peuvent également conduire à des réactions de réticulation. Les radicaux issus de la décomposition des hydroperoxydes peuvent amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation ^[92].

Dans le cas du polycarbonate, les réactions de photo-Fries ont toujours lieu en présence d'oxygène (à $\lambda > 295$ nm) [82, 87, 88, 90, 94]. Néanmoins, nous pouvons considérer que, dans ces conditions, les réactions prédominantes ne sont plus les réactions de photo-Fries mais des réactions de photo-oxydation [88, 90]. Factor et al. [89] et Rivaton [90] ont proposé un mécanisme de photo-oxydation débutant par l'arrachage d'un atome d'hydrogène du groupement isopropyle (Figure 1.20).

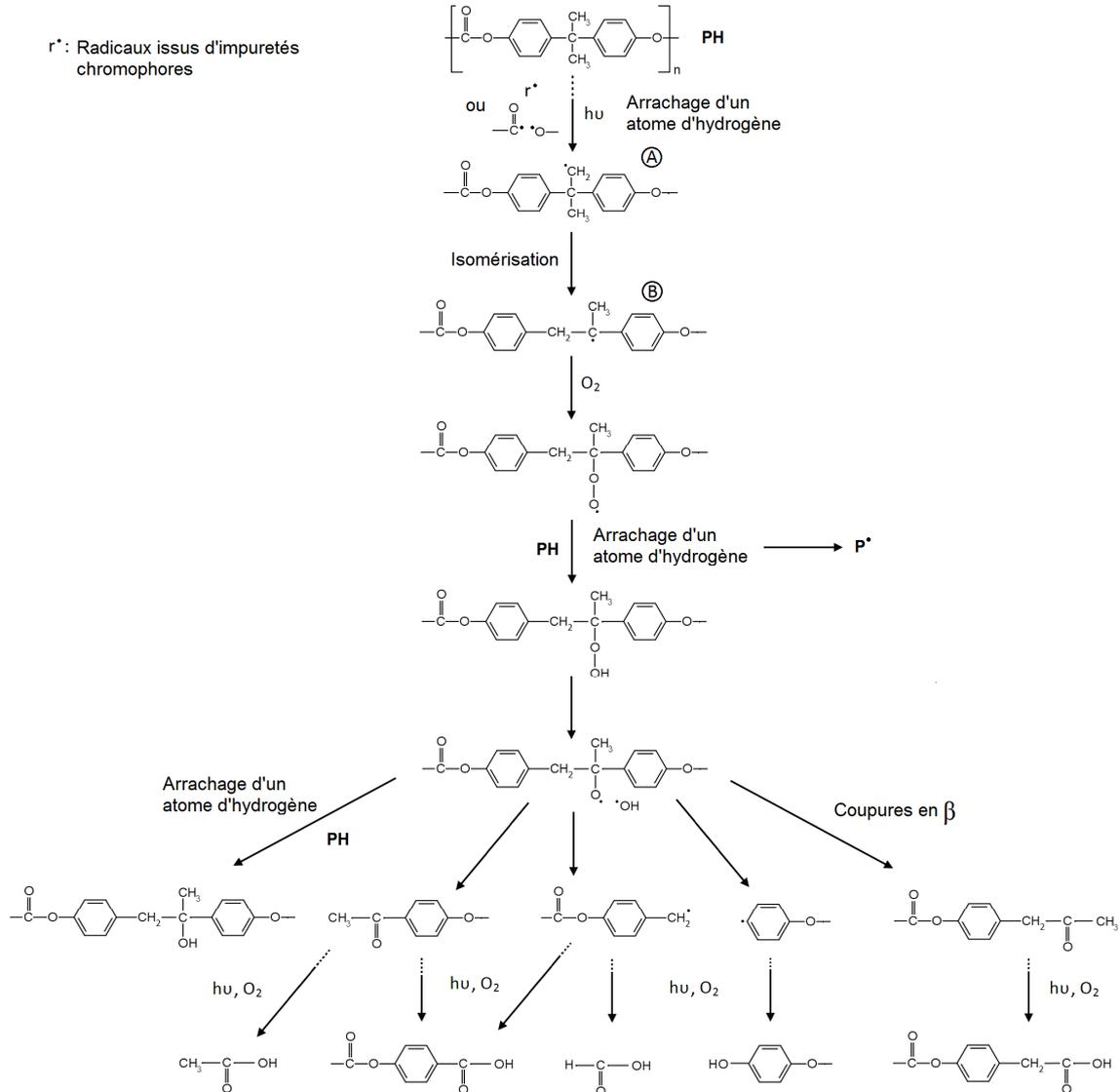


Figure 1.20. Mécanisme de photo-oxydation du polycarbonate

Puisque le polycarbonate absorbe les longueurs d'onde supérieures à 295 nm (polymère aromatique), il est en général admis que la réaction d'amorçage met en jeu la coupure homolytique de la liaison carbonate [81, 90]. Néanmoins, ce point est encore actuellement assez controversé [88, 95, 96]. Le macroradical primaire s'isomérisé ensuite pour donner un radical

tertiaire plus stable. La réaction de ce radical avec l'oxygène entraîne la formation d'un macroradical peroxy. Un hydroperoxyde est ensuite obtenu par l'arrachage d'un proton. Les hydroperoxydes sont des composés instables et peuvent se décomposer en radicaux alkoxy. Des coupures en position β de ces radicaux alkoxy conduisent à la formation de différents produits d'oxydation tels que des cétones, des acides carboxyliques ou encore des alcools.

D'autre part, un mécanisme d'oxydation des cycles aromatiques a également été proposé. Ces réactions conduisent, après ouverture des cycles aromatiques, à la formation d'anhydrides cycliques [90, 97].

Des réactions de réticulation du polycarbonate en conditions de photo-oxydation ont également été mentionnées par certains auteurs [89, 98]. Adam et al. [99, 100] ont mis en évidence ce type de réactions lors d'irradiations à courtes longueurs d'onde ($\lambda < 250$ nm). Factor et al. [81, 89] remarqua la formation de fractions insolubles de polymère lors d'irradiations à $\lambda > 286$ nm. Une augmentation de la température de transition vitreuse de surface et des propriétés mécaniques a également été observée par Claudé et al. [101] lors d'irradiations à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 295$ nm). Néanmoins, lorsque notre étude a débuté, aucun mécanisme de réticulation n'avait été proposé.

II.2.2. Thermique

L'application d'une contrainte thermique sur un polymère peut conduire à un vieillissement thermo-oxydant [102, 103], à une thermo-décomposition [104] ou à un vieillissement dit « physique » [105]. D'une façon générale, le vieillissement thermo-oxydant des polymères suit un mécanisme radicalaire en chaînes [106-108] similaire à celui de la photo-oxydation, c'est l'amorçage qui diffère (qui est thermique au lieu d'être photochimique). Sous l'effet de la température, des radicaux sont formés à partir de la décomposition thermique de structures thermolabiles. La formation puis la décomposition d'hydroperoxydes entraînent des coupures de chaînes et la formation de différents produits d'oxydation [106-108]. La thermo-décomposition correspond à l'ensemble des réactions de dégradation (oxydation) intervenant à des températures élevées (de l'ordre de plusieurs centaines de degrés) [104]. Le vieillissement physique fait référence aux changements de propriétés des polymères survenant à température constante et sans l'application de contrainte extérieure [105]. Ce vieillissement, dont la force motrice provient de l'état hors d'équilibre du polymère, peut impliquer différents phénomènes tels que des réarrangements macromoléculaires ou encore des changements de

cristallinité^[102, 105]. Il convient, en particulier, de faire la distinction entre le vieillissement dit de « relaxations structurales isotropes » et le vieillissement lié à des relaxations d'orientation. Le premier type de vieillissement correspond à une réorganisation du système vers les conformations les plus stables (énergétiquement favorables)^[109]. Le second type de vieillissement provient d'une relaxation des contraintes résiduelles liées au passé thermique du polymère. En effet, les procédés de mise en forme des polymères (tels que l'injection) induisent des contraintes internes provenant de l'orientation des macromolécules^[110]. Ces deux types de vieillissements sont gouvernés par la mobilité moléculaire aux températures supérieures à la transition secondaire β du polymère.

Dans le cas du polycarbonate, des réactions de thermo-oxydation, entraînant la formation de cétones aliphatiques et aromatiques, ont été mises en évidence par Rivaton et al.^[98] lors d'un vieillissement à 170 °C en présence d'oxygène. Cependant, cette partie de l'étude bibliographique sera limitée au vieillissement thermique du polycarbonate à des températures inférieures à sa transition vitreuse ($T < T_g = 145$ °C) et supérieures à sa transition secondaire β ($T_\beta \approx -120$ °C^[111]). Dans ces conditions, le thermovieillissement du polycarbonate se traduit par un vieillissement physique^[112].

A température ambiante, le polycarbonate subit, au cours du temps, des modifications de ses propriétés mécaniques et physico-chimiques conduisant à une perte de ductilité du polymère^[113]. Cette fragilisation du polycarbonate se traduit, en particulier, par une augmentation de la dureté et du module élastique^[112]. En mettant en œuvre des techniques analytiques telles que la dilatométrie, différents auteurs ont attribué ces évolutions à une « densification » du polycarbonate au cours du temps^[114, 115]. Cette densification ne s'accompagne pas de modification de la transition vitreuse (ni en position, ni en amplitude) et les spectres infrarouge (IR) ne présentent pas non plus d'évolutions significatives^[112]. Aucun changement de cristallinité n'a été détecté. C'est pourquoi, aucune théorie ne permet actuellement d'expliquer ces changements de propriétés du polymère à température ambiante^[112].

Le vieillissement du polycarbonate à des températures de 120-125 °C (donc proches de sa transition vitreuse) a également fait l'objet de nombreuses études^[116-119]. Les études par spectrométrie infrarouge n'ont fait état d'aucune oxydation du polymère. Par contre, ce vieillissement conduit à une augmentation de la dureté et du module élastique^[112], comme dans le cas du vieillissement à température ambiante. Une légère augmentation de la

température de transition vitreuse a également été rapportée. Ces changements de propriétés mécaniques et physico-chimiques ont également été attribués à une densification du matériau ^[117, 120], qui correspond à une diminution des volumes libres. Il est important de noter que la répartition des volumes libres dans le polymère est inhomogène avant vieillissement ^[112]. Autrement dit, il existe une distribution de tailles de volumes libres entre la surface du matériau et les couches plus profondes. Cette hétérogénéité de taille de volumes libres expliquerait pourquoi des variations différentes des propriétés mécaniques entre la surface et l'intérieur du polymère ont été rapportées dans la littérature ^[112].

Différentes investigations ont été menées afin de comprendre l'origine de cette densification. Le polycarbonate peut se présenter sous la forme de deux isomères : cis-trans et trans-trans ^[117, 121-123]. La conformation trans-trans possède des bandes d'absorption IR caractéristiques à 1767 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} et 1252 cm^{-1} . La conformation cis-trans est caractérisée par des absorptions à 1785 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} et 1223 cm^{-1} (vibration C-O-C antisymétrique) ^[117, 121, 124]. Ces deux conformations sont représentées en Figure 1.21.

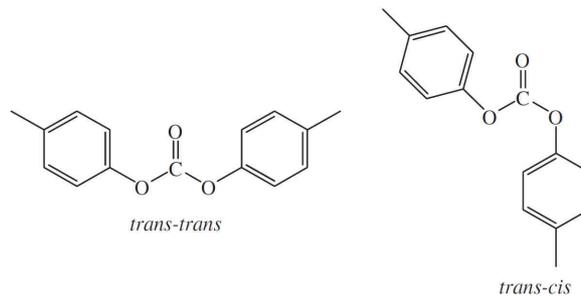


Figure 1.21. Conformations trans-trans et ci-trans d'un groupement diphenyle carbonate ^[121]

Des études spectroscopiques conduites à 125 °C ont montré une augmentation de la population trans-trans ^[112, 117]. La conformation trans-trans est énergétiquement favorable et permet d'atteindre une compacité plus importante des chaînes de polymère ^[117, 121, 123, 124]. Cette augmentation de compacité, qui est cohérente avec la diminution des volumes libres, favorise également la création d'interactions électrostatiques entre les chaînes de polymère (Van der Waals...) ^[125]. Ces interactions conduisent à une diminution de l'énergie interne du polymère et donc à un changement d'enthalpie ^[112]. Cette modification est cohérente avec l'augmentation de l'amplitude de la transition vitreuse observée par de nombreux auteurs lors du vieillissement thermique du polycarbonate ^[118, 126, 127].

D'autre part, le vieillissement thermique du polycarbonate se traduit aussi par un élargissement de la distribution des masses molaires. Certains auteurs ont postulé que cette modification pouvait être liée à des réactions de post-polymérisation d'oligomères résiduels, à des coupures de chaînes ou encore à des phénomènes de réticulation ^[112]. Toutes ces réactions pourraient affecter la distribution des volumes libres ainsi que l'énergie interne du polymère.

Enfin, il a été proposé que d'autres phénomènes tels que la libération de gaz à température élevée (typiquement 120 °C) pourrait modifier la compacité des chaînes du polycarbonate ^[112].

II.2.3. Hydrolytique

L'hydrolyse de la fonction carbonate conduit à la formation de groupements phénoliques ^[128-130], qui se caractérisent par une absorption infrarouge à 3490 cm⁻¹ ^[131] (mécanisme (1) de la Figure 1.22). Ces réactions d'hydrolyse impliquent des coupures de chaînes.

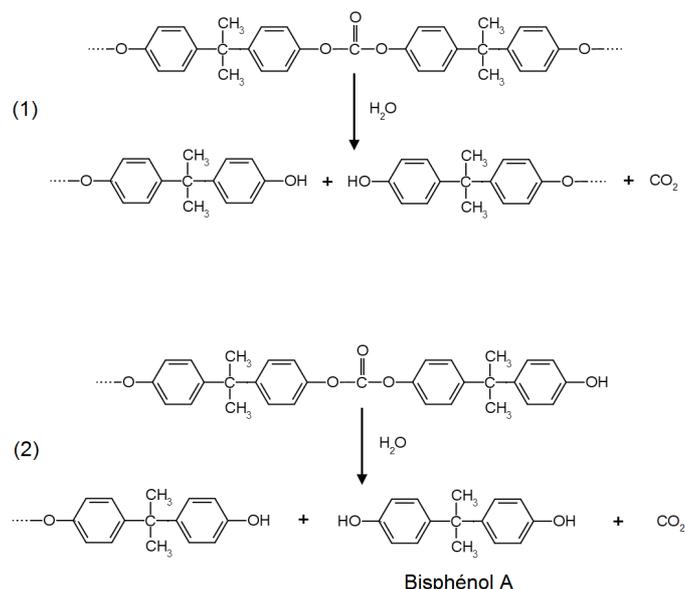


Figure 1.22. Réaction d'hydrolyse du polycarbonate

L'hydrolyse d'une fonction carbonate de bout de chaîne conduit à la formation de bisphénol A (réaction (2) de la Figure 1.22) ^[129]. Depuis quelques années, cette molécule fait l'objet d'une attention soutenue en raison de son impact potentiel sur la santé ^[132]. Des études récentes visaient à déterminer la quantité de bisphénol A émise par certains récipients en polycarbonate ^[133-135], et en particulier par les biberons.

L'hydrolyse du polycarbonate peut avoir lieu en milieu neutre, mais cette réaction est catalysée en milieux acides ou basiques ^[129]. D'un point de vue cinétique, certains auteurs ont montré une « auto-accélération » de l'hydrolyse du polycarbonate ^[129, 130, 136]. Pryde et al. ^[130] ont postulé que la coupure des liaisons carbonates de bout de chaînes serait favorisée par rapport aux autres fonctions carbonates. Ainsi, l'auto-accélération de la réaction pourrait être expliquée par l'augmentation du nombre de fonctions de bout de chaînes provenant de l'hydrolyse. La réaction d'hydrolyse des fonctions carbonates entraîne des coupures de chaînes. Le vieillissement hydrolytique se traduit donc par une diminution de la masse molaire du polymère ^[136, 137], qui conduit à une perte du caractère ductile du polycarbonate ^[138]. Des modifications importantes des propriétés mécaniques ont été observées (réduction de l'élongation à la rupture...) ^[131] ainsi que l'apparition de fissures ^[138].

En conclusion, le photovieillissement du polycarbonate à $\lambda > 295$ nm en présence d'oxygène conduit d'une part, à des réarrangements de photo-Fries provoqués par l'absorption directe de la lumière par les fonctions carbonates et d'autre part, à des réactions d'oxydation radicalaires en chaînes (photochimie indirecte). Le vieillissement thermique du PC à $T < T_g$ entraîne, quant à lui, un vieillissement physique se traduisant par une densification du polymère (diminution des volumes libres). Enfin, l'hydrolyse de la fonction carbonate est responsable de coupures de chaînes et de la formation de groupements phénoliques.

II.3. Vieillissement des colorants (« dyes »)

Cette partie vise à résumer de façon synthétique les résultats des études portant sur les vieillissements thermique et photochimique de deux catégories de colorants utilisés dans les CD-R : les phtalocyanines et les composés azoïques.

II.3.1. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines sont des composés macrocycliques aromatiques capables de former des complexes de coordination avec de nombreux métaux de transition (cuivre, nickel, zinc, cobalt...).

- Vieillessement photochimique

La caractérisation avant vieillissement des propriétés optiques, électrochimiques ou encore morphologiques des phtalocyanines a fait l'objet d'études à la fois en solution ^[139, 140] et en phase solide ^[141, 142]. Néanmoins, de nombreux travaux portant sur la photodégradation de ces molécules ont été réalisées en solution ^[143, 144]. Même si des liens étroits ont été établis entre les phénomènes observés en solution et ceux observés à l'état solide, la stabilité photochimique des phtalocyanines est généralement meilleure à l'état solide qu'à l'état dissous ^[142, 143].

Le mécanisme de photodécomposition des phtalocyanines est lié à leurs propriétés de photosensibilisateur. La réaction de dégradation (en solution) débute par l'absorption d'un photon d'énergie suffisante, la molécule passe alors dans un état excité singulet $^1\text{Phc}^*$ ^[145-147]. La durée de vie de cet état est très courte, typiquement 10^{-10} - 10^{-9} s ^[146]. La désactivation de cet état excité peut ensuite se produire selon un mécanisme radiatif (fluorescence) ou selon un mécanisme non-radiatif. Ce dernier mode implique le passage de l'état excité singulet vers un état excité triplet plus stable noté $^3\text{Phc}^*$ (durée de vie de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-3} s).



Ensuite, la réaction de cette espèce peut faire intervenir soit un transfert d'électrons (mécanisme de type I), soit un transfert d'énergie (mécanisme de type II) ^[145-147].

Dans le mécanisme de type I, la réaction de l'état excité triplet de la phtalocyanine avec l'oxygène conduit à la formation de différentes espèces radicalaires, telles que des anions radicalaires superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ ^[145-147]. Ce sont ces espèces qui peuvent ensuite réagir sur les molécules de phtalocyanine et entraîner leur dégradation.



Dans le mécanisme de type II, la désactivation en présence d'oxygène $^3\text{O}_2$ de l'état excité triplet $^3\text{Phc}^*$ entraîne la formation d'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ ^[145-147]:



De nombreux auteurs se sont intéressés aux rendements quantiques de production d'oxygène singulet ^[148]. Ces études ont montré que ce rendement dépend largement du métal du complexe, du solvant ainsi que de l'état d'agrégation des molécules de phtalocyanine ^[149, 150]. Les phtalocyanines de cuivre forment habituellement d'importants agrégats le long d'un axe perpendiculaire au plan du macrocycle, ce qui diminue le rendement de production de l'oxygène singulet ^[150]. D'autre part, le cas des phtalocyanines de cuivre est controversé du fait de la nature paramagnétique du cuivre. En effet, les orbitales *d* du cuivre sont incomplètes, ce qui entraîne une extinction plus rapide de l'état excité triplet ³Phc* ^[150]. Par conséquent, d'après certains auteurs, les phtalocyanines de cuivre, de cobalt et de fer ne produisent pas d'oxygène singulet ^[150]. D'autres études ont pourtant montré une activité photocatalytique des phtalocyanines de cuivre ^[144, 149].

L'oxygène singulet ¹O₂ est une espèce très réactive, susceptible d'entraîner la décomposition de nombreuses molécules organiques. La photosensibilisation est, par exemple, mise à profit pour le traitement des cellules cancéreuses (thérapie photodynamique) ^[139, 147, 151]. Néanmoins, l'oxygène singulet est également susceptible de réagir sur les molécules de phtalocyanine qui l'ont produit. Le mécanisme proposé de dégradation consiste en une cyclo-addition de l'oxygène sur les atomes de carbone situés en α des atomes d'azote ^[143]. Cette réaction conduit à une décomposition du macrocycle et à la formation de phtalimide. Le phtalimide a été identifié comme l'un des produits majoritaires de la photodégradation des phtalocyanines ^[142, 144]. Le mécanisme proposé est donné en Figure 1.23.

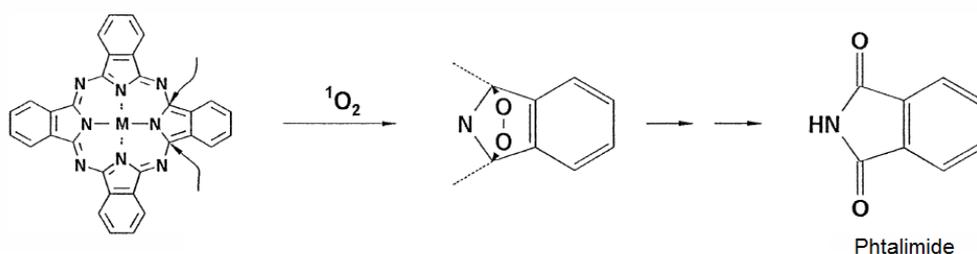


Figure 1.23. Réaction de dégradation d'une phtalocyanine par l'oxygène singulet ^[143]

Beaucoup d'auteurs ont mis en évidence l'importance de l'oxygène dans les cinétiques de décomposition des phtalocyanines ^[144, 151]. D'après certains auteurs, le mécanisme de type II prédomine en milieu oxygéné ^[147]. Dans tous les cas, la photodécomposition conduit à une perte de l'aromaticité de la molécule. Les propriétés fonctionnelles, et plus particulièrement les propriétés optiques des phtalocyanines, sont largement affectées par cette modification chimique. En effet, la perte d'aromaticité conduit à une décoloration appelée

« photobleaching » et se traduit par une diminution progressive des bandes d'absorption Q au cours du photovieillissement ^[143, 151-153].

- Vieillessement thermique

Comme dans le cas des polymères, le vieillissement thermique des composés organiques moléculaires peut se traduire par des réactions de thermo-oxydation, par une thermodécomposition et par un vieillissement physique.

Les phtalocyanines sont des composés thermiquement stables ^[154-156], leur température de décomposition est élevée (plusieurs centaines de degrés Celsius) ^[157, 158]. A des températures plus faibles, il n'a pas été constaté d'évolutions chimiques ou des propriétés optiques significatives ^[154, 159]. Seules des modifications morphologiques et des augmentations de cristallinité (phase β) correspondant à un vieillissement physique ont été mises en évidence par certains auteurs ^[156, 160, 161].

II.3.2. Les composés azoïques

- Photovieillissement

Les mécanismes de photovieillissement en solution des composés azoïques sont similaires à ceux des phtalocyanines. La réaction commence par la formation d'un état excité D^* suite à l'absorption d'un photon. Comme dans le cas des phtalocyanines, cet état excité peut ensuite réagir selon un mécanisme de transfert d'électrons (formation d'anions radicalaires superoxydes $O_2^{\cdot-}$) ^[162-165] ou de transfert d'énergie (formation d'oxygène singulet 1O_2) ^[162, 165, 166].

Quelques voies de dégradation supplémentaires ont également été proposées dans la littérature ^[165, 167]. Certaines de ces réactions font intervenir une rupture homolytique de l'espèce D^* conduisant à la formation de radicaux ^[165] :



Ces radicaux peuvent également réagir avec l'oxygène pour former des anions radicalaires superoxydes:



La décomposition des composés azoïques conduit également à une perte de leurs propriétés fonctionnelles et en particulier de leur absorption UV-Visible ^[167, 168].

- Vieillessement thermique

Tout d'abord, il est important de noter que peu de travaux sont disponibles sur l'étude du vieillissement physique et de la thermo-oxydation des composés azoïques. En ce qui concerne la thermo-décomposition, les composés azoïques chelatés par des métaux sont généralement stables jusqu'à des températures de l'ordre de 280 °C ^[169, 170]. Néanmoins, la stabilité thermique des composés azoïques est extrêmement dépendante de leur structure et de leurs substituants ^[171]. Il est donc très difficile d'établir des tendances générales. En effet, d'éventuelles interactions inter- et intramoléculaires peuvent affecter sensiblement le comportement thermique des composés azoïques ^[171]. Par exemple, les composés azoïques comportant des groupements nitro -NO₂ présentent généralement une faible stabilité thermique ^[172], alors qu'ils sont plus stables avec des groupements hydroxyles (possibilité de former des tautomères) ^[171].

II.4. Vieillessement des vernis

Comme énoncé précédemment, les vernis des CD et des Blu-ray sont constitués de polymères acryliques photopolymérisés. La réactivité et les mécanismes de dégradation sont dépendants de la structure chimique du polymère acrylique considéré. En effet, en plus des fonctions esters, les polymères acryliques peuvent contenir des fonctions chimiques très variées telles que des uréthanes, des éthers ou encore des amides. Chacune de ces fonctions a sa propre réactivité et il n'est donc pas possible de proposer un mécanisme qui rende compte de la dégradation de l'ensemble de la famille des polymères acryliques. D'autre part, le vieillissement est également modifié par le mode de réticulation de ces polymères qui peut être soit thermique (impliquant des « durcisseurs »), soit photochimique (avec un photo-initiateur) ^[173]. Dans cette partie, nous avons choisi de nous focaliser sur le mécanisme de photovieillessement de la fonction ester car celle-ci constitue la composante commune de tous les polymères dérivés de l'acide acrylique.

- Photovieillissement
 - Photo-oxydation

De nombreux auteurs se sont intéressés au photovieillissement des polymères acryliques en présence d'oxygène à $\lambda > 295 \text{ nm}$ [173-178]. L'amorçage est similaire à celui décrit dans le mécanisme général de la Figure 1.19. Dans le cas des polymères photopolymérisés, les photo-initiateurs utilisés pour la synthèse peuvent également amorcer la dégradation [179]. La dégradation du polymère se propage avec l'arrachage d'un atome d'hydrogène labile et la formation d'un macro-radical [93, 176, 179, 180]. La position de cet atome d'hydrogène est très variable en fonction de la nature chimique du polymère acrylique : dans le cas des esters (Figure 1.24), l'hydrogène labile est, en général, en position α de l'oxygène [181-184].

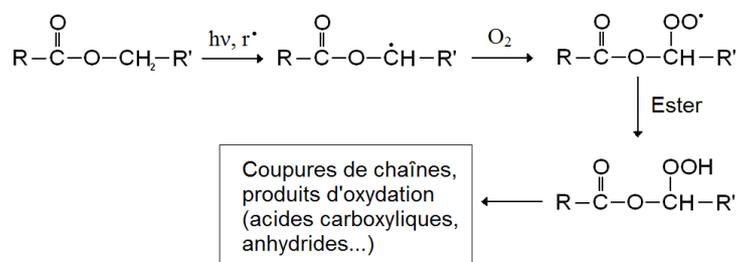


Figure 1.24. Mécanisme simplifié de photo-oxydation des esters [181]

Les produits d'oxydation sont issus du processus de photo-oxydation radicalaire en chaînes de la Figure 1.19. Dans le cas des polyesters aromatiques, une oxydation des cycles aromatiques conduisant à la formation de composés hydroxylés a également été proposée [181, 183, 185]. Néanmoins, cette voie est considérée comme minoritaire [183]. Les étapes de propagation dépendent de la mobilité des chaînes de polymère. D'après Decker et al. [179], les réseaux réticulés sont moins sensibles à la photo-oxydation du fait d'une mobilité restreinte.

- Photolyse

A grandes longueurs d'onde ($\lambda > 295 \text{ nm}$), l'absorption directe de la lumière par des fonctions esters n'est possible que si celles-ci sont conjuguées. Cela conduit alors à deux processus photochimiques primaires de type Norrish donnés en Figure 1.25 [186].

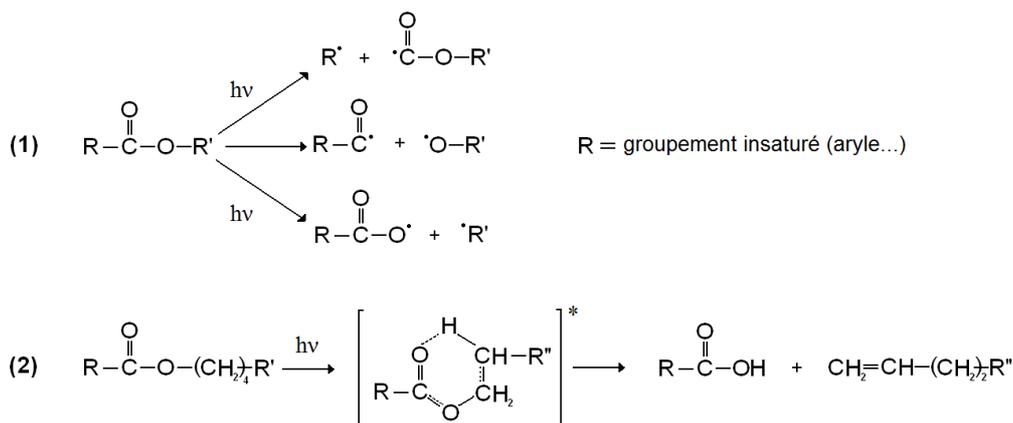


Figure 1.25. (1) Mécanisme de Norrish I et (2) Mécanisme de Norrish II de fonctions esters conjugués

Dans le mécanisme de Norrish I, trois coupures de la fonction ester sont possibles. Ces réactions entraînent la formation de radicaux qui peuvent ensuite se recombiner ou arracher un atome d'hydrogène à une autre chaîne de polymère. Le mécanisme de Norrish II fait intervenir un réarrangement intramoléculaire. Cette réaction, qui concerne uniquement les esters possédant un atome d'hydrogène en position γ , entraîne la formation d'un alcène et d'un acide carboxylique. Toutes ces réactions conduisent à des variations importantes des propriétés fonctionnelles du polymère (jaunissement, perte de brillance...) [181].

- Vieillessement thermique

Le vieillissement thermo-oxydant des polymères acryliques suit un mécanisme radicalaire en chaînes similaire à celui présenté dans le paragraphe II. 2. 2. Différents produits d'oxydation sont formés suite à la décomposition d'hydroperoxydes [187]. La recombinaison de radicaux peut également conduire à des réactions de réticulation. La prédominance de l'une des deux voies de dégradation, c'est-à-dire des coupures de liaisons ou de la réticulation, dépend de la structure chimique du polymère (longueur des groupes pendants...) [187].

Conclusion

Cette étude bibliographique a présenté les différents types de disques optiques numériques disponibles sur le marché. Depuis ces dernières années, l'augmentation exponentielle des volumes de données a entraîné le passage progressif du CD au DVD et a conduit plus récemment à l'avènement du Blu-ray. Malgré des différences structurales importantes entre ces supports, les constituants utilisés pour leur fabrication appartiennent à des familles identiques. Parmi ces matériaux communs figurent le polycarbonate, un vernis acrylique, une couche réfléchissante (en or, en argent ou en aluminium) et une couche enregistrable qui est le plus souvent organique. Dans le cas des CD-R, la gravure du disque consiste à dégrader localement cette couche de colorant. Le décodage de l'information repose ensuite sur une différence de chemin optique entre les zones gravées (*pits*) et non gravées (*lands*).

La perte d'information de CD en conditions « naturelles » a conduit à la création de protocoles d'évaluation de la durabilité des disques. Néanmoins, l'application de ces protocoles de vieillissement accéléré soulève des questions quant à leur validité. Une approche physico-chimique du vieillissement de chacun des constituants de disque apparaît donc indispensable pour comprendre les pertes d'information observées. Les familles des constituants cités précédemment ont fait l'objet d'études portant sur leur comportement en conditions de vieillissement. D'une façon générale, l'application de contraintes photochimiques, thermiques et hydrolytiques entraîne des évolutions des propriétés chimiques et physiques majeures, qui se traduisent le plus souvent par une perte des propriétés fonctionnelles visées.

Même si de nombreux travaux ont été effectués sur le vieillissement du polycarbonate, de *dyes* et de vernis acryliques, notre problématique ne peut être résolue qu'en menant des études de vieillissement sur des constituants issus de disques ou similaires à ceux des disques. Autrement dit, les données bibliographiques, pourtant indispensables, ne permettent pas de répondre, à elles seules, aux problèmes de vieillissement, et ceci pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'analyse des données de la littérature a montré que les mécanismes de dégradation dépendent souvent de la nature chimique exacte du matériau. C'est le cas pour les *dyes* azoïques et les vernis, par exemple. Dans ce cas, il est impossible d'aboutir à des conclusions générales pouvant s'appliquer aux composants des disques optiques. Beaucoup d'informations concernant le vieillissement du polycarbonate sont disponibles dans la

littérature. Néanmoins, la topographie particulière des substrats de CD, liée à la présence d'un sillon, implique également d'étudier les constituants provenant directement de disques.

Lorsque nous avons abordé cette étude, il est apparu que la recherche de corrélations entre pertes d'informations et évolutions physico-chimiques des constituants de CD n'avait fait l'objet d'aucune publication scientifique. Comme mentionné précédemment, le vieillissement « naturel » des disques intervient au cours de périodes d'archivage dans des conditions « normales » de température et d'humidité. Pour des raisons pratiques, les études de vieillissement ne peuvent être menées qu'en accélérant les phénomènes se produisant en conditions naturelles. Il apparaît difficile d'accélérer en laboratoire de façon représentative un vieillissement résultant d'un stockage lorsque l'origine du vieillissement n'est pas connue. Nous avons donc choisi de nous éloigner de ces notions de représentativité et d'appliquer des contraintes thermique, photochimique et hydrolytique afin de mettre en évidence d'éventuelles défaillances des disques et de leurs constituants. Ces défaillances seront étudiées en termes d'évolutions physico-chimiques des constituants de CD. Par conséquent, la démarche adoptée visera à identifier les modifications chimiques et physiques résultant de l'application de contraintes et à les corrélérer à des variations des paramètres numériques ou analogiques des disques. L'objectif ultime de ce travail est de mettre en place une méthodologie générale permettant de comprendre l'origine de la perte d'information des disques optiques numériques.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction

Ce chapitre vise à présenter les différentes techniques expérimentales mises en œuvre durant l'étude. Une première partie sera consacrée à la description des matériaux utilisés ainsi qu'à la préparation des échantillons. Une seconde partie sera dédiée à la présentation des techniques de vieillissements (photochimique, thermique et hydrolytique) auxquelles nous avons eu recours. Enfin, les différentes techniques d'analyses (spectroscopiques, microscopiques, mécaniques...) seront détaillées dans une troisième partie.

I. Matériaux et préparation des échantillons

I.1. Les disques optiques (CD-R, CD pressés, Blu-ray)

Cette étude a été réalisée à partir de 4 catégories de disques optiques commerciaux :

- des CD-R dits « AZO 52x » de marque *Verbatim*.

Ces CD-R présentent la particularité d'être fabriqués avec un *dye* azoïque, contrairement à la majorité des CD-R conçue à partir de phtalocyanines. D'autre part, la surface de ces CD-R *Verbatim* ne comporte pas de couche imprimable, mais uniquement un vernis de protection anti-rayure. Leur couche métallique est formée d'argent.

- des CD-R « d'archivage » de marque *MPO*

La couche enregistrable des CD-R *MPO* est constituée d'une phtalocyanine de cuivre. Contrairement aux CD-R *Verbatim*, ces disques comportent une couche imprimable à leur surface. Les CD-R *MPO* sont dits « d'archivage » car leur couche réfléchissante est en or.

- des CD pressés (*Chantons Noël, Sony Music*)

Une partie de l'étude a également été menée avec des CD pressés de musique. Pour des raisons de reproductibilité, des CD-R identiques ont été utilisés pour la totalité de l'étude.

- des Blu-ray pressés (*Au-Delà, Warner Home Video*)

L'étude a été effectuée à partir d'un modèle de Blu-ray pressé double couche contenant un film HD. Les vieillissements et les analyses ont tous été réalisés avec des Blu-ray identiques.

Les CD-R ont été gravés à une vitesse moyenne de 24x avec des graveurs SH-S223C (Samsung) et GCE-8527B (LG).

Un cas de vieillissement « réel » de CD-R vierges a également été abordé à partir de l'étude de CD-R *Mitsui Advanced Media* (SG Ultra) stockés pendant environ 8 ans.

I.2. Le polycarbonate (PC)

Les échantillons de polycarbonate sont des « galettes » en PC de 1,2 mm d'épaisseur utilisées comme substrats pour la fabrication des CD-R. Ces substrats « industriels », qui comportent à

leur surface un sillon moulé, nous ont été fournis par les fabricants *MPO* et *Falcon Technologies International*. La température de transition vitreuse (T_g) de ces substrats en PC est de 144 °C (mesurée par calorimétrie différentielle à balayage). Leur masse molaire moyenne en nombre M_n est d'environ 6000 g mol⁻¹ et leur masse molaire moyenne en poids M_w vaut environ 15000 g mol⁻¹ (mesures réalisées par chromatographie d'exclusion stérique).

I.3. Les colorants (« *dyes* »)

Deux types de colorants (appelés « *dyes* » pour les CD-R) ont été étudiés : une phtalocyanine et un composé azoïque.

I.3.1. Phtalocyanine

Une phtalocyanine de cuivre, utilisée comme *dye* de CD-R, nous a été fournie par le fabricant de disques optiques *MPO*. Ce *dye* se présente sous la forme d'une poudre pulvérulente de couleur verte. Afin de recueillir des informations quant à la nature chimique de ce composé, une analyse élémentaire a été réalisée par le Service Central d'Analyse (SCA Solaize, France) du CNRS. Les résultats de ces mesures figurent dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Analyse chimique de la phtalocyanine (pourcentages massiques)

Carbone	68,00 %	Chlore	600 ppm
Hydrogène	6,21 %	Brome	<40 ppm
Azote	8,24 %	Cuivre	4,64 %
Soufre	0,25 %	Nickel	<100 ppm
Fluor	<0,20 %	Zinc	347 ppm

D'après cette analyse, le rapport $\frac{\text{nombre d'atomes d'azote}}{\text{nombre d'atomes de cuivre}}$ vaut 8, ce qui confirme la présence d'une structure de type « phtalocyanine ». En supposant que chaque molécule contient un atome de cuivre, ce composé aurait donc une masse molaire de 1370 g mol⁻¹ et pourrait avoir pour formule brute C₇₈H₈₆N₈O₁₀Cu. Des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont permis de mettre en évidence une très faible quantité d'atomes d'hydrogène aromatiques, ce qui implique une substitution importante des cycles aromatiques. Ce résultat est cohérent avec l'analyse infrarouge (IR) de ce composé, qui indique également une faible proportion d'hydrogènes aromatiques vis-à-vis des atomes d'hydrogène aliphatiques. La spectroscopie infrarouge a également révélé la présence de

fonctions carbonylées, provenant probablement de cétones ou d'esters. Le *dye* fourni par *MPO* est donc une phtalocyanine de cuivre fortement substituée par de longues chaînes carbonées comportant des fonctions carbonylées.

Ce composé a été utilisé sans purification. Des dépôts sur verre et sur KBr ont été réalisés par spin-coating à partir de solutions de *dye* (10 mg mL^{-1} dans du tétrahydrofurane).

D'autre part, ce colorant a également été étudié à partir de CD-R (*MPO*) entiers. Des échantillons PC + *dye* ont été obtenus en ôtant le vernis et la couche réfléchissante des disques (Figure 2.1). Ce procédé, appelé « scotch-tape », consiste à délaminer un CD-R grâce à des bandes adhésives.

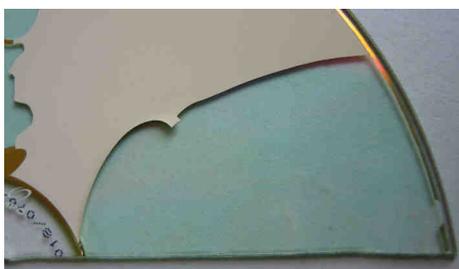


Figure 2.1. Echantillon de PC+dye obtenu après « scotch-tape »

I.3.2. Composé azoïque

Une partie de l'étude a été effectuée avec des échantillons PC + *dye* préparés par la méthode du scotch-tape citée en I.3.1. Les échantillons ont été obtenus à partir de CD-R AZO de marque *Verbatim*.

Une seconde partie de l'étude a été menée avec des dépôts de *dye* sur verre ou sur KBr préparés par spin-coating. L'extraction du *dye* des CD-R *Verbatim* comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, le vernis et la couche réfléchissante sont retirés par la méthode du scotch-tape. Ensuite, le *dye* présent sur la surface du polycarbonate est extrait à l'aide d'éthanol absolu (solvant du *dye* et non du PC). La solution de *dye* dans l'éthanol est ensuite filtrée puis évaporée. Le solide obtenu est redissous dans du THF, qui est un solvant plus adapté à la préparation de dépôt par spin-coating. Ce procédé d'extraction est schématisé en Figure 2.2.

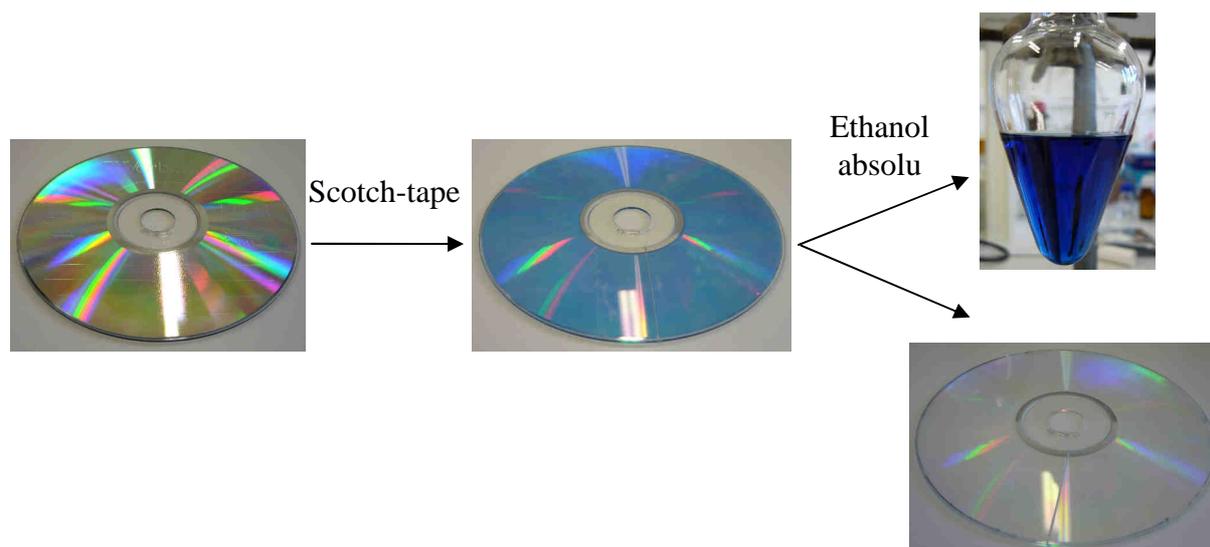


Figure 2.2. Procédé d'extraction du *dye* azoïque Verbatim

Nous disposons de peu d'informations concernant la structure chimique de ce *dye*, qui est probablement constitué d'un mélange de deux composés azoïques chélatés par du nickel (voir structure générale donnée en Figure 1.12). La déformulation n'a pas été réalisée du fait des difficultés liées à l'extraction et des incertitudes concernant un éventuel mélange de *dyes*.

I.4. Les couches réfléchissantes

Des couches métalliques (or, argent et aluminum) de disques ont pu être délaminiées et isolées par la méthode du scotch-tape à partir de CD pressés et enregistrables (Figure 2.3).



Figure 2.3. Couche réfléchissante en or extraite d'un CD-R MPO

I.5. Les vernis

I.5.1. Vernis prélevés sur des disques

Du fait de la forte adhésion entre les vernis de CD-R et la couche réfléchissante qu'ils protègent, il est impossible d'obtenir des films libres de vernis de CD-R. Par conséquent, le

verniss de CD-R AZO *Verbatim* a été étudié directement sur le disque sans prélèvement ni préparation.

Des verniss (couches optiques de protection) de Blu-ray pressés double couche ont également été étudiés (voir Figure 1.13). Dans ce cas, l'obtention de films libres est possible car l'adhésion avec la couche réfléchissante est moins forte. Les films, recueillis par une méthode similaire au scotch-tape, ont été utilisés tels quels et n'ont donc subi aucun traitement et aucune purification. Ces verniss, qui sont constitués d'une couche optique et d'une très fine couche anti-rayure, seront dénommés dans la suite du manuscrit « couche optique ». Leur épaisseur était d'environ 70 μm .

Comme expliqué précédemment, les verniss de CD-R et de Blu-ray sont constitués de polymères acryliques. Néanmoins, nous ne disposons pas d'information précise sur la structure chimique et la formulation des verniss de CD-R et de Blu-ray utilisés pour cette étude.

I.5.2. Verniss modèle

Une partie de l'étude a été conduite avec une résine préparée au laboratoire (verniss « modèle ») afin de mieux contrôler les conditions de mise en œuvre, la formulation et la nature chimique du matériau étudié. Nous avons utilisé un polyester insaturé (« orthophtalique ») dissous dans du styrène (Palatal P 50-01, DSM). Ce prépolymère est obtenu par polycondensation de propylène glycol, d'anhydride phtalique et d'anhydride maléique (voir la réaction (1) de la Figure 2.4) ^[188].

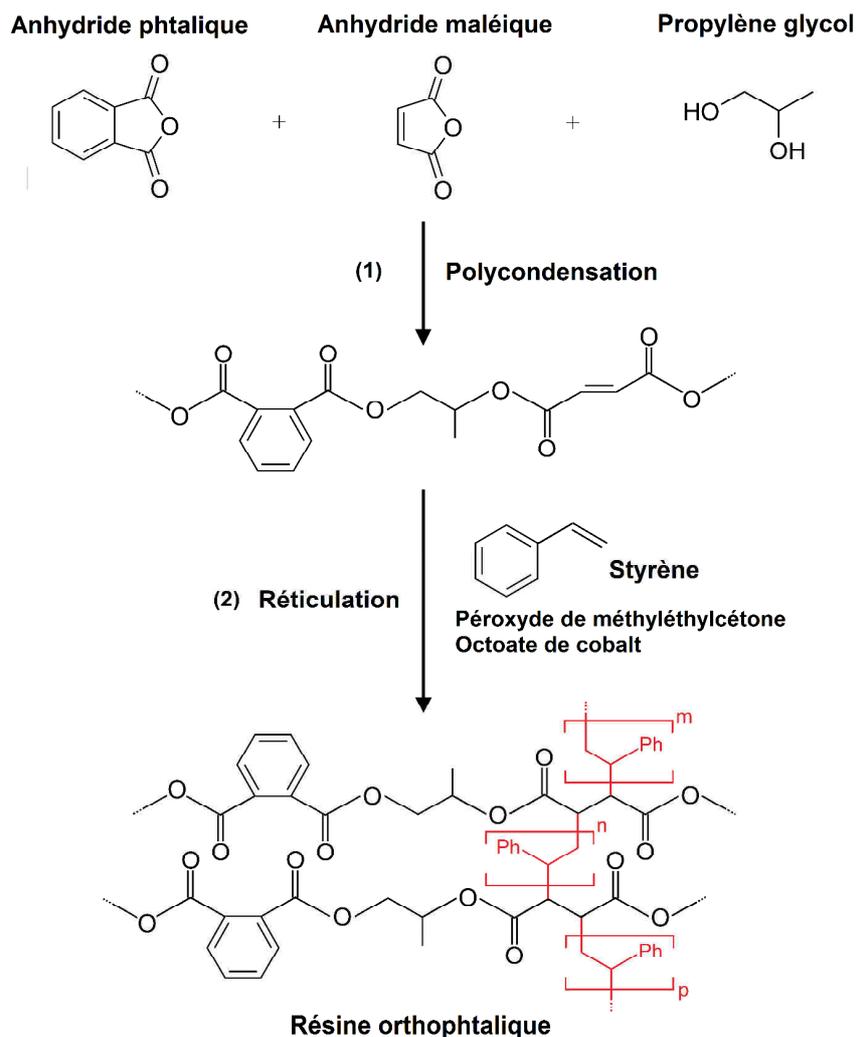
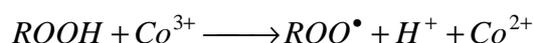
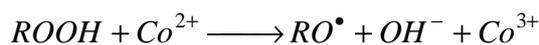


Figure 2.4. Exemple de réactions de synthèse et de réticulation d'une résine orthophtalique

La réaction entre les doubles liaisons du prépolymère et du styrène conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (réaction (2) de la Figure 2.4). Cette réticulation est provoquée par la formation de radicaux provenant de la décomposition d'un peroxyde. Nous avons choisi d'utiliser du peroxyde de méthyléthylcétone dissous à 50 % dans du phtalate de dibutyle. L'amorçage a été obtenu par une réaction d'oxydo-réduction entre le peroxyde et de l'octoate de cobalt :



La proportion de chacun des réactifs a une influence sur les propriétés mécaniques finales de la résine. Le Tableau 2.2 résume la composition du mélange réactif utilisé.

Tableau 2.2. Composition du mélange réactif pour la réticulation du polyester insaturé

Produit chimique	Quantité
Résine Palatal P 50-01	10 g
Tétrahydrofurane (THF)	2 mL
Peroxyde de méthyléthylcétone	100 μ L
Octoate de cobalt	150 μ L

La rapidité des réactions de réticulation impose de mettre en forme la résine immédiatement après l'ajout du système d'amorçage. Le mélange réactif est alors appliqué sur une toile téflonnée à l'aide d'une barre d'enduction filetée (50 μ m). La « cuisson » du film comporte alors plusieurs étapes. La réticulation est, en premier lieu, réalisée à température ambiante pendant 15 min dans le but d'obtenir un film homogène, exempt de bulles de gaz et présentant la texture d'un gel. Ensuite, la réticulation est poursuivie à 60 °C pendant une période de 5 min. Cette étape permet d'obtenir un film de résine suffisamment rigide pour qu'il soit facilement décollé de la toile téflonnée. Une post-cuisson à 120 °C sous vide est ensuite réalisée pendant 10 min. L'avancement de la réticulation est contrôlé par DSC. L'épaisseur des films ainsi obtenus est similaire à celle des couches optiques de Blu-ray double couche, c'est-à-dire de l'ordre de 70 μ m.

II. Les techniques de vieillissements

II.1. Vieillissement photochimique

II.1.1. L'enceinte SEPAP 12/24

Les photovieillissements ont été réalisés à 60 °C dans des enceintes de type SEPAP 12/24^[189] (Atlas). La chambre d'irradiation de ce dispositif comporte 4 lampes Polamp 400 W à vapeur de mercure moyenne pression dont l'enveloppe en verre borosilicaté filtre les longueurs d'onde inférieures à 295 nm. Le spectre d'émission d'une lampe est reproduit en Figure 2.5 b).

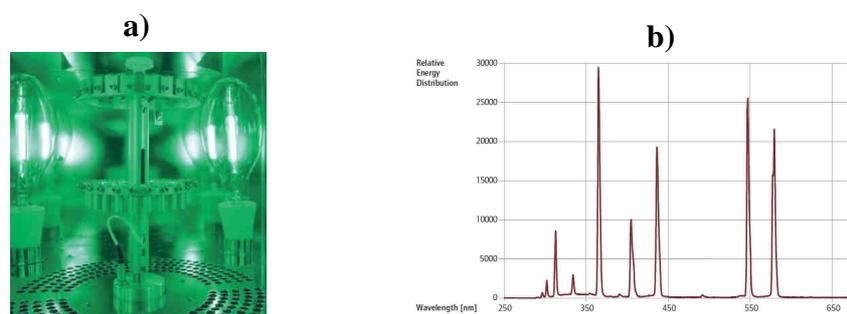


Figure 2.5. a) Chambre d'irradiation d'une enceinte SEPAP 12/24, b) Spectre d'émission d'une lampe Polamp 400 W

Les échantillons sont fixés sur une tourelle rotative (4 tours min^{-1}) située au centre de ces quatre lampes. La température des échantillons est contrôlée par une sonde en platine en contact avec un film de polyéthylène fixé sur la tourelle. Le taux d'humidité de la chambre n'excède pas 3 %.

Certaines irradiations ont été effectuées derrière des filtres notés F290 nm, F330 nm et F400 nm afin d'étudier l'impact des longueurs d'onde d'irradiation. Les spectres UV-Visible des filtres sont donnés en annexe A. Le choix de la terminologie utilisée pour définir ces trois filtres est également expliqué en annexe A. Des expériences de photolyse ont également été réalisées en irradiant les échantillons dans des tubes en verre scellés sous vide secondaire.

II.1.2. L'enceinte Suntest XLS+

Une partie des irradiations a été réalisée dans une enceinte Suntest XLS+ (Atlas). Ce dispositif est constitué d'une chambre d'irradiation à l'intérieur de laquelle se trouve un tube arc xénon de 2200 W (voir Figure 2.6 a) et b)). L'émission de la lampe entre 300 et 800 nm

peut être réglée de 250 à 765 W m⁻². Son spectre est donné en Figure 2.6 c). Dans notre cas, les expériences de vieillissement ont été menées à 60 °C avec une puissance de 750 W m⁻² entre 300 et 800 nm. La lampe est située derrière un filtre « lumière du jour » éliminant les longueurs d'onde inférieures à 290 nm. Les échantillons sont fixes et positionnés horizontalement face à la lampe. La température est réglée à l'aide d'un corps noir situé dans le même plan que les échantillons.

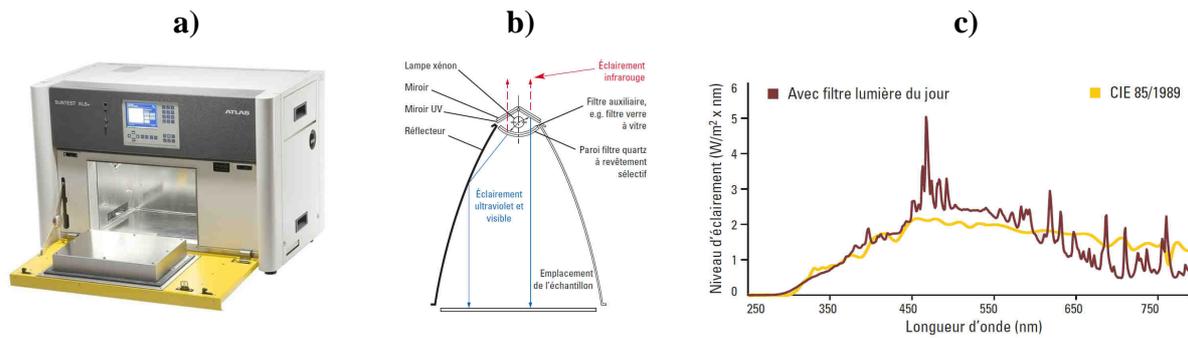


Figure 2.6. a) Enceinte Suntest XLS+, b) Schéma d'une chambre d'irradiation, c) Spectre d'émission d'une lampe arc xénon équipée d'un filtre « lumière du jour »

Certains vieillissements ont également été effectués derrière les filtres F290 nm, F330 nm et F400 nm.

II.2. Vieillissement thermique

Des vieillissements thermiques à différentes températures allant de 60 °C à 120 °C ont été réalisés en étuve ventilée. Des vieillissements à 120 °C ont également été menés sous vide primaire (étude sous vide) et sous vide secondaire (tubes en verre scellés) pour évaluer l'influence de l'oxygène dans les phénomènes observés.

II.3. Vieillissement en milieu humide

Des vieillissements « hydrolytiques » ont été réalisés en immergeant les différents matériaux dans de l'eau à température ambiante ou à 60 °C. L'homogénéité du milieu était assurée par une agitation constante.

III. Les techniques de caractérisations

III.1. Analyses spectroscopiques

III.1.1. Spectrométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible ^[190] est basée sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique dans le domaine spectral compris entre 180 nm et 1100 nm. Une mesure de l'absorption du faisceau incident par le composé analysé est effectuée pour chaque longueur d'onde.

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés entre 200 et 800 nm avec un spectrophotomètre Shimadzu UV 2101 PC équipé d'une sphère d'intégration.

III.1.2. Spectrométrie infrarouge ^[190]

L'absorption des échantillons dans le domaine infrarouge peut être analysée suivant différents modes. Dans le cadre de cette étude, nous avons procédé à des mesures en mode transmission, réflexion totale atténuée (ATR) et réflexion-absorption. Des analyses par microspectroscopie infrarouge ont également été effectuées.

- Mode transmission

L'échantillon est positionné dans une chambre d'analyse purgée à l'air sec. Le spectre d'absorption IR est mesuré après transmission du faisceau incident à travers l'échantillon.

Les spectres IR ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Thermo Nicolet 6700 (résolution 4 cm^{-1} , 32 scans).

- Mode réflexion totale atténuée (ATR)

Cette technique consiste à appliquer l'échantillon sur un cristal en diamant de fort indice de réfraction ($n = 2,4$). Le faisceau infrarouge incident transmis à travers le cristal est réfléchi par la surface de l'échantillon (voir Figure 2.7).

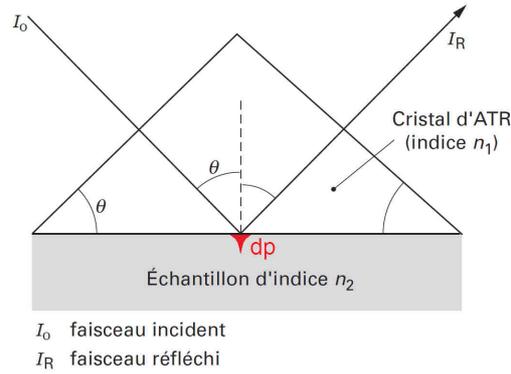


Figure 2.7. Schéma d'une analyse par spectrométrie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR) [190]

La profondeur de l'échantillon analysée d_p peut être calculée à partir de l'équation suivante [190]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \cdot n_1 \cdot \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

Avec λ : la longueur d'onde de la radiation IR, θ : l'angle d'incidence, n_1 et n_2 : l'indice de réfraction du cristal et de l'échantillon, respectivement.

Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre à transformée de Fourier Thermo Nicolet 380 équipé d'un accessoire ATR simple réflexion Golden Gate MKII (Specac). Le contact entre le cristal et l'échantillon était contrôlé à l'aide d'une vis dynamométrique. Les spectres ont été enregistrés entre 630 et 4000 cm^{-1} (32 scans, résolution de 4 cm^{-1}).

- Mode réflexion-absorption

Cette technique a été appliquée pour l'analyse des vernis de CD-R. En effet, les vernis, dont l'épaisseur n'excède pas quelques microns, sont directement en contact avec la surface réfléchissante des CD-R. Le mode réflexion-absorption est particulièrement adapté à ce type d'échantillons. Le faisceau infrarouge incident est transmis à travers l'échantillon puis est réfléchi par la couche réfléchissante avant d'être de nouveau transmis à travers l'échantillon. Le spectre obtenu est similaire à un spectre enregistré en mode transmission.

Les spectres IR ont été enregistrés entre 630 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Thermo Nicolet 380 équipé d'un accessoire de réflexion-absorption Specac (résolution : 4 cm^{-1} , 32 scans).

- Microspectroscopie infrarouge ^[190-192]

Cette technique, qui consiste à coupler un microscope avec un spectrophotomètre IRTF, permet d'analyser des surfaces dont les dimensions limites sont voisines de celles conduisant à la diffraction du faisceau infrarouge. Dans notre cas, la microspectrophotométrie a été mise en œuvre pour déterminer le profil de photo-oxydation des substrats en polycarbonate et d'une couche optique de Blu-ray. La première étape a consisté à découper les échantillons photovieillis à l'aide d'un microtome Leica RM2165 dans un plan parallèle à la direction d'irradiation afin d'obtenir des films de $15\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les échantillons ont ensuite été analysés entre 400 et 4000 cm^{-1} (résolution : 4 cm^{-1} , 128 scans) en mode transmission à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Thermo Nicolet 6700 équipé d'un microscope Thermo Nicolet Continuum. Les spectres infrarouges ont été enregistrés tous les 2 ou $4\text{ }\mu\text{m}$ en suivant une ligne imaginaire perpendiculaire à la surface irradiée de l'échantillon. La procédure d'analyse est résumée en Figure 2.8.

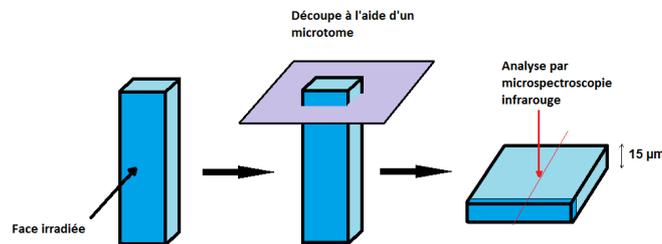


Figure 2.8. Procédure d'analyse d'un échantillon par microspectroscopie infrarouge

III.1.3. Ellipsométrie spectroscopique ^[193-195]

L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement d'état de polarisation d'un faisceau incident de lumière polychromatique après réflexion sur la surface de l'échantillon analysé. La polarisation du faisceau incident de lumière peut être décomposée suivant une composante parallèle au plan d'incidence notée \vec{E}_{pi} et une composante perpendiculaire notée \vec{E}_{si} (Figure 2.9).

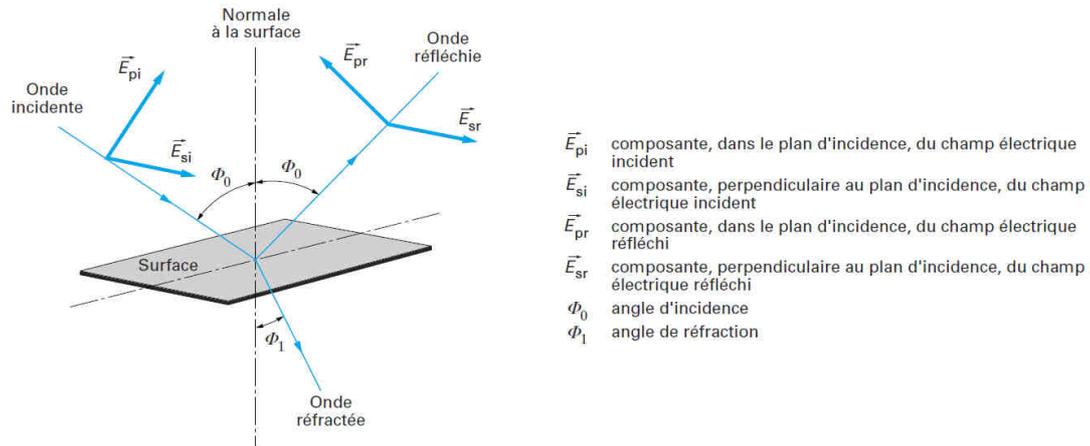


Figure 2.9. Principe de l'ellipsométrie spectroscopique : réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon ^[193]

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par des coefficients notés R_p pour une polarisation parallèle et R_s pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence. Ces deux coefficients complexes peuvent s'exprimer ainsi :

$$R_p = |R_p| \cdot e^{j \cdot \delta_p} \qquad R_s = |R_s| \cdot e^{j \cdot \delta_s}$$

L'équation fondamentale de l'ellipsométrie s'écrit alors ^[194, 195] :

$$(1) \quad \rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \cdot e^{j \cdot \Delta} \qquad \text{avec} \quad \tan \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}$$

$\tan \Psi$ correspond au changement d'amplitude du faisceau d'analyse après réflexion et Δ est la différence de phase introduite par la réflexion.

D'un point de vue pratique, les mesures par ellipsométrie consistent à déterminer les valeurs des angles ellipsométriques Ψ et Δ pour chaque longueur d'onde analysée. Ensuite, l'indice optique complexe N de l'échantillon est déduit de ces mesures. Cet indice comporte une composante réelle et une composante imaginaire ^[194, 195] :

$$N = n + j \cdot k$$

Avec n : indice de réfraction

k : coefficient d'extinction

Dans les cas simples (matériaux massiques...), l'indice N peut être déterminé directement à partir de l'équation (1) et des expressions de R_p et de R_s . Dans le cas d'un matériau inhomogène ou multicouche, les valeurs des indices sont obtenues en comparant des modèles mathématiques aux valeurs expérimentales de $\tan \Psi$ et de Δ . Différents modèles peuvent être utilisés en fonction de la nature du matériau étudié (transparent, opaque), du nombre de couches, de la rugosité... L'objectif est de faire correspondre le mieux possible les valeurs expérimentales avec les valeurs du modèle tout en utilisant un modèle représentatif de la structure réelle du matériau. Dans notre cas, du fait des multiples absorptions des *dyes* dans le domaine UV-Visible, les données ont été traitées avec un modèle comportant plusieurs oscillateurs de Lorentz^[194, 195].

Les mesures ont été réalisées entre 300 et 900 nm avec un ellipsomètre Uvisel (Horiba Scientific). Les données ont été modélisées et exploitées à l'aide du logiciel DeltaPsi2.

III.2. Traitements de dérivations chimiques

Après oxydation, les spectres IR des polymères présentent des bandes d'absorption dans le domaine des carbonyles, qui résultent souvent d'une convolution entre des absorptions provenant de différentes fonctions. Par conséquent, l'étude directe du spectre ne permet pas d'identifier de façon précise les groupements présents dans le polymère analysé. Ce problème peut être résolu en ayant recours à des « traitements de dérivations chimiques »^[196, 197]. Ces expériences consistent à mettre en contact le polymère avec un réactif, souvent à l'état gazeux, qui réagit spécifiquement avec certaines fonctions pour donner des composés facilement détectables sur le spectre infrarouge. Autrement dit, la dérivation chimique de fonctions, dont les absorptions sont convoluées, entraîne la disparition de certaines bandes IR et l'apparition de nouvelles absorptions IR caractéristiques permettant leur identification.

Des traitements chimiques ont été réalisés à température ambiante à l'aide de deux gaz : le tétrafluorure de soufre (SF_4) et l'ammoniac (NH_3). Les échantillons de polymère, préalablement analysés par spectrométrie infrarouge, sont introduits dans un réacteur en téflon. Après avoir purgé ce réacteur pendant 5 min avec de l'argon, les réactifs (NH_3 ou SF_4) sont mis en contact avec le polymère par un passage de courant gazeux. Le réacteur est ensuite fermé hermétiquement pendant toute la durée du traitement. A la fin de l'expérience, les échantillons sont, de nouveau, analysés par spectrométrie infrarouge.

III.2.1. Traitement SF₄

Le tétrafluorure de soufre réagit avec les groupements hydroxyles des acides, des alcools et des hydroperoxydes pour donner des composés fluorés. Ainsi, les acides carboxyliques sont convertis en fluorures d'acyle facilement détectables par spectrométrie infrarouge ^[196, 197] (Figure 2.10).

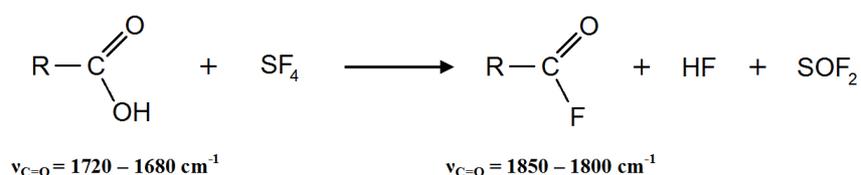


Figure 2.10. Réaction de dérivation des acides carboxyliques par SF₄

En revanche, SF₄ ne réagit pas, dans ces conditions, avec les autres composés carbonylés (esters, cétones, aldéhydes...).

III.2.2. Traitement NH₃

L'ammoniac réagit avec les acides carboxyliques pour former des sels d'ammonium (Figure 2.11 a)). Les réactions de NH₃ avec les esters et les anhydrides conduisent à la formation d'amides ^[196] (Figure 2.11 b) et c)).

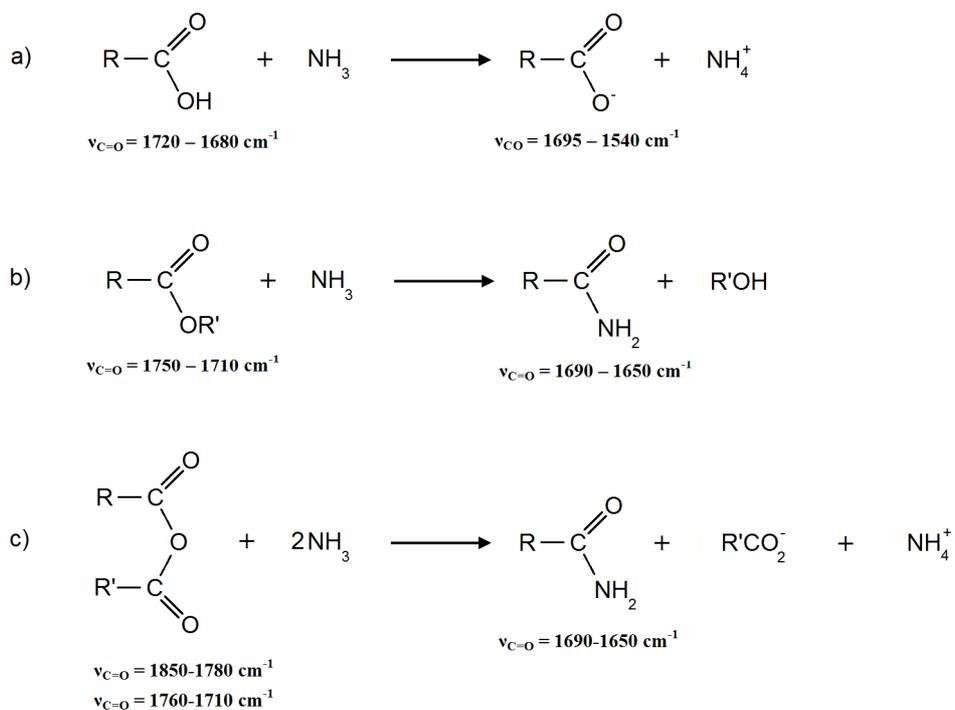


Figure 2.11. Réactions de dérivation par NH₃ de a) un acide carboxylique, b) un ester et c) un anhydride d'acide

III.3. Analyses chromatographiques

La chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) a été utilisée afin d'identifier les composés organiques volatils (COVs) émis par les échantillons de polycarbonate lors de leur vieillissement. Du fait des faibles quantités de produits émises, nous avons eu recours à une méthode d'extraction, celle de la microextraction sur phase solide (SMPE) »^[198], qui permet de capter les COVs et d'augmenter leur concentration. La SPME a été développée à la fin des années 1980 par Arthur et Pawliszyn^[199, 200]. Cette technique consiste à extraire les composés présents en phase gazeuse, liquide ou solide par adsorption sur une fibre de silice fondue revêtue d'un polymère.

Lors de cette étude, des échantillons de polycarbonate ont été photovieillis dans des flacons en verre de 20 mL fermés hermétiquement par un septum. L'irradiation a conduit à la formation de COVs piégés dans la matrice polymère et/ou présents dans la phase gazeuse environnante. Avant l'analyse de la phase gaz, les flacons sont placés à 100 °C pendant 1 h afin de favoriser le passage des composés piégés dans la matrice dans l'espace de tête. Une fibre SPME, préalablement conditionnée pendant 30 min à 280 °C, est ensuite introduite dans le flacon en perçant le septum. Pour ces expériences, nous avons utilisé une fibre de 75 µm en Carboxen et polydiméthylsiloxane distribuée par Supelco. L'adsorption sur la fibre est réalisée pendant 5 min à 100 °C. La désorption thermique des COVs est alors effectuée à 280 °C pendant 6 s directement dans l'injecteur de la GC-MS en mode splitless.

Les analyses ont été réalisées avec une chromatographie en phase gaz Network System 6890N (Agilent Technologies) équipée d'un spectromètre de masse Network Mass Selective Detector 5973 (Agilent Technologies). Le programme de température du four était le suivant :

- isotherme à 35 °C pendant 10 min
- de 35 °C à 60 °C à 5 °C min⁻¹
- de 60 °C à 200 °C à 10 °C min⁻¹
- isotherme à 200 °C pendant 15 min

Les analyses ont été effectuées avec une colonne capillaire SupelcowaxTM 10 (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm) distribuée par Supelco (Bellefonte, PA, USA). Le gaz vecteur était de l'hélium (débit de 8 mL min⁻¹). La température de la ligne de transfert était de 280 °C, et celle de la source d'ions de 230 °C. Les chromatogrammes et les spectres de masse ont été obtenus par impact électronique avec une énergie de 70 eV et ont été enregistrés entre

$m/z = 20$ et $m/z = 400$. Les attributions ont été effectuées en utilisant une banque de données. Après chaque analyse, la fibre SPME est nettoyée par désorption thermique dans l'injecteur placé à 280 °C pendant 10 min (température du four fixée à 200 °C).

III.4. Analyses microscopiques

III.4.1. Microscopie optique

Les clichés de microscopie optique ont été réalisés avec un microscope Leica Leitz DMRX.

III.4.2. Microscopie à force atomique (imagerie)

La microscopie à force atomique (AFM) a été développée au milieu des années 1980 par G. Binnig, F. Quate et C. Gerber ^[201, 202]. Cette technique fait partie de la famille des microscopies à sonde locale. Une image de la topographie de l'échantillon est obtenue par balayage d'une pointe de dimension nanométrique. Différents modes peuvent être utilisés :

- le mode contact : dans ce cas, la pointe est en contact permanent avec la surface de l'échantillon lors du balayage.
- le mode contact intermittent (« tapping ») : la pointe oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance lors du balayage. Ce mode, qui induit un contact intermittent entre la pointe et l'échantillon, est adapté à l'analyse d'échantillons déformables tels que des polymères.
- Le mode non contact : dans ce dernier cas, il n'y a aucun contact entre la surface et la pointe. La topographie est analysée uniquement grâce à des interactions longues distances entre la pointe et l'échantillon de type attraction-répulsion.

Pour cette étude, nous avons analysé les échantillons en mode « tapping ». Ce mode permet également d'obtenir une image dite « de phase » qui correspond au déphasage entre l'oscillation de la pointe « libre » et l'oscillation de la pointe en interaction avec la surface. Ce déphasage caractérise des zones de propriétés mécaniques différentes.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un microscope à force atomique multi-mode Digital Instrument Nanoscope IIIA (Veeco). Les images ont été enregistrées avec des pointes TESP-SS (Bruker) dont le rayon de courbure nominal est de 2 nm, la constante de raideur est de 42 N m⁻¹ et la fréquence de résonance de l'ordre de 320 kHz.

III.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été développée à partir du milieu des années 1960 à partir de travaux réalisés par M. Knoll et M. von Ardenne ^[203]. Une image de la surface des échantillons est obtenue en utilisant le principe des interactions électrons-matière. L'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon conduit à l'émission d'électrons secondaires. Un détecteur d'électrons secondaires permet de convertir cette émission en signal électrique. L'intensité du signal pour chaque point de l'échantillon dépend de la nature chimique du matériau analysé et de la topographie. Une image de l'échantillon peut ainsi être obtenue par balayage de la surface.

Les analyses ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage FEG ZEISS Ultra-Plus équipé d'un détecteur d'électrons secondaires latéral (« SE2 ») et dans la colonne électronique (« InLens »).

III.5. Analyses mécaniques

III.5.1. Microdureté

La mesure de microdureté consiste à appliquer sur la surface de l'échantillon un indenteur (cristal) avec une force définie. Le contact entre l'échantillon et le cristal conduit à la formation d'une marque dont les dimensions sont directement liées à la dureté de la surface.

Nous avons utilisé pour ces analyses un microduromètre Shimadzu HMV équipé d'un cristal Vickers. Les valeurs de microdureté H_v (en MPa) ont été calculées avec la formule suivante ^[204] :

$$H_v = 18.544 \cdot \frac{m}{d^2}$$

avec m : la masse appliquée en kg

d : la diagonale de la marque (en mm)

III.5.2. Nano-indentation par AFM

Cette technique, qui utilise un mode particulier du microscope à force atomique, permet de mesurer la dureté d'un échantillon avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres. Un indenteur très fin est appliqué sur la surface à analyser avec une force réglable choisie par l'utilisateur. Nous avons utilisé pour ces expériences une pointe diamant de type Berkovitch fixée sur un levier en acier inoxydable dont la constante de raideur est de 204 N m^{-1} et la fréquence de résonance de 64,05 kHz. Le rayon de courbure de la pointe est de 25 nm. L'application de la pointe sur l'échantillon conduit à la formation d'une marque et à une déflexion du levier détectée par la photodiode du microscope. La Figure 2.12 est une image d'une matrice d'indentation 10×10 réalisée à force constante.

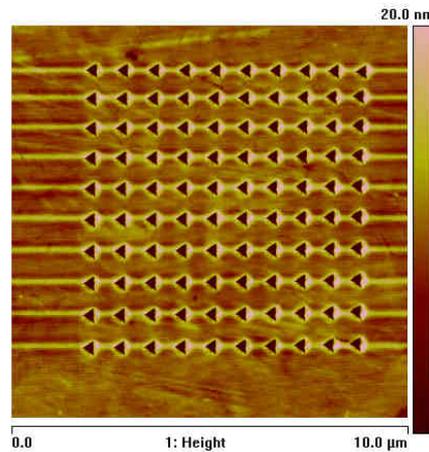


Figure 2.12. Image AFM 2D (tapping) d'une matrice d'indentation 10×10 réalisée avec une force constante de $20 \mu\text{N}$ (échantillon en polycarbonate)

La déflexion du levier est utilisée pour déterminer des courbes d'approche et de retrait donnant la force appliquée en fonction du déplacement de la pointe. La calibration de la pointe avec un étalon en silice permet d'obtenir des courbes exploitables quantitativement. Les mesures ont été effectuées avec cinq déflexions différentes (20 nm, 40 nm, 60 nm, 80 nm et 100 nm) correspondant à des forces comprises entre $4 \mu\text{N}$ et $20 \mu\text{N}$. Ces paramètres d'indentation ont été choisis dans le but d'analyser des profondeurs variables de l'échantillon. Chaque indentation a été répétée cinq fois pour assurer une bonne reproductibilité des mesures. Les expériences ont donc conduit à la création de matrice d'indentation 5×5 . Des images AFM ont été enregistrées avec la même pointe après chaque mesure. La dureté et le module de Young peuvent être calculés à partir des courbes approche-retrait en appliquant différents modèles ^[205-209]. Nous avons choisi de mettre en œuvre une procédure développée

par Oliver et Pharr pour obtenir les valeurs de dureté des échantillons ^[208, 209]. Cette méthode est décrite en annexe B.

III.5.3. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

L'analyse thermomécanique dynamique est une technique permettant de mesurer les propriétés visco-élastiques des matériaux, et en particulier des matériaux polymères. Les analyses consistent à appliquer une sollicitation sinusoïdale à un échantillon et à mesurer la contrainte résultante transmise par ce dernier. Cette technique permet de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions (telles que la transition vitreuse) ^[210]. Un balayage en température permet d'accéder au module complexe de Young E^* (ou G^*). Ce module est la somme vectorielle d'une composante élastique (notée E' ou G') et d'une composante visqueuse (notée E'' ou G''). Le module E^* s'exprime de la façon suivante ^[210] :

$$E^* = E' + i.E'' = E' . (1 + i . \tan \delta) \quad \text{avec} \quad \tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Le maximum du facteur de perte $\tan \delta$ correspond à la température de relaxation T_α , laquelle peut être assimilée à la température de transition vitreuse T_g . La Figure 2.13 présente un exemple de thermogramme obtenu par DMTA.

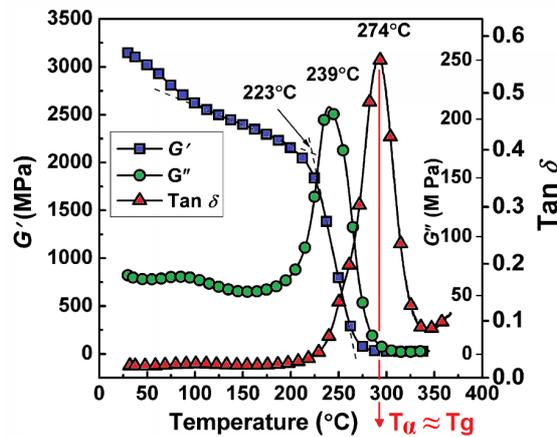


Figure 2.13. Thermogramme d'une résine bismaléimide (polyimide) ^[211]

Dans le cas de polymères réticulés, les mesures par DMTA permettent également de calculer la masse molaire moyenne en nombre entre deux points de réticulation (notée M_c) ^[212]:

$$M_c = \frac{3 \cdot \rho \cdot R \cdot T}{E_c'}$$

Avec ρ : la densité du film
 R : la constante des gaz parfaits
 E'_c : le module élastique mesuré au niveau du plateau caoutchoutique
 T : la température à laquelle est mesurée E'_c

Les mesures ont été effectuées avec une DMA Q800 (TA Instruments). Une partie des analyses a été réalisée en mode traction avec des éprouvettes rectangulaires (15 mm x 9 mm) d'épaisseur 70 μm . Un balayage en température a été effectué avec les paramètres suivants :

- fréquence de sollicitation 1 Hz
- amplitude de la sollicitation 0,05 %
- rampe de température : de -20 °C à 150 °C à 2 °C min⁻¹

Dans le cas d'échantillons fragiles ou friables, l'analyse en mode traction est difficile à mettre en œuvre. Par conséquent, nous avons effectué les mesures en mode flexion « Single Cantilever » en introduisant le matériau dans une enveloppe en acier inoxydable (Material Pocket, Mettler Toledo) ^[213]. L'analyse de l'ensemble enveloppe/échantillon ne permet pas d'accéder directement aux modules de l'échantillon, mais permet d'obtenir la température de transition vitreuse via le tracé de $\tan \delta$. Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- fréquence d'oscillation : 1 Hz
- amplitude de la sollicitation : 0,05 %
- rampe de température : de -10 °C à 150 °C à 2 °C min⁻¹.

III.6. Analyse calorimétrique

III.6.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ^[214, 215]

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les transitions de phase d'un échantillon telles que sa température de transition vitreuse (T_g), sa température de fusion (T_f) ou de cristallisation (T_c) ou encore une enthalpie de réaction (ΔH). En effet, ces transitions s'accompagnent d'échanges de chaleur qui peuvent être détectés et mesurés par DSC.

Les analyses ont été réalisées avec une DSC 822 (Mettler Toledo) équipée d'un système de refroidissement « Intracooler ». Les mesures de Tg ont été effectuées sous un flux d'azote gazeux en introduisant environ 10 mg de polymère dans un creuset en aluminium de 40 μ L. Les thermogrammes ont, le plus souvent, été enregistrés entre -30 °C et 200 °C en appliquant une rampe de température de 10 °C min⁻¹.

III.6.2. Analyse thermique par microscopie à force atomique ^[216-218]

La transition vitreuse des polymères peut être étudiée par microscopie à force atomique à l'aide d'un module spécifique (nano-Tg) ^[215]. Cette mesure locale permet d'analyser les couches superficielles de l'échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette technique utilise des pointes spécifiques comportant un circuit électrique connecté au module. L'application d'un courant électrique conduit à l'augmentation de la température de la pointe par effet Joule. La relation entre la tension appliquée et la température de la pointe peut être déterminée par une étape de calibration avec des polymères étalons. Lors d'une mesure, la pointe est mise en contact avec la surface de l'échantillon et un programme de température est appliqué. L'expansion thermique du polymère conduit à une déflexion du levier de la pointe, laquelle est détectée par la photodiode de l'AFM. Lorsque la température de la pointe atteint une température de transition du polymère (transition vitreuse ou point de fusion), la pointe pénètre alors dans l'échantillon ce qui entraîne une déflexion dans le sens opposé. La température de transition correspond au maximum de la courbe déflexion/température.

Les mesures ont été effectuées avec un AFM multimode Nanoscope IIIA équipé d'un module Vita. Nous avons utilisé des pointes Vita MM-NANOTA-200 ayant un levier de 200 μ m et dont la constante de raideur est comprise entre 0,5 N m⁻¹ et 3 N m⁻¹. La pointe a été calibrée avec 3 polymères étalons : du polycaprolactone (T_m = 55 °C), du polyéthylène (T_m = 116 °C) et du polyéthylène téréphtalate (T_m = 235 °C). La Figure 2.14 présente les courbes déflexion / tension obtenues lors de la calibration d'une pointe avec ces trois polymères.

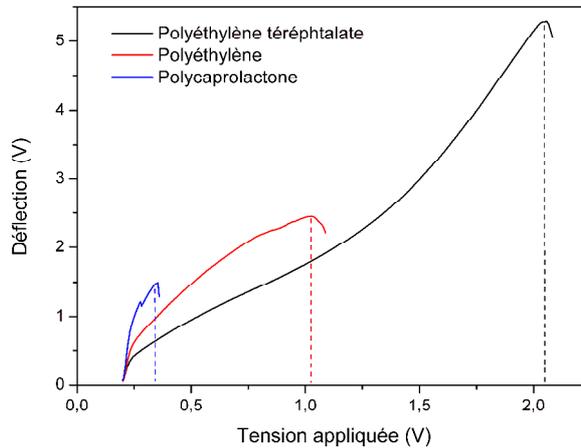


Figure 2.14. Courbes déflexion / Tension enregistrées lors de la calibration de la pointe avec du polycaprolactone, du polyéthylène et du polyéthylène téréphtalate

Le programme de température adopté allait de 45 °C à 200 °C avec une rampe de 5 °C s⁻¹. Des images AFM ont été enregistrées avant et après chaque mesure en utilisant la même pointe en mode contact (voir principe donné en III.4.2.).

III.7. Mesures de perméabilité

Dans le cas des polymères, le transfert d'un gaz à travers l'échantillon, c'est-à-dire la perméation, résulte d'un mécanisme de solubilisation-diffusion durant lequel le gaz se dissout d'abord dans le polymère avant d'être transporté via un processus de diffusion [219]. Considérons le cas d'une diffusion à travers une membrane dans une direction normale à la surface (Figure 2.15).

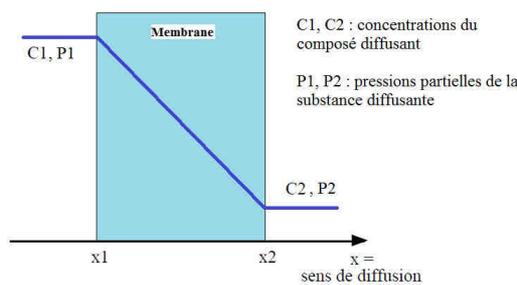


Figure 2.15. Principe de la diffusion d'une substance dans une membrane

La vitesse de perméation est régie par les lois de Fick [220] :

$$1^{\text{ère}} \text{ loi de Fick : } J = -D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \qquad 2^{\text{ème}} \text{ loi de Fick : } \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

Avec J : le flux de perméation
D : le coefficient de diffusion
C : la concentration du diffusant

La mesure des propriétés de perméabilité a été réalisée à 38 °C (100 °F) et à une pression totale de 1 bar avec un appareil Permatran-W 3/33 (MOCON). Cet instrument mesure la quantité d'eau traversant l'échantillon placé entre une cavité contenant une atmosphère saturée d'eau à 100 % et une cavité purgée avec de l'azote sec (détection infrarouge). Le flux J (en $\text{g m}^2 \text{j}^{-1}$) est normalisé avec l'épaisseur de l'échantillon afin d'obtenir un flux en $\text{g mm m}^2 \text{j}^{-1}$. Les échantillons se présentaient sous la forme de disques de 5 cm^2 .

III.8. Analyses analogiques et numériques de disques optiques

Les analyses analogiques et numériques de CD ont été réalisées avec des analyseurs DVX Autoloader (Clover System) et CATS SA300 (AudioDev). Les analyses des Blu-ray ont été effectuées à l'aide d'un analyseur BDT-203 (Expert Magnetics). Ces analyseurs sont composés d'un lecteur optique, d'une unité centrale et d'un ordinateur. Ils permettent de mesurer un ensemble de paramètres d'erreurs ou analogiques tels que ceux décrits dans le chapitre 1 (II.1).

Chapitre 3

VIEILLISSEMENT DES SUBSTRATS

EN POLYCARBONATE

Introduction

Le vieillissement global des disques optiques résulte de modifications physico-chimiques des différents constituants. Comme expliqué précédemment, la démarche adoptée pour répondre à cette problématique est d'appliquer des contraintes sur les différents matériaux de CD et de mesurer les modifications physico-chimiques résultantes. Ce travail a, tout d'abord, été mené sur les substrats en polycarbonate. Le rôle de ce constituant dans la conception des CD est multiple : il assure, en particulier, la cohésion mécanique du disque et ses propriétés de transparence sont parfaitement adaptées aux longueurs d'onde fonctionnelles de gravure et de lecture des CD et des DVD. Il paraît donc essentiel de déterminer l'impact potentiel de l'application de contraintes photochimique, thermique et hydrolytique sur les propriétés des substrats de CD. Des modifications physiques ou chimiques dans ces conditions pourraient révéler d'éventuelles défaillances du polycarbonate pouvant être néfastes pour la conservation des données archivées dans le disque optique.

Une première partie de l'étude a été consacrée à la caractérisation du vieillissement photochimique du polycarbonate. Les analyses ont été réalisées à différentes échelles dans le but de corrélérer les changements de propriétés fonctionnelles à des évolutions chimiques. Les résultats ont été comparés aux mécanismes de dégradation du polycarbonate (photo-oxydation et photo-Fries) et un regard critique a été porté sur les limites des voies de dégradation proposées.

Les modifications physiques et chimiques du polycarbonate lors de vieillissements thermiques ont également été étudiées et seront présentées dans une seconde partie. Du fait de la présence d'un sillon à la surface des substrats de CD, une attention particulière a été portée à l'impact de ce type de vieillissement sur les propriétés topographiques des échantillons.

Enfin, le vieillissement hydrolytique de substrats de CD a été mené dans l'objectif de mettre en évidence des réactions chimiques du polycarbonate avec l'eau. Un couplage entre un vieillissement photochimique et hydrolytique a également été réalisé.

I. Photovieillessement

Des photovieillessements de substrats de CD-R en polycarbonate ont été menés dans des enceintes SEPAP 12/24. Les dégradations provoquées par les irradiations ont été caractérisées à plusieurs échelles par différentes techniques d'analyses (mécaniques, spectroscopiques...).

I.1. Evolutions topographiques

Afin d'étudier l'impact du photovieillessement sur la topographie du polycarbonate, des substrats de CD-R ont été irradiés du côté du sillon en SEPAP 12/24. L'évolution de la topographie de la surface, c'est-à-dire de la structure tridimensionnelle du sillon, a été étudiée par AFM en mode imagerie.

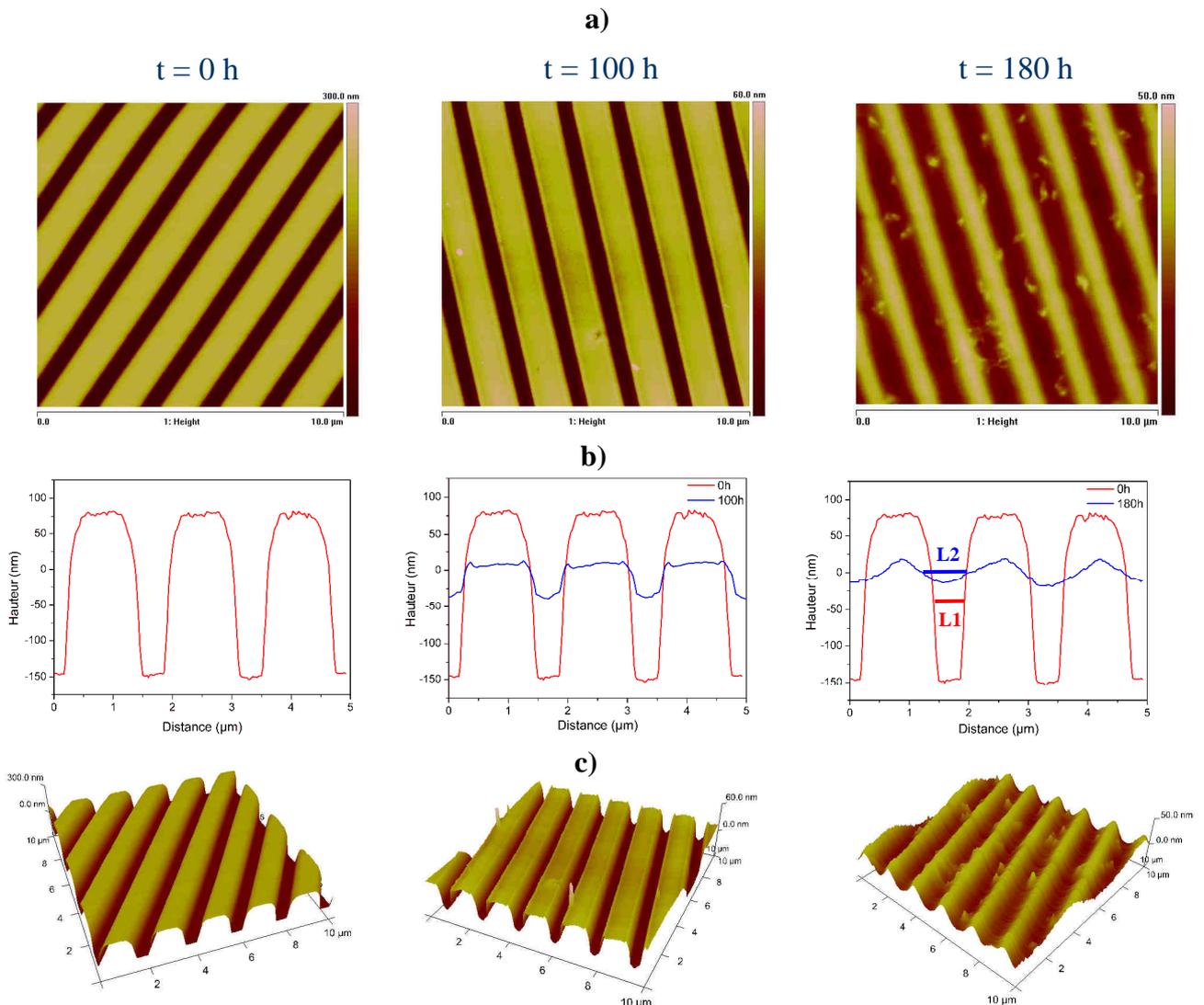


Figure 3.1. Evolution topographique des substrats en polycarbonate au cours du photovieillessement en SEPAP 12/24 : a) Images AFM 2D, b) Profils topographiques, c) Images AFM 3D

La Figure 3.1 a) présente une série d'images AFM en deux dimensions de la surface du polycarbonate à l'état initial et après 100 h et 180 h d'irradiation. Dans le cas de l'échantillon non vieilli, cette analyse AFM met en évidence une régularité importante du sillon. La rugosité de la surface peut être mesurée à l'aide d'un paramètre appelé RMS, qui est égal à l'écart-type des valeurs en z. Avant vieillissement, la rugosité mesurée sur l'intersillon est très faible (de l'ordre de 2 nm). Le vieillissement du polycarbonate se traduit par une évolution homogène de la surface. En effet, les images enregistrées après 100 h et 180 h de photovieillissement révèlent une conservation de la régularité du sillon. Néanmoins, l'image obtenue après 180 h semble présenter une « inversion » entre le sillon et l'intersillon. D'autre part, la rugosité reste à des valeurs très faibles similaires à celle mesurée avant vieillissement. Malgré la conservation de la « symétrie » des images, le photovieillissement conduit à des évolutions topographiques majeures. Cette observation directe est confirmée par l'étude des profils de la Figure 3.1 b). Ces profils topographiques ont été mesurés selon une ligne imaginaire perpendiculaire à la direction du sillon. Avant vieillissement, la hauteur maximale du sillon (mesurée entre le fond du sillon et l'intersillon) est d'environ 225 nm. Après 100 h de photovieillissement, cette profondeur est cinq fois plus faible, c'est-à-dire de l'ordre de 45-50 nm. La largeur à mi-hauteur ne subit, quant à elle, pas de variation significative. Après 180 h de vieillissement, la hauteur du sillon n'est plus que de 25-30 nm. D'autre part, le vieillissement se traduit également par une augmentation de la largeur à mi-hauteur ($L_2 > L_1$) indiquant, ainsi, une perte totale de la structure tridimensionnelle initiale. Cet important changement topographique est visible sur les images 3D de la Figure 3.1 c). Après 180 h, le sillon se présente sous la forme d'une succession de crêtes de faible relief.

L'aplanissement global de la surface du polycarbonate peut avoir plusieurs origines. Tout d'abord, la température appliquée lors du photovieillissement (60 °C) pourrait entraîner des phénomènes de relaxation des chaînes de polymère (vieillissement physique). En effet, le sillon des substrats en polycarbonate est moulé via un procédé d'injection. Il est donc probable que la surface du polycarbonate présente de nombreuses contraintes internes issues de son passé thermique. De plus, comme énoncé dans le chapitre 1 (II. 2. 2), un vieillissement physique du polycarbonate impliquant des changements conformationnels est également envisageable. Ces phénomènes de vieillissement physique pourraient induire des modifications de la surface à un niveau macroscopique et expliquer les modifications topographiques observées. D'autre part, les modifications de la surface pourraient être expliquées par des phénomènes d'érosion. En effet, les polymères peuvent s'éroder au cours

du photovieillissement ^[221]. Cette érosion est généralement causée par le départ de produits ou de composés organiques volatils. Par conséquent, afin de confirmer cette seconde hypothèse, des échantillons de polycarbonate ont été irradiés dans des flacons en verre fermés hermétiquement. Une analyse chromatographique de la phase gazeuse de ces flacons a été effectuée pour différents temps de vieillissement (méthode d'extraction SPME couplée à des analyses par GC-MS). Le chromatogramme obtenu après 400 h de photovieillissement est comparé à celui d'un échantillon non vieilli en Figure 3.2.

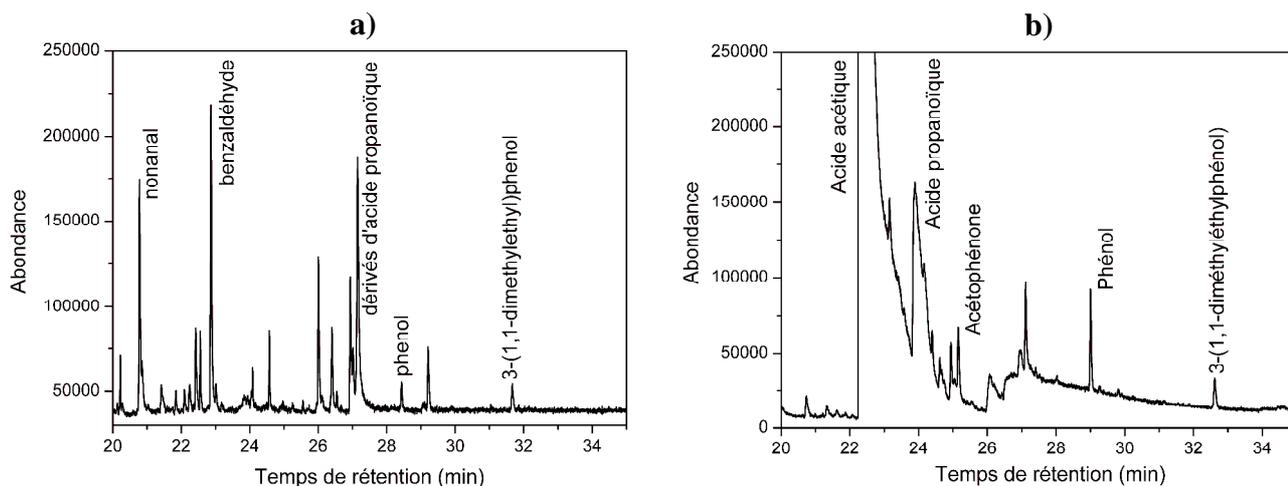


Figure 3.2. Chromatogrammes de la phase gazeuse de flacons hermétiques contenant du polycarbonate a) avant irradiation, b) irradiés en SEPAP 12/24 pendant 400h

Les chromatogrammes présentent les composés détectés pour des temps de rétention supérieurs à 20 min. Il est important de noter que de nombreux solvants utilisés, sans doute, dans le procédé de fabrication du polycarbonate (tels que du chlorobenzène, du toluène ou de l'acétone) ont été détectés pour des temps de rétention plus faibles. La comparaison entre les Figure 3.2 a) et b) permet d'identifier clairement les composés formés au cours du vieillissement. Le vieillissement entraîne principalement l'apparition en phase gazeuse d'acétophénone, d'acides formique, acétique et propanoïque. Des analyses supplémentaires ont montré que les composés formés au cours de la photo-oxydation sont identiques quelle que soit la durée d'exposition. La formation de ces produits est cohérente avec le mécanisme proposé dans la littérature (chapitre 1 II. 2.) ^[89, 90] et semble valider l'hypothèse de l'érosion de la surface.

Le photovieillissement a donc un impact important sur la topographie de la surface du polycarbonate, mais pourrait également affecter d'autres propriétés fonctionnelles.

I.2. Evolutions des propriétés fonctionnelles

Durant cette étude, deux propriétés fonctionnelles ont été particulièrement étudiées : la perméabilité et les propriétés mécaniques de surface.

- Propriétés de perméabilité

Le Tableau 3.1 présente une mesure de la perméabilité à l'eau d'un substrat en polycarbonate non vieilli et d'un substrat photovieilli 300 h en SEPAP 12/24.

Tableau 3.1. Mesure de la perméabilité de PC non vieilli et photovieilli 300h (MOCON Permatran-W 3/33)

Temps de vieillissement	Flux normalisé mesuré à 38 °C et 100 % RH	Variation
0 h	9,4 g mm m ⁻² j ⁻¹	
300 h	7,6 g mm m ⁻² j ⁻¹	- 19 %

La comparaison du flux normalisé mesuré avant vieillissement avec des résultats de la littérature est difficile. En effet, cette valeur dépend largement des conditions opératoires (température et taux d'humidité) utilisées pour la mesure.

D'après ces résultats, le photovieillissement provoque une diminution d'environ 19 % de la perméabilité des substrats en polycarbonate. Cette diminution est nécessairement due à des évolutions physico-chimiques ou de l'architecture du matériau. Ces modifications peuvent concerner le polymère dans son ensemble ou uniquement sa surface.

- Propriétés mécaniques

La dureté a été le paramètre physique retenu pour évaluer l'influence du photovieillissement sur les propriétés mécaniques du polycarbonate. Les mesures ont été effectuées à des échelles micrométriques et nanométriques. A l'échelle micrométrique, des mesures de microdureté ont été effectuées après différentes périodes d'irradiation. Afin d'analyser plusieurs profondeurs d'échantillon, trois forces différentes ont été appliquées : 10 g, 50 g et 100 g. La profondeur de pénétration du cristal Vickers d_p peut être calculée à partir de la formule suivante^[204] :

$$d_p = \frac{d}{7}$$

Avec d : la diagonale de la marque laissée par le cristal.

Dans le cas des substrats en polycarbonate non vieillis, la profondeur de pénétration de l'indenteur est de 5 μm avec une masse de 10 g, de 10 μm avec une masse de 50 g et atteint 15 μm avec une masse de 100 g. La Figure 3.3 présente des photos des marques du cristal laissées après une mesure sur un échantillon non vieilli et sur un échantillon photovieilli 200 h.

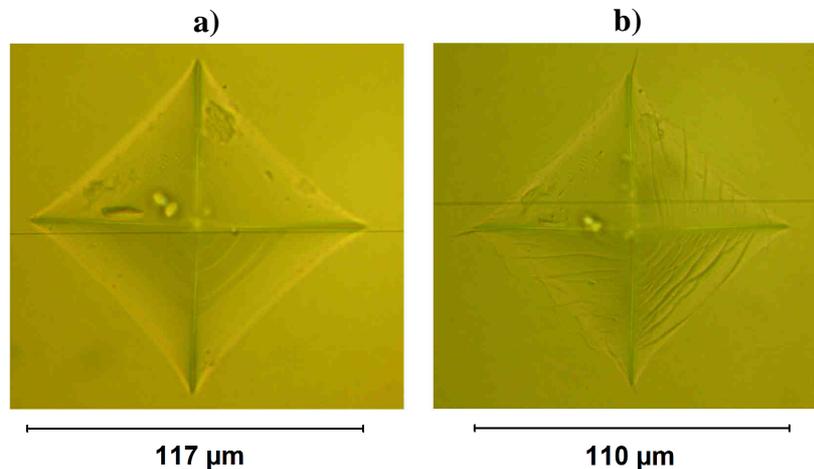


Figure 3.3. Images des marques créées lors de la mesure de microdureté sur a) du polycarbonate non vieilli, b) du polycarbonate photovieilli 200h en SEPAP 12/24

L'observation directe des Figure 3.3 a) et b) apporte des informations relatives aux propriétés de surface des échantillons. Le « carré » du PC non vieilli (de la Figure 3.3 a)) est parfaitement défini, ce qui indique une déformation plastique du polymère. Ce comportement est cohérent avec l'importante ductilité du polycarbonate avant vieillissement ^[222]. Le « carré » du PC irradié 200 h (de la Figure 3.3 b)) comporte, au contraire, un nombre important de fissures. L'apparition de ces fissures implique une fragilisation du polycarbonate au cours du photovieillissement. D'autre part, la marque laissée par l'indenteur après 200 h de vieillissement est sensiblement plus petite que celle obtenue sur un substrat non vieilli. Cette réduction des dimensions du carré indique une augmentation de la dureté qui va de pair avec la perte de ductilité. Afin de confirmer cette tendance, la variation de microdureté a été tracée pour les différentes forces en Figure 3.4.

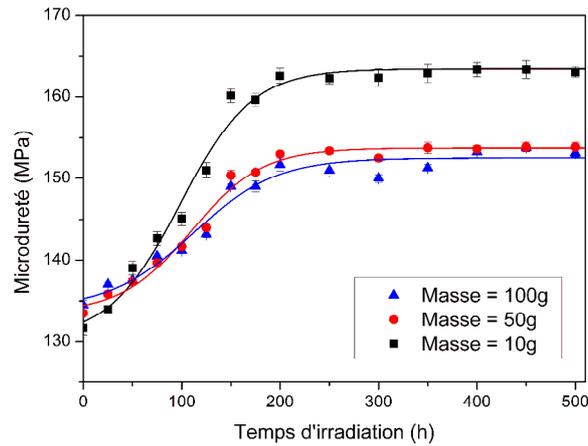


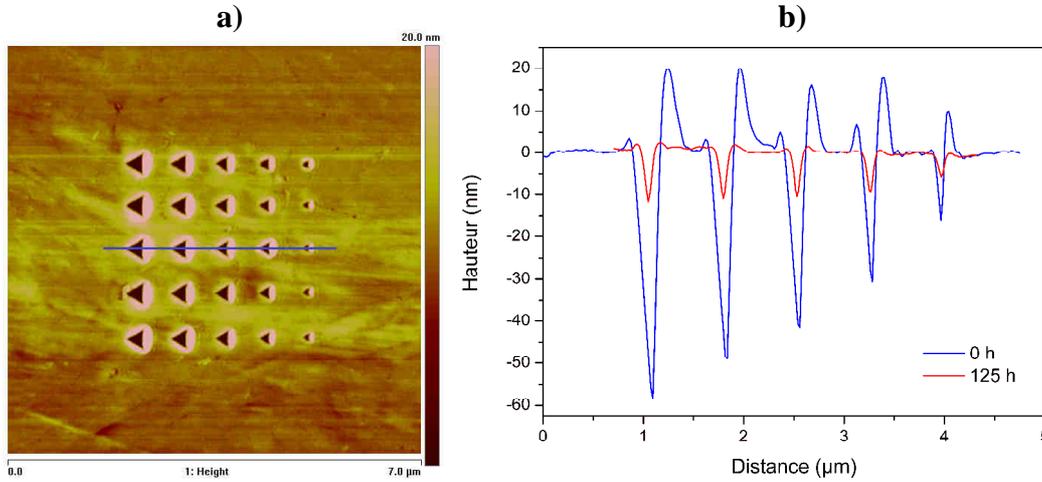
Figure 3.4. Modifications de microdureté de substrats en polycarbonate au cours de photovieillissements en enceinte SEPAP 12/24. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de la mesure.

Quelle que soit la masse utilisée, la microdureté du polycarbonate augmente rapidement avant d'atteindre un plateau après environ 200 h d'irradiation. D'autre part, la Figure 3.4 indique que l'augmentation de dureté mesurée avec une masse de 10 g est plus importante que celles détectées avec des masses plus importantes. Bien que les expériences de microdureté permettent d'accéder à des grandeurs numériques, il est préférable d'exploiter les résultats de façon relative, c'est-à-dire en termes d'évolutions par rapport à la valeur mesurée avant vieillissement. Ainsi, la dureté maximale atteinte avec une masse de 10 g est 24 % supérieure à la valeur initiale. Avec les autres masses, l'augmentation maximale de dureté est d'environ 14 %.

Ces résultats montrent une augmentation de dureté de surface qui n'est pas cohérente avec les coupures de chaînes du mécanisme de photo-oxydation proposé dans la littérature [89, 90]. En effet, des coupures de chaînes devraient, au contraire, conduire à une diminution de la dureté. D'autre part, la dureté mesurée dépend de la profondeur de pénétration du cristal dans l'échantillon. Ce résultat ne peut être expliqué que par un profil de dégradation. Compte-tenu de ce profil, des mesures de dureté à l'échelle nanométrique ont été réalisées pour apporter des informations supplémentaires sur les phénomènes affectant l'extrême surface du polycarbonate.

Des expériences de nano-indentation par AFM ont été conduites après différentes périodes de vieillissement dans le but de déterminer l'évolution de la dureté dans les premiers nanomètres des échantillons. La Figure 3.5 a) est une image AFM enregistrée après une expérience de nano-indentation avec cinq forces différentes (de 4 à 20 μN). Les marques laissées par le test

présentent la forme de triangles dont les bords sont parfaitement définis. Comme dans le cas des mesures de microdureté, ce résultat est cohérent avec l'importante ductilité du polycarbonate avant vieillissement.



**Figure 3.5. Nano-indentation réalisée avec cinq forces différentes :
4 μN, 8 μN, 12 μN, 16 μN et 20 μN (de droite à gauche)**

- a) **Image AFM après une mesure de nano-indentation sur du polycarbonate non vieilli (pointe diamant, mode tapping)**
- b) **Profils d'un échantillon de polycarbonate non vieilli et photovieilli 125h en SEPAP 12/24**

La Figure 3.5 b) est une superposition du profil d'une ligne d'indentation réalisée sur un échantillon non vieilli et sur un échantillon vieilli 125 h. La taille et la profondeur des marques dépendent de la force utilisée. Ainsi, avant vieillissement, une force de 4 μN entraîne une pénétration de 15-20 nm alors que la profondeur atteinte avec une force de 20 μN est de l'ordre de 50-60 nm. Le vieillissement conduit à une diminution très nette de la profondeur de pénétration de la pointe dans le polycarbonate. Par exemple, après 125 h d'irradiation, la pénétration de la pointe dans l'échantillon avec une force de 20 μN est limitée à environ 12 nm. Ce résultat peut, de nouveau, être relié à une augmentation de la dureté de surface. Afin de quantifier précisément cette augmentation, des valeurs de nano-dureté ont été calculées à partir des courbes approche-retrait obtenues lors des indentations. La Figure 3.6 présente l'évolution de la nano-dureté en fonction du temps d'irradiation.

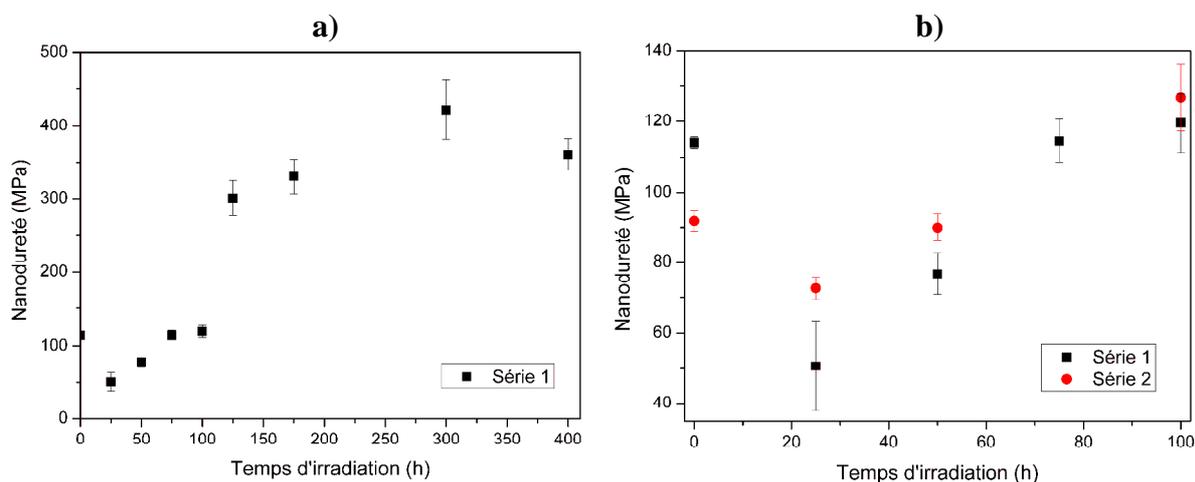


Figure 3.6. Evolution de la nanodureté du polycarbonate déterminée par nano-indentation avec une force de 20 μ N a) entre 0 et 400 h d'irradiation (série 1), b) entre 0 et 100 h d'irradiation (séries 1 et 2). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la mesure.

Avant vieillissement, la nanodureté des substrats en polycarbonate est de 114 MPa. Cette mesure est parfaitement cohérente avec celle déterminée à l'aide du microduromètre (environ 133 MPa). Cette correspondance entre les mesures aux échelles micrométrique et nanométrique prouve que les substrats sont homogènes avant l'irradiation. La variation de nanodureté de la Figure 3.6 a) comporte 3 phases. Dans un premier temps, une très légère diminution de dureté a été observée jusqu'à 25 h d'exposition. Afin de confirmer ce résultat, des mesures supplémentaires ont été réalisées à partir d'une deuxième série d'échantillons. La superposition des deux séries de la Figure 3.6 b) valide la tendance observée précédemment. Cette vérification était nécessaire car, du fait des forces utilisées et de la grande constante de raideur de la pointe, les expériences de nano-indentation sont habituellement plus adaptées à l'étude d'augmentations de dureté. Pour des temps d'irradiation compris entre 100 et 175 h, le vieillissement se traduit par une augmentation importante de la nano-dureté. Un plateau à 400 MPa est atteint après environ 175 h d'irradiation. Cette valeur, environ trois fois supérieure à celle mesurée avant vieillissement, confirme les modifications mécaniques majeures subies par le polycarbonate au cours de son photovieillissement. Enfin, un comparatif peut également être dressé entre les mesures de nano-dureté et de microdureté. En effet, la valeur de microdureté au plateau (obtenue avec une masse de 10 g) est 2,5 fois plus faible que celle des expériences de nano-indentation. D'après les profondeurs d'analyse citées précédemment, l'indenteur Vickers pénètre environ 100 fois plus dans l'échantillon que la pointe AFM (dans le cas d'un échantillon non vieilli). Ces résultats confirment donc la présence d'un profil marqué de propriétés mécaniques.

De tels changements des propriétés mécaniques devraient être en relation avec des modifications de la mobilité moléculaire. Or, la température de transition vitreuse est un

paramètre permettant de caractériser la mobilité moléculaire d'un polymère [223]. Par conséquent, des analyses thermiques ont été menées pour comprendre l'origine de ces modifications de propriétés mécaniques.

I.3. Evolution de l'architecture macromoléculaire

Compte tenu du profil mis en évidence précédemment et de l'épaisseur des échantillons (1,15 mm), il n'était pas envisageable de réaliser des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La nécessité d'analyser l'extrême surface du polycarbonate impliquait de mettre en œuvre des analyses thermiques par AFM (Vita). Cette analyse permet de caractériser les transitions thermiques des polymères tels que le point de fusion (Tf) ou la transition vitreuse (Tg) en limitant la mesure aux premiers nanomètres de l'échantillon [215, 216]. Lors de la mesure, l'application d'un programme de température à la pointe AFM entraîne sa pénétration dans l'échantillon. La déformation provoquée par le test est représentée en Figure 3.7 a) et b).

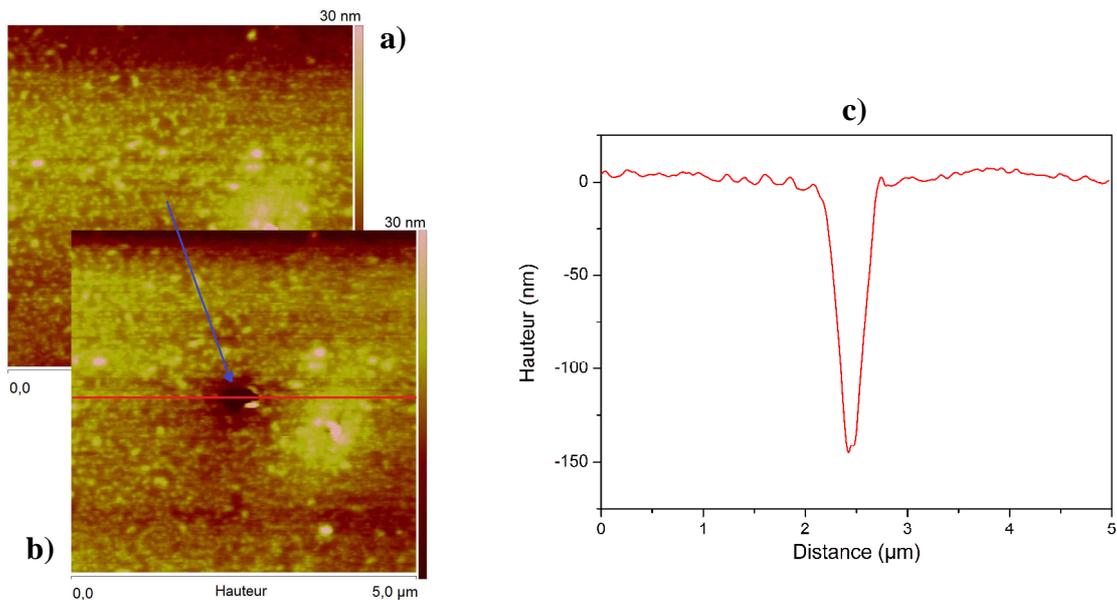


Figure 3.7. Images AFM d'un échantillon de polycarbonate photovieilli 125 h enregistrées en mode contact a) avant et b) après une analyse thermique Vita, c) Profil d'une marque obtenue après une mesure Vita

La déformation (« trou ») provoquée par la pointe a un diamètre d'environ 500 nm. Le profil de cette déformation, donné en Figure 3.7 c), permet d'estimer la profondeur du matériau analysé : la profondeur moyenne des trous obtenus est de 150 nm.

La Figure 3.8 présente l'évolution de la température de transition vitreuse (nano-Tg) du polycarbonate déterminée par AFM au cours du photovieillissement.

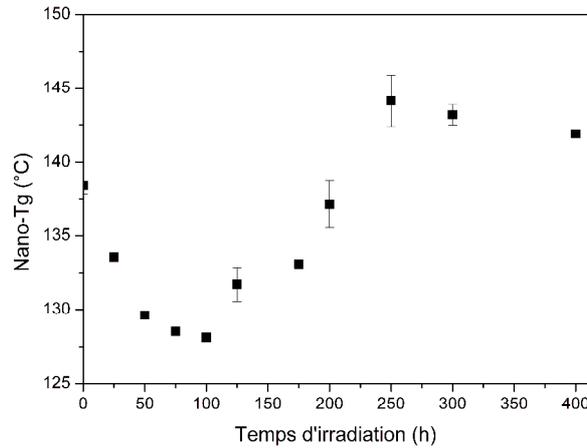


Figure 3.8. Variation de la température de transition vitreuse du polycarbonate mesurée par AFM (analyse thermique Vita) au cours du photovieillissement en SEPAP 12/24. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de la mesure.

La nano-Tg d'un échantillon de polycarbonate non vieilli est de 138 °C. Cette valeur est similaire à celle mesurée par DSC (144 °C). La mesure de la transition vitreuse d'un polymère est largement dépendante des conditions opératoires et, en particulier, du programme de température utilisé. La petite différence observée peut être expliquée par la vitesse de chauffage beaucoup plus rapide dans le cas des analyses thermiques par AFM (5 °C s⁻¹ à comparer à 10 °C min⁻¹ dans le cas de mesures « classiques » par DSC). La variation de la nano-Tg représentée en Figure 3.8 comporte également 3 périodes. Jusqu'à 100 h d'irradiation, la transition vitreuse subit une diminution importante de 138 °C à 128 °C. La poursuite de l'irradiation conduit à une augmentation de la nano-Tg. Cette deuxième phase intervient pour des durées d'exposition comprises entre 100 et 225 h. Enfin, un plateau est atteint pour des temps d'irradiation supérieurs à 225 h.

Ces résultats reflètent des variations de la mobilité moléculaire au cours du vieillissement. Ainsi, la diminution de la nano-Tg observée pour les temps d'irradiation inférieurs à 100 h est synonyme d'une augmentation de la mobilité moléculaire ^[223]. Or, d'après l'équation de Flory-Fox, la transition vitreuse est liée à la masse molaire et au volume libre selon l'équation suivante ^[224, 225] :

$$Tg = Tg^{\infty} - \frac{K}{Mn}$$

Avec K : un paramètre empirique relié au volume libre

\overline{Mn} : la masse molaire moyenne en nombre

Tg^∞ : la température de transition vitreuse pour une masse molaire théorique infinie

D'après la relation précédente, une diminution de la masse molaire s'accompagnant d'une augmentation du volume libre entraîne une diminution de la transition vitreuse. Par conséquent, la diminution de Tg observée pour les temps d'irradiation courts peut être attribuée à des coupures des chaînes macromoléculaires. Ces coupures de chaînes sont cohérentes avec le mécanisme de photo-oxydation proposé dans la littérature. L'augmentation de la nano- Tg observée pour des temps d'irradiation plus longs suggère, au contraire, une diminution de la mobilité moléculaire. Compte-tenu du caractère amorphe du polycarbonate utilisé, cette diminution de la mobilité moléculaire ne peut être attribuée qu'à des réactions de réticulation intervenant au cours du photovieillissement ^[226, 227].

Les propriétés mécaniques des polymères sont définies par leur nature chimique mais également par leur architecture macromoléculaire. Fakirov et al. ^[228] ont établi une relation empirique entre la dureté notée H et la Tg :

$$H = a.Tg + b$$

Avec a et b des constantes.

D'après cette relation linéaire, une augmentation de Tg se traduit par une augmentation de dureté. Dans notre cas, les variations de nano- Tg et de nano-dureté comportent chacune trois périodes, ce qui suggère effectivement une relation entre ces deux paramètres. Tout d'abord, pour les temps d'irradiation courts, la nano- Tg et la nano-dureté diminuent. Comme mentionné précédemment, la faible baisse de dureté (comparé à la diminution de nano- Tg) peut être expliquée par des problèmes de sensibilité. Les minima des courbes de nano- Tg et de nano-dureté présente un décalage d'environ 50 h. Ce décalage implique que la relation linéaire citée précédemment entre la dureté et la Tg ne s'applique pas toujours dans notre cas. Plusieurs raisons peuvent expliquer la « non validité » de la relation de Fakirov et al. dans cette première période du vieillissement (baisse de dureté). Tout d'abord, les profondeurs d'indentation atteintes lors des expériences de nano-indentation sont sensiblement différentes de celles atteintes lors des mesures de nano- Tg (de 100 à 150 nm de différence). Or, l'important profil de propriétés mécaniques mis en évidence précédemment suggère que la

profondeur analysée influe beaucoup sur les valeurs mesurées. D'autre part, la relation de Fakirov et al. a été établie à partir de mesures de microdureté et de valeurs « macroscopiques » de Tg (déterminées par DSC). Cette relation n'a pas encore été vérifiée avec des mesures réalisées à une échelle nanométrique par des techniques d'AFM. Enfin, cette relation a été établie pour des échantillons de polymère non vieillis. Le photovieillissement du polycarbonate entraîne des phénomènes antagonistes (coupures de chaînes et réticulation) qui peuvent probablement modifier ce lien direct entre la dureté et la Tg. Pour des temps de vieillissement plus longs, la nano-Tg et la nano-dureté augmentent avant de se stabiliser à un plateau après approximativement 200 h. Ces évolutions sont cohérentes avec la relation de Fakirov et al.

D'après ces analyses, le photovieillissement se traduit donc par une compétition entre des coupures de chaînes et des réactions de réticulation. Ces deux phénomènes semblent avoir lieu simultanément avec des prédominances variables en fonction du temps d'exposition. Ainsi, les coupures de chaînes semblent prédominer pour les temps courts et les réactions de réticulation pour les temps longs. Cette observation pourrait être expliquée par deux phénomènes. Tout d'abord, il est probable que les réactions de réticulation nécessitent une mobilité moléculaire importante. Dans cette première hypothèse, les réactions de coupures de chaînes observées pour les temps d'irradiation courts permettraient d'augmenter progressivement la mobilité moléculaire. A partir d'un certain degré d'avancement, cette augmentation de mobilité serait suffisante pour favoriser des réactions de recombinaison de radicaux. Une deuxième hypothèse concerne la quantité de sites réactifs photo-oxydables. D'après le mécanisme de photo-oxydation du polycarbonate, les sites réactifs sont les groupements gem-diméthyles. Pour les temps d'irradiation courts, ces sites sont présents en grande quantité, ce qui est favorable au processus de photo-oxydation décrit dans la littérature, c'est-à-dire à des coupures de chaînes. La disparition progressive des groupements C-CH₃ pendant la photo-oxydation pourraient limiter les réactions de propagation et donc conduire à un plus grand nombre de recombinaisons responsables de la réticulation.

Enfin, un regard critique doit également être porté sur les techniques d'analyses utilisées et sur les données recueillies. En effet, il est important de remarquer que cette étude est basée sur des mesures de Tg et de dureté. Ces deux paramètres ne constituent que des indicateurs des réactions intervenant pendant le vieillissement. Autrement dit, il est difficile de connaître l'impact d'une réaction de coupure d'une chaîne ou de la création d'un pont de réticulation

entre deux chaînes sur la Tg et sur la dureté. Les évolutions de la Tg et de la dureté sont les résultantes de la compétition entre deux phénomènes antagonistes, coupures de chaînes et réticulation, qui se traduisent par des augmentations de la nano-Tg et des propriétés mécaniques pour les temps longs et des diminutions pour les temps courts.

Ces changements des propriétés mécaniques et de la structure macromoléculaire proviennent nécessairement de modifications chimiques du matériau. C'est pourquoi, pour comprendre l'origine des phénomènes observés, le vieillissement du polycarbonate a été suivi par spectrométrie infrarouge.

I.4. Modifications de la structure chimique

Afin d'étudier les modifications chimiques affectant la surface du polycarbonate, les spectres IR ont été enregistrés en mode ATR diamant au cours du vieillissement. La profondeur de matériau analysé par cette technique est de l'ordre de 2-3 μm . La Figure 3.9 a) présente une comparaison du spectre infrarouge du polycarbonate non vieilli et du polycarbonate photovieilli 500 h. Le vieillissement entraîne principalement des modifications dans trois domaines : entre 1000 et 1300 cm^{-1} , entre 1700 et 1800 cm^{-1} (domaine des carbonyles) et entre 3200 et 3650 cm^{-1} (domaine des hydroxyles). Ces deux dernières modifications reflètent directement la formation de produits de photo-oxydation (acides carboxyliques, hydroperoxydes, cétones...) et sont donc cohérentes avec le mécanisme de dégradation de la littérature (voir chapitre 1, II. 2. 1) ^[89, 90].

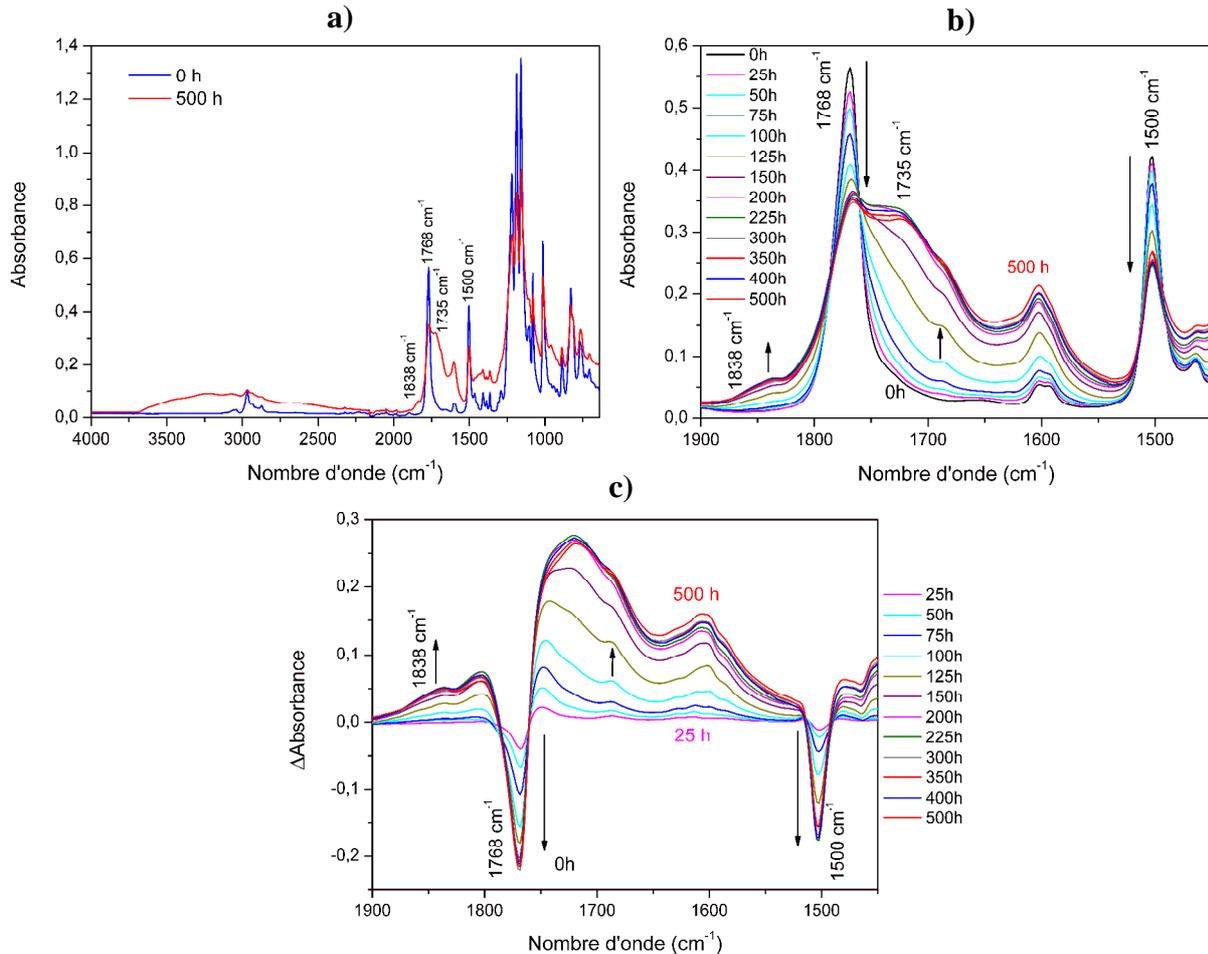


Figure 3.9. Spectres IR du polycarbonate au cours du photovieillissement en SEPAP 12/24
 a) entre 630 et 4000 cm^{-1} et b) entre 1450 cm^{-1} et 1900 cm^{-1}
 c) Spectres IR de soustraction par rapport à $t = 0$ h entre 1450 et 1900 cm^{-1}

Les agrandissements dans le domaine des carbonyles des spectres directs et des spectres de soustraction donnés en Figure 3.9 b) et c) permettent d'affiner ces interprétations. La diminution importante de l'absorbance à 1768 cm^{-1} peut être attribuée à la disparition progressive du motif carbonate provoquée par l'amorçage « direct » de la photo-oxydation (coupure homolytique de la liaison carbonate). Cette disparition peut aussi être expliquée par les réactions de photo-Fries du polycarbonate. Les deux principaux composés formés lors de ce réarrangement, c'est-à-dire le phénylsalicylate et la dihydroxybenzophénone, possèdent des absorptions caractéristiques respectivement à 1689 cm^{-1} et 1629 cm^{-1} [90]. L'étude fine de la Figure 3.9 (b) et c)) permet de mettre en évidence ces deux absorptions caractéristiques (et en particulier celle à 1689 cm^{-1}), ce qui confirme la formation des produits de photo-Fries. L'augmentation de l'absorbance à 1735 cm^{-1} correspond à l'apparition de composés carbonylés (tels que des cétones) formés par les réactions de photo-oxydation en chaînes. Enfin, une oxydation des cycles aromatiques conduit à la formation d'anhydrides cycliques

détectée par l'augmentation de l'absorbance à 1838 cm^{-1} [90]. La diminution de l'absorbance à 1500 cm^{-1} (caractéristique des liaisons C=C aromatiques) est cohérente avec l'ouverture des cycles aromatiques nécessaires à la formation de ces composés.

Afin d'étudier plus finement ces modifications, la variation des absorbances à 3450, 1735 et 1838 cm^{-1} a été tracée en Figure 3.10 a). Ces trois courbes présentent des allures similaires, ce qui implique une relation étroite entre les différentes voies d'oxydation. L'absorbance des bandes d'absorption IR augmente après 50 h avant d'atteindre un plateau après 200 h d'irradiation.

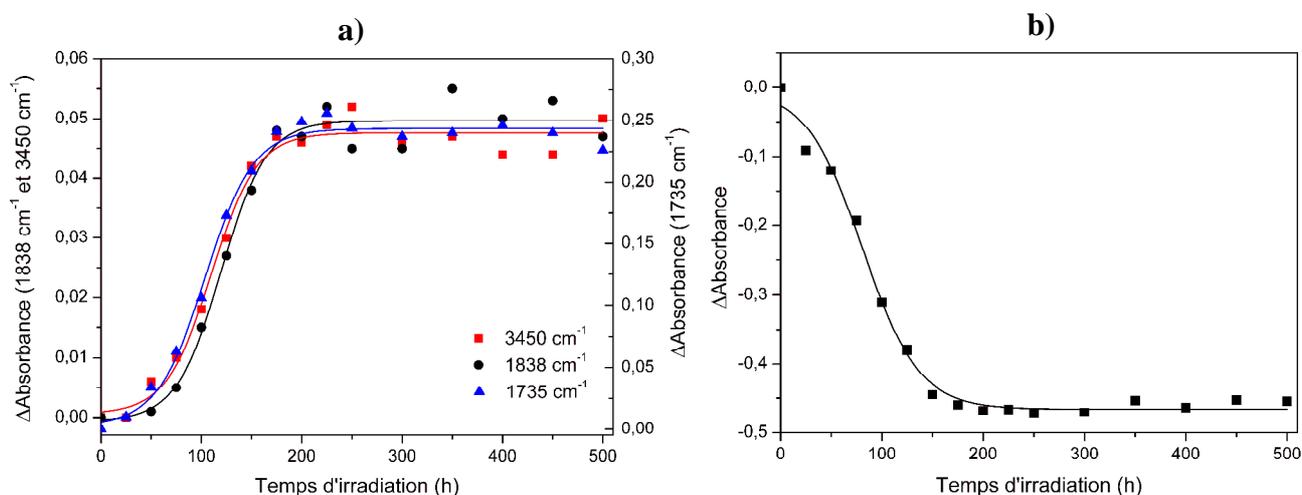


Figure 3.10. Variation de l'absorbance des substrats en polycarbonate à a) 3450 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} et 1838 cm^{-1} , et b) à 1186 cm^{-1} au cours des irradiations en SEPAP 12/24

La Figure 3.10 b) présente la variation de l'absorbance à 1186 cm^{-1} , qui est caractéristique du motif isopropylidène C-CH₃ [229, 230]. Le photovieillissement provoque une forte diminution de l'absorbance à 1186 cm^{-1} , qui correspond à une disparition du groupement C-CH₃. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les données de la littérature et avec le mécanisme de photo-oxydation [89, 90]. En effet, ce mécanisme débute par l'arrachage d'un proton du groupement gem-diméthyle du polycarbonate. L'isomérisation du radical formé et la formation d'hydroperoxydes conduisent à la disparition des groupements isopropylidènes initiaux. L'allure de la courbe à 1186 cm^{-1} est proche de celles de la Figure 3.10 a). Dans tous les cas, un plateau est atteint après 200 h d'irradiation.

Les différentes techniques mises en œuvre dans cette étude visaient à caractériser la surface du polycarbonate. Des profondeurs variables d'échantillon ont été sondées : de quelques

dizaines de nanomètres, dans le cas des mesures AFM, à quelques micromètres pour les mesures de microdureté et infrarouge.

I.5. Interprétation des phénomènes observés et corrélations entre les échelles

Le profil d'oxydation d'un échantillon de polycarbonate photovieilli a été déterminé par microspectroscopie infrarouge en appliquant le protocole décrit dans le chapitre 2 (III. 1. 2). La Figure 3.11 présente ce profil mesuré à 1735 cm^{-1} . L'absorbance des points de mesure situés dans les huit premiers microns a été corrigée car le faisceau d'analyse n'était pas totalement sur l'échantillon (normalisation par rapport à la largeur totale du faisceau). Les résultats, qui sont cohérents avec les données de la littérature ^[90], indiquent que l'oxydation est localisée principalement dans les premiers micromètres du polycarbonate. Les cinq premiers micromètres de l'échantillon représentent environ 75 % de la dégradation totale. Au-delà de $20\text{ }\mu\text{m}$, le polycarbonate n'est pas photo-oxydé. Ce profil d'oxydation étroit est tout à fait en accord avec les résultats des analyses physicochimiques précédentes réalisées à différentes profondeurs.

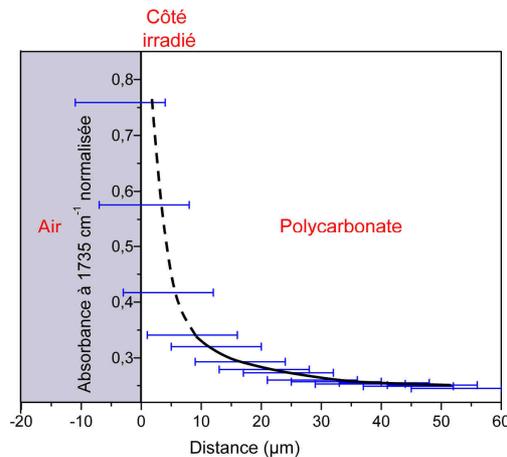
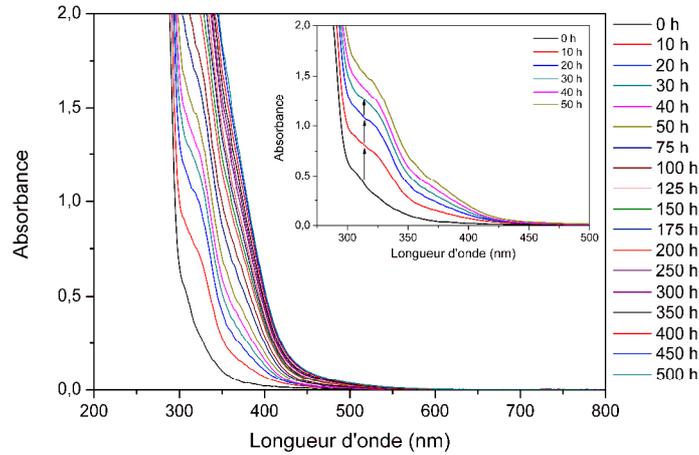


Figure 3.11. Profil de photo-oxydation du polycarbonate irradié 300 h déterminé à 1735 cm^{-1} par microspectroscopie infrarouge. Les barres correspondent à la largeur du faisceau d'analyse

La dégradation d'un polymère limitée aux premiers microns peut avoir différentes origines. Dans tous les cas, un profil d'oxydation marqué, tel que celui de la Figure 3.11, est provoqué par la présence de facteurs limitant les réactions d'oxydation. D'une façon générale, ce type de profil peut être expliqué soit par un profil d'absorption de la lumière, soit par un profil de diffusion d'oxygène. Ces paramètres limitants peuvent également agir conjointement. Afin de mettre en évidence un éventuel profil d'absorption de la lumière, les spectres UV-Visible du

polycarbonate ont été enregistrés jusqu'à 500 h de photovieillissement. Les résultats de ces mesures sont donnés en Figure 3.12.



**Figure 3.12. Spectres UV-Visible du polycarbonate au cours du photovieillissement en SEPAP 12/24.
Encart : Agrandissement entre 275 et 500 nm pour $0 < t < 50$ h.**

L'encart de la Figure 3.12 indique clairement une augmentation de l'absorbance du polycarbonate à 320 nm au cours des cinquante premières heures d'irradiation. Cette absorption est caractéristique de la formation de phénylsalicylate résultant des réarrangements de photo-Fries. Pour les temps d'irradiation plus longs, les spectres UV-Visible du polycarbonate se décalent vers les grandes longueurs d'onde. L'absorption au-delà de 400 nm est responsable de l'important jaunissement du polymère au cours du vieillissement. Ce jaunissement provient des composés de photo-Fries, mais serait également lié, d'après Factor et al. ^[89], à la formation de mélanges de produits d'oxydation aromatiques. Ces résultats sont en accord avec ceux mentionnés dans la littérature ^[90]. Néanmoins, la formation du deuxième produit de photo-Fries (dihydroxybenzophénone) n'a pu être identifiée clairement sur ces spectres. Il est probable que l'absorption à 355 nm, caractéristique de ce composé, soit convoluée avec d'autres absorptions.

Les produits de photo-Fries sont formés lors d'un procédé photochimique primaire faisant intervenir une absorption directe de la lumière par la fonction carbonate. Le rendement de formation de ces produits dépend, par conséquent, largement de la longueur d'onde d'irradiation. D'ailleurs, certains auteurs ont tenté de déterminer la longueur d'onde limite à partir de laquelle les réactions de photo-Fries du polycarbonate n'ont plus lieu ^[82-84, 97]. Afin d'observer l'impact des longueurs d'onde sur les réactions de photo-Fries et sur le jaunissement du polycarbonate, des expériences de photovieillissement filtré ont été réalisées en SEPAP 12/24. La Figure 3.13 (a) et b)) présente l'évolution de l'absorbance du

polycarbonate lors de photovieillessement en SEPAP 12/24 non filtrés et filtrés à 320, 330 et 400 nm. La définition de chacun des trois filtres utilisés est explicitée en annexe A.

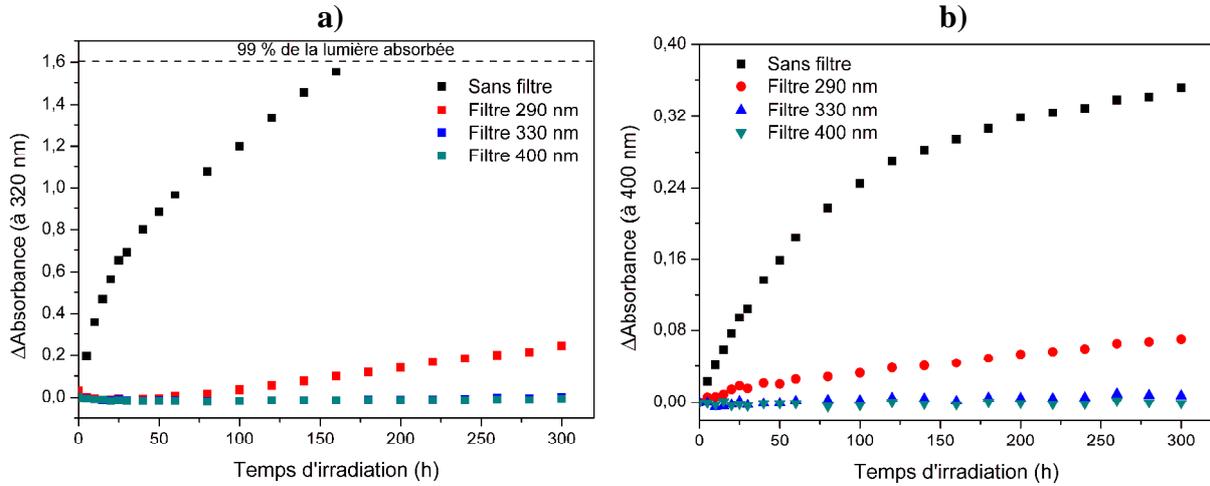


Figure 3.13. Evolution de l'absorbance UV-Visible du polycarbonate à a) 320 nm et b) 400 nm lors d'irradiations en SEPAP 12/24 non filtrées, filtrées à 290, 330 et 400 nm

L'irradiation sans filtre conduit à une augmentation rapide et importante de l'absorbance à 320 nm, ce qui confirme le résultat mentionné précédemment. Après 160 h d'irradiation, l'absorbance atteint 2, ce qui signifie que 99 % de la lumière incidente est absorbée par l'échantillon. L'utilisation d'un filtre à 290 nm conduit à une faible augmentation de l'absorbance à 320 nm. Celle-ci atteint environ 0,2 après 300 h de vieillissement. Aucune modification de l'absorbance n'a été détectée dans le cas d'échantillons irradiés derrière les filtres à 330 nm et 400 nm. La cinétique à 400 nm de la Figure 3.13 b), qui caractérise le jaunissement du polycarbonate, présente une allure similaire : seule l'irradiation sans filtre provoque une variation rapide et prononcée de l'absorbance. L'absorbance des substrats irradiés derrière le filtre à 290 nm subit une légère augmentation linéaire alors que l'irradiation derrière les filtres à 330 et 400 nm ne provoque aucun jaunissement.

La comparaison des résultats d'irradiation sans filtre et filtrés à 290 nm montre des écarts importants d'absorbance à 320 nm et à 400 nm. L'utilisation de ce filtre permet donc de supprimer en grande partie les réactions de photo-Fries du polycarbonate. Pour comprendre ce phénomène, intéressons-nous plus précisément aux longueurs d'onde irradiant le polycarbonate dans les deux cas. Dans le cas des vieillissements non filtrés, les échantillons sont soumis au rayonnement de l'enceinte SEPAP 12/24 qui émet des radiations supérieures à 295 nm. D'après les spectres UV-Visible donnés en annexe A, le filtre à 290 nm entraîne une diminution de l'intensité des raies d'émission de la SEPAP 12/24 inférieures à environ

350 nm. Ce filtre affecte donc directement la quantité de photons efficaces susceptibles de provoquer des réactions de photo-Fries. L'utilisation des filtres à 330 et 400 nm entraîne une suppression totale des phénomènes conduisant à une augmentation de l'absorbance. Ces filtres empêchent les réarrangements de photo-Fries, mais il est probable qu'ils limitent également la photo-oxydation du polycarbonate.

En utilisant la loi de Beer-Lambert, les analyses par spectrométrie UV-Visible permettent de calculer des profils d'absorption de la lumière. Ce type de profils permet de déterminer, à une longueur d'onde donnée, la quantité de lumière absorbée par les différentes couches du polymère. Des profils calculés à 350 nm pour un échantillon non vieilli et pour des échantillons irradiés (50 h, 100 h, 200 h et 300 h) sont représentés en Figure 3.14.

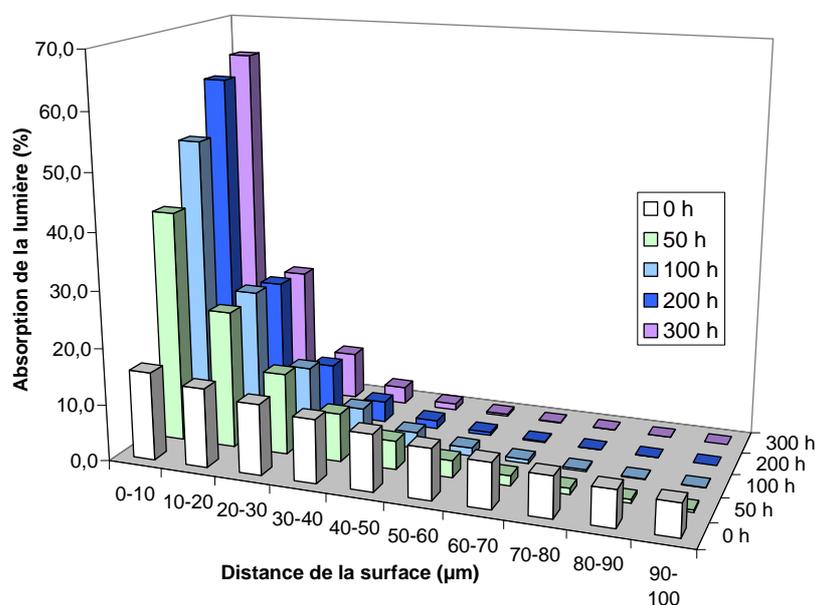


Figure 3.14. Profils d'absorption UV calculés à 350 nm pour du polycarbonate non vieilli et photovieilli (en SEPAP 12/24) 50 h, 100 h, 200 h et 300 h

Dans le cas de l'échantillon non vieilli, 30 % de l'intensité lumineuse à 350 nm est absorbée dans les vingt premiers microns. Après 50 h et 100 h d'irradiation, les intensités absorbées dans les vingt premiers micromètres représentent respectivement 65 % et 76 % de la lumière incidente. Un « plateau » est atteint pour 200 h et 300 h, durées pour lesquelles l'absorption à 350 nm représente environ 85 % du faisceau incident (dans les vingt premiers microns).

L'allure de ce profil résulte de la formation des produits photo-Fries, qui conduisent à une augmentation progressive de l'absorbance dans les couches les plus superficielles du matériau (10 - 20 µm). Les absorptions importantes calculées dans les premiers microns après

vieillissement indiquent que la formation de ces produits empêche la lumière d'atteindre les couches les plus profondes du polymère. Par conséquent, la formation des produits de photo-Fries gouverne les processus photochimiques intervenant dans les différentes couches du matériau. Ainsi, les réactions de photovieillissement (photo-Fries et photo-oxydation) deviennent donc de plus en plus superficielles au cours de l'irradiation, ce qui explique le profil de photo-oxydation très étroit du polycarbonate de la Figure 3.11. D'autre part, ce résultat est parfaitement en accord avec les analyses mécaniques présentées en Figure 3.4 et Figure 3.6 qui montrent des différences importantes de dureté en fonction de la profondeur d'analyse. Le profil d'absorption de la lumière de la Figure 3.14 permet également d'expliquer les plateaux observés avec chaque technique d'analyse (mécanique, spectroscopique...) après 200 h d'irradiation. En effet, la limitation des réactions photochimiques aux premiers microns entraîne probablement une consommation de tous les sites réactifs disponibles, ce qui conduit à l'apparition d'un plateau.

I.6. Nouvelle voie de dégradation du polycarbonate

Les analyses présentées précédemment ont révélé une compétition entre des réactions de coupures chaînes et des réactions de réticulation. Les coupures de chaînes, qui entraînent la formation de produits d'oxydation et la diminution de la nano-Tg (pour des temps d'irradiation courts), sont cohérentes avec le mécanisme de photo-oxydation de la littérature ^[89, 90]. Par contre, les réactions de réticulation, responsables de la perte de ductilité et d'augmentations de la dureté et de la nano-Tg pour les temps longs, n'apparaissent pas dans le mécanisme de dégradation proposé dans la littérature. Les importantes corrélations obtenues entre les variations des propriétés physico-chimiques et mécaniques nous permettent d'envisager de nouvelles voies de dégradation du polycarbonate et de proposer des réactions de réticulation. Le mécanisme de la Figure 3.15 présente des voies réticulation à partir d'espèces formées lors du processus de photo-oxydation.

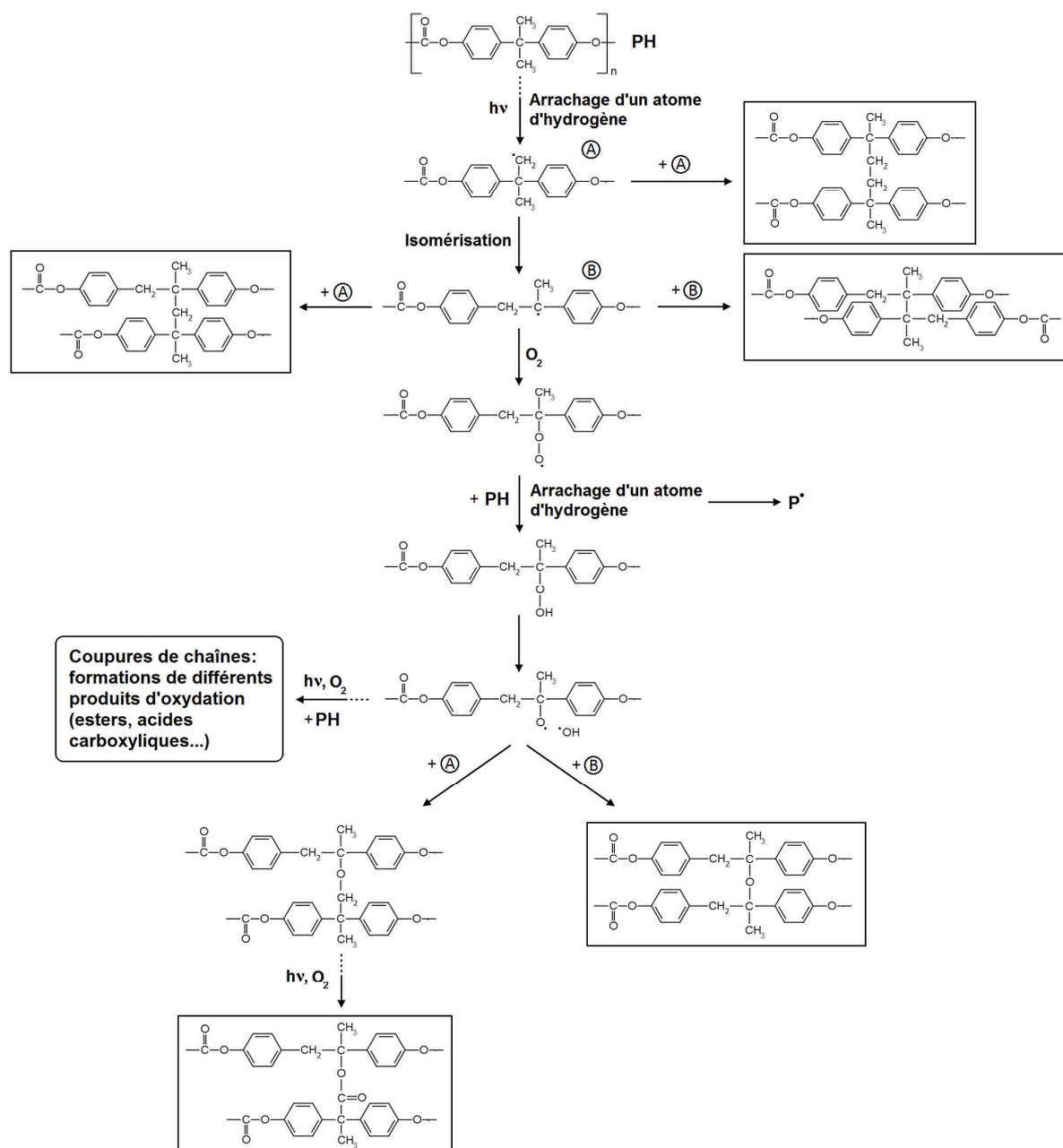


Figure 3.15. Mécanisme de photo-oxydation du polycarbonate impliquant des réactions de réticulation

Une réaction de réticulation correspond à la recombinaison d'espèces provenant potentiellement de deux chaînes de polymère différentes (excepté des bouts de chaînes). Différentes voies de réticulation, schématisées en Figure 3.15, peuvent être envisagées à partir du mécanisme de photo-oxydation déjà proposé. Tout d'abord, une première réaction de réticulation peut être proposée à partir du macroradical primaire A formé suite à l'arrachage d'un atome d'hydrogène du groupement gem-diméthyle. La recombinaison de deux radicaux A pourrait conduire à la formation d'un pont de réticulation C-C. Néanmoins, comme mentionné dans le chapitre 1 (II. 2. 1), les radicaux tertiaires sont plus stables que les radicaux

primaires. Par conséquent, il est admis que le radical A s'isomérisse pour donner le radical tertiaire B. La réaction de B avec un radical A ou B peut également conduire à la formation de ponts C-C, comme indiqué en Figure 3.15. Ces réactions sont en compétition avec la fixation d'oxygène sur le radical B et il est probable que cette dernière réaction prédomine en présence d'oxygène. Les radicaux alkoxydes formés par la décomposition d'hydroperoxydes conduisent à des coupures des chaînes, mais peuvent également entraîner des réactions de réticulation. C'est le cas, par exemple, si un radical alkoxyde réagit avec un macroradical B. Les deux chaînes de polymère sont alors réticulées par une fonction éther. La réaction d'un radical alkoxyde avec un radical A conduit à la formation d'une fonction éther avec un groupement méthylène en α de l'oxygène. Ce type d'éther est facilement photo-oxydable en esters ^[231, 232]. Des réactions de réticulation du polycarbonate ont été envisagées par Factor et al. ^[81] du fait de la présence de fractions insolubles de polymère après photovieillessement. Certaines de ces fractions étaient hydrolysables, ce qui a conduit ces auteurs à supposer la présence de ponts esters. Cette dernière réaction du mécanisme de la Figure 3.15 pourrait expliquer ces observations.

II. Vieillissement thermique

Des vieillissements thermiques de substrats de CD-R en polycarbonate ont été réalisés en conditions de thermo-oxydation à 60 °C, 90 °C et 120 °C jusqu'à une durée maximale d'exposition de 471 h. Une expérience de thermolyse sous vide primaire a également été effectuée à 120 °C pour étudier le rôle de l'oxygène dans le vieillissement.

II.1. Caractérisation au niveau moléculaire

Afin de caractériser l'impact d'un vieillissement thermique sur la structure chimique du polycarbonate, une étude a été menée par spectrométrie infrarouge en mode ATR diamant. Ces analyses n'ont révélé aucune modification du spectre IR du polycarbonate au cours des vieillissements (471 h), et ceci quelles que soient la température et les conditions opératoires (thermolyse ou thermo-oxydation). D'après la littérature ^[112, 117], le vieillissement physique du polycarbonate résulte d'une augmentation de la proportion de conformations trans-trans par rapport aux conformations cis-trans (voir chapitre 1, II. 2. 2.). Néanmoins, ces modifications sont beaucoup plus difficiles à mettre en évidence par spectrométrie en mode ATR qu'en mode transmission ^[112]. En effet, la profondeur de pénétration du faisceau infrarouge peut légèrement varier en mode ATR, ce qui conduit à de petites modifications des intensités des bandes. Le mode ATR est donc moins adapté à l'étude de modifications fines du spectre infrarouge. Cette raison peut, sans doute, expliquer l'absence de modification du spectre infrarouge lors des vieillissements thermiques de substrats de CD. Des analyses en mode transmission auraient pu confirmer cette hypothèse. Néanmoins, ce mode d'analyse est impossible compte-tenu de l'épaisseur importante des échantillons (1,15 mm).

L'évolution de l'architecture macromoléculaire a été étudiée par DSC. Les mesures ont été effectuées après 272 h d'exposition. Quelles que soient les conditions, aucune modification des thermogrammes n'a été observée. En effet, la transition vitreuse ne subit aucune variation (ni en amplitude, ni en position). Ce résultat est quelque peu différent de ceux de la littérature qui mentionnent des augmentations de la température de transition vitreuse (T_g) de l'ordre de 3 °C pour des durées équivalentes d'exposition à 125 °C ^[112].

II.2. Caractérisation des propriétés fonctionnelles

Les propriétés intrinsèques du polycarbonate ont un rôle important dans la cohésion des CD-R et dans la lecture et la gravure des informations numériques (ductilité, transparence...). Dans cette partie, nous avons choisi de nous intéresser à une éventuelle modification sous l'effet de la température de trois caractéristiques fonctionnelles des substrats : les propriétés topographique, mécanique et optique.

II.2.1. Modifications topographiques

Afin d'étudier d'éventuelles modifications topographiques du sillon présent à la surface du polycarbonate, des substrats de CD ont été vieillis thermiquement dans des conditions similaires à celles citées précédemment. Les variations de hauteur du sillon d'échantillons thermovieillis 411 et 471 h ont été étudiées par AFM en mode imagerie. La Figure 3.16 a) présente une image AFM 2D du sillon d'un substrat en polycarbonate thermo-oxydé 471 h à 120 °C.

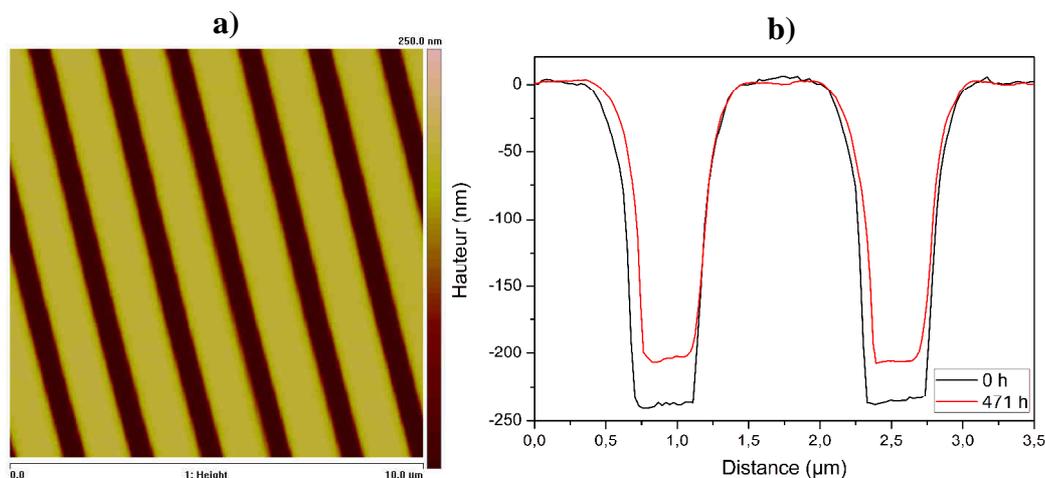


Figure 3.16. a) Image AFM (mode « tapping ») d'un échantillon de polycarbonate thermo-oxydé 471 h à 120 °C, b) Profil de la surface d'échantillons de polycarbonate non vieilli et thermo-oxydé 471 h à 120 °C

L'allure générale de l'image de la Figure 3.16 a) est similaire à celle obtenue à $t = 0$ h. Le vieillissement thermique à 120 °C ne conduit à aucune modification de la rugosité de l'intersillon, laquelle reste à des valeurs très faibles (de l'ordre de 2-3 nm). Une étude plus fine de la topographie est donc nécessaire pour détecter de possibles modifications sous l'effet de la température. La Figure 3.16 b) présente le profil topographique obtenu suivant une direction perpendiculaire à celle du sillon. D'après ces profils, une réduction significative de la hauteur maximale du sillon de l'ordre de 15 nm est observée. Le Tableau 3.2 présente les

variations moyennes de la hauteur du sillon pour les différentes températures de vieillissement.

Tableau 3.2. Modification de la profondeur du sillon du polycarbonate au cours de vieillissements thermiques à 60, 90 et 120 °C

Condition	Temps de vieillissement (h)	Température (°C)	Variation de la hauteur du sillon (nm)	Variation de la hauteur du sillon (%)
Thermo-oxydation	471	60	-14	-5,9
		90	-20	-8,4
		120	-34	-14,0
Thermolyse (vide primaire)	411	120	-33	-13,9

Après 471 h de vieillissement thermique, la réduction de la profondeur du sillon est d'environ 6 % à 60 °C alors qu'elle atteint 14 % à 120 °C. Le Tableau 3.2 indique donc que la diminution de la hauteur du sillon est d'autant plus importante que la température de vieillissement est élevée. Dans le cas du vieillissement thermique en absence d'oxygène, la diminution de la hauteur du sillon est similaire à celle observée à la même température en présence d'oxygène. Malgré cette tendance identique, nous pouvons noter que le temps de vieillissement est légèrement plus court dans le cas de la thermolyse.

Deux phénomènes physico-chimiques pourraient expliquer cette réduction de hauteur du sillon au cours des thermovieillissements. Tout d'abord, cette modification topographique pourrait être attribuée à un phénomène d'érosion. Néanmoins, une érosion serait nécessairement le résultat de réactions d'oxydation faisant intervenir des coupures de chaînes. Or, les analyses infrarouge n'ont révélé aucun produit d'oxydation à la surface du polycarbonate. D'autre part, une réduction similaire de la hauteur du sillon est observée en absence d'oxygène. Ce résultat indique donc que le thermovieillissement du polycarbonate n'implique pas des réactions d'oxydation. D'autre part, les phénomènes observés pourraient également être dus à des réarrangements macromoléculaires liés à des changements conformationnels du polycarbonate (vieillissement physique). Cette seconde hypothèse serait cohérente avec les résultats de la littérature qui font état d'une densification du polycarbonate pendant les vieillissements thermiques ^[112, 117, 120]. Une telle densification pourrait, en effet, conduire à des modifications topographiques. De plus, les substrats étant moulés par des procédés d'injection, la surface présente, sans doute, de nombreuses contraintes internes. Une

relaxation de ces contraintes pourrait également entraîner des réarrangements moléculaires responsables de modifications topographiques.

Le vieillissement thermique ayant un impact important sur la topographie des échantillons, il paraît donc primordial d'étudier également l'influence de ce type de vieillissement sur les propriétés mécaniques de surface.

II.2.2. Modifications des propriétés mécaniques

La microdureté est le paramètre que nous avons retenu pour l'étude de l'impact des vieillissements thermiques sur les propriétés mécaniques du polycarbonate. Des substrats thermovieillis dans les conditions définies précédemment ont été testés après différents temps de vieillissement. Les résultats de ces expériences sont donnés en Figure 3.17.

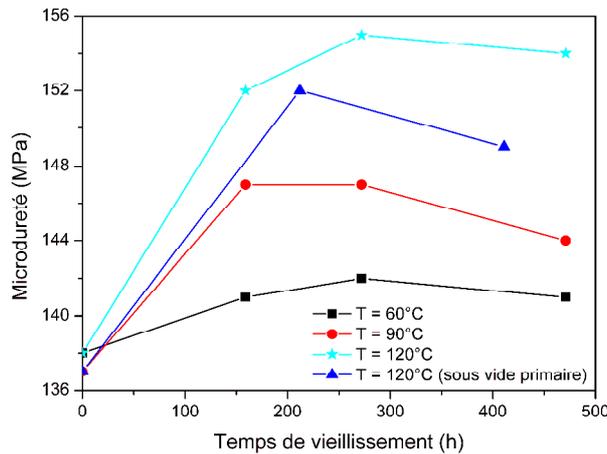


Figure 3.17. Variation de la microdureté du polycarbonate mesurée avec une masse de 10 g au cours de vieillissements thermiques à 60, 90 et 120 °C

Quelle que soit la température, des augmentations de microdureté du polycarbonate ont été mesurées au cours du temps. Ces augmentations sont d'autant plus rapides que la température est élevée. Après environ 200-250 h d'exposition, différents plateaux de dureté sont atteints en fonction de la température. En effet, la dureté maximale atteinte à 120 °C est supérieure à celle obtenue à 90 °C, qui est elle-même plus élevée que celle à 60 °C. Le vieillissement en conditions de thermolyse produit un effet proche de celui observé en présence d'oxygène à la même température.

L'augmentation de dureté est cohérente avec les résultats obtenus par Soloukhin et al. ^[112] dans des conditions similaires de vieillissement. Ces évolutions mécaniques ont été attribuées

à des réarrangements moléculaires provoquant une densification du polycarbonate ^[112, 117, 120]. Comme mentionné précédemment, l'application d'une contrainte thermique conduit à une modification d'autant plus rapide que la température est élevée. Cet effet « cinétique » de la température peut être expliqué par la loi d'Arrhénius, qui relie la constante de vitesse d'une réaction à la température ^[233]:

$$k = A.e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Avec k : la constante de vitesse, A : le facteur pré-exponentiel, T : la température, E_a : l'énergie d'activation et R : la constante des gaz parfaits.

D'autre part, les plateaux différents de dureté atteints en fonction de la température pourraient être liés à des raisons « thermodynamiques ». En effet, il est probable qu'un vieillissement à des températures plus élevées permette de franchir des barrières d'énergie autorisant des réarrangements moléculaires plus importants. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi un vieillissement à 120 °C permet d'atteindre un degré de densification supérieur à celui atteint à 60 °C. Enfin, la similitude entre les résultats de vieillissement à 120 °C en présence et en absence d'oxygène indique que l'oxygène n'influe pas sur le mécanisme de thermovieillessement du polycarbonate.

II.2.3. Modifications des propriétés optiques

Le thermovieillessement des substrats en polycarbonate a été étudié par spectrométrie UV-Visible pour mettre en évidence d'éventuelles modifications des propriétés optiques. Les spectres UV-Visible ont été enregistrés entre 200 et 800 nm jusqu'à 471 h de vieillissement aux différentes températures (avec ou sans oxygène).

Ces analyses n'ont révélé aucune modification du spectre UV-Visible du polycarbonate, et ceci quelles que soient la température et la durée de vieillissement. Ce résultat indique que les réarrangements moléculaires identifiés par les analyses précédentes n'ont pas d'impact sur les propriétés optiques du polycarbonate.

III. Vieillissement en milieu humide

Le vieillissement « hydrolytique » du polycarbonate a été étudié en immergeant des échantillons de substrats de CD-R dans de l'eau à 60 °C. Cette température a été choisie afin d'accélérer les phénomènes de vieillissement provoqués par l'eau, tout en limitant le vieillissement physique du polycarbonate.

III.1. Impact de l'eau sur les substrats en polycarbonate

L'influence de l'eau sur la structure chimique du polycarbonate a été étudiée par spectrométrie infrarouge en mode ATR. Le spectre infrarouge des substrats, préalablement séchés dans un dessiccateur sous vide, a été enregistré après différentes durées d'immersion à 60 °C. Les principales modifications du spectre sont observées dans le domaine des hydroxyles. La Figure 3.18 présente une superposition des spectres infrarouge du polycarbonate entre 2600 et 3800 cm^{-1} pour différentes durées d'immersion.

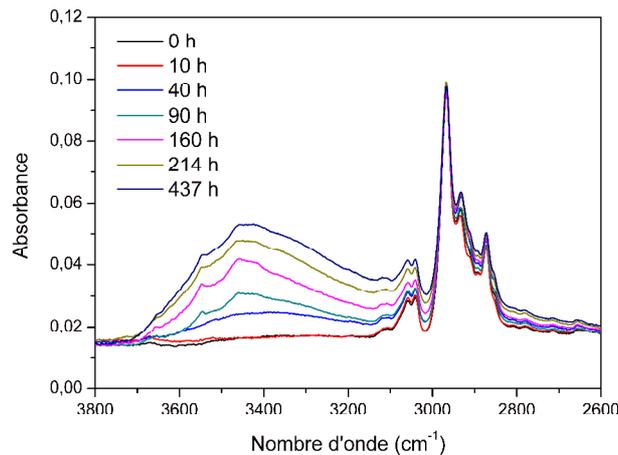


Figure 3.18. Spectres infrarouge du polycarbonate immergé dans de l'eau à 60 °C (entre 2600 et 3800 cm^{-1})

Le vieillissement hydrolytique se traduit par une augmentation de l'absorbance de la bande des hydroxyles, dont le maximum se situe à 3450 cm^{-1} . Ce résultat est cohérent avec le mécanisme d'hydrolyse du polycarbonate ^[128-130]. En effet, d'après la littérature, les réactions d'hydrolyse conduisent à des coupures des liaisons carbonates et à la formation de groupements phénoliques. Ces groupements possèdent des fonctions alcools absorbant vers 3450 cm^{-1} ^[131]. Les analyses ont également permis de mettre en évidence une légère diminution de la bande des carbonyles à 1770 cm^{-1} . Cette modification du spectre est

cohérente avec le mécanisme de dégradation puisque l'hydrolyse conduit à une disparition progressive des fonctions carbonates.

Les vieillissements photochimiques et hydrolytiques entraînent, tous les deux, des modifications importantes de la structure chimique du polycarbonate. Le « couplage » de ces deux contraintes n'avait fait l'objet d'aucune étude. C'est pourquoi, afin de mettre en évidence un effet cumulé des deux types de vieillissement, des substrats en polycarbonate préalablement photovieillis ont été soumis à un vieillissement hydrolytique.

III.2. Impact de l'eau sur les substrats en polycarbonate après photovieillissement

Un substrat en polycarbonate photovieilli 250 h a été immergé dans de l'eau à 60 °C. Le spectre infrarouge ATR de la surface irradiée a été enregistré après différents temps de vieillissement dans l'eau. La Figure 3.19 présente une superposition des spectres infrarouge dans le domaine a) des hydroxyles et b) des carbonyles.

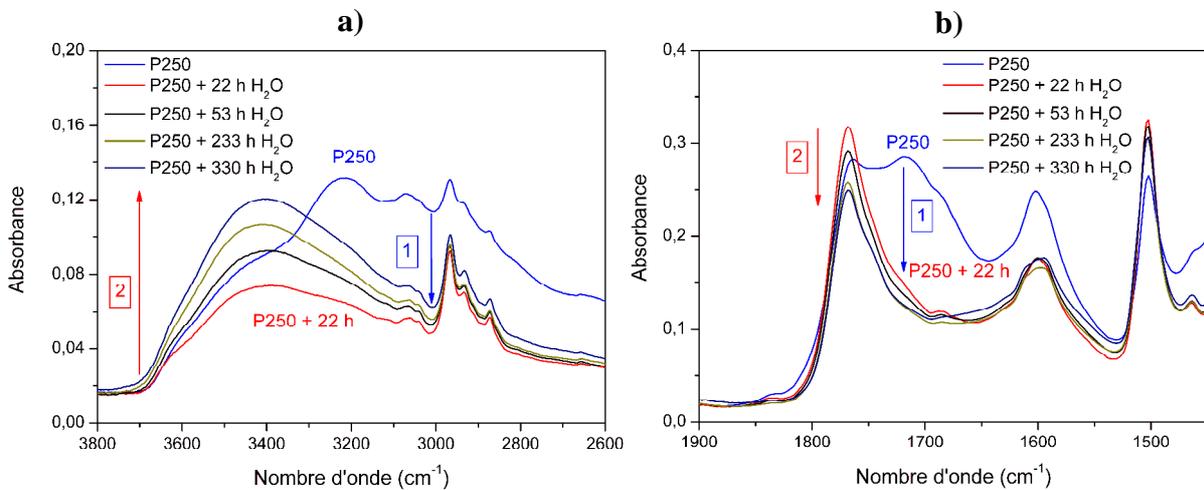


Figure 3.19. Spectres infrarouge d'un échantillon de polycarbonate préalablement photovieilli 250h en SEPAP 12/24 (noté P250) et immergé dans de l'eau à 60 °C
a) entre 2600 et 3800 cm⁻¹ et b) entre 1450 et 1900 cm⁻¹

Avant le vieillissement hydrolytique, le spectre de l'échantillon de polycarbonate photovieilli (noté P250) présente de larges bandes d'absorption situées à environ 3250 cm⁻¹ et 1735 cm⁻¹. Ces absorptions sont caractéristiques de la formation des produits de photo-oxydation (acides carboxyliques, hydroperoxydes, cétones...) précédemment étudiée dans le paragraphe I. 4. Après immersion dans l'eau, l'évolution des spectres IR comporte deux phases distinctes notées 1 et 2 sur les graphiques de la Figure 3.19 (a) et b)). La phase 1 se manifeste par une

diminution importante des bandes d'oxydation dès les premières heures d'immersion à 60 °C. Ainsi, après 22 h d'immersion, le spectre IR de l'échantillon P250 présente, dans le domaine des hydroxyles, une diminution de l'absorbance entre 3000 et 3200 cm^{-1} (Figure 3.19 a)). Dans le domaine des carbonyles, la diminution des bandes d'oxydation se traduit par la disparition du maximum à 1715 cm^{-1} et une diminution à 1600 cm^{-1} (Figure 3.19 b)). La phase 2 du vieillissement hydrolytique intervient pour des durées d'immersion plus longues (comprises entre 22 h et 330 h). Durant cette seconde étape, le vieillissement hydrolytique conduit à une augmentation de l'absorbance à 3450 cm^{-1} (Figure 3.19 a)). Au contraire, la Figure 3.19 b) indique une diminution de la bande à 1770 cm^{-1} pour des durées d'immersion supérieures à 22 h.

Les deux phases du vieillissement hydrolytique correspondent à deux phénomènes distincts. La diminution importante des bandes de photo-oxydation du polycarbonate dans la phase 1 indique que l'immersion conduit, dans un premier temps, à l'hydrolyse et / ou à l'extraction des produits de photo-oxydation. En effet, certains des composés formés au cours des irradiations sont instables (tels que les hydroperoxydes et les esters) et peuvent facilement se décomposer ou s'hydrolyser. Il est probable que des produits d'oxydation de faible masse molaire piégés dans la matrice puissent également être extraits. La phase 2 du vieillissement hydrolytique correspond à l'hydrolyse du polycarbonate. Ces réactions provoquent une disparition de la fonction carbonate se traduisant par une diminution de la bande à 1770 cm^{-1} . Comme dans le cas du polycarbonate non vieilli, l'hydrolyse conduit également à la formation de composés phénoliques détectés par l'augmentation à 3450 cm^{-1} .

Conclusion

L'application de contraintes thermique, photochimique et hydrolytique sur les substrats en polycarbonate conduit à des modifications physico-chimiques majeures qui peuvent avoir un impact important sur leurs propriétés fonctionnelles.

Le vieillissement photochimique du polycarbonate se traduit par des réactions de photo-oxydation obéissant à un mécanisme radicalaire en chaînes et des réactions de photo-Fries issues de l'absorption directe de la lumière. La photo-oxydation du polycarbonate provoque des coupures de chaînes et des réactions de réticulation. Ces évolutions moléculaires se manifestent par des changements de propriétés mécaniques. La réticulation conduit, en particulier, à une augmentation de la dureté responsable de la perte de ductilité du polymère. Les substrats deviennent donc cassants au cours du photovieillissement. Ce changement de propriété constitue une perte de propriété fonctionnelle des substrats de CD, dont l'un des rôles est d'assurer la cohésion mécanique des disques optiques. En effet, une perte de ductilité pourrait conduire à la formation de fissures à la surface du CD, ce qui pourrait entraîner l'apparition d'erreurs numériques ou la destruction totale du disque.

Les réactions de photo-Fries provoquent la formation de composés responsables de modifications des propriétés optiques du polycarbonate et, en particulier, d'un important jaunissement. Néanmoins, ce décalage du spectre UV-Visible vers les grandes longueurs d'onde ne modifie pas la transparence des substrats aux longueurs d'onde de gravure et de lecture des disques (780 nm dans le cas des CD et 650 nm dans le cas des DVD). D'un point de vue optique, les substrats de CD conservent donc leurs propriétés fonctionnelles au cours du photovieillissement et les modifications identifiées ne devraient pas influencer sur la lecture ou la gravure de disques irradiés.

Contrairement au vieillissement photochimique, l'application de contraintes thermiques n'entraîne pas de modification de la structure chimique. Ce type de vieillissement fait intervenir une densification du système résultant de réarrangements moléculaires. Ces modifications conduisent à des changements significatifs des propriétés mécaniques et en particulier, à une faible augmentation de dureté. Comme dans le cas du vieillissement photochimique, une perte de ductilité des substrats, pouvant affecter la conservation des données, peut donc être envisagée. La densification du polycarbonate provoque également des

modifications des propriétés topographiques. En effet, la structure tridimensionnelle du sillon est affectée par le vieillissement thermique. Cette perte de propriété fonctionnelle des substrats pourrait avoir un impact majeur sur la conservation des données numériques de disques vieilliss.

L'étude du vieillissement hydrolytique du polycarbonate a mis en évidence une interaction entre l'eau et les substrats en PC de CD. L'application de cette contrainte sur le polycarbonate conduit à des réactions d'hydrolyse de la fonction carbonate (coupures des chaînes moléculaires). D'après les données de la littérature ^[131, 138], ces modifications chimiques sont également responsables d'une perte de ductilité. L'hydrolyse de polycarbonate photovieilli entraîne, dans un premier temps, une hydrolyse et/ou une extraction des photoproduits d'oxydation du polycarbonate. L'hydrolyse du polycarbonate est observée dans un deuxième temps.

Chapitre 4
VIEILLISSEMENT DES COLORANTS
(« *DYES* »)

Introduction

Les couches enregistrables, qui sont à base de colorants organiques appelés « *dyes* », constituent un élément clé dans la conception des CD-R. Les valeurs de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k jouent, en particulier, un rôle primordial dans le codage de l'information et les caractéristiques finales du disque. L'absorption du *dye* à 780 nm entraîne sa dégradation lors de la gravure, ce qui permet le codage de l'information numérique sous la forme de *pits* et de *lands*. Cette sensibilité du *dye* à 780 nm soulève des questions quant à sa stabilité photochimique. Quelles sont les évolutions physico-chimiques de ces composés lors d'un photovieillessement? Quel est l'impact des irradiations sur leurs propriétés fonctionnelles ? D'autre part, l'étude du photovieillessement des *dyes* de CD-R s'inscrit parfaitement dans la démarche adoptée pour répondre aux problématiques de vieillessement des disques optiques. Cette approche consiste à identifier les modifications physico-chimiques provoquées par l'application de contraintes sur les constituants de CD-R. Pour compléter cette étude, les *dyes* seront également soumis à une contrainte thermique lors d'expériences de thermo-oxydation.

Une première partie de ce chapitre présentera l'étude du comportement photochimique de *dyes* de CD-R appartenant à deux types de composés organiques : les phtalocyanines et les composés azoïques. Ces *dyes* ont été soumis à différents systèmes d'irradiation. L'impact du photovieillessement sur les propriétés fonctionnelles sera discuté. Dans une seconde partie, des résultats de vieillessement thermique permettront d'évaluer la stabilité thermique des deux *dyes*.

I. Photovieillessement

Afin d'étudier la photostabilité des couches enregistrables de disques optiques, des photovieillessements de colorants (« *dyes* ») ont été réalisés dans différentes conditions d'irradiation (Suntest XLS+ et SEPAP 12/24 filtrées ou non). Cette étude a été menée à l'état solide (dépôts) avec une phtalocyanine de cuivre et un composé azoïque utilisés pour la fabrication de CD-R.

I.1. Etude d'une phtalocyanine de cuivre

Des dépôts de phtalocyanine de cuivre sur KBr, préparés selon le protocole donné dans le chapitre 2 (I. 3. 1), ont été irradiés en SEPAP 12/24. La Figure 4.1 présente les modifications du spectre infrarouge du *dye* au cours du photovieillessement.

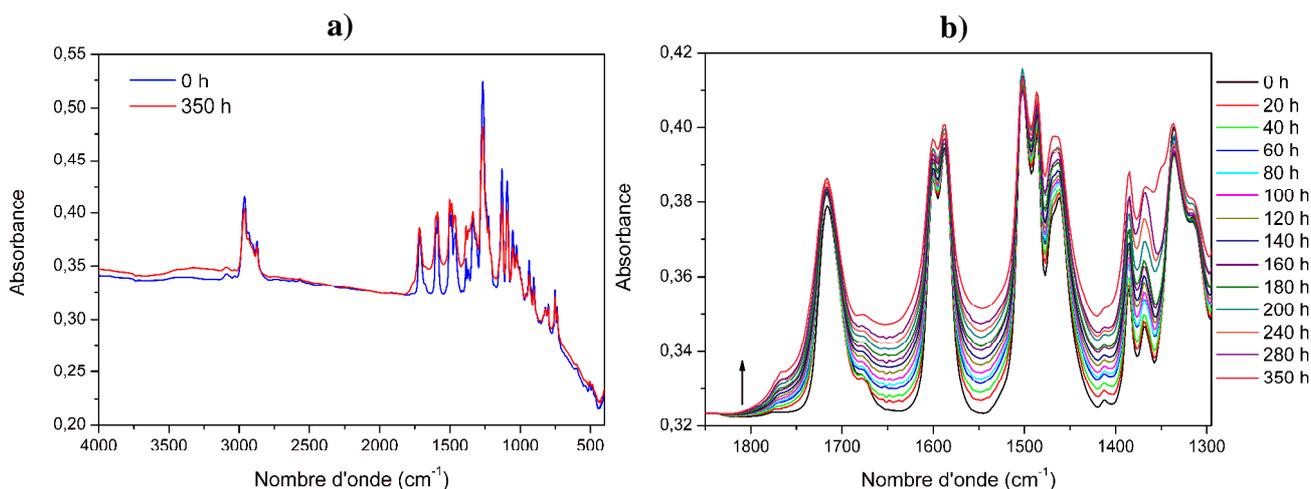


Figure 4.1. Spectres infrarouge de la phtalocyanine de cuivre lors du photovieillessement en SEPAP 12/24 (dépôts sur KBr) a) entre 400 et 4000 cm^{-1} , b) entre 1300 et 1850 cm^{-1}

Le photovieillessement conduit à des évolutions chimiques du *dye* visibles sur les spectres IR de la Figure 4.1. Ces évolutions se manifestent par une augmentation de l'absorbance à 3200 cm^{-1} et des modifications importantes du spectre dans le domaine 1300-1800 cm^{-1} (Figure 4.1 b)), qui se traduisent par l'apparition d'une bande IR à 1770 cm^{-1} , une augmentation de l'absorbance entre 1400 et 1700 cm^{-1} et la diminution des bandes à 1500 et 1600 cm^{-1} .

L'augmentation de l'absorbance à 1770 cm^{-1} correspond à la formation de composés carbonylés révélateurs d'une oxydation du *dye*. Cette absorption pourrait être attribuée à la

formation de phtalimide. En effet, ce composé, qui possède une absorption caractéristique entre 1735 et 1790 cm^{-1} [229, 234], est considéré comme l'un des produits majoritaires de la photo-oxydation des phtalocyanines [142, 144]. D'après la littérature, la photo-oxydation des phtalocyanines entraîne une décomposition du macrocycle [143, 144, 151]. Cette décomposition est mise en évidence sur la Figure 4.1 b) par la diminution de la bande à 1500 cm^{-1} (caractéristique des liaisons C=N et C=C) et de la bande à 1600 cm^{-1} (caractéristique des liaisons C=C [235, 236]). L'augmentation à 3200 cm^{-1} pourrait correspondre, soit à la formation de composés hydroxylés provenant des réactions d'oxydation, soit à la formation de phtalimide (vibrations N-H [229, 234]).

La Figure 4.2 a) présente l'évolution des spectres UV-Visible de la phtalocyanine au cours du photovieillessement sur KBr en SEPAP 12/24.

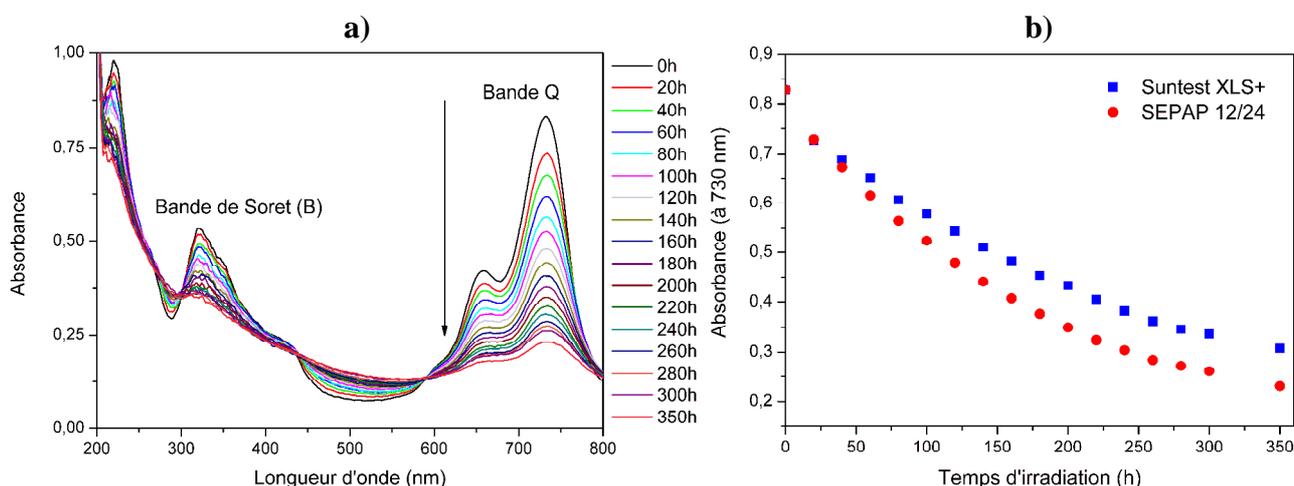


Figure 4.2. a) Spectres UV-Visible de la phtalocyanine de cuivre entre 200 et 800 nm lors du photovieillessement en SEPAP 12/24, b) Variation de l'absorbance à 730 nm au cours des photovieillessements en SEPAP 12/24 et en Suntest XLS+

Les irradiations conduisent à une disparition progressive de l'absorption du *dye* entre 590 et 800 nm et entre 300 et 435 nm. Ces deux domaines d'absorptions correspondent respectivement aux bandes Q et B (Soret) des phtalocyanines (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$) [46]. Leur disparition au cours du photovieillessement est donc cohérente avec la perte d'aromaticité et l'ouverture du macrocycle mentionnée dans la littérature [143, 144] (la délocalisation des électrons π étant responsable de la couleur du *dye*). Il est également important de noter que la Figure 4.2 a) présente des points invariants appelés points « isobestiques » à 590 nm, 435 nm, 300 nm et 270 nm. Au cours d'une réaction chimique ou d'un changement physique, un point isobestique correspond, par définition, à la longueur d'onde à laquelle l'absorbance totale de

l'échantillon (contenant des réactifs et des produits) ne varie pas. La présence d'un tel point indique d'une part, que la stœchiométrie reste inchangée durant la réaction et d'autre part, qu'aucune réaction secondaire n'intervient^[237].

Des irradiations ont également été menées en Suntest XLS+ pour étudier l'impact des longueurs d'onde d'irradiation sur le photovieillessement de la phtalocyanine. Ces expériences ont conduit à une évolution du spectre UV-Visible similaire à celle obtenue en SEPAP 12/24, c'est-à-dire à une diminution des bandes Q et B. La Figure 4.2 b) est une superposition de la variation de l'absorbance du *dye* à 720 nm en SEPAP 12/24 et en Suntest XLS+. Avant vieillessement, les absorbances des deux échantillons utilisés n'étaient pas strictement identiques ($A_{0 \text{ Suntest}} = 0,73$ et $A_{0 \text{ SEPAP}} = 0,83$). Pour comparer les évolutions en Suntest et en SEPAP, nous avons normalisé les résultats en Suntest en multipliant les valeurs par le rapport des $A_{720\text{nm}}$ à $t = 0$ h ($0,83 / 0,73$). Cette normalisation, qui suppose que le photovieillessement n'implique pas de profil d'absorption de la lumière, ne permet pas de comparer les vitesses de vieillessement. Néanmoins, une comparaison de la dégradation du *dye* pour un temps donné est possible. Ainsi, la Figure 4.2 b) indique que la dégradation du *dye* en SEPAP 12/24 après 350 h est supérieure à celle détectée en Suntest XLS+, ce qui est cohérent avec les caractéristiques techniques des deux enceintes. En effet, les SEPAP 12/24 utilisent des lampes à vapeur de mercure émettant une puissance beaucoup plus importante entre 300 et 400 nm que le Suntest XLS+ (environ 100 W m^{-2} contre 60 W m^{-2}). Or, la phtalocyanine possède une absorption assez intense dans ce domaine (bande de Soret), ce qui permet d'expliquer les différences observées entre Suntest et SEPAP.

I.2. Etude d'un composé azoïque

Contrairement à la phtalocyanine de cuivre, le photovieillessement du composé azoïque a été mené directement sur les substrats en polycarbonate. Les échantillons ont été préparés en suivant la méthode du scotch-tape expliquée dans le chapitre 2 (I. 3. 1). L'irradiation a été réalisée côté *dye*, c'est-à-dire dans le sens « $h\nu / \textit{dye} / \text{polycarbonate}$ ».

La Figure 4.3 a) présente l'évolution du spectre UV-Visible du composé azoïque sur polycarbonate au cours d'un photovieillessement en SEPAP 12/24.

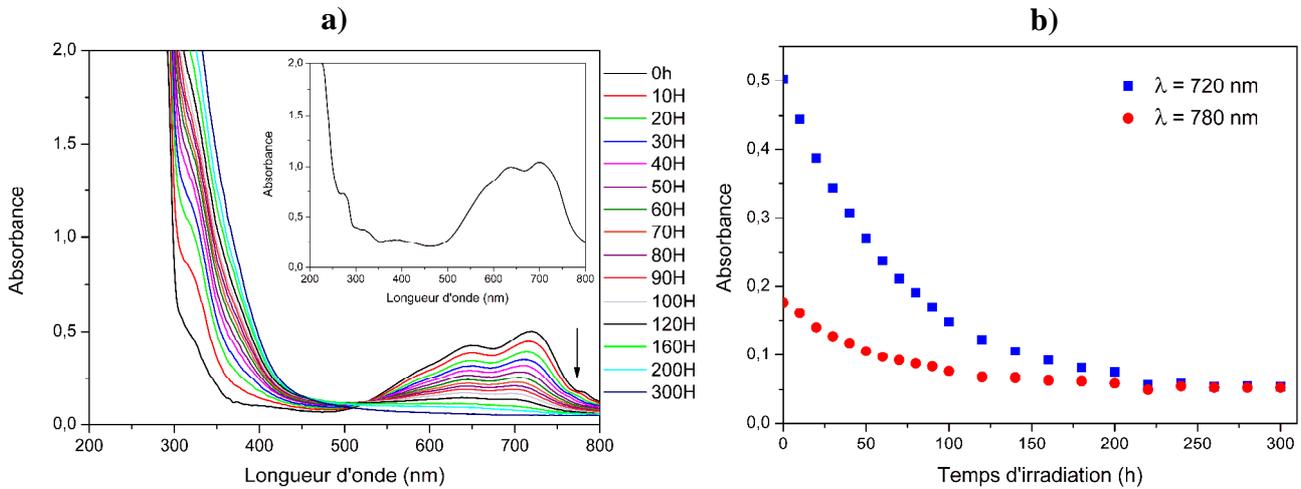


Figure 4.3. a) Spectres UV-Visible du composé azoïque lors du photovieillessement en SEPAP 12/24 sur polycarbonate (côté dye), Encart : spectre UV-Visible sur KBr, b) Variation de l'absorbance à 720 et 780 nm du composé azoïque en fonction du temps d'irradiation

L'irradiation conduit à la disparition des bandes d'absorption du dye dans le domaine 525-800 nm similaire à celle enregistrée dans le cas de la phtalocyanine de cuivre. Pour les longueurs d'onde inférieures à 525 nm, une augmentation de l'absorbance, se traduisant par un décalage du spectre vers les grandes longueurs d'onde, est observée. La superposition des spectres comporte un point isobestique à 525 nm.

La diminution de l'absorbance dans le domaine visible révèle une perte d'aromaticité de la molécule, caractérisée par la présence d'un point isobestique. L'augmentation de l'absorbance pour les longueurs d'onde inférieures à 525 nm provient des réactions de photovieillessement du polycarbonate (principalement des réactions de photo-Fries, mais également des réactions de photo-oxydation). Par conséquent, malgré une structure chimique différente, le photovieillessement se traduit par une perte d'absorbance dans le domaine du visible (blanchissement) pour les deux dyes.

La Figure 4.3 b), qui présente la variation de l'absorbance à 720 nm et à 780 nm (longueur d'onde fonctionnelle) au cours du vieillissement, indique que le dye perd 50 % de son absorption après seulement 50 h d'irradiation. D'autre part, cette figure apporte des informations relatives à la cinétique de dégradation du dye. Dans les deux cas, la décroissance de l'absorbance est d'abord rapide puis ralentit avant d'atteindre un plateau après 150 h d'irradiation.

Nous rappelons que l'objectif de ce travail de recherche est de corréliser les modifications physico-chimiques des constituants de CD-R à des évolutions numériques et analogiques des disques. Dans cette optique, des photovieillessements de CD-R sont donc nécessaires pour étudier l'impact du vieillissement du *dye* sur les paramètres du disque. Or, la couche de *dye* étant intercalée entre le polycarbonate et la couche réfléchissante, un CD-R entier ne peut être irradié que du côté du polycarbonate (« hv / polycarbonate / *dye* »). Ce sens d'irradiation est donc opposé à celui que nous avons utilisé précédemment. C'est pourquoi, pour évaluer l'impact de la présence du polycarbonate sur le photovieillessement du *dye*, des échantillons de polycarbonate avec *dye* ont été irradiés côté polycarbonate, c'est-à-dire dans le sens « hv / polycarbonate / *dye* ».

La Figure 4.4 a) présente l'évolution du spectre UV-Visible d'un échantillon de *dye* sur polycarbonate irradié en SEPAP 12/24 côté polycarbonate.

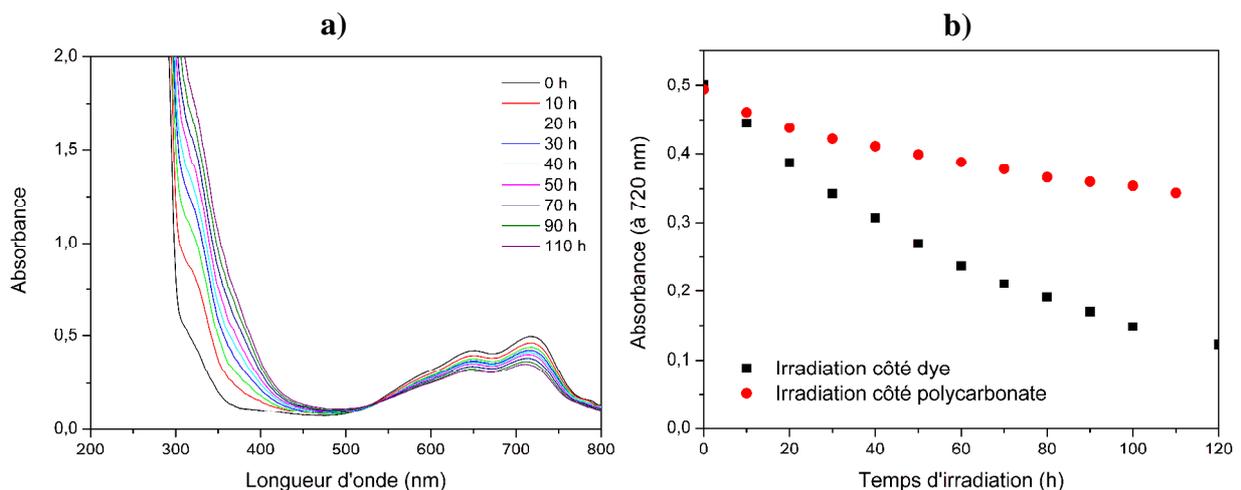


Figure 4.4. a) Spectres UV-Visible du composé azoïque lors du photovieillessement en SEPAP 12/24 sur polycarbonate (côté polycarbonate), b) Variation de l'absorbance à 720 nm du composé azoïque lors de l'irradiation côté *dye* ou côté polycarbonate

L'évolution du spectre du *dye* est similaire à celle obtenue dans le cadre d'une irradiation directe du *dye* : la photo-oxydation se traduit, d'une part, par une diminution des bandes d'absorption visibles du *dye* et d'autre part, par une augmentation de l'absorption du polycarbonate (jaunissement). La présence du polycarbonate entre le *dye* et la source d'irradiation ne semble pas modifier le mécanisme de dégradation du *dye*. La Figure 4.4 b), qui présente la variation de l'absorbance du composé azoïque à 720 nm lors d'une irradiation côté *dye* ou côté polycarbonate, montre que la cinétique de vieillissement du *dye* est affectée par le sens d'exposition. Après 100 h d'irradiation, la perte d'absorbance du *dye* à 720 nm

est 2,5 fois plus faible lorsque l'irradiation est réalisée du côté polycarbonate, ce qui signifie que le substrat en polycarbonate agit comme un filtre.

Avant vieillissement, l'effet filtre du polycarbonate provient de son absorption à 320 nm. Au cours de l'irradiation, les réactions de jaunissement du polycarbonate conduisent à un effet filtre de plus en plus important. Tout se passe comme si le *dye* était irradié derrière un filtre « dynamique », dont le spectre d'absorption varie au cours du temps. La complexité de ce type de filtre ne permet pas d'obtenir des informations directes relatives à l'impact des longueurs d'onde d'irradiation sur le photovieillessement du *dye*. Pour répondre à cette question, l'irradiation côté polycarbonate a été abandonnée au profit d'une irradiation côté *dye* filtrée à différentes longueurs d'onde par des filtres en verre (longueur d'onde fixe).

La Figure 4.5 a) présente l'évolution de l'absorbance à 720 nm d'échantillons de *dye* sur polycarbonate au cours de photovieillessements en SEPAP 12/24 filtrés à 290, 330 et 400 nm (sens « hv / filtre / *dye* / polycarbonate »).

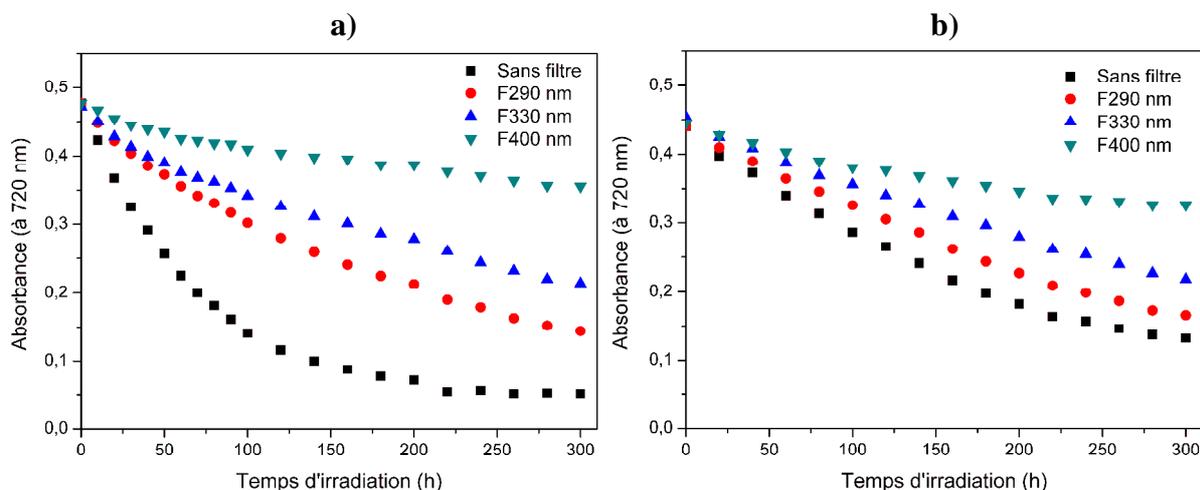


Figure 4.5. Variation de l'absorbance du composé azoïque à 720 nm au cours de photovieillessements filtrés ou non en a) SEPAP 12/24, b) Suntest XLS+

Les évolutions ont été normalisées (à la même absorbance à $t = 0$ h) en appliquant la méthode explicitée dans le paragraphe I. 1. L'utilisation du filtre à 290 nm entraîne, pour un temps donné, une réduction importante de la dégradation du *dye* : la perte d'absorbance après 100 h d'irradiation est deux fois plus faible lorsque le *dye* est irradié derrière le filtre F290 nm que sans filtre. Cet effet est accentué avec les filtres à 330 et 400 nm. Ces résultats indiquent que les réactions de dégradation du *dye* sont provoquées par les plus courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire par les rayonnements UV. Pourtant, le principal domaine d'absorption du *dye* est

situé dans le visible, entre 600 et 750 nm. Par conséquent, le photobleaching peut être probablement expliqué par l'absorption du *dye* à $\lambda < 350$ nm (voir l'encart de la Figure 4.3 a)).

Afin de compléter cette étude, des irradiations de *dye* sur polycarbonate ont été menées derrière les mêmes filtres en Suntest XLS+ (Figure 4.5 b)). Les évolutions mesurées lors d'irradiations en Suntest XLS+ sont similaires à celles observées en SEPAP 12/24 : pour un temps donné, la diminution de l'absorbance du *dye* à 720 nm est d'autant plus faible que la longueur d'onde du filtre utilisé est élevée. Ces résultats permettent également de comparer les deux systèmes d'irradiation. Lors de l'irradiation sans filtre, la diminution de l'absorbance après 100 h est 2 fois plus faible en Suntest XLS+ qu'en SEPAP 12/24. Cette observation peut être expliquée par la puissance plus importante émise entre 300 et 400 nm par la SEPAP 12/24. L'irradiation derrière les filtres à 290 et 330 nm conduit à des résultats très proches dans les deux enceintes. Par contre, l'utilisation du filtre à 400 nm entraîne, pour un temps donné, une dégradation légèrement plus importante dans le Suntest XLS+ que dans la SEPAP 12/24. Cette inversion peut être expliquée par les caractéristiques techniques des enceintes. En effet, les enceintes SEPAP 12/24 émettent un spectre discontinu dont la dernière raie est située à 580 nm. Au contraire, le Suntest XLS+ émet un spectre continu avec une forte puissance dans le domaine visible. Le nombre de photons émis dans le visible, qui est le domaine d'absorption du *dye* (entre 600 et 750 nm), est donc supérieur dans le Suntest XLS+, ce qui permet d'expliquer la dégradation plus importante du *dye* dans le Suntest XLS+ que dans la SEPAP 12/24 lors de l'utilisation du filtre F400 nm.

L'utilisation des filtres a permis de « modéliser » l'effet filtre du polycarbonate et d'étudier l'impact des longueurs d'onde d'irradiation sur la dégradation du *dye*. Les CD-R comportent une couche réfléchissante derrière le *dye*, ce qui complexifie le système. En effet, lors de l'irradiation d'un CD-R entier, le faisceau incident traverse d'abord le polycarbonate, puis le *dye* avant de se réfléchir sur la couche métallique et de retraverser le *dye* et le polycarbonate. Le trajet optique doit nécessairement avoir un impact sur la dégradation du *dye*. C'est pourquoi, afin de s'approcher du système réel, des échantillons de *dye* sur polycarbonate ont été irradiés en SEPAP 12/24 côté polycarbonate en plaçant une plaque réfléchissante en aluminium derrière le *dye*. Ce dispositif expérimental est schématisé sur la Figure 4.6.

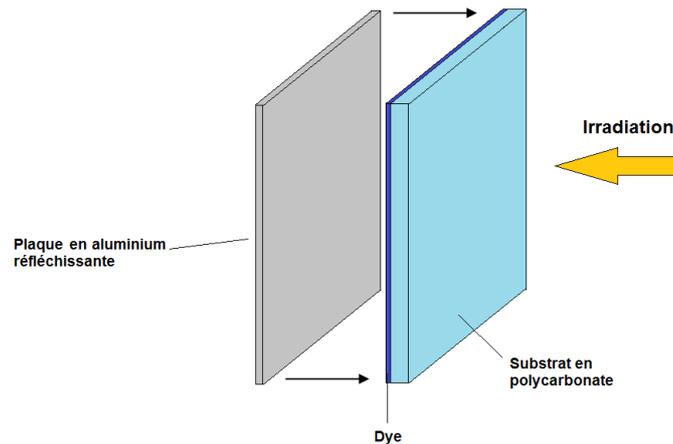


Figure 4.6. Schéma de l'irradiation d'un échantillon de *dye* sur polycarbonate avec une surface réfléchissante (miroir)

Cette plaque était amovible, ce qui a permis d'analyser les échantillons par spectrométrie UV-Visible en mode transmission entre chaque cycle d'irradiation. La Figure 4.7 a) présente l'évolution du spectre UV-Visible des échantillons de *dye* sur polycarbonate lors d'un photovieillessement côté polycarbonate avec miroir en SEPAP 12/24.

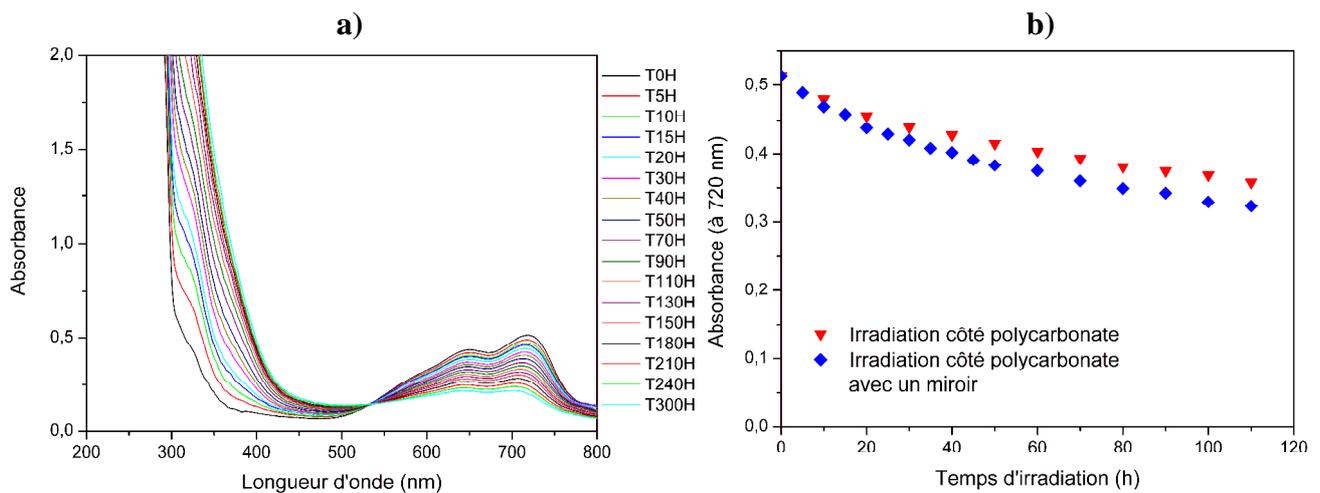


Figure 4.7. a) Spectres UV-Visible du composé azoïque lors du photovieillessement en SEPAP 12/24 côté polycarbonate avec un miroir, b) Variation de l'absorbance à 720 nm du composé azoïque lors d'irradiations côté polycarbonate avec ou sans miroir

Le photovieillessement du *dye* conduit à des évolutions du spectre UV-Visible comparables à celles identifiées précédemment : l'absorbance diminue dans le domaine visible (décoloration du *dye*) alors qu'elle augmente entre 300 et 450 nm (jaunissement du polycarbonate). La Figure 4.7 b) présente une comparaison entre la variation de l'absorbance du *dye* à 720 nm lors d'une irradiation côté polycarbonate avec ou sans surface réfléchissante. Les résultats, normalisés à même absorbance à $t = 0$ h, indiquent que la diminution d'absorbance à 720 nm lors d'une irradiation avec miroir est légèrement plus importante que sans miroir (pour un

temps donné). En effet, en doublant le trajet optique du faisceau incident, la réflexion sur la plaque métallique augmente la probabilité que des photons efficaces soient absorbés par le *dye*. Il est donc normal que l'irradiation avec la plaque réfléchissante entraîne une perte d'absorbance supérieure à l'irradiation sans plaque réfléchissante.

L'utilisation d'un miroir en aluminium et l'irradiation côté polycarbonate visaient à s'approcher des conditions d'irradiation d'un CD-R entier. Cependant, il est important de noter que le contact étroit entre la couche réfléchissante des CD-R et le *dye* peut limiter la diffusion d'oxygène et modifier les cinétiques de photo-bleaching du *dye*.

I.3. Perte des propriétés fonctionnelles

L'étude de la photo-oxydation des *dyes* de CD-R a mis en évidence des évolutions physico-chimiques qui pourraient altérer leurs propriétés fonctionnelles. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes focalisés sur la modification de deux propriétés fonctionnelles des *dyes*: l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k . L'évolution de ces deux grandeurs, primordiales pour la lecture et la gravure des CD-R, a été étudiée par ellipsométrie spectroscopique. Cette étude a été menée avec des dépôts de composé azoïque et de phtalocyanine de cuivre sur des lames de verre.

I.3.1. Etude de la phtalocyanine de cuivre

Comme expliqué dans le chapitre 2, l'ellipsométrie spectroscopique est basée sur la mesure du changement d'état de polarisation d'une lumière polychromatique après transmission / réflexion sur l'échantillon. La comparaison des données expérimentales avec un modèle permet d'obtenir le coefficient d'extinction k et l'indice de réfraction n des couches traversées. Pour déterminer les indices des *dyes* de CD-R, nous avons choisi de préparer des dépôts sur des lames de verre, qui sont des supports épais dont la modélisation ellipsométrique est parfaitement connue. La modélisation du *dye* de type phtalocyanine a été effectuée à partir d'un modèle de Lorentz modifié. Fritz et al. ^[238] et Djuricic et al. ^[239] ont montré l'efficacité de ce type de modèles pour l'étude des phtalocyanines. La première étape de notre travail a consisté à vérifier la validité du modèle créé en comparant le spectre d'indice k au spectre UV-Visible du *dye*. La Figure 4.8 présente l'évolution du spectre d'indice k d'un dépôt de phtalocyanine de cuivre sur verre au cours d'un photovieillessement en SEPAP 12/24.

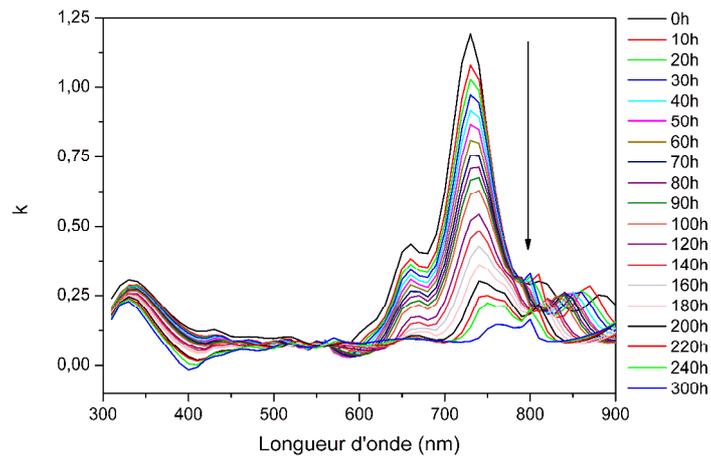


Figure 4.8. Spectres d'indice k de la phtalocyanine de cuivre au cours du photovieillessement en SEPAP 12/24 (dépôt sur verre)

Avant vieillissement, le spectre d'indice k comporte deux bandes dans le domaine visible correspondant aux bandes Q de la phtalocyanine (avec un maximum à 730 nm). L'allure de cette figure est très similaire à celle du spectre UV-Visible de la phtalocyanine de cuivre (voir Figure 4.2 a)), ce qui valide le modèle ellipsométrique conçu. En effet, l'absorbance d'un composé est directement proportionnelle à son coefficient d'extinction molaire (loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon.l.c$ avec ϵ , le coefficient d'extinction molaire, l , la longueur du trajet optique et c , la concentration en espèces absorbantes). D'autre part, le photovieillessement entraîne une diminution de l'indice k qui est cohérente avec les diminutions d'absorbance discutées précédemment (paragraphe I. 1).

La décroissance de l'indice k à 780 nm pourrait, en particulier, entraîner des problèmes de gravure. En effet, la gravure repose sur une dégradation thermique du *dye* provoquée par son absorption à 780 nm. Si le *dye* n'absorbe plus à cette longueur d'onde, la gravure du disque sera difficile voire impossible.

L'évolution de l'indice de réfraction n au cours du photovieillessement est présentée en Figure 4.9.

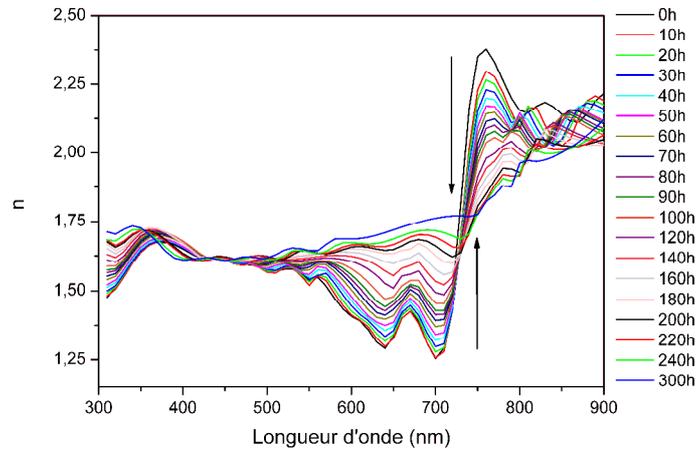


Figure 4.9. Spectres d'indice n de la phtalocyanine de cuivre au cours du photovieillessement en SEPAP 12/24 (dépôt sur verre)

Avant vieillissement, le spectre d'indice n comporte un minimum à 700 nm ($n = 1,25$) et un maximum à 760 nm ($n = 2,40$). L'indice n à 780 nm vaut 2,26, ce qui est conforme aux caractéristiques techniques des CD-R. En effet, comme expliqué dans le chapitre 1 (I. 2. 2), les couches enregistrables de CD-R doivent posséder un indice n élevé à 780 nm, typiquement supérieur à 2 [31, 32]. La Figure 4.9 comporte un point isobestique à 730 nm. Le photovieillessement provoque d'une part, une augmentation de l'indice n entre 500 et 730 nm et d'autre part, une diminution entre 730 et 800 nm.

Les phénomènes de réfraction proviennent d'interactions entre une onde électromagnétique et la matière [33, 240]. Les variations observées d'indice confirment bien une modification physico-chimique du *dye* au cours du photovieillessement. La diminution de l'indice n à 780 nm pourrait avoir des conséquences dramatiques sur la conservation des données stockées dans le CD-R. En effet, la valeur élevée de cet indice participe à la création d'un contraste important entre les *pits* (zones gravées) et l'intersillon [31]. La décroissance de l'indice n pourrait donc « atténuer » l'intensité du signal réfléchi lors de la lecture du disque et conduire à des problèmes de décodage et à l'apparition d'erreurs numériques.

I.3.2. Etude du composé azoïque

Une étude similaire a été menée avec le *dye* azoïque, en utilisant de nouveau, un modèle de Lorentz modifié. De la même façon, la première étape a consisté à vérifier la validité du modèle en comparant le spectre d'indice k au spectre UV-Visible du *dye*. La Figure 4.10

présente l'évolution du spectre d'indice k du *dye* azoïque déposé sur lame de verre au cours d'un photovieillessement en SEPAP 12/24.

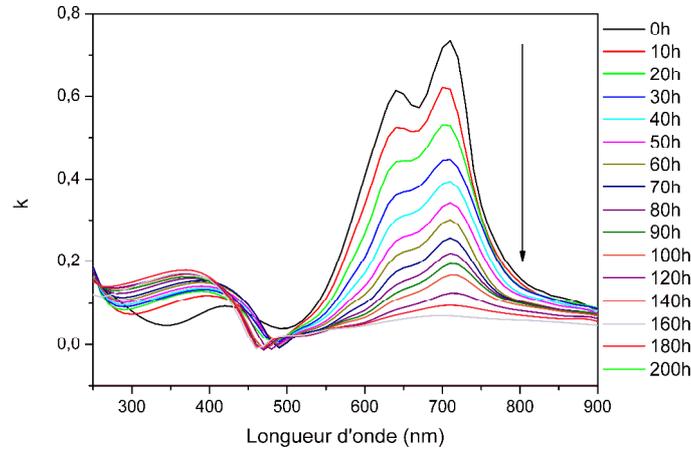


Figure 4.10. Spectres d'indice k du *dye* azoïque au cours du photovieillessement en SEPAP 12/24 (dépôt sur verre)

Avant vieillessement, le spectre d'indice k du composé azoïque comporte deux maximums dans le domaine visible à 640 et 710 nm. Ces maximums figurent sur le spectre UV-Visible à 650 et 720 nm. La cohérence entre le spectre d'indice k et le spectre UV-Visible confirme la validité du modèle créé. Les irradiations conduisent à une diminution de l'indice k qui est également conforme aux résultats obtenus par spectrométrie UV-Visible. De nouveau, la diminution de l'indice k à 780 nm pourrait induire des problèmes de gravure des disques.

L'évolution du spectre d'indice de réfraction n du *dye* azoïque est donnée en Figure 4.11.

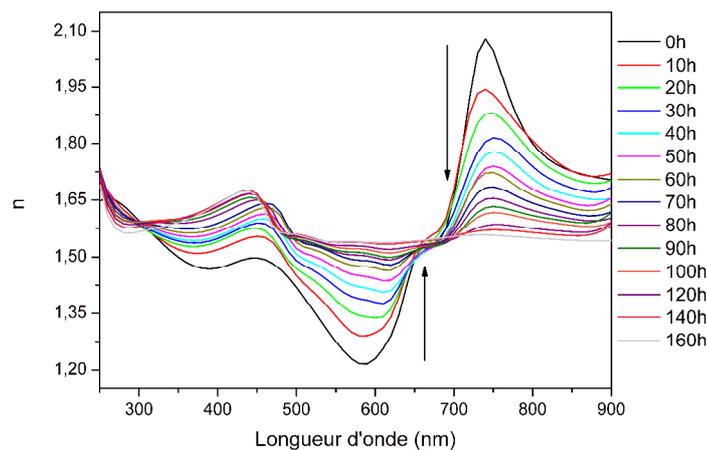


Figure 4.11. Spectres d'indice n du composé azoïque au cours du photovieillessement en SEPAP 12/24 (dépôt sur verre)

Avant vieillessement, le spectre d'indice n comporte un minimum à 590 nm ($n = 1,22$) et un maximum à 740 nm ($n = 2,08$). Par conséquent, malgré des structures chimiques différentes,

l'allure du spectre d'indice n du *dye* azoïque (Figure 4.11) est similaire à celle de la phtalocyanine de cuivre (Figure 4.9). Le photovieillessement provoque une augmentation de l'indice pour $\lambda < 670$ nm et une diminution pour $\lambda > 670$ nm. Ces modifications, qui sont très proches de celles observées dans le cas de la phtalocyanine, traduisent une évolution physico-chimique du *dye* azoïque. A 780 nm, le photovieillessement conduit à une diminution de l'indice de plus de 20 % après 160 h d'irradiation. Une telle modification pourrait entraîner des problèmes de lecture, comme dans le cas de la phtalocyanine.

L'application de contraintes photochimiques sur les *dyes* de CD-R modifie considérablement leurs propriétés physico-chimiques. Il paraît primordial de déterminer si l'application de contraintes thermiques conduit à des modifications ou non.

II. Thermovieillessements

Afin d'étudier l'impact d'une contrainte thermique sur la phtalocyanine de cuivre et sur le composé azoïque, des vieillessements thermiques ont été menés à 120 °C en présence d'oxygène. L'objectif de ce type de vieillessements est d'identifier d'éventuelles modifications physico-chimiques pouvant altérer les propriétés fonctionnelles des deux *dyes*.

II.1. Etude de la phtalocyanine de cuivre

Des échantillons de phtalocyanine de cuivre sur polycarbonate et des dépôts sur KBr ont été soumis à une thermo-oxydation à 120 °C pour une durée maximale de 400 h. Cette expérience n'a conduit à aucune modification du spectre UV-Visible et aucune modification du spectre infrarouge du *dye* après 400 h d'exposition. Ce résultat confirme donc la stabilité thermique des phtalocyanines mentionnée dans la littérature ^[154-156].

II.2. Etude du composé azoïque

La Figure 4.12 présente l'évolution du spectre UV-Visible d'un échantillon de *dye* sur polycarbonate thermo-oxydé à 120 °C.

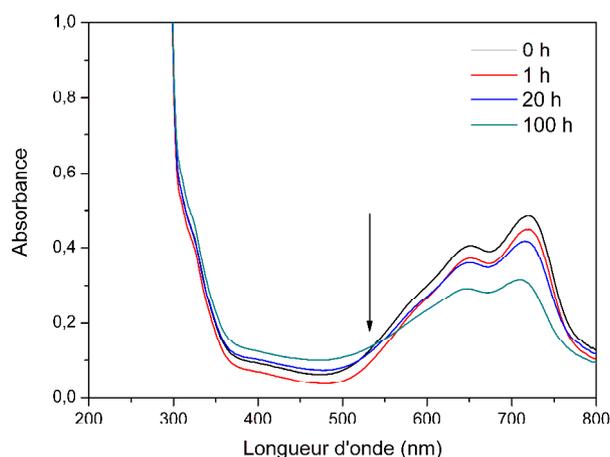


Figure 4.12. Spectres UV-Visible du composé azoïque lors d'un thermovieillessement à 120 °C (sur polycarbonate)

Après 1 h de vieillissement, l'absorbance du *dye* diminue sur la totalité du spectre UV-Visible. Cette diminution globale de l'absorbance peut être liée à un phénomène d'érosion conduisant à une diminution de l'épaisseur de *dye* au cours des toutes premières heures d'exposition. La diminution de l'absorbance dans le domaine visible après 20 et 100 h

de vieillissement peut, quant à elle, être attribuée à une modification chimique car les courbes présentent un point isobestique à environ 540 nm. Les réactions impliquées dans le vieillissement thermo-oxydatif du composé azoïque conduisent donc à une « perte de couleur » similaire à celle observée en photo-oxydation. Il est fort probable que cette perte d'absorbance résulte également d'une rupture de la conjugaison du *dye*. D'après la littérature, la stabilité thermique des *dyes* azoïques est très variable et dépend de leur structure chimique^[171, 172].

La perte d'absorbance du *dye* a nécessairement un impact négatif sur ses propriétés fonctionnelles. D'après ces résultats, le thermovieillessement du *dye* azoïque pourrait conduire à des problèmes de gravure des CD-R, comme dans le cas du photovieillessement.

Conclusion

Les expériences de photovieillessement de *dyes*, de type phtalocyanine de cuivre ou composé azoïque, ont conduit à des modifications physico-chimiques importantes, qui se traduisent, en partie, par une disparition de leur absorbance dans le domaine visible. Malgré des structures chimiques différentes entre un composé azoïque et une phtalocyanine, un phénomène de « photobleaching », qui correspond à une décoloration, a été observé pour les deux types de *dyes*. Cette évolution similaire peut être expliquée par le fait que la couleur du *dye* est due à une délocalisation d'électrons π . Le photovieillessement provoque une rupture de l'aromaticité qui se manifeste, dans les deux cas, par une perte d'absorption. Les propriétés fonctionnelles des *dyes* sont largement affectées par ces réactions de photovieillessement. Le paramètre primordial des *dyes* est l'indice de réfraction n . Cet indice subit des variations importantes au cours du photovieillessement, qui se traduisent à 780 nm (longueur d'onde fonctionnelle des CD-R), par une forte diminution. Une telle modification pourrait affecter directement la conservation des données stockées dans le CD-R en atténuant l'intensité du signal laser réfléchi lors de la lecture, ce qui pourrait entraîner l'apparition d'erreurs numériques. D'autre part, la perte d'absorbance à 780 nm pourrait conduire à des difficultés de gravure.

Bien que le comportement photochimique du *dye* azoïque soit similaire à celui de la phtalocyanine, le vieillessement thermique des deux types de *dyes* présente des différences. En effet, les expériences de thermovieillessement ont mis en évidence une importante stabilité thermique de la phtalocyanine conforme aux résultats de la littérature. Au contraire, le thermovieillessement du composé azoïque a conduit à une diminution de son absorbance dans le domaine visible, proche de celle observée dans des conditions de photo-oxydation. Dans le cas de ce *dye*, le vieillessement thermique entraîne, par conséquent, une perte de propriété fonctionnelle.

Ces expériences de photovieillessement et de thermovieillessement ont permis de recueillir des données essentielles concernant les modifications physico-chimiques des couches enregistrables de CD-R. Dans la suite de l'étude, ces données seront corrélées avec des photovieillessements et des thermovieillessements de CD-R entiers.

Chapitre 5

VIEILLISSEMENT DES VERNIS

Introduction

La dernière étape de fabrication des CD-R consiste à déposer un vernis acrylique sur la couche métallique. Dans le cas des Blu-ray, un vernis appelé « couche optique » est également appliqué directement sur la couche enregistrée. Le rôle de ces vernis est essentiel dans la conservation des données puisqu'ils permettent de protéger les couches les plus fragiles du disque d'éventuelles agressions extérieures liées une mauvaise utilisation (rayures, ...). La conservation des propriétés fonctionnelles des vernis est donc un élément-clé pour la pérennité des informations archivées. Afin de mettre en évidence d'éventuelles défaillances de ces matériaux, des contraintes photochimique et thermique ont été appliquées sur des vernis prélevés directement sur des disques. L'attribution des modifications chimiques nécessite de connaître la structure exacte du polymère étudié. Or, les vernis de CD-R étant des formulations industrielles, peu d'informations sont disponibles à ce sujet. L'identification des réactions intervenant dans le vieillissement des vernis sera réalisée avec l'étude d'un composé « modèle ».

Une première partie présentera les résultats de vieillissement de vernis prélevés sur des disques en se focalisant d'une part, sur les modifications chimiques des vernis et d'autre part, sur les pertes de propriétés fonctionnelles provoquées par ces contraintes. Une deuxième partie sera consacrée aux résultats de vieillissement d'une résine polyester insaturée « modèle ». Les similitudes de structure entre un polymère acrylique et un polyester permettront de transposer les résultats du vernis « modèle » aux cas réels des vernis de disques optiques.

I. Etude de vernis de CD-R et de Blu-ray

Afin de caractériser le vieillissement des vernis utilisés dans la conception des disques optiques, des contraintes thermique et photochimique ont été appliquées, soit sur un vernis de CD-R, soit sur une couche optique de Blu-ray pressé (BD). Le vernis de CD-R adhère très fortement à la couche métallique, et il n'est, par conséquent, pas possible de l'isoler. Ce problème d'échantillonnage a limité les possibilités de caractérisation du vieillissement de ce matériau. C'est pourquoi, le vieillissement des vernis a été principalement étudié à partir d'une couche optique de BD, qui peut être facilement isolée par la méthode du scotch-tape. Les structures chimiques des deux vernis ont été comparées à partir des empreintes des spectres IR. La Figure 5.1 présente une superposition entre le spectre infrarouge d'un vernis de CD-R et de la couche optique des Blu-ray.

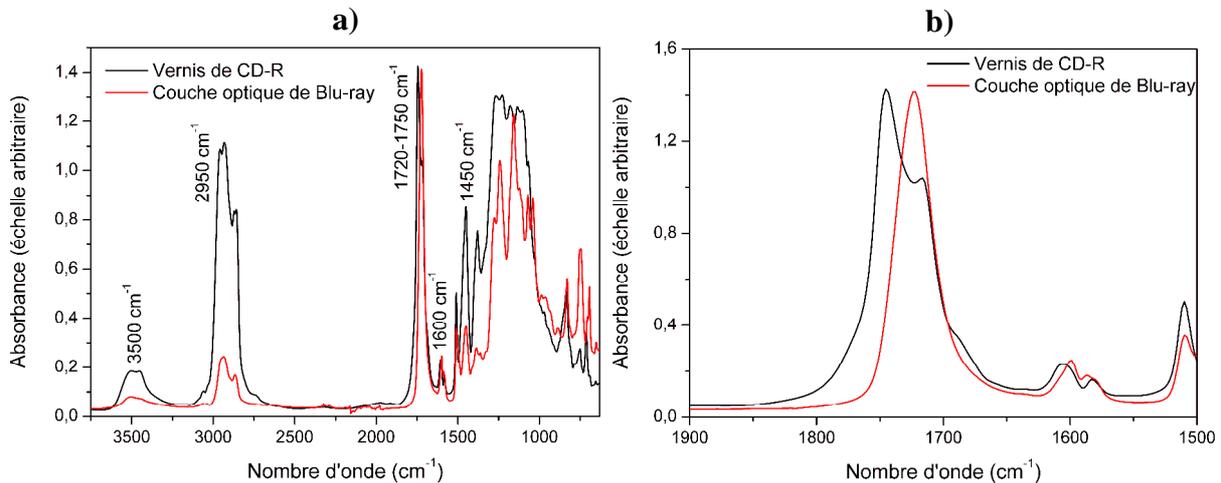


Figure 5.1. Spectres infrarouge d'un vernis de CD-R (mode réflexion-absorption) et d'une couche optique de Blu-ray (mode ATR diamant) entre a) 400 et 4000 cm^{-1} et b) 1500 et 1900 cm^{-1} . Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande des carbonyles (entre 1700 et 1800 cm^{-1})

La Figure 5.1 a) montre de nombreuses similitudes entre le spectre infrarouge du vernis de CD-R et celui de la couche optique de BD. Ces deux matériaux comportent une absorption à 3500 cm^{-1} caractéristique des fonctions alcools (Figure 5.1 a)) et une bande intense à 1722 cm^{-1} (couche optique de BD) et 1745 cm^{-1} (vernis de CD-R), caractéristique de fonctions carbonyles qui peuvent correspondre à des esters, des acides ou des cétones (Figure 5.1 b)). Les bandes à 1450 et à 1600 cm^{-1} indiquent la présence de cycles aromatiques. Cette observation est confirmée par la faible absorption à 3060 cm^{-1} relative aux liaisons =C-H^[229]. Néanmoins, une petite différence entre le spectre du vernis de CD-R et de la couche optique de Blu-ray peut être observée sur la Figure 5.1 b). En effet, la bande des

carbonyles du vernis de CD-R présente un maximum à 1745 cm^{-1} avec un épaulement à 1716 cm^{-1} alors que dans le cas de la couche optique de BD, une seule bande IR avec un maximum à 1722 cm^{-1} est observée. Le dédoublement, dans le cas du vernis de CD-R, peut être attribué à l'existence de plusieurs types de fonctions carbonyles (non équivalentes).

Ces spectres sont cohérents avec les données de la littérature qui mentionnent l'utilisation de vernis de types acryliques [30, 63]. Ces caractérisations par spectrométrie infrarouge indiquent que globalement les vernis de CD-R et la couche optique de BD présentent des analogies de structure chimique. Les résultats obtenus à partir de la couche optique de Blu-ray pourront être transposés au vernis des CD-R.

I.1. Vieillessement photochimique

Des expériences de photovieillessement accéléré d'un vernis de CD-R et d'une couche optique de BD pressé ont été réalisées en SEPAP 12/24.

I.1.1. Structure chimique

- Vernis de CD-R

Le photovieillessement du vernis des CD-R a consisté à irradier l'ensemble vernis / couche réfléchissante, du fait de l'impossibilité de séparer convenablement ces deux matériaux. La présence de la couche métallique a permis d'analyser le vernis par spectrométrie infrarouge en mode réflexion-absorption. La Figure 5.2 présente les modifications des spectres IR dans le domaine des hydroxyles et des carbonyles lors du photovieillessement.

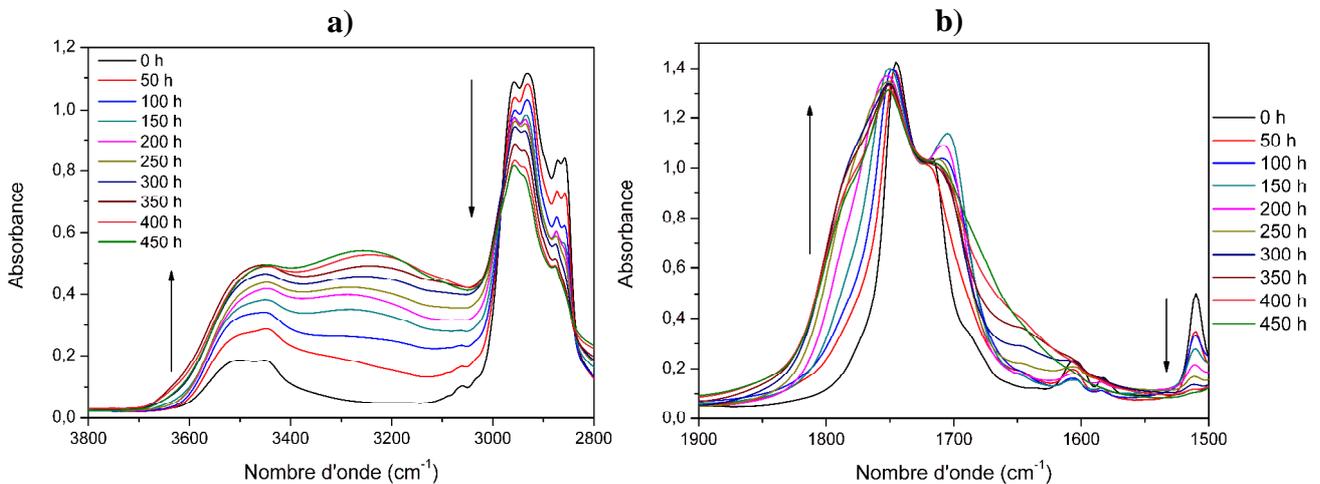


Figure 5.2. Spectres infrarouge du vernis de CD-R *Verbatim* au cours de la photo-oxdation en SEPAP 12/24 entre a) 2800 et 3800 cm^{-1} et b) 1500 et 1900 cm^{-1} (mode réflexion-absorption)

Le photovieillessement du vernis de CD conduit à l'apparition sur le spectre IR d'une large bande avec un maximum à 3250 cm^{-1} et à la diminution de l'absorption à 2950 cm^{-1} , correspondant respectivement à la formation de composés hydroxylés et à la diminution des vibrations C-H aliphatiques (Figure 5.2 a)). La Figure 5.2 b) indique un élargissement de la bande d'absorption des carbonyles avec l'apparition d'un épaulement à 1790 cm^{-1} , qui peut être attribué à la formation de composés carbonylés. La disparition progressive de l'absorption à 1510 cm^{-1} indique des réactions affectant les cycles aromatiques du vernis. L'ensemble de ces modifications permet de mettre en évidence l'instabilité du vernis de CD-R lors de l'application d'une contrainte photochimique. L'évolution des spectres IR montre qu'un plateau est atteint après 400 h d'exposition.

- Vernis de BD

Une partie de l'étude a également été menée avec une couche optique de Blu-ray pressé (BD). Cette couche, qui se présente sous la forme d'un film de $70\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, a été photovieillie en SEPAP 12/24. Les modifications du spectre infrarouge ATR de films libres de cette couche optique sont représentées en Figure 5.3.

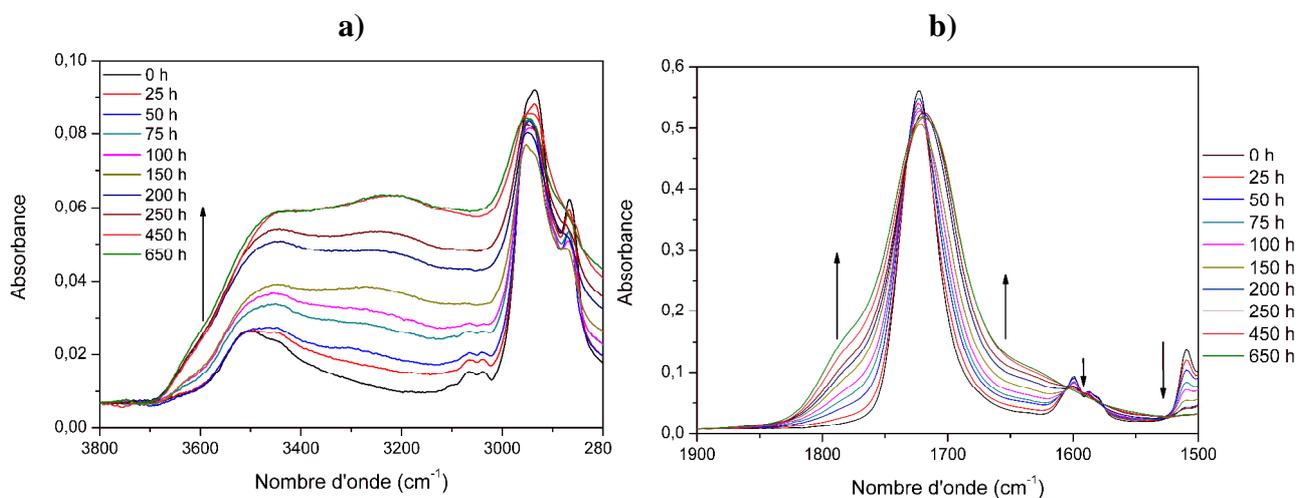


Figure 5.3. Spectres infrarouge d'une couche optique de Blu-ray au cours de la photo-oxydation en SEPAP 12/24 entre a) 2800 et 3800 cm^{-1} et b) 1500 et 1900 cm^{-1} (mode ATR diamant)

Les irradiations conduisent d'une part, à l'apparition sur les spectres IR d'une bande d'absorption à 3250 cm^{-1} correspondant à la formation de composés hydroxylés et d'autre part, à une diminution de la bande de vibration C-H à 2940 cm^{-1} (Figure 5.3 a)). Dans le domaine des carbonyles, le photovieillessement entraîne également un élargissement de la bande centrée à 1720 cm^{-1} , avec l'apparition d'un épaulement à 1790 cm^{-1} . Une diminution

des bandes IR à 1510 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} correspondant aux vibrations C=C aromatiques est également observée ^[229].

D'après ces analyses par spectrométrie IR, les modifications chimiques de la couche optique de BD (Figure 5.3) sont similaires à celles du vernis de CD-R (Figure 5.2). Dans les deux cas, le photovieillessement conduit à des réactions d'oxydation des macromolécules qui se manifestent par la formation de composés hydroxylés et carbonylés ainsi que par la diminution des vibrations C-H aliphatiques et C=C aromatiques. Les similitudes de comportement entre le vernis et la couche optique de BD confirment leur appartenance à une famille de polymères comportant les mêmes fonctions chimiques.

Les modifications chimiques de la couche optique de BD ont été mises en évidence par spectrométrie infrarouge en mode ATR. Ce mode permet d'analyser uniquement les premiers micromètres du matériau ^[241]. Dans la suite de cette étude, les analyses spectrométriques, mécaniques ou calorimétriques permettront d'étudier l'épaisseur entière de la couche optique. L'avantage des analyses non surfaciques est de pouvoir recueillir des informations sur la dégradation « globale » du film de polymère conduisant à d'éventuelles pertes de propriétés fonctionnelles. Il est néanmoins primordial de déterminer, au préalable, quelle est l'épaisseur de polymère dégradé afin de quantifier l'effet de « dilution » observé lors de l'analyse de l'épaisseur totale de l'échantillon. Le profil de photo-oxydation de la couche optique de BD a été obtenu par microspectroscopie infrarouge (voir chapitre 2, III. 1. 2). La faible épaisseur du film (environ $70\text{ }\mu\text{m}$) a nécessité d'inclure, au préalable, l'échantillon dans une résine époxyde. La Figure 5.4 présente ce profil enregistré en mode transmission à 1800 cm^{-1} sur une coupe transversale de $10\text{ }\mu\text{m}$. L'absorbance des points de mesure situés dans les dix premiers microns a été corrigée car le faisceau d'analyse était partiellement sur la résine époxyde (normalisation par rapport à la largeur totale du faisceau).

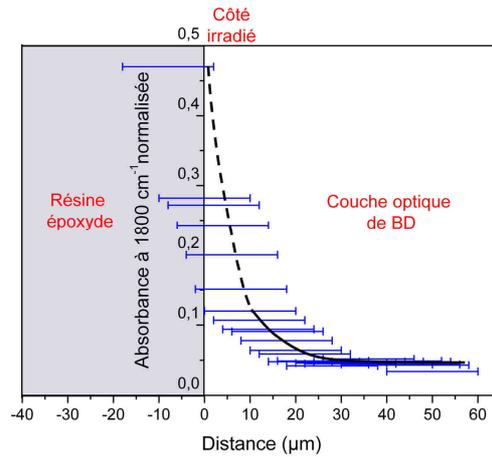


Figure 5.4. Profil de photo-oxydation d'une couche optique de Blu-ray irradiée 200 h en SEPAP 12/24 déterminé à 1800 cm^{-1} par microspectroscopie infrarouge. Les barres correspondent à la largeur totale du faisceau d'analyse ($20\text{ }\mu\text{m}$)

La Figure 5.4 indique que 85 % de la dégradation du film est localisée dans les dix premiers microns. De plus, la couche optique n'est pas dégradée au-delà de 20 micromètres. Ce profil étroit de dégradation doit être mis en relation avec l'épaisseur totale du film qui est de $70\text{ }\mu\text{m}$. En considérant que seuls les vingt premiers microns sont dégradés, il en résulte que 65 % de l'épaisseur totale de la couche optique ne présente aucune dégradation. Ce résultat devra être pris en compte lors d'analyses de l'épaisseur totale du film.

Afin d'identifier les composés formés au cours de la photo-oxydation d'une couche optique de BD, un traitement chimique au tétrafluorure de soufre (SF_4) a été réalisé sur un échantillon non vieilli et sur un film photo-oxydé 950 h. SF_4 réagit avec les acides carboxyliques mais ne réagit pas avec les autres composés carbonylés (esters, cétones...). Le principe et la méthode des traitements chimiques ont été décrits dans le chapitre 2 (paragraphe III. 2). La Figure 5.5 présente une comparaison entre les spectres infrarouge (enregistrés en transmission) des échantillons avant et après traitement SF_4 .

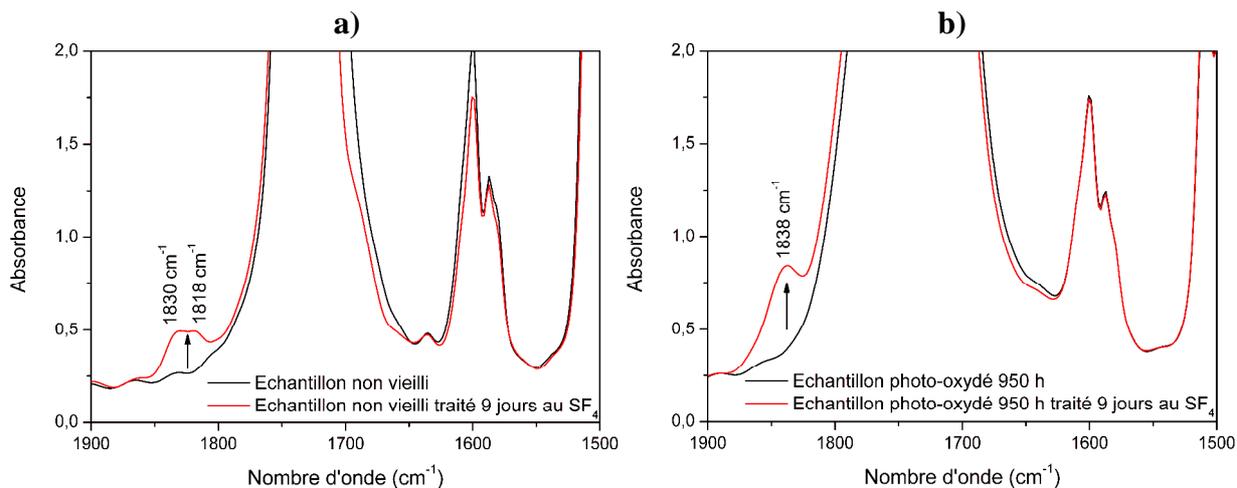


Figure 5.5. Spectres infrarouge (transmission) avant et après traitement chimique au tétrafluorure de soufre (SF₄) d'une couche optique de Blu-ray a) non vieilli et b) photo-oxydée 950 h

Avant vieillissement, la réaction de dérivation chimique par SF₄ conduit à l'apparition d'une large bande d'absorption avec deux maximums à 1830 et 1818 cm⁻¹, caractéristiques de fluorures d'acyle [196, 242]. Le polymère contient donc, avant vieillissement, des acides carboxyliques de différentes structures, probablement aromatiques et aliphatiques. La diminution de la largeur de la bande des carbonyles correspond à la disparition de l'espèce ayant réagi avec SF₄. Le traitement chimique avec SF₄ de l'échantillon photo-oxydé 950 h entraîne la formation d'une nouvelle bande IR à 1838 cm⁻¹ qui révèle la présence d'acides carboxyliques aliphatiques issus de la photo-oxydation.

I.1.2. Architecture macromoléculaire

Les modifications chimiques résultant de la photo-oxydation du vernis peuvent avoir une influence sur son architecture macromoléculaire. L'architecture macromoléculaire peut être étudiée, en particulier, par des analyses thermomécaniques dynamiques (DMTA). Parmi les différentes grandeurs mesurées, le facteur de perte ($\tan \delta$) est un paramètre pertinent permettant de caractériser d'une part, la transition vitreuse du polymère, et d'autre part, le rapport entre le caractère visqueux et élastique du matériau [210]. La Figure 5.6 présente l'évolution de $\tan \delta$ de la couche optique de BD au cours du photovieillessement en SEPAP 12/24.

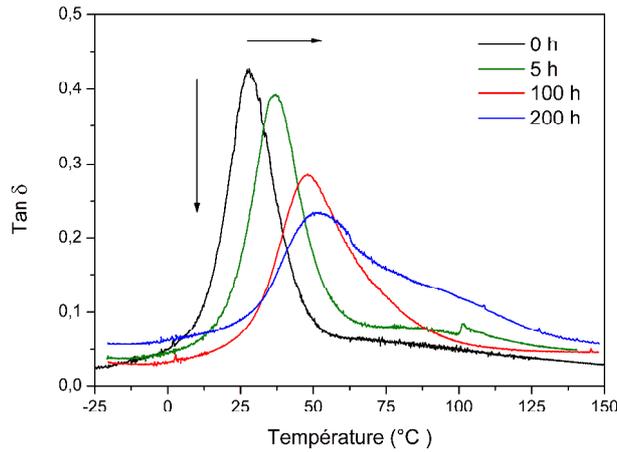


Figure 5.6. Evolution de tan δ d'une couche optique de Blu-ray au cours de la photo-oxydation en SEPAP 12/24

Le photovieillessement conduit à des modifications importantes du facteur de perte ($\tan \delta$) qui se traduisent par une diminution de la hauteur du pic, un décalage vers les plus hautes températures du maximum de $\tan \delta$ et un élargissement du pic.

Le décalage du maximum du pic vers les températures plus élevées indique une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g). Or, une augmentation de T_g correspond à une diminution de la mobilité des chaînes de polymère ^[223] et peut être attribuée à des réactions de réticulation. D'autre part, comme expliqué dans le chapitre 2 (III. 4. 3), $\tan \delta$ est égal au rapport entre le module visqueux (E'') et le module élastique (E'). Une diminution de $\tan \delta$ (E'' / E') indique donc que E' devient prépondérant par rapport à E'' , ce qui signifie que la composante élastique dans le comportement global du matériau devient plus importante. Une augmentation de l'élasticité est parfaitement cohérente avec la densification du système résultant de réactions de réticulation. En effet, ce phénomène intervient, par exemple, lors de la vulcanisation des élastomères, laquelle limite le caractère visqueux du polymère (aux hautes températures ou aux temps de sollicitation longs) par rapport au caractère élastique ^[243]. L'augmentation de la largeur du pic de $\tan \delta$ correspond, quant à elle, à un élargissement du domaine de température de la transition vitreuse. Or, la transition vitreuse d'un polymère donné dépend de sa masse molaire ^[224]. L'élargissement du pic du facteur de perte indique donc une distribution plus large des masses molaires, c'est-à-dire une augmentation de l'indice de polydispersité.

Le Tableau 5.1 indique les valeurs de la Tg mesurées par DMTA et par DSC au cours du photovieillessement.

Tableau 5.1. Variation de la température de transition vitreuse (Tg) et de la masse molaire critique entre deux points de réticulation (Mc) d'une couche optique de Blu-ray au cours de la photo-oxydation en SEPAP 12/24

Temps d'irradiation (h)	Tg (°C)		Mc (g mol ⁻¹)
	DMTA	DSC	DMTA
0	28	22	133
5	37		135
100	48	38	126
200	52		88

Les mesures effectuées par DMTA indiquent que la température de transition vitreuse de la couche optique subit une augmentation de 9 °C dès les cinq premières heures d'irradiation. Un vieillissement de 200 h conduit à une augmentation de la Tg de 24 °C (par rapport à la valeur initiale). Une tendance similaire a été observée par DSC. Il est important de noter que les valeurs mesurées par ces deux techniques sont sensiblement différentes. En effet, la température de transition vitreuse dépend largement de la technique utilisée pour la mesurer ainsi que de la sollicitation appliquée [244]. La DMTA étant une technique thermomécanique et la DSC une technique calorimétrique (mesure d'un flux de chaleur), il est normal que les valeurs mesurées soient différentes.

Le Tableau 5.1 présente également la variation de la masse molaire critique (Mc) entre deux ponts de réticulation (mesurée par DMTA). Ces résultats, qui doivent être de préférence interprétés de façon relative, révèlent une diminution de Mc de l'ordre de 35 % après 200 h de photo-oxydation. La diminution de Mc implique la formation d'un nombre croissant de points de réticulation au cours du vieillissement. Dans le cas des réseaux tridimensionnels, la masse molaire critique est reliée à la température de transition vitreuse du réseau par la relation de Fox-Loshaek [245, 246] :

$$Tg_{\text{réseau}} = Tg_{\text{polym}} + \frac{A}{Mc}$$

Avec Tg_{polym} : la température de transition vitreuse du polymère non réticulé, Mc : la masse molaire critique et A : un facteur dépendant des volumes libres. D'après cette équation, une augmentation de la Tg du réseau implique une augmentation du rapport $\frac{A}{Mc}$.

Les analyses par DMTA et DSC ont permis de mettre en évidence un impact important de la photo-oxydation sur l'architecture macromoléculaire de la couche optique de BD. Les irradiations conduisent, en effet, à des réactions de réticulation qui pourraient avoir deux origines. D'une part, la couche optique de BD étant un polymère photopolymérisé, le photovieillessement peut donc entraîner une post-réticulation. D'autre part, une réticulation pourrait intervenir au cours du processus de photo-oxydation. En effet, l'oxydation des macromolécules conduit à la formation de radicaux qui peuvent ensuite se recombinaer et donc provoquer des phénomènes de réticulation oxydante. Ce double comportement est assez classique pour les substrats photopolymérisés.

I.1.3. Propriétés optiques

Ces modifications chimiques de la couche optique pourraient avoir un impact sur ses propriétés fonctionnelles et, en particulier, sur ses propriétés optiques. La Figure 5.7 a) présente les spectres UV-Visible de la couche optique de BD au cours de la photo-oxydation.

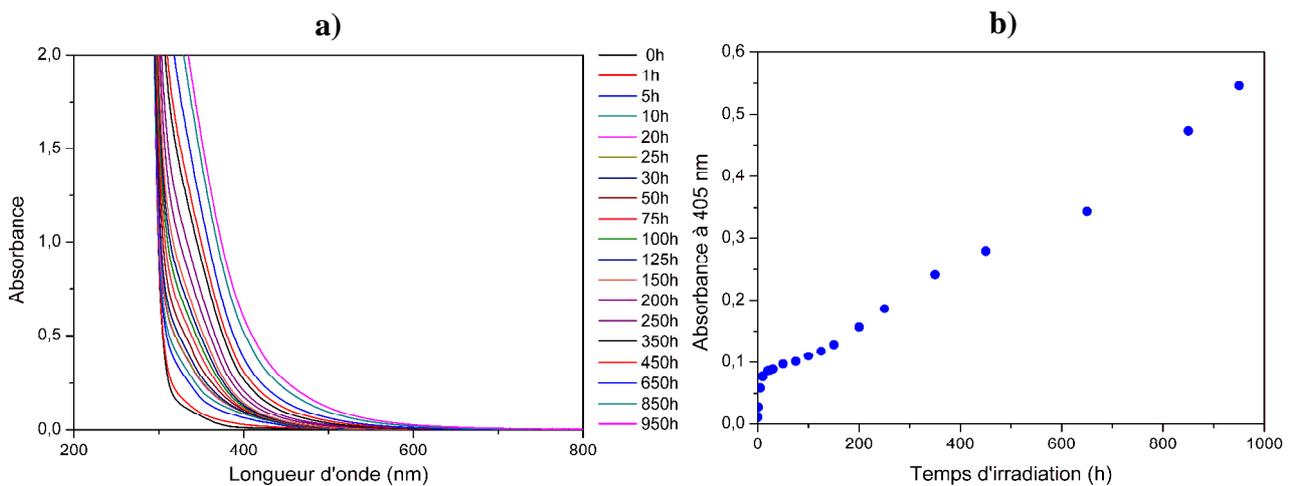


Figure 5.7. a) Spectres UV-Visible d'une couche optique de Blu-ray au cours de la photo-oxydation en SEPAP 12/24, b) Evolution de l'absorbance à 405 nm au cours du vieillissement

Avant vieillissement, la couche optique est totalement transparente au-delà de 390-400 nm. Le photovieillessement conduit à une augmentation de l'absorbance dans le domaine UV et dans le visible jusqu'à environ 600-650 nm. La variation de l'absorbance à 405 nm en fonction du temps de vieillissement est représentée en Figure 5.7 b). L'absorbance à 405 nm augmente d'abord rapidement durant les dix premières heures, puis plus lentement selon une évolution quasi-linéaire.

La transparence de la couche optique avant vieillissement est cohérente avec les caractéristiques techniques des Blu-ray, dont la longueur d'onde fonctionnelle de gravure et de lecture est de 405 nm ^[6]. La forte augmentation de l'absorbance durant les premières heures d'irradiation pourrait être attribuée à un réarrangement du système provoqué par la post-réticulation. En effet, il se pourrait que la post-réticulation entraîne une contraction du film de polymère se traduisant par une modification soudaine des propriétés optiques. Cette hypothèse serait cohérente avec la variation de $\tan \delta$ observée au cours des premières heures de vieillissement. L'augmentation de l'absorbance dans le domaine visible implique un jaunissement et une perte de propriétés fonctionnelles du vernis. En effet, la couche optique est traversée par le faisceau laser lors de la lecture et de la gravure du disque. La perte de transparence de cette couche à 405 nm pourrait donc conduire à des problèmes de gravure et de lecture du Blu-ray.

I.1.4. Propriétés mécaniques

Le rôle de la couche optique est de protéger les données du disque (voir chapitre 1, I. 2. 4). Par conséquent, des évolutions mécaniques du vernis pourraient également avoir un impact négatif sur ses propriétés fonctionnelles. L'évolution des propriétés mécaniques a été étudiée par DMTA. Le Tableau 5.2 présente la variation du module de Young au cours de la photo-oxydation.

Tableau 5.2. Variation du module de Young (E^*) d'une couche optique de Blu-ray déterminée par DMTA au cours d'une photo-oxydation en SEPAP 12/24

Temps d'irradiation (h)	Module de Young (GPa) à 20°C	Variation
0	1,34	
5	1,83	+ 39 %
100	2,16	+ 65 %
200	2,53	+ 94 %

Une augmentation importante du module de Young (E^*) est détectée au cours du photovieillessement. Après 200 h d'exposition, E^* est presque deux fois supérieur à la valeur initiale. L'augmentation du module de Young correspond à une augmentation de la rigidité de la couche optique ^[247]. Ce phénomène peut s'expliquer par les réactions de réticulation identifiées précédemment. L'augmentation de la rigidité pourrait fragiliser le vernis et altérer ses propriétés fonctionnelles. L'apparition de fissures pourrait alors nuire à la fonction protectrice de la couche optique.

I.1.5. Perméabilité

Le photovieillessement pourrait également avoir une influence sur les propriétés barrières de la couche optique. La perméabilité à l'eau a été la grandeur retenue pour évaluer l'impact de la photo-oxydation sur les propriétés barrières du film de polymère. Le Tableau 5.3 présente l'évolution de la perméabilité à l'eau de la couche optique de BD après une photo-oxydation de 100 h.

Tableau 5.3. Mesure de la perméabilité d'une couche optique de Blu-ray non vieillie et photovieillie 100h en SEPAP 12/24 (MOCON Permatran-W 3/33)

Temps de vieillissement	Flux normalisé mesuré à 38 °C et 100 % RH	Variation
0 h	10,0 g mm m ⁻² j ⁻¹	
100 h	5,9 g mm m ⁻² j ⁻¹	- 41 %

Le photovieillessement conduit à une réduction importante (de plus de 40 %) de la perméabilité à l'eau de la couche optique. Ce phénomène peut être expliqué par les réactions de réticulation intervenant au cours de la photo-oxydation. En effet, la densification du réseau tridimensionnel entraîne une diminution des volumes libres ^[248], ce qui rend plus difficile le passage des molécules d'eau à travers l'échantillon.

En conclusion, des produits d'oxydation et des réactions de réticulation ont été mis en évidence lors du photovieillessement d'une couche optique de BD. Les modifications chimiques impliquées ont conduit à une augmentation de la rigidité et à une perte de transparence du film de polymère à 405 nm. Or, le vernis de CD-R appartient à la même famille chimique que la couche optique de BD (polymères acryliques). D'autre part, le photovieillessement du vernis de CD-R s'est traduit par des évolutions de son spectre infrarouge similaires à celles de la couche optique de BD. Par analogie, il est donc probable que les pertes de propriétés fonctionnelles mentionnées précédemment dans le cas du BD soient également observées dans le cas d'un photovieillessement de CD-R (augmentation du module de Young et de la Tg...). Néanmoins, le jaunissement du vernis n'aura, sans doute, pas d'impact sur le CD-R puisque le laser ne traverse pas le vernis lors de la lecture (de plus, la longueur d'onde fonctionnelle des CD-R est de 780 nm et non de 405 nm).

Cette étude a révélé des pertes de propriétés du vernis de BD lors de l'application d'une contrainte photochimique. Il est également primordial de déterminer l'impact de l'application d'une contrainte thermique sur les vernis de disques optiques.

I.2. Vieillessement thermique

Le vieillissement thermique d'une couche optique de BD a été réalisé à 120 °C en présence d'oxygène. Ces expériences de thermovieillessement ont été suivies par DMTA, et par spectrométries infrarouge et UV-Visible.

Après 600 h d'exposition à 120 °C, les spectres infrarouge et UV-Visible de la couche optique de BD ne présentent aucune modification. Les mesures par DMTA n'ont pas révélé, non plus, de modifications majeures. Seule une faible augmentation du module de Young et de la température de transition vitreuse a été observée après 100 h d'exposition à 120 °C. Cette modification est probablement due à une post-réticulation du vernis. En effet, une contrainte thermique est en général suffisante pour terminer les réactions de réticulation d'un réseau tridimensionnel, même si celui-ci a été formé « initialement » par photopolymérisation^[249, 250]. En conclusion, l'application d'une contrainte thermique sur une couche optique de BD n'a pas conduit à d'évolutions physico-chimiques pouvant indiquer une perte de propriétés fonctionnelles, et ceci pour des durées d'exposition allant jusqu'à 600 h.

L'étude du vieillissement de vernis provenant de disques optiques permet de caractériser directement les pertes de propriétés fonctionnelles de ces matériaux pouvant nuire à la conservation des données du disque. Néanmoins, l'identification des phénomènes impliqués dans le vieillissement est difficile du fait des incertitudes sur la structure chimique et sur la formulation de ces vernis industriels. L'impossibilité de mettre en forme les échantillons limite également fortement les possibilités d'analyses. Une étude plus précise a alors été réalisée en ayant recours à un vernis « modèle », dont la structure chimique est connue et dont la formulation est maîtrisée.

II. Etude d'un vernis « modèle »

Les vieillissements photochimique et thermique d'un vernis « modèle » ont été étudiés afin d'identifier les réactions chimiques pouvant affecter les vernis de disques optiques lors de l'application de ces contraintes. Une résine orthophtalique réticulée thermiquement par des ponts polystyrènes a été retenue pour ces expériences. Cette résine polyester insaturée a été choisie afin de s'approcher des vernis acryliques aromatiques utilisés dans la conception des disques optiques. Une formule chimique simplifiée de cette résine est schématisée en Figure 5.8.

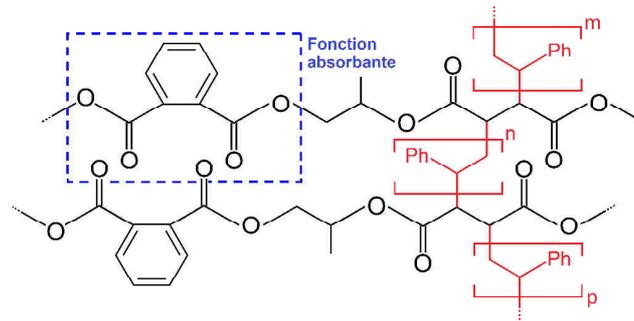


Figure 5.8. Exemple de structure chimique de la résine orthophtalique

Industriellement, ces vernis sont polymérisés photochimiquement. Néanmoins, la polymérisation photochimique est souvent difficile à maîtriser et des profils de réticulation sont souvent obtenus ^[251, 252]. C'est pourquoi, pour s'affranchir de ces problèmes, nous avons choisi de réticuler la résine polyester thermiquement (voir chapitre 2, I. 5. 2). Les films de polymère après réticulation (70 μm d'épaisseur) ont été caractérisés par spectrométries infrarouge et UV-Visible en mode transmission (Figure 5.9).

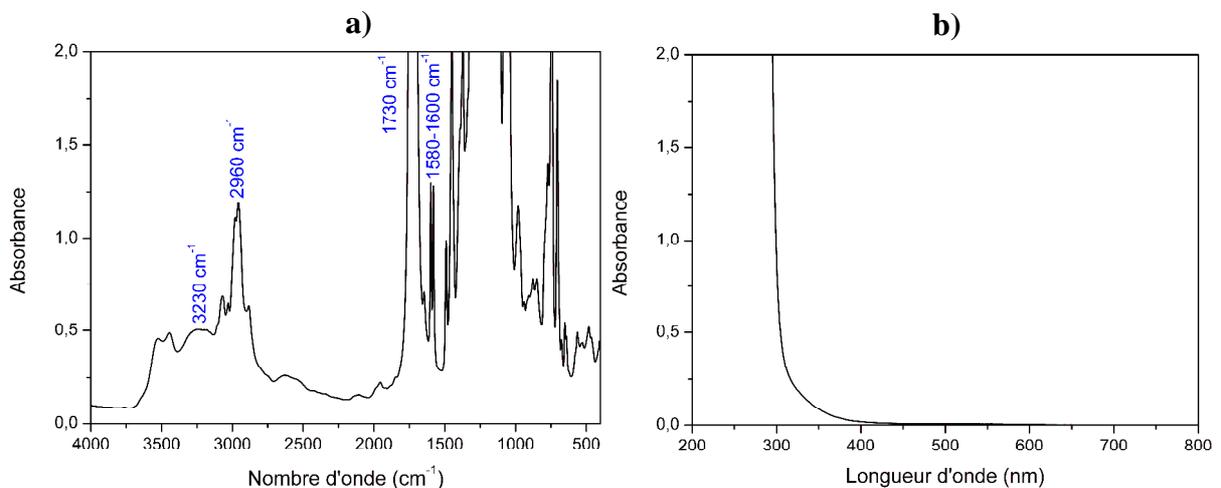


Figure 5.9. Spectres a) infrarouge et b) UV-Visible de la résine polyester insaturé

Le spectre infrarouge de la Figure 5.9 a) présente une bande d'absorption à 1730 cm^{-1} qui correspond aux fonctions esters du polymère. Les bandes d'absorptions à 3230 et 3500 cm^{-1} correspondent à des vibrations O-H respectivement d'acides carboxyliques et d'alcools issus de la synthèse du polyester. En effet, l'oligomère est synthétisé par une réaction de polycondensation entre des anhydrides (donnant des acides carboxyliques) et des alcools. Cette réaction conduit à la formation de polyesters dont les bouts de chaînes sont nécessairement constitués de fonctions alcools ou acides carboxyliques. L'absorption à $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée aux vibrations des doubles liaisons C=C aromatiques. La bande à 2960 cm^{-1} est liée aux vibrations C-H aliphatiques [229]. D'après le spectre UV-Visible de la Figure 5.9 b), le polymère possède une absorption jusqu'à environ $400\text{-}420\text{ nm}$. Cette absorption au-delà de 300 nm est due aux fonctions esters aromatiques [253].

La résine polyester a également été caractérisée avant vieillissement par des traitements chimiques. La Figure 5.10 présente les spectres infrarouge de la résine polyester dans le domaine des carbonyles avant et après traitement SF_4 (a) et NH_3 (b).

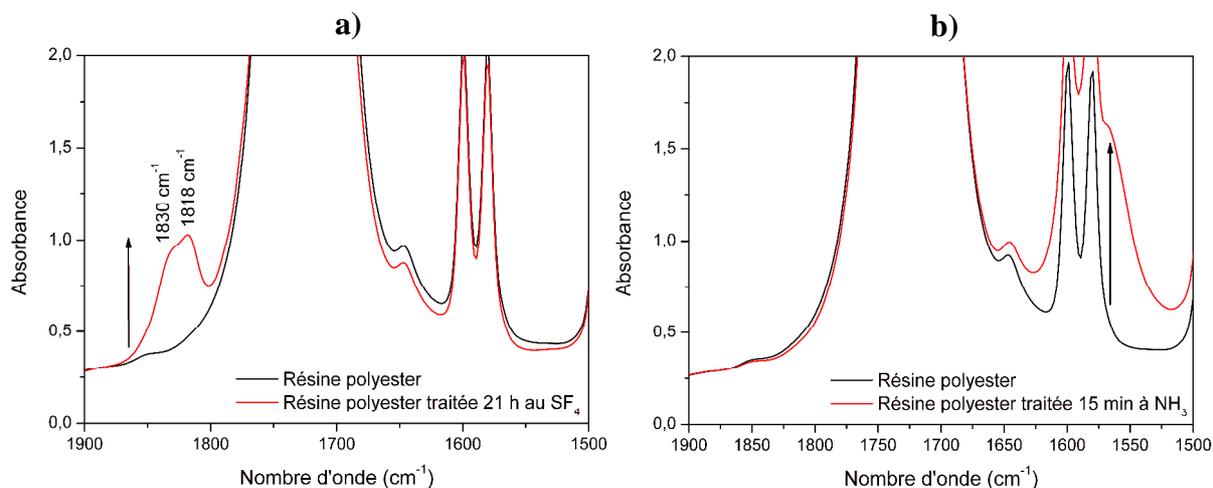


Figure 5.10. Spectres infrarouge de la résine polyester avant et après un traitement chimique a) au tétrafluorure de soufre (SF_4) et b) à l'ammoniac (NH_3)

Le traitement SF_4 (Figure 5.10 a)) conduit à l'apparition d'une large bande IR avec deux maximums à 1818 et 1830 cm^{-1} , indiquant respectivement la formation de fluorures d'acyle aromatiques et aliphatiques [183]. Le traitement chimique à l'ammoniac (Figure 5.10 b)) entraîne, quant à lui, l'apparition d'une large bande entre 1530 et 1600 cm^{-1} , correspondant à la formation de carboxylates [242].

Les dérivations chimiques avec SF_4 et NH_3 confirment la présence d'acides carboxyliques dans la résine modèle avant vieillissement. Le traitement chimique au SF_4 met en évidence des acides aliphatiques et aromatiques. Ce résultat est cohérent avec les monomères de synthèse utilisés, qui sont de nature aromatique dans le cas de l'anhydride phtalique et aliphatique dans le cas de l'anhydride maléique.

Enfin, la résine polyester a été caractérisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La Figure 5.11 présente le thermogramme de la résine obtenu par DSC.

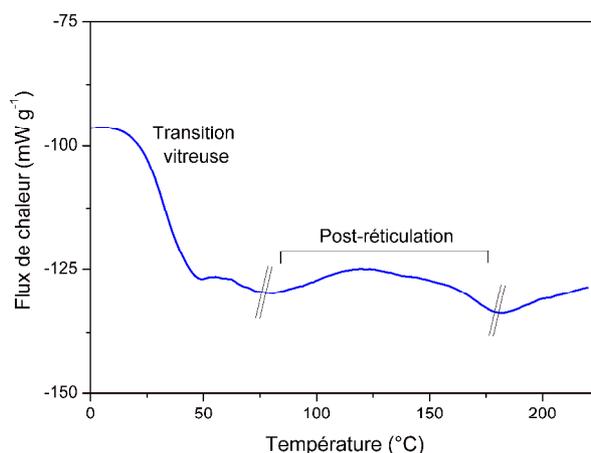


Figure 5.11. Thermogramme (DSC) de la résine polyester à t = 0 h

Le thermogramme de la Figure 5.11 comporte une transition entre 20 et 50 °C ainsi qu'un phénomène exothermique entre 80 et 180 °C.

La variation importante de flux de chaleur détectée entre 20 et 50 °C correspond à la transition vitreuse de la résine polyester. La température de transition vitreuse (T_g) mesurée à partir de la Figure 5.11 est de 34 °C. D'autre part, le phénomène exothermique, observé sur une large gamme de température s'étendant de 80 °C à 180 °C, correspond à une post-réticulation de la résine polyester. Ce thermogramme montre donc que la réticulation de la résine après synthèse n'est pas totale et que, par conséquent, des réactions de réticulation sont susceptibles de se produire lors de l'application d'une contrainte thermique.

II.1. Vieillessement photochimique

Des expériences de photovieillessement du vernis modèle de type polyester ont été réalisées en SEPAP 12/24 en absence et en présence d'oxygène.

II.1.1. Photolyse : vieillessement en absence d'oxygène

Pour étudier le comportement photochimique du vernis modèle, la photolyse de films a été effectuée dans des tubes en verre scellés sous vide secondaire. La Figure 5.12 présente les modifications du spectre infrarouge du vernis modèle après une photolyse de 200 h.

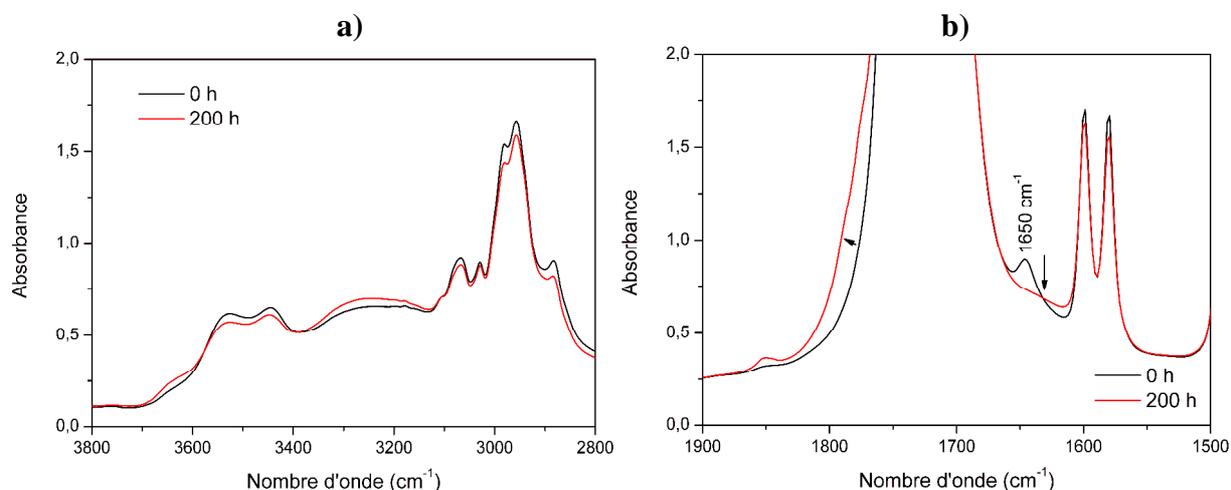


Figure 5.12. Spectres infrarouge de la résine polyester avant et après 200 h de photolyse (vide secondaire) en SEPAP 12/24 entre a) 2800 et 3800 cm^{-1} et b) 1500 et 1900 cm^{-1} (mode transmission)

La Figure 5.12 a) indique une légère augmentation de la bande des hydroxyles centrée à 3230 cm^{-1} ainsi qu'une diminution des bandes à 3500 cm^{-1} et à 2960 cm^{-1} caractéristiques des alcools et des vibrations C-H aliphatiques. La Figure 5.12 b) révèle, d'une part, l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 1850 cm^{-1} et un élargissement de la bande des carbonyles avec un épaulement vers 1790 cm^{-1} . D'autre part, des diminutions à 1650 cm^{-1} et à 1600 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations des liaisons C=C vinyliques et aromatiques (des chaînes de polymère et du styrène) sont observées au cours du vieillessement.

L'apparition de nouvelles bandes à 3230 , 1850 et 1790 cm^{-1} indique la formation de composés provenant de réactions photolytiques du polymère. Les motifs polystyrènes présents au niveau des ponts de réticulation n'absorbent pas la lumière au-delà de 295 nm ^[254]. Par contre, comme expliqué précédemment, les polyesters aromatiques absorbent

à $\lambda > 295$ nm et peuvent réagir par photochimie directe ^[182, 186]. La photolyse des polyesters aromatiques fait intervenir des réactions de type Norrish (voir chapitre 1, II. 4). Ces réactions conduisent majoritairement à la formation de groupements de bouts de chaînes « acide benzoïque » ^[186], ce qui se traduit par une augmentation de l'absorbance dans le domaine des hydroxyles et des carbonyles. Il est important de noter que la réaction de Norrish II est envisageable dans le cas d'une résine orthophtalique du fait de la présence d'un atome d'hydrogène en position γ de l'ester. La disparition de la bande à 1650 cm^{-1} correspond à la consommation des motifs vinyliques, qui révèle une « post-réticulation » des insaturations de la chaîne de polymère ou des molécules de styrène n'ayant pas réagi lors de la préparation des échantillons. Les diminutions des bandes IR à 1600 , 2950 et 3500 cm^{-1} peuvent correspondre à une diminution de l'épaisseur du film de polymère. En effet, la « post-réticulation » de la résine peut provoquer une augmentation de la contrainte interne et ainsi conduire à une diminution de l'épaisseur.

Les modifications chimiques identifiées précédemment pourraient donc avoir un impact au niveau macromoléculaire. Afin de détecter une modification de la mobilité des chaînes de polymère et de la température de transition vitreuse, des analyses par DSC ont été réalisées après une photolyse de 200 h (Tableau 5.4).

Tableau 5.4. Variation de la température de transition vitreuse (T_g) au cours de la photolyse de la résine polyester en SEPAP 12/24 (DSC)

Temps d'irradiation	T _g (°C)
0 h	34
200 h	53

L'augmentation importante de la température de transition vitreuse indique une réduction de la mobilité moléculaire ^[224]. Cette augmentation de T_g peut être due à des recombinaisons de radicaux formés lors des réactions de Norrish I et II et à un phénomène de post-réticulation conduisant à la consommation des liaisons C=C des motifs vinyliques.

Les modifications des propriétés optiques de la résine polyester après 200 h de photolyse ont également été étudiées par spectrométrie UV-Visible. La Figure 5.13 présente une comparaison entre le spectre UV-Visible d'un échantillon avant et après une photolyse de 200 h.

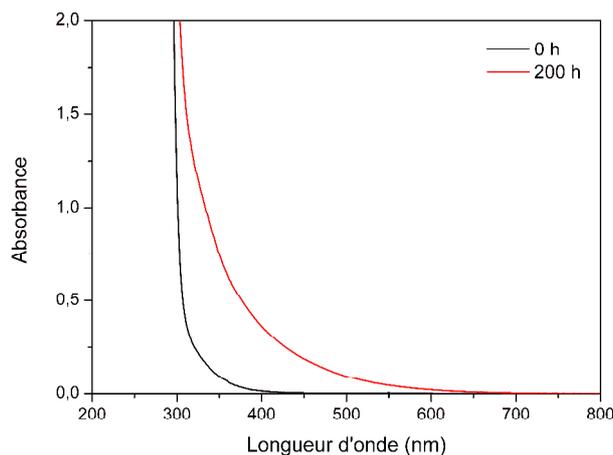


Figure 5.13. Spectres UV-Visible de la résine polyester avant et après 200 h de photolyse en SEPAP 12/24

L'irradiation en absence d'oxygène entraîne une augmentation importante de l'absorbance du vernis polyester modèle jusqu'à environ 600-620 nm. Ce décalage du spectre d'absorption UV-Visible vers les grandes longueurs d'onde correspond à un jaunissement du matériau.

Cette modification du spectre UV-Visible est liée à la réactivité photochimique des groupements esters. D'après Rivaton ^[186], le jaunissement est dû à la formation d'espèces conjuguées provenant de la recombinaison de radicaux formés lors des réactions de Norrish I. Tabankia et Gardette ^[182] ont attribué cette évolution du spectre UV-Visible à la formation de dérivés de benzophénone.

II.1.2. Photo-oxydation : vieillissement en présence d'oxygène

Des expériences de photo-oxydation des films de polyester ont été réalisées en SEPAP 12/24. La Figure 5.14 présente les modifications du spectre infrarouge de la résine lors du vieillissement.

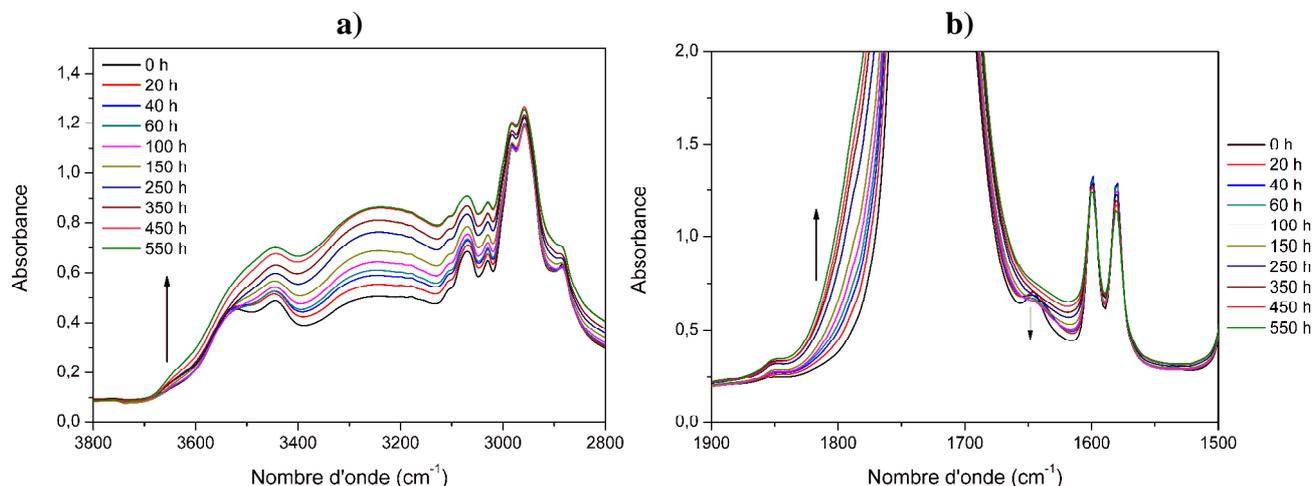


Figure 5.14. Spectres infrarouge de la résine polyester au cours de la photo-oxydation en SEPAP 12/24 entre a) 2800 et 3800 cm^{-1} et b) 1500 et 1900 cm^{-1} (mode transmission)

Dans le domaine des hydroxydes (Figure 5.14 a)), les irradiations conduisent à une augmentation importante de l'absorbance entre 3200 et 3500 cm^{-1} . De plus, la photo-oxydation se traduit par un élargissement de la bande des carbonyles (Figure 5.14 b)) et l'apparition d'une bande à 1850 cm^{-1} . Une diminution de la bande à 1650 cm^{-1} est également observée.

Sous irradiation à $\lambda > 295$ nm en présence d'oxygène, les polyesters peuvent subir des réactions d'oxydation radicalaires en chaînes faisant intervenir la formation d'hydroperoxydes ^[181, 182]. Ces réactions se produisent majoritairement à partir de l'arrachage de l'hydrogène aliphtatique en α de l'ester ^[183]. La décomposition des hydroperoxydes aliphtatiques entraîne des coupures des chaînes et la formation d'acides carboxyliques, ce qui permet d'expliquer les augmentations d'absorbance détectées à 3230 cm^{-1} . D'autre part, le polymère contient des motifs polystyrènes qui sont également susceptibles de subir des réactions de photo-oxydation. D'après Mailhot et Gardette ^[255, 256], la photo-oxydation du polystyrène à $\lambda > 300$ nm conduit principalement à la formation de mélanges de produits de faible masse molaire composés de cétones et d'acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques. Malgré la faible proportion de groupements polystyrènes dans le polymère comparée aux motifs esters, les réactions d'oxydation des ponts de réticulation peuvent

contribuer à l'élargissement de la bande des carbonyles et à l'augmentation à 3230 cm^{-1} . L'augmentation de l'absorbance à 3500 cm^{-1} correspond, quant à elle, à la formation de groupements hydroxylés (alcools aliphatiques) provenant principalement des réactions de photo-oxydation du polyester ^[183], mais également des ponts polystyrènes. Comme expliqué précédemment, la diminution de l'absorbance à 1650 cm^{-1} traduit une consommation des groupements vinyliques provenant d'une post-réticulation du polymère à partir du styrène.

Afin d'identifier les produits de photo-oxydation de ce système polyester, des traitements chimiques au tétrafluorure de soufre (SF_4) et à l'ammoniac (NH_3) ont été réalisés sur des échantillons de polyester photo-oxydés 750 h. Les modifications du spectre infrarouge du polymère dans le domaine des carbonyles avant et après dérivation sont présentées en Figure 5.15.

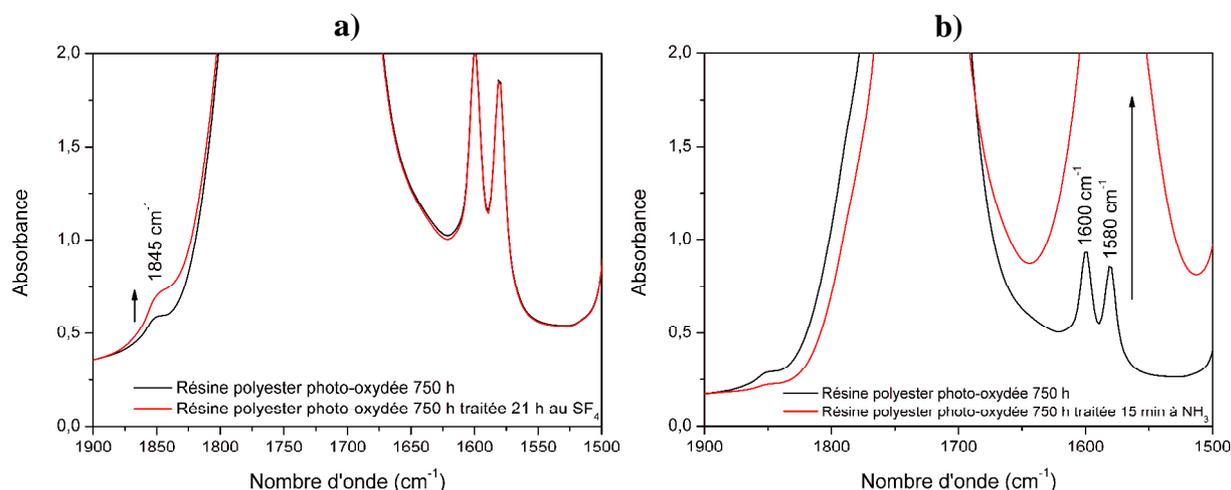


Figure 5.15. Spectres infrarouge de la résine polyester photo -oxydée 750 h avant et après un traitement chimique a) au tétrafluorure de soufre et b) à l'ammoniac

Le traitement chimique SF_4 d'un film photo-oxydé 750 h (Figure 5.15 a)) conduit à l'apparition d'une bande IR vers 1845 cm^{-1} , ce qui révèle la présence d'acides carboxyliques dans les photo-produits d'oxydation. Le traitement chimique NH_3 de la résine photo-oxydée 750 h (Figure 5.15 b)) entraîne l'apparition d'une large bande IR entre 1530 et 1650 cm^{-1} indiquant la formation de carboxylates, ce qui confirme la présence d'acides carboxyliques. D'autre part, une diminution de l'absorbance entre 1780 et 1860 cm^{-1} est également observée après le traitement NH_3 . Cette diminution pourrait indiquer la présence d'anhydrides dans l'échantillon photo-oxydé, qui après réaction avec NH_3 , contribueraient à l'augmentation de l'absorbance entre 1530 et 1650 cm^{-1} .

Après traitement NH_3 (Figure 5.15 b)), l'intensité importante du spectre IR dans le domaine $1530\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, comparée à l'échantillon non vieilli (Figure 5.10 b)), suggère la présence d'une forte quantité de produits de photo-oxydation. La formation d'anhydrides au cours du photovieillessement peut s'expliquer par des réactions entre les acides carboxyliques présents en bouts de chaînes. En effet, ces fonctions chimiques sont susceptibles de subir des réactions de déshydratation conduisant à la formation d'anhydrides d'acides ^[257]. D'autre part, des anhydrides peuvent provenir du processus de photo-oxydation.

La photo-oxydation de la résine modèle a également été caractérisée par spectrométrie UV-Visible (Figure 5.16).

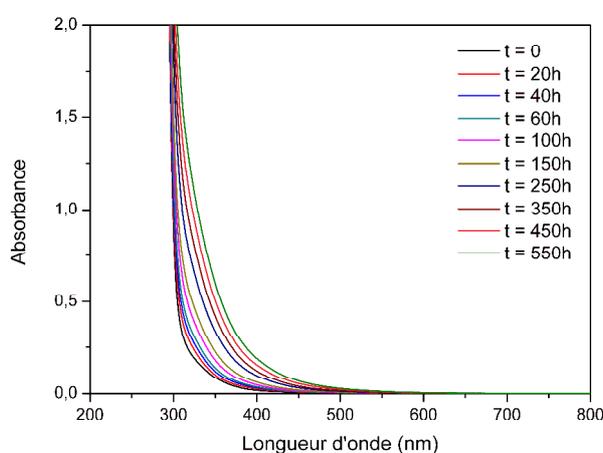


Figure 5.16. Spectres UV-Visible de la résine polyester au cours d'une photo-oxydation en SEPAP 12/24

La photo-oxydation conduit à une augmentation de l'absorbance dans le domaine 295 - 550 nm. Ce décalage du spectre UV-Visible vers les grandes longueurs est similaire au phénomène observé en photolyse et traduit le jaunissement de la résine.

Ce jaunissement en présence d'oxygène peut être attribué principalement à l'activité photochimique du polyester. L'absorption directe de la lumière par les fonctions ester conduit, comme dans le cas de l'irradiation en absence d'oxygène, à des réactions de type Norrish et à la formation d'espèces conjuguées ^[183]. D'autre part, ces modifications du spectre UV-Visible pourraient être partiellement liées à la photo-oxydation des ponts de réticulation polystyrène. D'après Khalil et al ^[258], le jaunissement du polystyrène lors d'une photo-oxydation à $\lambda > 300\text{ nm}$ serait dû à la formation de structures de types benzalacétophénone et cétone α, β insaturée.

La Figure 5.17 présente une comparaison entre le spectre UV-Visible du polyester après une photolyse de 200 h et après une photo-oxydation de 250 h.

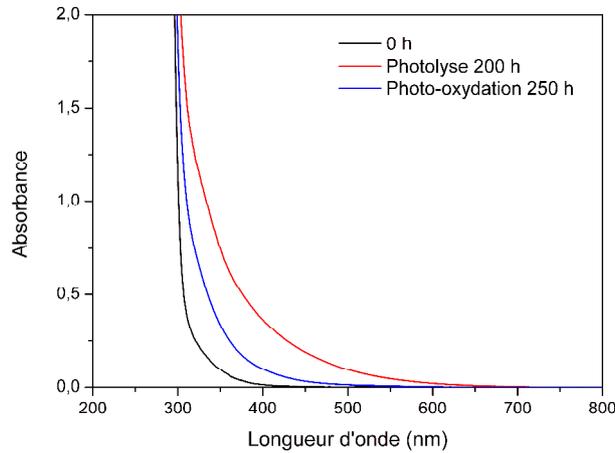


Figure 5.17. Spectres UV-Visible de la résine polyester lors d’une photo-oxydation de 250 h et d’une photolyse de 200 h

La comparaison des spectres UV-Visible montre que le jaunissement de la résine polyester est supérieur après une photolyse de 200 h qu’après une photo-oxydation de 250 h. Les réactions de Norrish, responsables du jaunissement, conduisent à la formation d’espèces conjuguées, qui sont photo-oxydables ^[183]. Le plus faible jaunissement de l’échantillon photo-oxydé peut donc être expliqué par l’oxydation des produits des réactions de Norrish.

Afin de déterminer l’impact de la photo-oxydation sur l’architecture macromoléculaire, des mesures de température de transition vitreuse ont été effectuées par DMTA et par DSC (Tableau 5.5). Du fait de l’importante fragilité des échantillons, les expériences de DMTA n’ont pas été menées en mode traction, mais en mode flexion « Single Cantilever » en introduisant la résine dans une enveloppe en acier (voir chapitre 2, III. 4. 3). Ce protocole ne permet pas d’obtenir de façon quantitative les modules de l’échantillon, mais permet de mesurer $\tan \delta$ et de déterminer une valeur de T_g .

Tableau 5.5. Mesures de la température de transition vitreuse (T_g) de la résine polyester par DSC et DMTA (flexion « Single Cantilever », Material Pocket) au cours de la photo-oxydation en SEPAP 12/24

Temps d’irradiation	T_g (°C)	
	DSC	DMTA
0 h	34	64
200 h	46	87
400 h		94

Avant vieillissement, la Tg mesurée par DMTA est 30 °C supérieurs à celle déterminée par DSC. Comme expliqué précédemment, cet écart important de température de transition vitreuse provient des différences intrinsèques entre une mesure calorimétrique et une mesure thermomécanique ^[244]. Après 200 h de photo-oxydation, la Tg mesurée par DSC ou par DMTA subit, dans les deux cas, une augmentation significative. Ce résultat confirme que les mesures doivent être interprétées de façon « relative » et non en valeurs absolues. Après 400 h d'irradiation, la température de transition vitreuse déterminée par DMTA est supérieure de 30 °C à la valeur initiale.

La photo-oxydation de la résine modèle provoque une augmentation de la Tg, qui correspond à une diminution globale de la mobilité moléculaire provoquée par des réactions de réticulation ^[223]. Ces réactions peuvent provenir d'une post-réticulation ou encore d'une réticulation photochimique. En effet, l'augmentation de la Tg au-delà de 200 h d'exposition suggère que la post-réticulation n'est pas l'unique phénomène impliqué dans la réduction de mobilité.

La comparaison de l'évolution de la Tg en photolyse (Tableau 5.4) et en photo-oxydation (Tableau 5.5) montre que la Tg après 200 h de photolyse est sensiblement supérieure à celle mesurée après la même période de photo-oxydation. En effet, la photo-oxydation des espèces conjuguées provenant des réactions de Norrish peut conduire à des coupures de chaînes qui vont augmenter la mobilité moléculaire et donc diminuer la Tg. Ce résultat montre que la photo-oxydation est un processus complexe faisant intervenir à la fois des réactions d'oxydation conduisant à des coupures des chaînes et à des réactions de recombinaison de radicaux entraînant une réticulation. L'effet global sur la transition vitreuse est la résultante de ces différents phénomènes.

L'application d'une contrainte photochimique entraîne donc des évolutions physico-chimiques importantes du vernis choisi comme modèle. Intéressons-nous aux modifications provoquées par l'application d'une contrainte thermique.

II.2. Vieillessement thermique

Le vieillissement thermique à 120 °C de la résine polyester insaturé a été étudié en absence et en présence d'oxygène.

II.2.1. Thermolyse : vieillissement en absence d'oxygène

Afin d'évaluer le vieillissement thermique du vernis modèle en absence d'oxygène, des échantillons scellés sous vide secondaire ont été soumis à une température de 120 °C. La Figure 5.18 présente les modifications du spectre infrarouge de la résine polyester après 200 h de vieillissement.

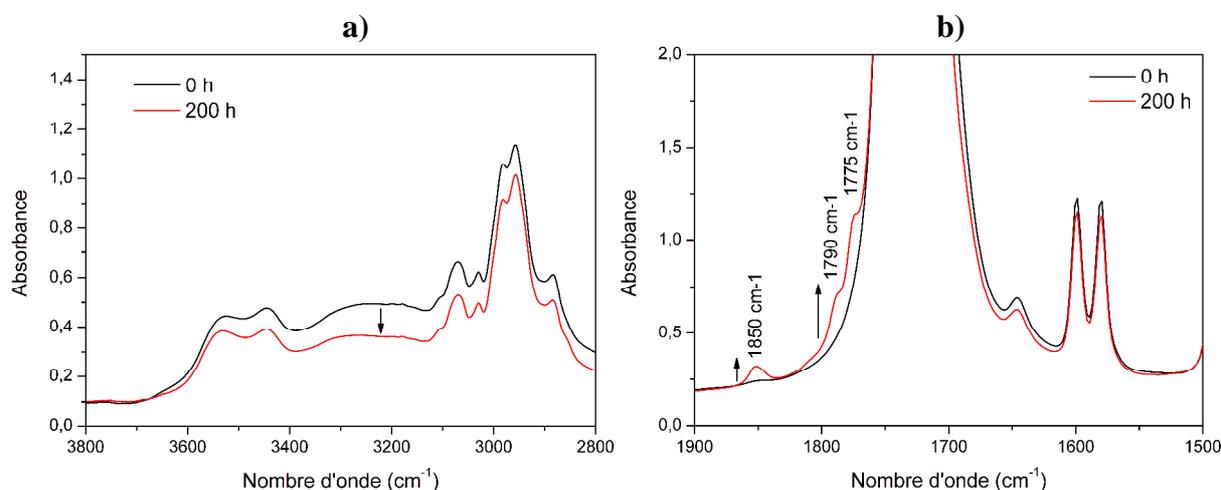


Figure 5.18. Spectres infrarouge de la résine polyester avant et après 200 h de thermolyse à 120 °C entre a) 2800 et 3800 cm⁻¹ et b) 1500 et 1900 cm⁻¹ (mode transmission)

Dans le domaine des hydroxydes (Figure 5.18 a)), le vieillissement conduit majoritairement à une diminution de l'absorption IR à 3230 cm⁻¹. Dans le domaine des carbonyles (Figure 5.18 b)), le vieillissement se manifeste par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 1850 cm⁻¹, et à 1790 et 1775 cm⁻¹ (épaulements de la bande des carbonyles). Enfin, il est important de noter que la thermolyse conduit également à une diminution de l'ensemble des bandes du spectre infrarouge (liaisons C=C aromatiques à 1600 cm⁻¹, C-H aliphatiques à 2960 cm⁻¹...), qui peut être expliquée par une diminution de l'épaisseur du film.

La diminution de l'absorbance à 3230 cm⁻¹ peut correspondre à la disparition de fonctions acide carboxylique (de bouts de chaînes), réagissant sous l'effet de la température (120 °C) pour donner des anhydrides. Cette hypothèse est confirmée par l'apparition des bandes à

1850 cm^{-1} et autour de 1780 cm^{-1} , qui sont caractéristiques des vibrations C=O d'anhydrides ^[229]. Les deux épaulements sont cohérents avec la présence de deux types d'acides (aromatique et aliphatique) issus de la synthèse du polyester. Il faut également noter que la préparation des échantillons pour la thermolyse et la photolyse nécessite une mise sous vide impliquant une élévation de température. Il est donc possible que ce protocole entraîne initialement la formation d'anhydrides.

L'impact de la thermolyse sur les propriétés optiques du vernis a été étudié par spectrométrie UV-Visible. Une superposition des spectres UV-Visible avant et après un vieillissement thermique de 200 h en absence d'oxygène est donnée en Figure 5.19.

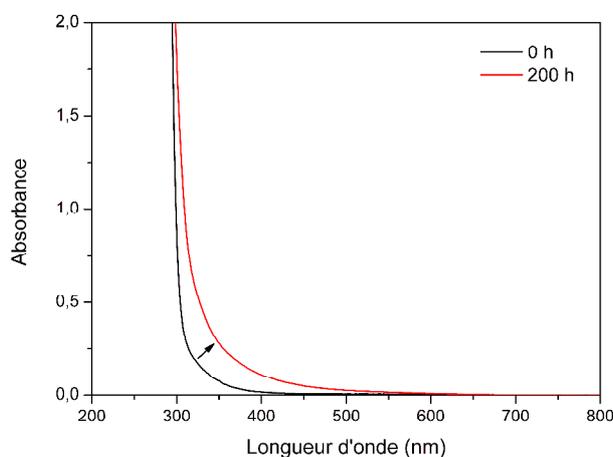


Figure 5.19. Spectres UV-Visible de la résine polyester avant et après une thermolyse de 200 h à 120 °C

La thermolyse de la résine polyester conduit à une augmentation de l'absorbance jusqu'à environ 500-520 nm correspondant à un jaunissement. Un phénomène similaire de jaunissement d'une résine polyester réticulée avec du styrène a été observé par Al-Jarrah et Shalash ^[259] lors d'expériences de thermo-oxydation. Ces auteurs ont attribué ces modifications spectrales à la rupture des ponts de réticulation polystyrènes et à la formation de structures conjuguées. Ce type de ruptures ne nécessite pas l'intervention de l'oxygène. Par conséquent, il est probable que le jaunissement de la résine en absence d'oxygène provienne également de réactions des motifs polystyrènes. Des études portant sur le vieillissement thermique du polystyrène ont également montré des modifications importantes de son spectre UV-Visible se traduisant par un jaunissement ^[260]. D'autre part, le jaunissement pourrait également être lié à la formation des anhydrides.

L'influence de la thermolyse de la résine sur sa température de transition vitreuse a été étudiée par DSC (Tableau 5.6).

Tableau 5.6. Variation de la température de transition vitreuse (Tg) de la résine polyester après 200 h de thermolyse à 120 °C

Temps d'irradiation	Tg (°C)
0 h	34
200 h	42

Le vieillissement thermique en absence d'oxygène entraîne une légère augmentation de la Tg de la résine (de 8 °C). Cette augmentation de la température de transition vitreuse peut être due, soit à la post-réticulation de la résine, soit à la formation des anhydrides d'acides. En effet, ces composés sont formés par la réaction de deux acides provenant de deux bouts de chaînes, ce qui conduit à l'allongement de la chaîne de polymère. Même si ce type de réaction ne constitue pas une réticulation, ceci peut entraîner une réduction de la mobilité moléculaire et donc, une augmentation de la Tg ^[224].

II.2.2. Thermo-oxydation : vieillissement en présence d'oxygène

Des expériences de thermo-oxydation ont également été effectuées pour étudier le rôle de l'oxygène dans le vieillissement thermique du vernis « modèle ». La Figure 5.20 présente les spectres infrarouge du polyester dans le domaine des carbonyles et des hydroxyles au cours de la thermo-oxydation à 120 °C.

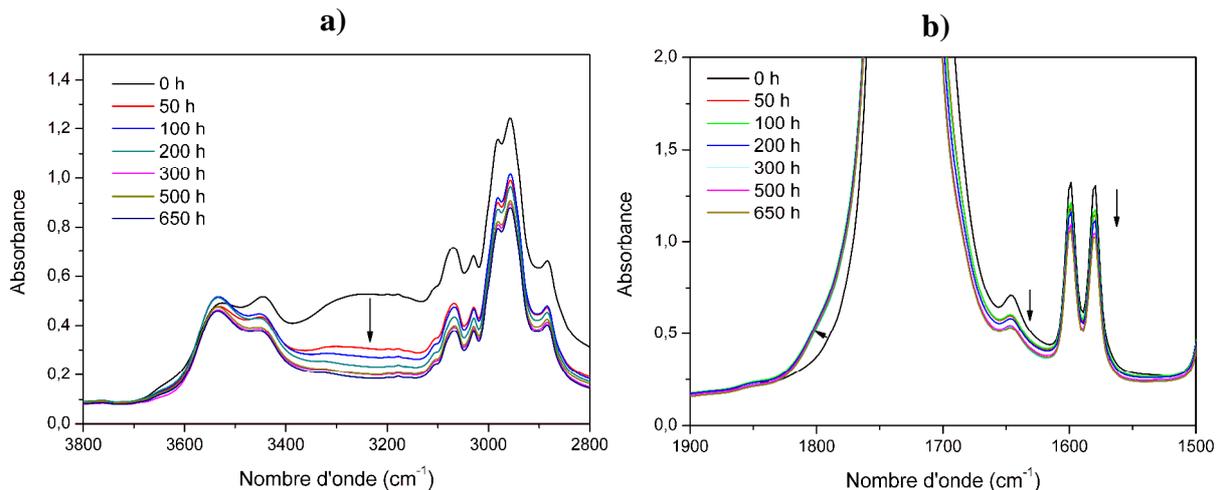


Figure 5.20. Spectres infrarouge de la résine polyester lors de la thermo-oxydation à 120 °C entre a) 2800 et 3800 cm⁻¹ et b) 1500 et 1900 cm⁻¹

Le vieillissement thermique de la résine modèle en présence d'oxygène conduit, dès les cinquante premières heures, à des modifications du spectre infrarouge qui se traduisent, en

particulier, par une diminution de la bande IR à 1650 cm^{-1} et l'apparition d'un épaulement à 1800 cm^{-1} (Figure 5.20 b)). D'autre part, une diminution de l'intensité de l'ensemble des absorptions entre 400 et 4000 cm^{-1} est également observée. Dans le domaine des hydroxyles, le vieillissement provoque une diminution de la bande à 3230 cm^{-1} , caractéristique des acides carboxyliques (Figure 5.20 a)).

L'évolution du spectre IR observée après 50 h de thermo-oxydation provient certainement d'une modification « physique » du film de polymère. La diminution de l'ensemble des bandes du spectre peut, en effet, être attribuée à une diminution de l'épaisseur de l'échantillon liée à un phénomène de retrait du polymère provoqué par la température élevée. La diminution de l'absorption des hydroxyles indique, de nouveau, une réaction des bouts de chaînes. Dans le cas de la thermolyse, une diminution similaire a été observée et a été corrélée à la formation d'anhydrides d'acides détectés dans le domaine des carbonyles.

Les modifications des propriétés optiques de la résine ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible (Figure 5.21).

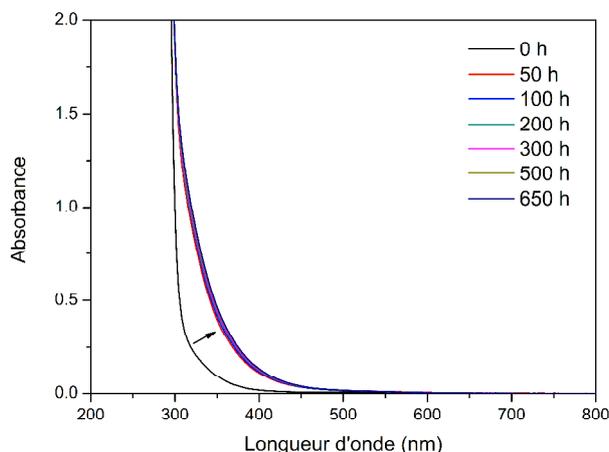


Figure 5.21. Spectres UV-Visible de la résine polyester au cours de la thermo-oxydation à 120 °C

La thermo-oxydation conduit à une augmentation de l'absorbance jusqu'à environ 500 nm (jaunissement). Un plateau est atteint dès 50 h d'exposition à 120 °C. Ce jaunissement est également observé en absence d'oxygène. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature ^[259] qui mentionnent un jaunissement de ce type de résines lors de l'application d'une contrainte thermique. Comme expliqué précédemment, ces évolutions spectrales ont été attribuées à la formation d'espèces conjuguées. Le plateau atteint dès 50 h d'exposition suggère que ce phénomène de jaunissement pourrait également être dû à une réorganisation du système sous l'effet de la température.

Contrairement à la couche optique des BD, l'application d'une contrainte thermique (120 °C pendant 650 h) sur la résine polyester « modèle » conduit à des évolutions physico-chimiques. Toutefois, ces modifications impliquent vraisemblablement des réarrangements et non des réactions liées à un vieillissement. Cet écart de comportement provient des petites différences structurales entre le vernis acrylique des BD et la résine polyester réticulée. En effet, la résine polyester contient des ponts de réticulation polystyrènes. Ces motifs sont absents de la structure de la couche optique de BD puisque celle-ci est réticulée photochimiquement. Par contre, les deux types de vernis (couche optique de BD et résine modèle) comportent des acides carboxyliques avant vieillissement. Des réactions de ces acides ont été mises en évidence lors du vieillissement thermique du vernis, contrairement au cas de la couche optique. Ces expériences indiquent donc une moindre réactivité des bouts de chaînes de la couche optique.

Conclusion

Les vernis des CD-R et des Blu-ray jouent un rôle primordial dans la protection et la conservation des données stockées. Le comportement thermique et photochimique de ces matériaux a été étudié en conditions accélérées à partir d'échantillons directement prélevés sur des disques et à partir d'une résine polyester insaturé « modèle ». La caractérisation du vieillissement de cette dernière visait à identifier les réactions impliquées dans la dégradation des vernis des disques optiques.

L'application d'une contrainte photochimique sur un vernis (couche optique) de Blu-ray a conduit à des évolutions physico-chimiques majeures. Ces conditions de vieillissement ont effectivement entraîné d'une part, une oxydation du vernis et d'autre part, des phénomènes de réticulation. Une altération des propriétés fonctionnelles du matériau, se traduisant par une perte de transparence à 405 nm et une augmentation de la rigidité, a également été observée au cours de la photo-oxydation. Dans des conditions identiques de vieillissement, la résine polyester utilisée comme « modèle » a subi des modifications physico-chimiques similaires. Les évolutions spectrales (UV-Visible et infrarouge) ont pu être attribuées très majoritairement à des réactions de Norrish et des réactions de photo-oxydation des fonctions esters. La structure chimique du vernis « modèle » étant proche de celle des vernis de disques, cette étude permet donc de proposer des pistes pour comprendre les phénomènes de dégradation affectant les vernis de disques en conditions de photo-oxydation. Ainsi, les résultats indiquent que lors du photovieillessement des vernis de disques, des processus photolytique et photo-oxydatif similaires à ceux rencontrés dans la chimie des polyesters sont observés.

Le thermovieillessement à 120 °C du vernis « modèle » a conduit à des modifications majeures attribuées d'une part, à des réactions des ponts de réticulation polystyrènes et d'autre part, à une réactivité importante des bouts de chaînes. Au contraire, le thermovieillessement (à 120 °C pendant 600 h) d'un vernis de Blu-ray n'a entraîné aucune modification physico-chimique, ce qui révèle une plus grande stabilité de ce matériau vis-à-vis de l'application d'une contrainte thermique. Ces écarts de comportement entre le vernis de disques et le vernis « modèle » peuvent provenir de différences structurales.

Chapitre 6

VIEILLISSEMENT DE DISQUES OPTIQUES : RECHERCHE DE CORRELATIONS

Introduction

Les chapitres précédents ont montré des évolutions physico-chimiques importantes des constituants de disques provoquées par l'application de contraintes photochimique, thermique et hydrolytique. Ces vieillissements se sont traduits, le plus souvent, par des modifications des propriétés fonctionnelles de ces matériaux pouvant, à priori, affecter soit l'intégrité du disque, soit directement la lecture ou la gravure de l'information numérique. Ce constat soulève des questions quant à l'impact exact de ces vieillissements sur les données du disque. Quelle est l'influence des modifications topographiques du sillon mises en évidence lors du thermovieillissement du polycarbonate ? Comment se manifeste l'impact des modifications de l'indice de réfraction du *dye* sur les paramètres analogiques et numériques du CD ? Peut-on dresser une synthèse de tous les résultats permettant d'établir un protocole de caractérisation du vieillissement des disques optiques ? Des réponses à ces questions ne peuvent être apportées qu'en appliquant les trois contraintes définies précédemment sur des disques enregistrés (pressés ou enregistrables) afin de mesurer les modifications des paramètres analogiques et numériques.

Par conséquent, la première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du vieillissement photochimique de disques optiques. L'objectif sera d'établir des corrélations entre les modifications des paramètres de lecture et les évolutions physico-chimiques des constituants identifiées dans les chapitres précédents. De plus, des analyses supplémentaires permettront également d'étudier l'impact de cette contrainte sur la topographie des zones enregistrées dans le cas « réel » d'un disque entier. La seconde partie sera dédiée à l'étude du vieillissement thermique de CD. L'objectif sera, de nouveau, de corrélérer la dégradation des constituants à la variation des paramètres analogiques et numériques. Cette démarche sera appliquée au cas du vieillissement hydrolytique dans une troisième partie. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus aux cours des vieillissements. Un regard critique sera porté sur les différentes contraintes appliquées ainsi que sur l'impact relatif que peut avoir la dégradation de chacun des constituants sur la conservation des données enregistrées. Ce travail de synthèse permettra de proposer un protocole général de caractérisation de la dégradation des disques optiques numériques.

I. Vieillissement photochimique

Des photovieillissements de disques pressés et enregistrables (CD-R) ont été réalisés en SEPAP 12/24.

I.1. Disques pressés

Les disques pressés ne comportent pas de *dye* (voir chapitre 1, I. 1. 1), ce qui signifie que le codage de l'information est purement physique et résulte de la modulation obtenue par l'alternance de *pits* (creux) et de *lands* (plats) pressés dans le polycarbonate. L'étude de disques pressés permet donc de simplifier le problème en s'affranchissant de la présence d'un *dye*.

- Cas des CD pressés

Cette étude a été réalisée en irradiant un CD pressé du côté du polycarbonate. Nous avons choisi de caractériser l'impact du photovieillissement sur les paramètres analogiques et numériques (analyseur de marque Clover) après 120 h d'irradiation en SEPAP 12/24 ($\lambda > 295$ nm, $T = 60$ °C).

L'application d'une contrainte photochimique pendant 120 h sur un CD pressé n'a conduit à aucune modification des paramètres analogiques (*réflectivité, jitter...*) et numériques (*BLER,...*). Ce résultat implique que, pour cette durée, le photovieillissement de CD pressés n'a pas d'impact sur la topographie des *pits* et des *lands* codant l'information numérique. Les *pits* et les *lands* des CD se situent environ 1,1 mm derrière la surface irradiée. Compte-tenu du profil de photo-oxydation du polycarbonate qui est seulement de 20 μ m et de l'effet filtre du PC (voir chapitre 3, I. 5), il n'est pas surprenant que l'irradiation du CD pressé n'entraîne pas de modification des *pits* et des *lands*. D'autre part, il est important de noter que les irradiations en SEPAP 12/24 ont été réalisées à 60 °C. L'absence d'évolution des paramètres du disque indique que l'application d'une contrainte thermique de 60 °C ne conduit pas, sur cette échelle de temps (120 h), à un vieillissement des constituants pouvant altérer les données. Cette deuxième observation peut être corrélée, en particulier, aux résultats de thermovieillissement des substrats en polycarbonate et du vernis, présentés respectivement dans les chapitres 3 et 5. L'étude par AFM de la topographie du sillon du polycarbonate lors de vieillissements thermiques a montré des modifications d'autant plus importantes que la

température est élevée (voir chapitre 3, II. 2. 1). A 60 °C, la diminution de la hauteur du sillon du polycarbonate n'est que de 6 % après 471 h de vieillissement, ce qui explique que la déformation du polycarbonate d'un CD après 120 h soit négligeable. Des déformations pourraient également provenir du vieillissement du vernis. Cependant, l'étude du thermovieillissement à 120 °C pendant 600 h d'un vernis de Blu-ray a montré une importante stabilité thermique de ce matériau. Tous ces résultats sont cohérents avec l'absence de dégradation d'un CD pressé soumis à une contrainte photo-thermique de 120 h à 60 °C.

- Cas des Blu-ray pressés

Afin de compléter cette étude de disques pressés, un photovieillissement de Blu-ray a été réalisé en SEPAP 12/24. Comme dans le cas des CD, un Blu-ray pressé ne comporte pas de *dye*. Le codage de l'information repose également sur une alternance « physique » de *pits* et de *lands*. La structure d'un Blu-ray pressé simple couche est rappelée en Figure 6.1.

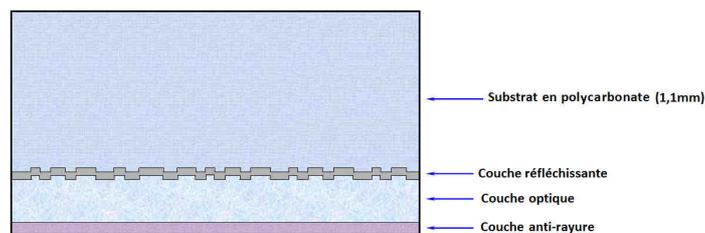


Figure 6.1. Structure schématique d'un Blu-ray pressé simple couche

Les données du disque sont protégées par une couche optique et une couche anti-rayure (Figure 6.1). Lors de la lecture, le laser à 405 nm traverse ces deux couches avant de se réfléchir sur la couche métallique. La transparence est donc une propriété essentielle de la couche optique. Comme expliqué dans le chapitre 5, la photo-oxydation de la couche optique conduit à un jaunissement important se traduisant par une augmentation de l'absorbance à 405 nm. Afin d'étudier l'impact éventuel de cette modification de propriété optique sur la lecture des données, un Blu-ray pressé entier a été irradié du côté de la couche optique en SEPAP 12/24. La Figure 6.2 présente la modification de la *réflectivité* du disque mesurée après 100 h de photovieillissement.

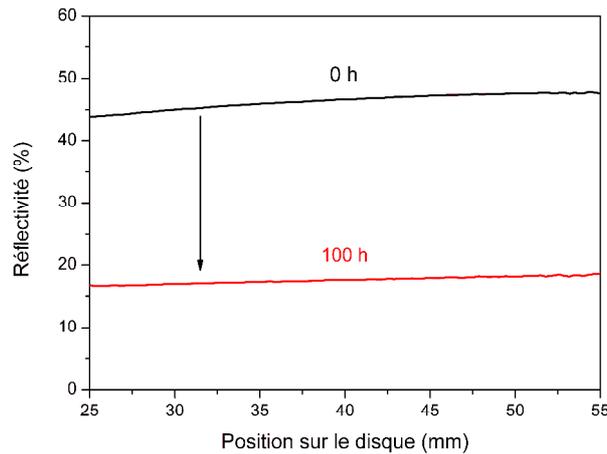


Figure 6.2. Modification de la réflectivité d'un Blu-ray après 100 h de photo-oxydation en SEPAP 12/24 (analyseur Expert Magnetics BDT-203)

Une diminution de plus de 60 % de la *réflectivité* initiale du Blu-ray est observée après 100 h de photovieillissement. Or, l'évolution majeure de cette propriété analogique est nécessairement due aux modifications physico-chimiques de la couche optique, puisque ce type de disques ne comporte pas de *dye*. Une diminution de *réflectivité* correspond à une réduction de l'intensité réfléchie du faisceau laser. Par conséquent, l'évolution de ce paramètre est tout à fait cohérente avec le jaunissement de la couche optique, lequel est responsable d'un effet « filtre ». Il est important de remarquer que, dans ce cas, le photovieillissement du Blu-ray n'entraîne pas une dégradation directe de la couche enregistrée. Néanmoins, la perte de transparence de la couche optique à 405 nm pourrait conduire à des problèmes de lecture résultant d'une diminution trop importante de *réflectivité*. Cette expérience de photovieillissement de Blu-ray permet donc d'établir une corrélation directe entre la modification d'un paramètre analogique et les modifications physico-chimiques d'un constituant (couche optique). Intéressons-nous au cas des CD-R, c'est-à-dire des CD enregistrables comportant un *dye*.

I.2. CD-R à phtalocyanine de cuivre

L'application d'une contrainte photochimique sur des CD pressés (paragraphe I. 1) n'a conduit à aucune évolution des paramètres de lecture du disque (sur des échelles de temps de l'ordre de la centaine d'heures). La présence d'un *dye* « organique » dans les CD-R pourrait modifier cette stabilité. En effet, les expériences de photo-oxydation d'une phtalocyanine de cuivre, présentées dans le chapitre 4, ont montré des modifications importantes des propriétés optiques d'absorption et de réfraction du *dye*, caractérisées respectivement par les indices k

et n . A 780 nm (longueur d'onde fonctionnelle des CD), le photovieillissement s'est traduit par une diminution de 60 % de l'indice k et de 17 % de l'indice n après un photovieillissement de 300 h en SEPAP 12/24. Or, l'absorption du *dye* à 780 nm est primordiale pour la gravure du CD-R. Par conséquent, la diminution de l'indice k à cette longueur d'onde fonctionnelle pourrait induire des problèmes de gravure. L'indice n intervient, quant à lui, dans la lecture du disque en participant à la modulation du signal optique (voir chapitre 1, I. 2. 2) ^[31]. Or, la *réflectivité* étant égale à la valeur maximale du signal optique ^[71], il est possible de démontrer que ce paramètre est relié à l'indice de réfraction du *dye* via la relation suivante (voir annexe C) :

$$REF = B \cdot \sqrt{1 + C \cos \left[\frac{4\pi}{\lambda} (n_0 \cdot e_0 + n_1 \cdot e_2 - n_1 \cdot e_1) \right]}$$

Avec e_0 : la profondeur du sillon en polycarbonate, e_1 et e_2 : l'épaisseur du *dye* dans le sillon et sur l'intersillon respectivement, n_0 et n_1 : l'indice de réfraction du polycarbonate et du *dye* respectivement, λ : la longueur d'onde, B et C : des constantes.

Afin d'étudier l'impact éventuel de la variation de l'indice n du *dye* sur la *réflectivité* du disque, un CD-R *MPO* (fabriqué à partir de la phtalocyanine de cuivre) a été analysé au cours d'un photovieillissement en SEPAP 12/24 (irradiation côté polycarbonate). La Figure 6.3 présente la modification de la *réflectivité* du CD-R après 60 h et 200 h de photovieillissement en fonction de la position sur le disque (du centre vers l'extérieur).

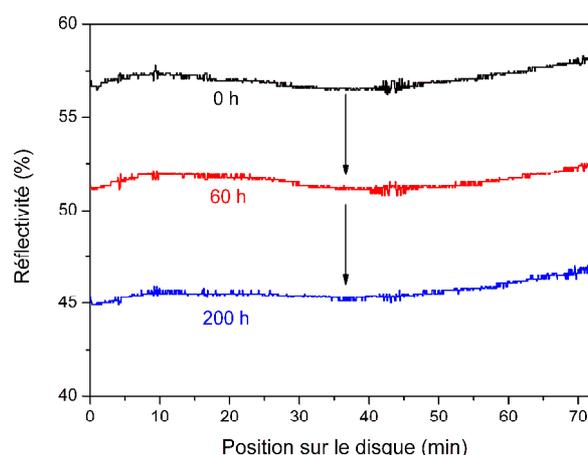


Figure 6.3. Modifications de la *réflectivité* d'un CD-R *MPO* après 60 h et 200 h de photovieillissement en SEPAP 12/24 (analyseur Clover)

Avant vieillissement, la *réflectivité* du CD-R est globalement homogène sur toute la surface du disque. Le bruit observé à environ 44 min est probablement lié à un changement de la vitesse du graveur ou de la puissance du laser lors de la gravure du CD-R. La *réflectivité* subit une diminution de près de 10 % après 60 h de photovieillissement et d'environ 20 % après 200 h. Il est également important de noter que les trois courbes de la Figure 6.3 sont parallèles, ce qui implique que la diminution de *réflectivité* est parfaitement homogène sur toute la surface du disque.

D'après les résultats du paragraphe I.1., la diminution de la *réflectivité* du CD-R *MPO* est nécessairement due à une dégradation de la couche enregistrable. La Figure 6.4 présente une superposition entre la variation de l'indice n du *dye* à 780 nm et la modification de la *réflectivité* d'un CD-R *MPO* lors d'un photovieillissement en SEPAP 12/24.

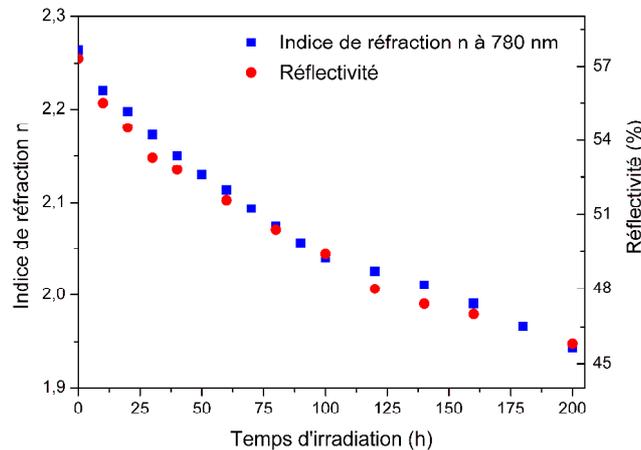


Figure 6.4. Comparaison entre la variation de la *réflectivité* d'un CD-R *MPO* et de l'indice de réfraction n de la phtalocyanine de cuivre (mesuré à 780 nm) au cours d'un photovieillissement en SEPAP 12/24

L'évolution de la *réflectivité* durant le vieillissement se superpose à celle de l'indice n . Ce résultat met en évidence une relation étroite entre ces deux grandeurs. Comme dans le cas du Blu-ray, une diminution trop importante de *réflectivité* d'un CD peut conduire à des problèmes de lecture. En effet, le photovieillissement du CD-R *MPO* s'est traduit par une augmentation importante des taux d'erreurs et par l'apparition d'erreurs incorrigibles de type *E32* (voir chapitre 1, paragraphe II. 1).

Ces expériences de photovieillissement de CD-R ont, de nouveau, permis de mettre en évidence une corrélation entre la modification d'un paramètre analogique et la dégradation d'un constituant (*dye*). Intéressons-nous au cas des CD-R *Verbatim* fabriqués à partir d'un *dye* azoïque.

I.3. CD-R à *dye* azoïque

- Indice de réfraction

Comme dans le cas de la phtalocyanine de cuivre, le photovieillessement en SEPAP 12/24 du composé azoïque, décrit dans le chapitre 4, se traduit par une modification importante de ses propriétés optiques. L'étude par ellipsométrie spectroscopique a effectivement révélé une diminution, à 780 nm, d'environ 70 % du coefficient d'extinction k et d'environ 20 % de l'indice de réfraction n après 160 h d'irradiation. De telles évolutions pourraient également conduire à des problèmes de gravure et de lecture.

L'influence de la diminution de l'indice n sur les paramètres de lecture a été étudiée en irradiant un CD-R *Verbatim* entier en SEPAP 12/24. La Figure 6.5 présente la modification de la *réflectivité* du disque après 100 h de photovieillessement.

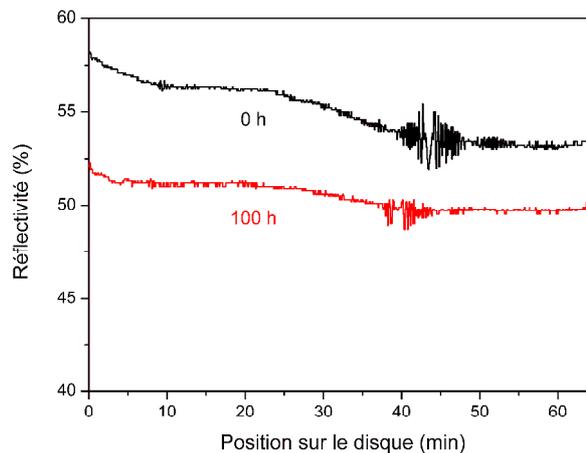


Figure 6.5. Modification de la *réflectivité* d'un CD-R *Verbatim* après 100 h de photovieillessement en SEPAP 12/24 (analyseur Clover)

Comme dans le cas du CD-R *MPO*, l'irradiation du CD-R *Verbatim* conduit à une diminution quasi-homogène de la *réflectivité* sur toute la surface du disque. Après 100 h de vieillissement, ce paramètre subit une diminution de l'ordre de 10 %.

Afin de corréliser cette réduction de l'indice n à la variation de *réflectivité*, l'évolution de ces deux grandeurs a été tracée en Figure 6.6.

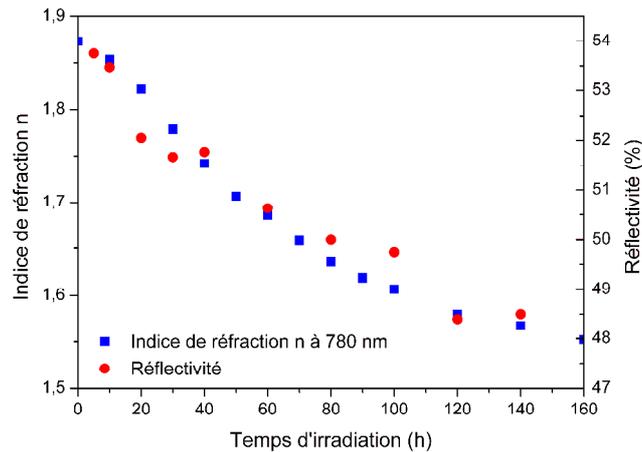


Figure 6.6. Comparaison entre la variation de la *réflectivité* d'un CD-R *Verbatim* et de l'*indice de réfraction n* du *dye* azoïque (mesuré à 780 nm) au cours du photovieillissement en SEPAP 12/24

La variation de l'indice n est superposée à l'évolution de la *réflectivité*. Cette expérience de photovieillissement met de nouveau en évidence une corrélation entre l'indice de réfraction du *dye* et la *réflectivité* du disque. Malgré cette bonne corrélation entre ces deux grandeurs, il est important de noter que l'épaisseur du *dye* intervient également dans la formule de la *réflectivité* donnée dans le paragraphe I. 2. Cette remarque implique qu'une variation d'épaisseur ou une déformation de la couche enregistrable pourrait également participer à modifier la *réflectivité*. La topographie de la couche enregistrable d'un CD-R a donc été étudiée par AFM après un photovieillissement.

- Déformation des zones enregistrées

Pour étudier l'impact du photovieillissement sur la surface du *dye*, un CD-R *Verbatim* gravé a, tout d'abord, été irradié côté polycarbonate pendant 120 h. La couche de *dye* (sur le polycarbonate) a ensuite été analysée par AFM (mode imagerie), après avoir retiré le vernis et la couche métallique par la méthode du scotch-tape. La Figure 6.7 présente une comparaison entre une image AFM de la surface du *dye* avant vieillissement (a) et après 120 h de photo-oxydation (b).

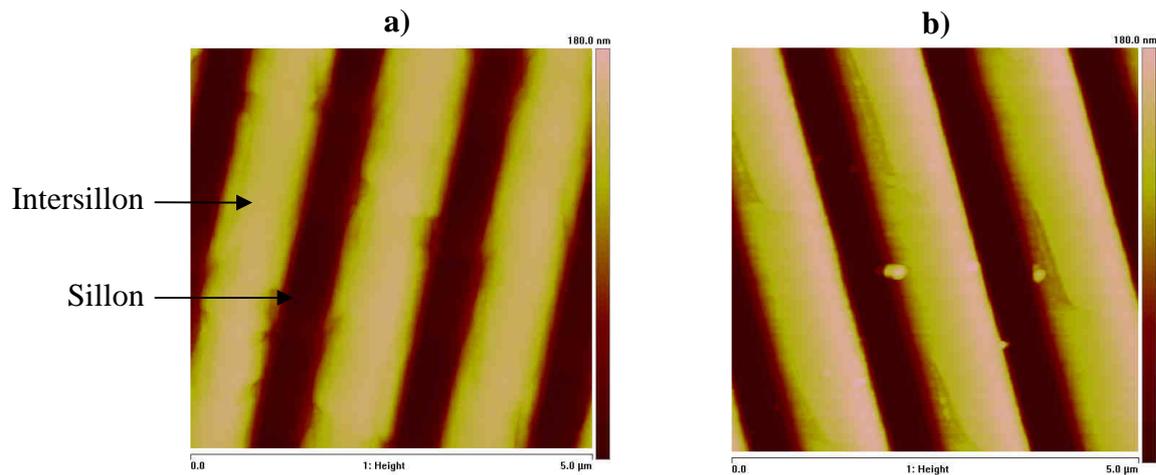


Figure 6.7. Images AFM (mode tapping) d'amplitude de la couche enregistrable d'un CD-R Verbatim gravé a) non vieilli et b) photovieilli 120 h en SEPAP 12/24

Comme dans le cas de l'analyse par AFM du polycarbonate seul (voir chapitre 3, I. 1), les images de la Figure 6.7 comportent des « rainures » parallèles correspondant au sillon, et ceci malgré la présence du *dye*. Cette observation peut être expliquée par le fait que le *dye* épouse globalement les formes du sillon et que son épaisseur n'excède pas 150 nm. Avant vieillissement (Figure 6.7 a)), le sillon et l'intersillon comportent des déformations localisées qui peuvent être attribuées à la gravure c'est-à-dire à la formation des *pits*. Après vieillissement (Figure 6.7 b)), les zones gravées paraissent « atténuées » ou « lissées ». Par conséquent, en plus d'une modification de l'indice de réfraction du *dye*, le photovieillissement conduit également à une évolution topographique de la couche enregistrable se traduisant par une modification des déformations causées par la gravure.

Ces évolutions devraient être visibles sur la couche réfléchissante puisque celle-ci est en contact direct avec le *dye*. C'est pourquoi, pour confirmer le résultat précédent, la couche métallique d'un CD-R Verbatim a été analysée par MEB avant et après vieillissement (Figure 6.8).

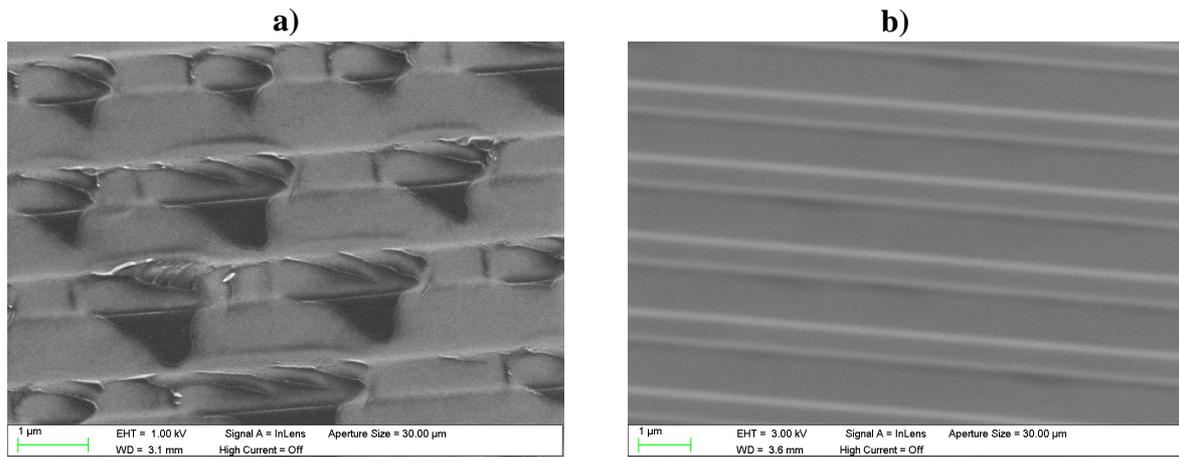


Figure 6.8. Image MEB d'une couche réfléchissante d'un CD-R Verbatim gravé a) non vieilli et b) photovieilli 120 h en SEPAP 12/24

L'analyse de la couche métallique permet d'obtenir une image « en négatif » de la couche de *dye*. Par conséquent, les déformations observées avant vieillissement (Figure 6.8 a)) peuvent être attribuées à l'empreinte des *pits*. Après vieillissement (Figure 6.8 b)), aucune marque de zones enregistrées n'est visible sur l'image MEB. Ce résultat confirme donc l'atténuation voire la disparition des marques de gravure mise en évidence par AFM.

Ces déformations des zones enregistrées peuvent avoir un impact dramatique sur les paramètres analogiques et numériques du disque. La longueur des *pits* et des *lands* est, en particulier, caractérisée par un paramètre analogique appelé *jitter* (voir chapitre 1, II. 1). Cette grandeur est égale à l'écart-type des longueurs des *pits* et des *lands* exprimées en durée de lecture (ns). La Figure 6.9 présente l'évolution du *jitter* moyen d'un CD-R Verbatim au cours d'un photovieillissement en SEPAP 12/24.

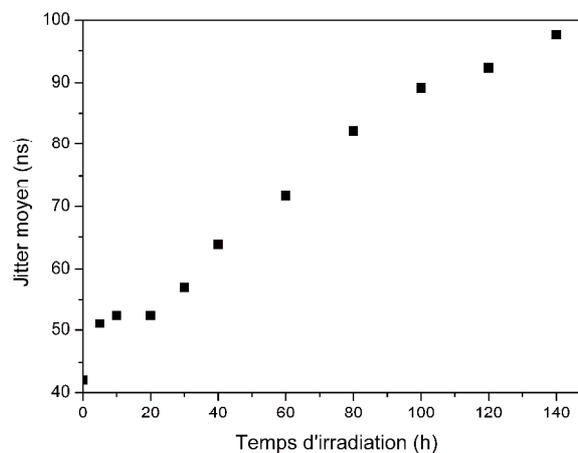


Figure 6.9. Variation du *jitter* d'un CD-R Verbatim au cours du photovieillissement en SEPAP 12/24 (analyseur Clover)

L'irradiation conduit à une augmentation très importante du *jitter* moyen : après 140 h de vieillissement, ce paramètre est plus de deux fois supérieur à la valeur initiale. L'augmentation du *jitter* indique une variation de l'écart-type des longueurs des *pits* et des *lands*. Autrement dit, l'évolution du *jitter* observée lors cette expérience est parfaitement cohérente avec les déformations des *pits* et des *lands* mises en évidence par AFM et par MEB.

Les évolutions de *réflectivité* et du *jitter* du CD-R devraient se traduire par une augmentation des taux d'erreurs. Le BLock Error Rate (*BLER*) permet de caractériser le nombre d'erreurs perçues lors de la lecture avant l'application des codes de correction (voir chapitre 1, II. 1). La Figure 6.10 présente la variation du *BLER* au cours du photovieillissement d'un CD-R *Verbatim* en SEPAP 12/24.

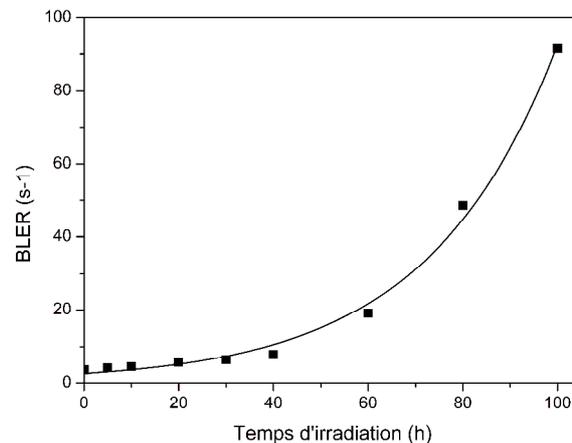


Figure 6.10. Variation du *BLER* d'un CD-R *Verbatim* au cours du photovieillissement en SEPAP 12/24 (analyseur Clover)

D'après la Figure 6.10, le photovieillissement entraîne une augmentation « exponentielle » du *BLER*. En effet, jusqu'à environ 40 h d'irradiation, la variation du taux d'erreurs est très faible. Ensuite, le *BLER* augmente de façon plus rapide pour atteindre plus de 90 s⁻¹ après 100 h de vieillissement.

Cette augmentation du taux d'erreurs est cohérente avec les modifications des paramètres analogiques identifiées précédemment. La forme « exponentielle » de la courbe peut être expliquée par un « effet de seuil ». En effet, lors de la lecture du CD-R, l'information numérique binaire (0 ou 1) est obtenue en « comptant » le nombre de transitions du signal optique par rapport à un seuil de décision (voir chapitre 1, I. 1. 1) ^[2, 6, 14]. Ce seuil de décision n'est pas fixe, ce qui signifie qu'il est capable de s'adapter aux fluctuations du signal optique ^[71]. C'est pourquoi, l'apparition d'erreurs numériques nécessite des variations

importantes des paramètres analogiques tels que la *réflectivité* ou le *jitter*. Après 100 h d'irradiation, le *BLER* est inférieur à 220 s^{-1} . Cette valeur est définie dans la norme ISO 18927 comme étant la limite indiquant l'apparition d'erreurs incorrigibles de type *E32* ^[76].

Le vieillissement photochimique de disques optiques pressés et enregistrables a permis d'établir des corrélations entre les modifications physico-chimiques de certains constituants (*dye* et couche optique) et l'évolution des paramètres analogiques des disques. Dans tous les cas étudiés, des augmentations des taux d'erreurs ont été observées.

Comme démontré dans les chapitres précédents, l'application d'une contrainte thermique ($60 < T < 120 \text{ °C}$) sur les différents constituants a conduit à certaines modifications de leurs propriétés fonctionnelles. Ces évolutions pourraient également entraîner des variations des paramètres de lecture.

II. Vieillissement thermique

La démarche adoptée dans le cadre des thermo-vieillissements est similaire à celle mise en œuvre précédemment : des contraintes thermiques ont été appliquées sur des disques entiers, pressés et enregistrables.

II.1. Cas des CD pressés

Un CD pressé a été vieilli thermiquement à 120 °C pendant 100 h. Après avoir retiré la couche métallique par la méthode du scotch-tape, des images de la surface du polycarbonate ont été enregistrées par AFM (Figure 6.11).

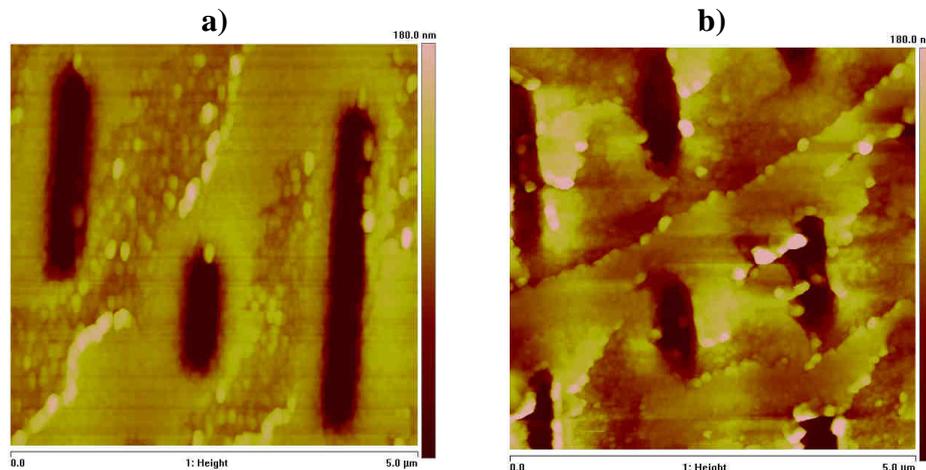


Figure 6.11. Images AFM d'amplitude (mode tapping) du polycarbonate d'un CD pressé a) non vieilli et b) vieilli thermiquement 100 h à 120 °C

La comparaison des images a) et b) de la Figure 6.11 permet de mettre en évidence une déformation des *pits*, mais également des *lands* intervenant au cours du vieillissement thermique du CD. La température de transition vitreuse (T_g) du polycarbonate étant de 145 °C [27], ces déformations ne peuvent donc pas résulter d'un phénomène d'écoulement du polycarbonate. Par contre, ce résultat peut être corrélé au vieillissement thermique des substrats en polycarbonate décrit dans le chapitre 3 (paragraphe II). En effet, l'application d'une contrainte thermique de 120 °C sur le polycarbonate conduit à un vieillissement physique qui se traduit par une augmentation de la rigidité et une diminution de la hauteur du sillon (de l'ordre de 15 % après 471 h d'exposition). Ces modifications peuvent expliquer les déformations des *pits* et des *lands* des CD pressés.

La Figure 6.12 présente une comparaison entre un profil de *pits* avant et après un vieillissement de 100 h à 120 °C.

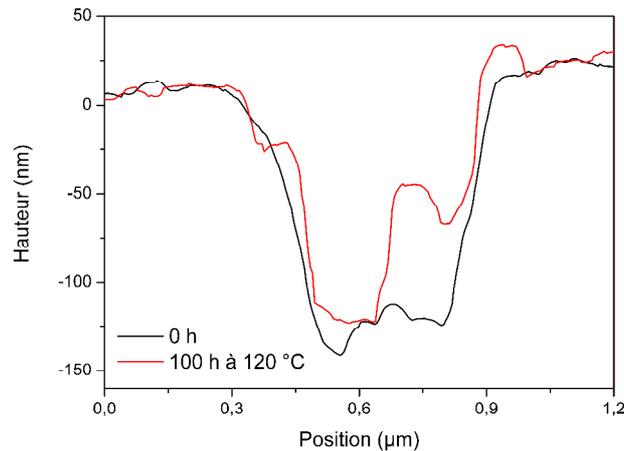


Figure 6.12. Comparaison du profil d'un *pit* de CD pressé avant et après un vieillissement thermique de 100 h à 120 °C

La Figure 6.12 confirme l'importante déformation des *pits* observée sur l'image AFM de la Figure 6.11. Ces modifications affectent la longueur, la largeur ainsi que la profondeur des *pits*.

Afin de confirmer ces résultats d'AFM, des images MEB de la couche réfléchissante ont été enregistrées avant et après vieillissement (Figure 6.13).

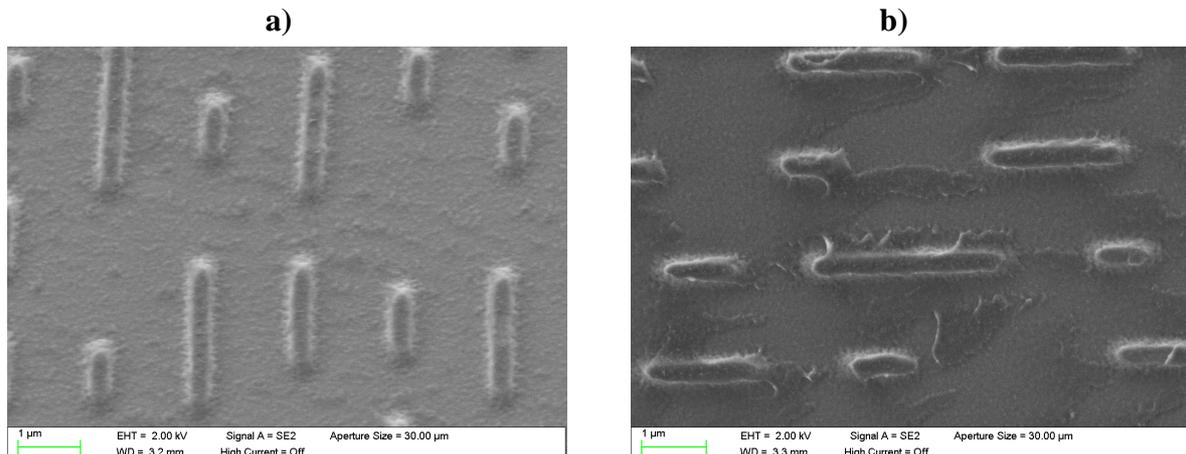


Figure 6.13. Images MEB de la couche réfléchissante d'un CD-R Verbatim a) non vieilli et b) vieilli thermiquement 100 h à 120 °C (mode SE2)

La couche métallique a un relief complémentaire de celui du polycarbonate. Avant vieillissement (Figure 6.13 a)), la forme de l'empreinte des *pits* est parfaitement « définie ». La Figure 6.13 b) indique des déformations de la couche réfléchissante affectant à la fois les

pits et les *lands*. Cette analyse conduit aux mêmes conclusions que les résultats d'AFM décrits précédemment.

De tels changements sont susceptibles de modifier le trajet optique du laser lors la lecture et donc de nuire à la conservation des données enregistrées. Le Tableau 6.1 présente la modification de paramètres analogiques et numériques d'un CD pressé soumis à une contrainte thermique de 100 h à 120 °C.

Tableau 6.1. Modifications des paramètres analogiques et numériques d'un CD pressé lors d'un vieillissement thermique de 100 h à 120 °C

	0 h	100 h à 120 °C
<i>Réfectivité (%)</i>	69	59
<i>BLER moyen (s⁻¹)</i>	4	372
<i>E32 moyen (s⁻¹)</i>	0	129

Le vieillissement thermique du CD pressé conduit à une diminution de plus de 15 % de la *réfectivité*. Or, comme mentionné précédemment, la *réfectivité* est égale à l'amplitude maximale du signal optique, ce qui signifie que cette grandeur est mesurée sur les *lands*. Ce résultat met donc en valeur la modification du trajet optique causée par les déformations des *lands*. Ces modifications topographiques devraient également se manifester par une augmentation du *jitter*. Néanmoins, l'état de dégradation trop avancé du disque n'a pas permis de mesurer de façon quantitative ce paramètre. D'un point de vue numérique, le vieillissement thermique a provoqué une augmentation du *BLER* au-delà de la valeur limite de 220 s⁻¹ (définie par la norme ISO 18927) ainsi que l'apparition d'erreurs incorrigibles de type *E32* (voir Tableau 6.1).

Ce travail a permis d'établir des corrélations entre le vieillissement du polycarbonate et la modification des paramètres analogiques d'un disque pressé lors de l'application d'une contrainte thermique.

II.2. Cas des CD-R

Les études réalisées précédemment sur les *dyes* (chapitre 4) ont révélé une importante dégradation du composé azoïque lors d'un vieillissement thermique à 120 °C. Cette dégradation pourrait, en particulier, altérer les paramètres analogiques des CD-R. Un CD-R *Verbatim* a été soumis à une contrainte thermique de 100 h à 120 °C. Une analyse AFM de la surface du *dye* sur le polycarbonate a été réalisée avant et après vieillissement (Figure 6.14).

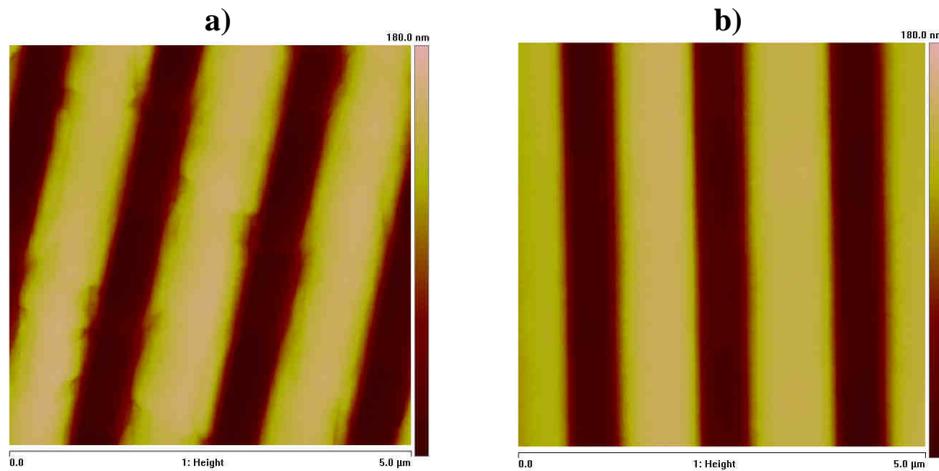


Figure 6.14. Images AFM d'amplitude (mode tapping) de la couche enregistrable d'un CD-R *Verbatim* gravé a) non vieilli et b) vieilli thermiquement 100 h à 120 °C

La comparaison des images a) et b) de la Figure 6.14 indique que le vieillissement thermique conduit à une disparition des déformations provenant de la gravure. Ces modifications peuvent provenir, soit d'une déformation de la couche de *dye*, soit du vieillissement physique du polycarbonate cité précédemment dans le cas du CD pressé.

La Figure 6.15 présente l'évolution a) de la *réflectivité*, b) du *jitter* moyen et c) du *BLER* au cours du vieillissement thermique d'un CD-R *Verbatim* à 120 °C.

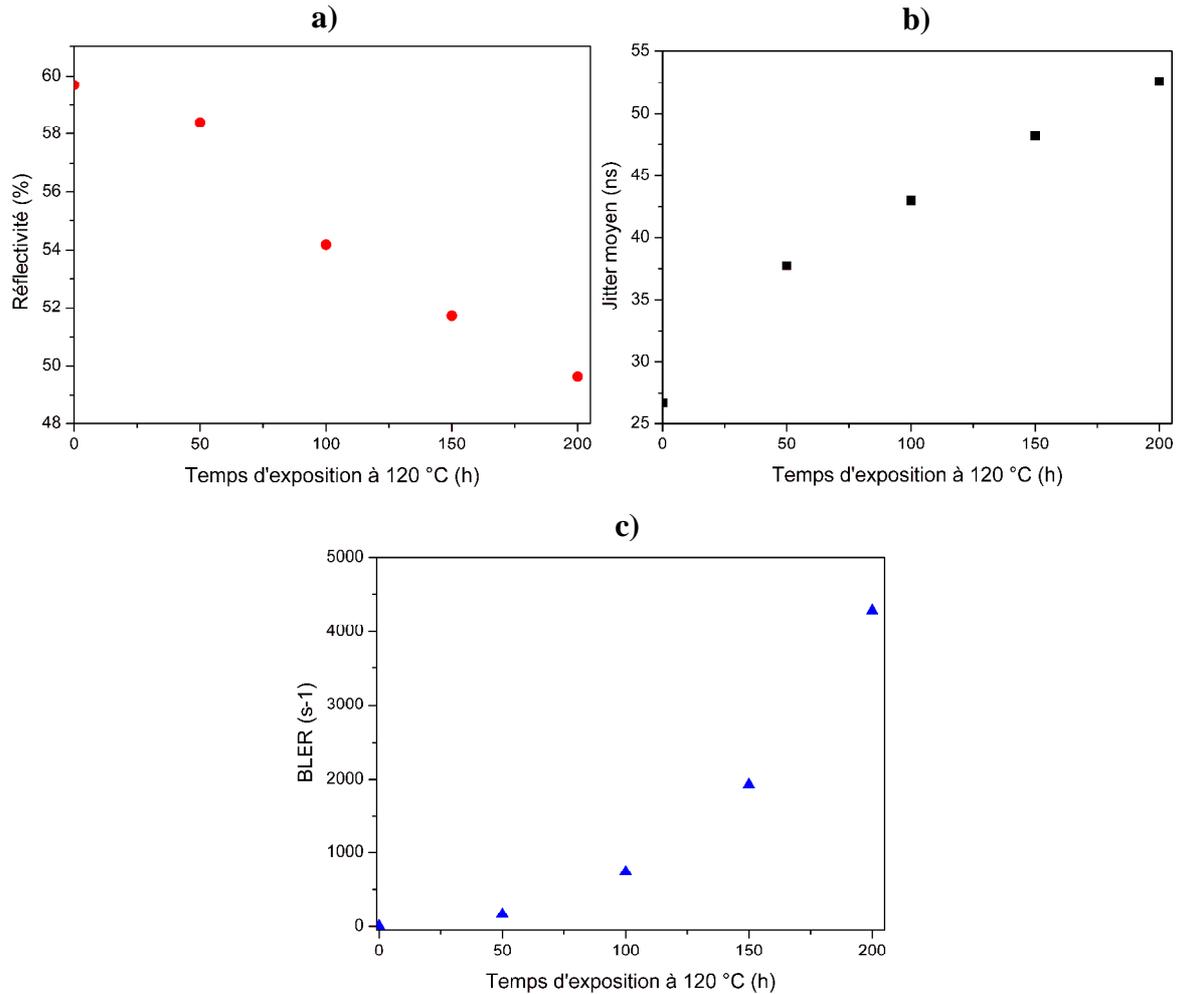


Figure 6.15. Variation a) de la *réfectivité*, b) du *jitter* moyen et c) du *BLER* d'un CD-R Verbatim lors vieillissement thermique à 120 °C (analyseur CATS)

Le thermovieillissement du CD-R *Verbatim* conduit à une diminution de la *réfectivité* de près de 17 % après 200 h d'exposition (Figure 6.15 a)). Cette variation importante peut être expliquée par une évolution topographique de l'ensemble PC / *dye*, mais également par des modifications des propriétés optiques du *dye*. En effet, lors de l'application d'une contrainte thermique, le *dye* azoïque subit une diminution de son absorbance UV-Visible (voir chapitre 4, II. 2), c'est-à-dire une diminution de son coefficient d'extinction. Le vieillissement thermique se traduit également par une augmentation importante du *jitter* moyen : ce paramètre est multiplié par deux après 200 h d'exposition (Figure 6.15 b)). Une augmentation du *jitter* correspond à un élargissement de la distribution des longueurs des *pits* et les *lands*. Cette évolution est parfaitement cohérente avec la « disparition » des *pits* mise en évidence par AFM (voir Figure 6.14). Le thermovieillissement du CD-R *Verbatim* conduit à une augmentation « exponentielle » du *BLER* (Figure 6.15 c)). Ce taux d'erreurs atteint environ 4300 s⁻¹ après 200 h de vieillissement. D'après la norme ISO 18927, cette valeur largement

supérieure à 220 s^{-1} , indique que le disque a une forte probabilité de présenter des erreurs incorrigibles de type *E32*. Cette observation est confirmée par la présence d'un taux d'erreur *E32* de plus de 1380 s^{-1} après 200 h d'exposition. La forme exponentielle de la courbe met, de nouveau, en évidence un effet de seuil : l'apparition des erreurs numériques nécessite des modifications importantes des paramètres analogiques.

Des corrélations entre l'évolution des paramètres de lecture de CD (pressés ou enregistrables) et les modifications physico-chimiques des constituants sous l'effet d'une contrainte thermique ont pu être établies.

III. Vieillessement en milieu humide

Le vieillissement des CD-R en milieu humide pourrait provenir, soit de phénomènes de diffusion d'eau dans le disque ayant un impact mécanique, soit de réactions chimiques de l'eau avec les constituants. Ce dernier point peut être illustré par les réactions d'hydrolyse du polycarbonate mises en évidence dans le chapitre 3 (paragraphe III). Cependant, une interaction de l'eau avec les constituants ne peut être envisagée que si l'eau est susceptible de diffuser dans le disque. Autrement dit, la diffusion est l'étape limitante des réactions d'hydrolyse. Compte-tenu des échelles de temps mises en jeu et des résultats précédemment obtenus, l'impact mécanique lié à une éventuelle diffusion d'eau interviendra avant les interactions chimiques entre l'eau et les constituants.

Parmi les différentes propriétés fonctionnelles du substrat en polycarbonate et du vernis, ces deux constituants assurent, en particulier, des fonctions de protection de la couche réfléchissante et du *dye*. Ces fonctions ne peuvent être atteintes que par d'excellentes propriétés mécaniques (dureté, rigidité, ductilité...), mais également par de bonnes propriétés barrières. Or, les mesures de perméabilité à l'eau décrites dans les chapitres 3 et 5 ont permis de calculer des flux de perméation de $9,4 \text{ g mm m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le polycarbonate et de $10,0 \text{ g mm m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le vernis. Ces résultats montrent que de l'eau est susceptible d'atteindre les couches réfléchissante et enregistrable en diffusant dans le polycarbonate et dans le vernis. D'autre part, ces mesures indiquent que la perméabilité à l'eau du polycarbonate est équivalente à celle du vernis. Compte-tenu de l'épaisseur du vernis qui est de $7 \mu\text{m}$ et de l'épaisseur du polycarbonate qui est de $1,1 \text{ mm}$, l'eau atteindra donc beaucoup plus rapidement la couche réfléchissante en traversant le vernis qu'en diffusant à travers le polycarbonate.

Des CD-R gravés ont été immergés dans de l'eau à température ambiante. La transparence du vernis et du polycarbonate dans le visible a permis d'observer directement au microscope optique la couche réfléchissante par transmission à travers ces deux matériaux. La Figure 6.16 présente un cliché de microscopie optique obtenu en observant côté vernis un CD-R immergé pendant 30 h.

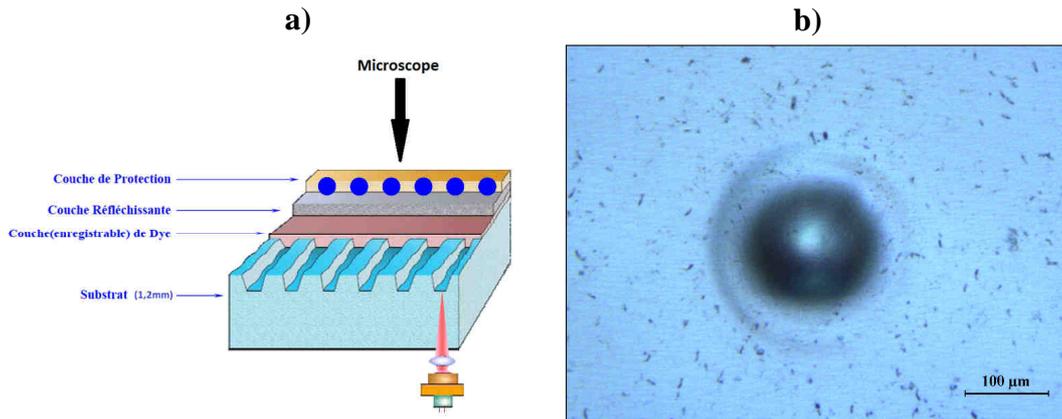
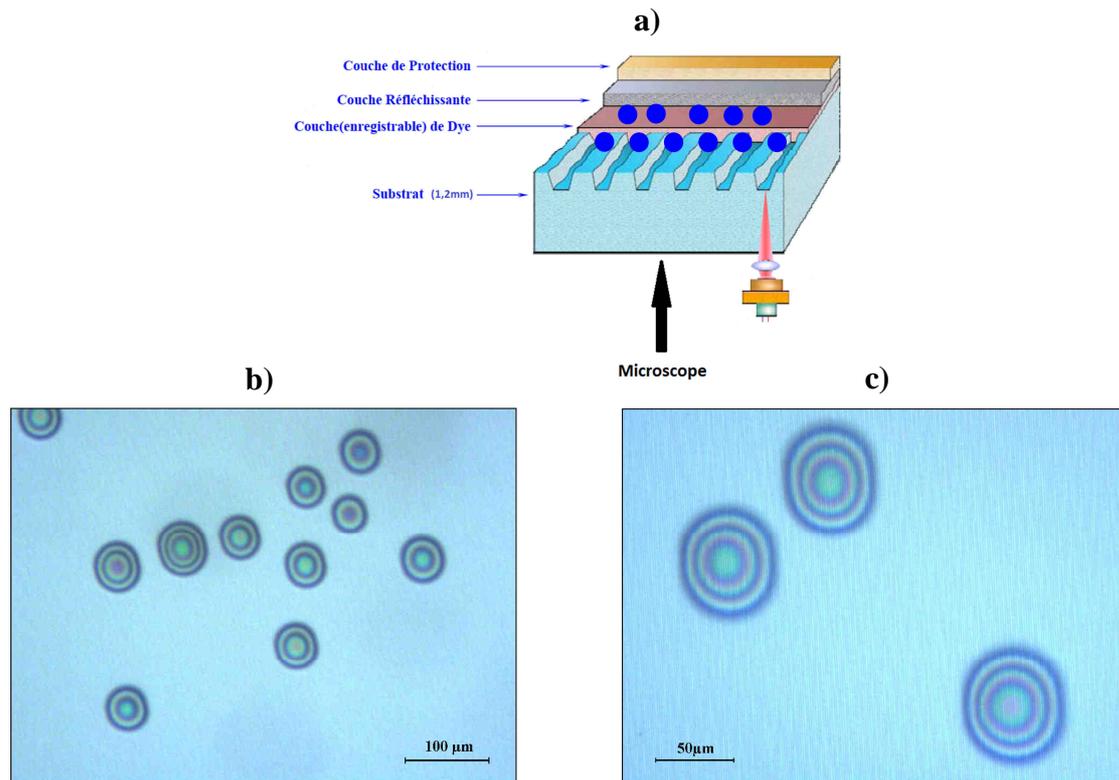


Figure 6.16. a) Analyse au microscope optique d'un CD-R côté vernis et b) Image d'une goutte d'eau formée à l'interface vernis / couche réfléchissante lors de l'immersion d'un CD-R *Verbatim* pendant 30 h (microscopie optique, mode réflexion)

L'immersion de CD-R dans de l'eau à température ambiante conduit à la formation de gouttelettes, de 100 à 200 µm de diamètre, piégées à l'interface entre la couche réfléchissante et le vernis. La Figure 6.16 b) montre une déformation importante de la couche réfléchissante autour de la goutte.

La formation de gouttelettes d'eau de façon localisée suite à la diffusion dans le vernis peut paraître, dans un premier temps, surprenante. Ces gouttelettes ne peuvent être formées que par la libération d'un espace suffisant au niveau de l'interface vernis/couche réfléchissante. La forme sphérique des gouttelettes peut, sans doute, être expliquée par un phénomène de coalescence des molécules d'eau permettant de minimiser leur énergie ^[261].

La couche réfléchissante a également été observée au microscope optique du côté du polycarbonate. La Figure 6.17 présente des clichés obtenus avec différents grossissements après une période d'immersion de 286 h.



L'immersion des CD-R *Verbatim* conduit également à la formation de gouttelettes piégées à l'interface entre le *dye* et la couche réfléchissante. Ces gouttes d'eau, dont le diamètre varie de 40 à 80 μm , ne sont observables que pour des durées d'immersion supérieures à 250 h. Les gouttelettes ont également une forme sphérique et présente une surface irisée. L'apparition plus tardive de gouttelettes du côté du polycarbonate est tout à fait cohérente avec la différence d'épaisseur et le flux mentionnés précédemment. La surface irisée des gouttelettes provient d'un effet de diffraction de la lumière du microscope dû à la présence du sillon (dont les dimensions sont proches des longueurs d'onde visibles).

L'immersion de CD-R *Verbatim* entraîne donc la formation de gouttelettes d'eau provoquant des déformations de la couche réfléchissante (et de la couche de *dye*). Il est primordial de déterminer si ces déformations sont réversibles ou non. Pour répondre à cette question, des CD-R *Verbatim* ont été immergés pendant une durée supérieure à 250 h, puis séchés à température ambiante pendant 100 h. Après cette étape de séchage, une observation au microscope optique a permis de vérifier la « disparition » apparente des gouttelettes côté vernis et côté polycarbonate. Ensuite, la couche réfléchissante a été ôtée par la méthode du

scotch-tape, puis observée au MEB. La Figure 6.18 présente deux clichés MEB d'une couche réfléchissante d'un CD-R *Verbatim* immergé 430 h dans de l'eau à température ambiante et séché 100 h.

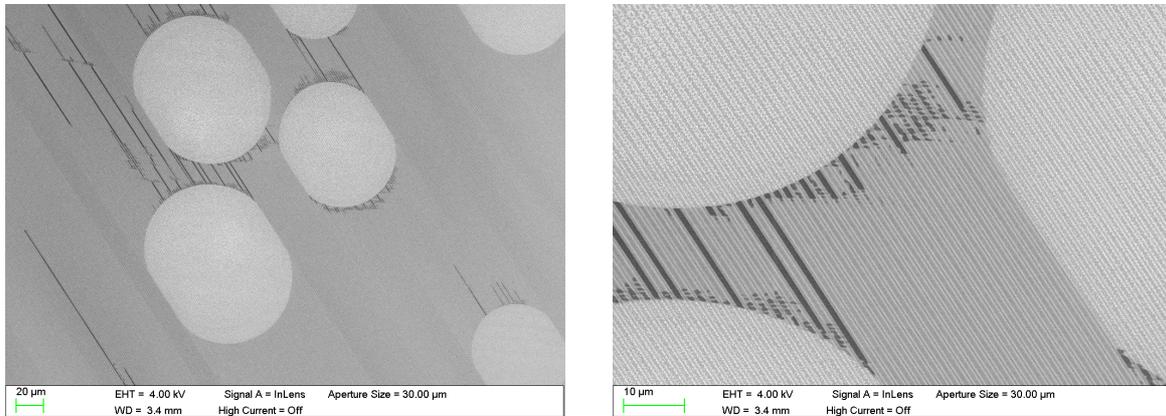


Figure 6.18. Images MEB d'une couche réfléchissante d'un CD-R *Verbatim* immergé 430 h puis séché 100 h

L'analyse MEB indique la présence de déformations de la couche réfléchissante de forme circulaire. Ce résultat prouve que les déformations causées par la formation de gouttelettes sont irréversibles. De telles modifications de la couche réfléchissante et de la couche de *dye* pourraient avoir un impact majeur sur les paramètres analogiques du disque et sur les données stockées.

Le Tableau 6.2 présente la modification de quelques paramètres analogiques et numériques d'un disque *Verbatim* gravé immergé pendant 530 h dans de l'eau et séché pendant 100 h.

Tableau 6.2. Modification des paramètres analogiques et numériques d'un CD-R *Verbatim* immergé 530 h dans de l'eau à température ambiante

	0 h	530 h
<i>Réfectivité (%)</i>	57	57
<i>Jitter (ns)</i>	35	49
<i>BLER (s⁻¹)</i>	2	25
<i>E32 (s⁻¹)</i>	0	0

L'immersion d'un CD-R *Verbatim* ne conduit à aucune modification de la *réfectivité*. Par contre, une augmentation du *jitter* de 40 % est observée après 530 h d'immersion. Le *BLER* connaît également une petite augmentation. Aucune erreur *E32* n'est détectée après l'immersion.

La stabilité de la *réflectivité* pendant l'expérience peut être expliquée par l'absence de modification des propriétés optiques du *dye*. L'augmentation du *jitter* indique une déformation des *pits* et des *lands* codant l'information. Cette évolution est cohérente avec les déformations causées par les gouttes. La valeur du *BLER* après immersion reste faible et très inférieure à 220 s^{-1} , ce qui signifie que l'information numérique est peu altérée. Ce résultat est confirmé par l'absence d'erreur *E32*. Néanmoins, les résultats des expériences de vieillissement doivent toujours être mis en relation avec les échelles de temps utilisées. En effet, une immersion plus longue (de l'ordre de 1000 h) entraîne une délamination du disque et donc une destruction totale des données stockées.

Il est intéressant de noter qu'un comportement similaire a été observé lors du vieillissement « réel » de disques de certaines collections [2, 70, 71]. Des déformations de la couche réfléchissante, se présentant sous la forme de « taches micrométriques », ont été mises en évidence après vieillissement sans que la *réflectivité* moyenne du disque ne soit modifiée. La Figure 6.19 présente des images a) AFM et b) MEB de la couche réfléchissante d'un modèle de CD-R archivé pendant environ 8 ans, ce qui constitue un exemple de vieillissement réel de CD-R.

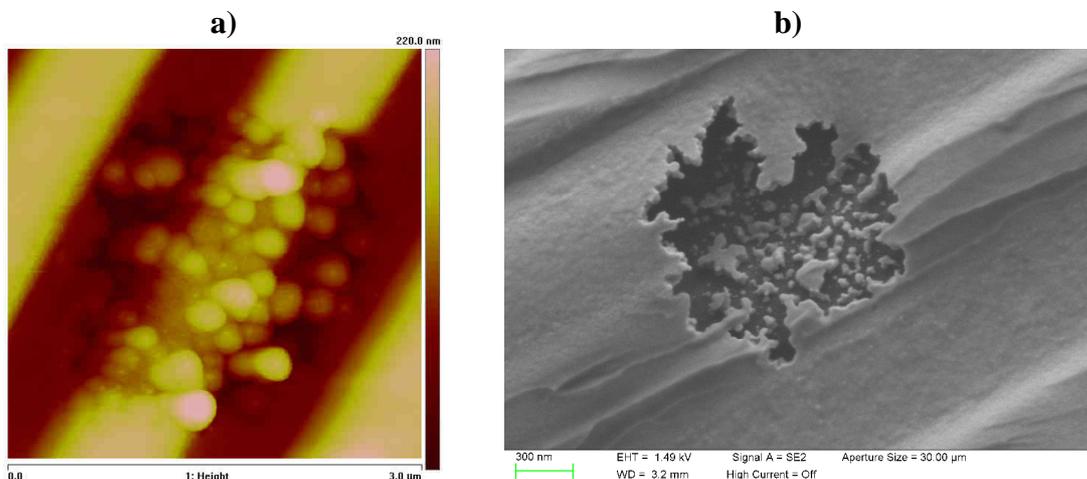


Figure 6.19. Image a) AFM et b) MEB de la couche réfléchissante d'un CD-R Mitsui Advanced Media stocké pendant environ 8 ans (cas d'un vieillissement « réel »)

Les images AFM et MEB de la Figure 6.19 révèlent des déformations importantes de la couche réfléchissante. Ces modifications pourraient provenir d'une oxydation de la couche métallique survenant au cours de l'archivage.

IV. Synthèse des résultats et protocole de caractérisation du vieillissement des disques optiques numériques

L'application de contraintes photochimique, thermique et hydrolytique sur le polycarbonate (chapitre 3), sur les *dyes* (chapitre 4) et sur le vernis (chapitre 5) a entraîné d'importantes modifications physico-chimiques pouvant affecter sensiblement certaines propriétés fonctionnelles de ces matériaux. Le vieillissement de disques optiques « entiers » dans ces mêmes conditions (chapitre 6) a montré que les évolutions physiques et chimiques de ces constituants provoquent des modifications des paramètres analogiques et numériques pouvant nuire à la conservation des données enregistrées. La Figure 6.20 résume les différentes « voies » de dégradation identifiées durant ce travail comme étant susceptibles d'affecter la conservation des données du disque.

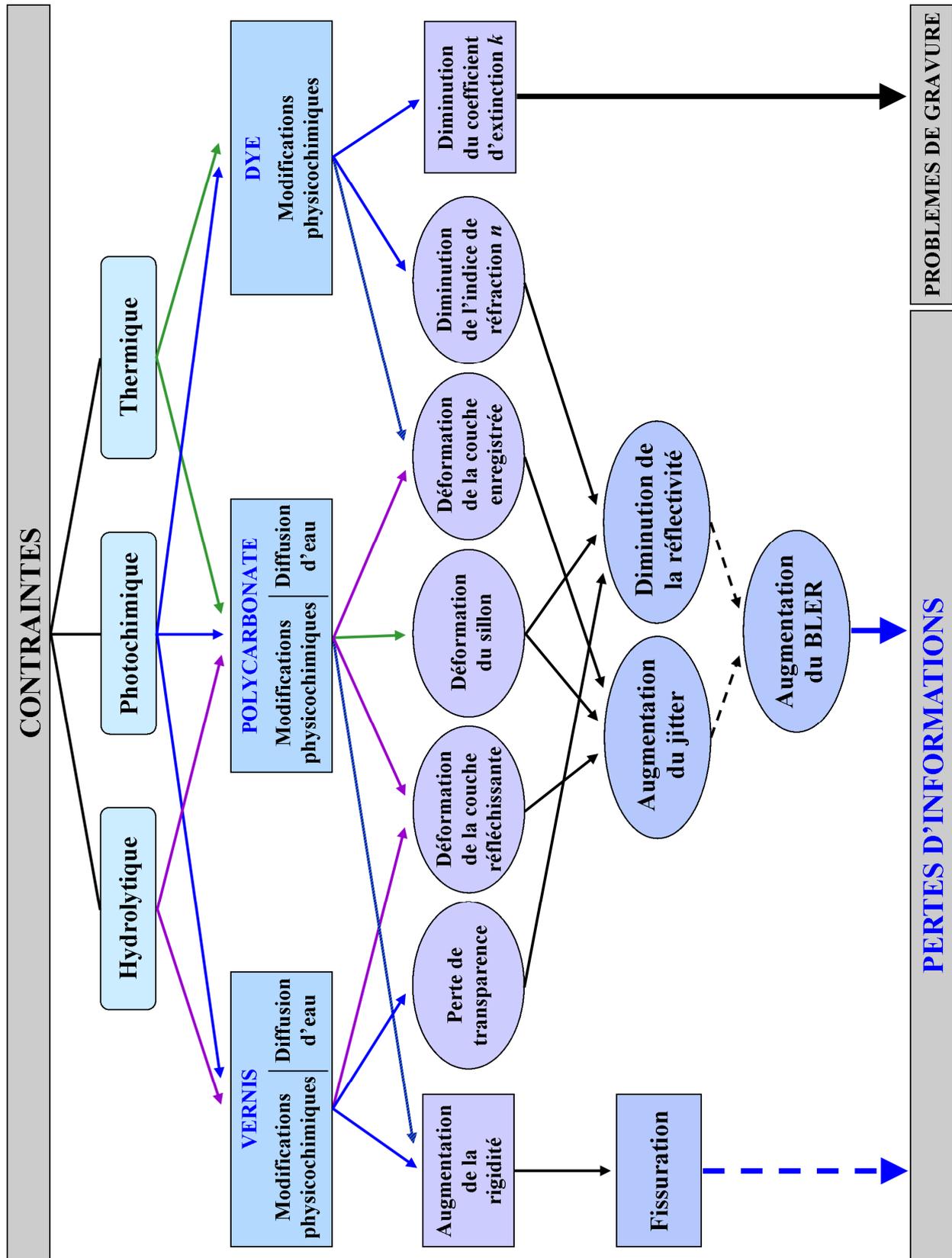


Figure 6.20. Synthèse des résultats obtenus au cours du vieillissement de CD-R et de leurs constituants

La principale voie de perte d'informations de la Figure 6.20 fait intervenir des dégradations affectant directement la couche enregistrable (déformations, changement d'indices optiques) ou les matériaux en contact avec les zones enregistrées (sillon en polycarbonate, couche réfléchissante...). Le *jitter* et la *réflectivité* sont particulièrement pertinents pour la caractérisation du vieillissement des disques optiques puisque ces deux paramètres analogiques peuvent être corrélés à des dégradations des constituants. Par conséquent, ces deux paramètres constituent « une passerelle » entre d'une part, les évolutions physiques et chimiques des matériaux et d'autre part, la perte d'informations des disques, caractérisée par l'augmentation des taux d'erreurs numériques. Des modifications des propriétés mécaniques du polycarbonate et du vernis pourraient conduire à des phénomènes de fissurations. Cette perte de cohésion mécanique des couches protégeant les données semble, néanmoins, être une voie secondaire de dégradation du disque. Enfin, les modifications des propriétés optiques des *dyes* suggèrent que l'application de certaines contraintes pourrait provoquer des problèmes de gravure.

Tous ces résultats peuvent être mis à profit pour proposer un protocole de caractérisation du vieillissement des disques optiques. La fiabilité d'un protocole repose, en partie, sur la reproductibilité des résultats qui peuvent être obtenus. Or, l'application d'une contrainte hydrolytique implique des phénomènes complexes de diffusion et d'hydrolyse qui dépendent des conditions opératoires de température, de pression et de taux d'humidité. Les difficultés rencontrées pour contrôler l'ensemble de ces paramètres suggèrent que le vieillissement hydrolytique ne permet pas d'obtenir les résultats les plus reproductibles. Les contraintes photochimique et thermique sont, au contraire, plus facilement contrôlables. La pertinence d'un protocole dépend également des échelles de temps nécessaires à l'obtention des résultats. Or, quel que soit le substrat (PC, *dye* ou vernis), le photovieillessement peut entraîner des dégradations sur des périodes relativement courtes. Par conséquent, la contrainte photochimique est la contrainte retenue pour la mise en place du protocole.

L'étude ne peut être conduite sur un unique constituant car tous les matériaux sont susceptibles d'évoluer lors de l'application de contraintes. Cependant, il est important de hiérarchiser les constituants en fonction de l'impact que peut avoir leur dégradation sur la conservation des données. La Figure 6.21 définit la priorité des études des différents constituants.

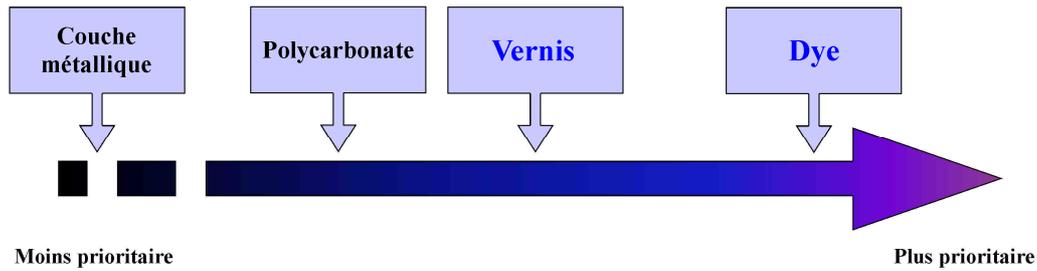


Figure 6.21. Schéma définissant la priorité des études de photovieillissement des différents constituants de disques optiques

La couche métallique étant insensible à l'application d'une contrainte photochimique, il ne paraît donc pas nécessaire de l'étudier dans des conditions de photovieillissement. D'après les résultats du chapitre 3, le polycarbonate subit des modifications chimiques et mécaniques. Cependant, le profil de photo-oxydation est très fin, ce qui signifie que les effets de ces modifications sur les propriétés fonctionnelles des substrats sont moyennés sur environ 1,1 mm d'épaisseur. Même si l'apparition de fissures peut être envisagée (Figure 6.20), l'étude du photovieillissement du polycarbonate ne paraît pas prioritaire. Le vernis des CD évolue également chimiquement et mécaniquement lors de l'application d'une contrainte photochimique. Or, la faible épaisseur du vernis (7 μm) ajoutée au rôle essentiel de cette couche dans la protection de la couche réfléchissante permettent de justifier la nécessité d'étudier le vieillissement de ce matériau. De plus, le rôle primordial de la couche optique dans les Blu-ray est un argument supplémentaire à la réalisation de cette étude. Enfin, le photovieillissement des *dyes* conduit à des modifications majeures de leurs propriétés affectant directement les paramètres des disques optiques. L'analyse du comportement photochimique des *dyes* constitue donc l'étude la plus prioritaire. Ce raisonnement permet d'aboutir au protocole donné en Figure 6.22.

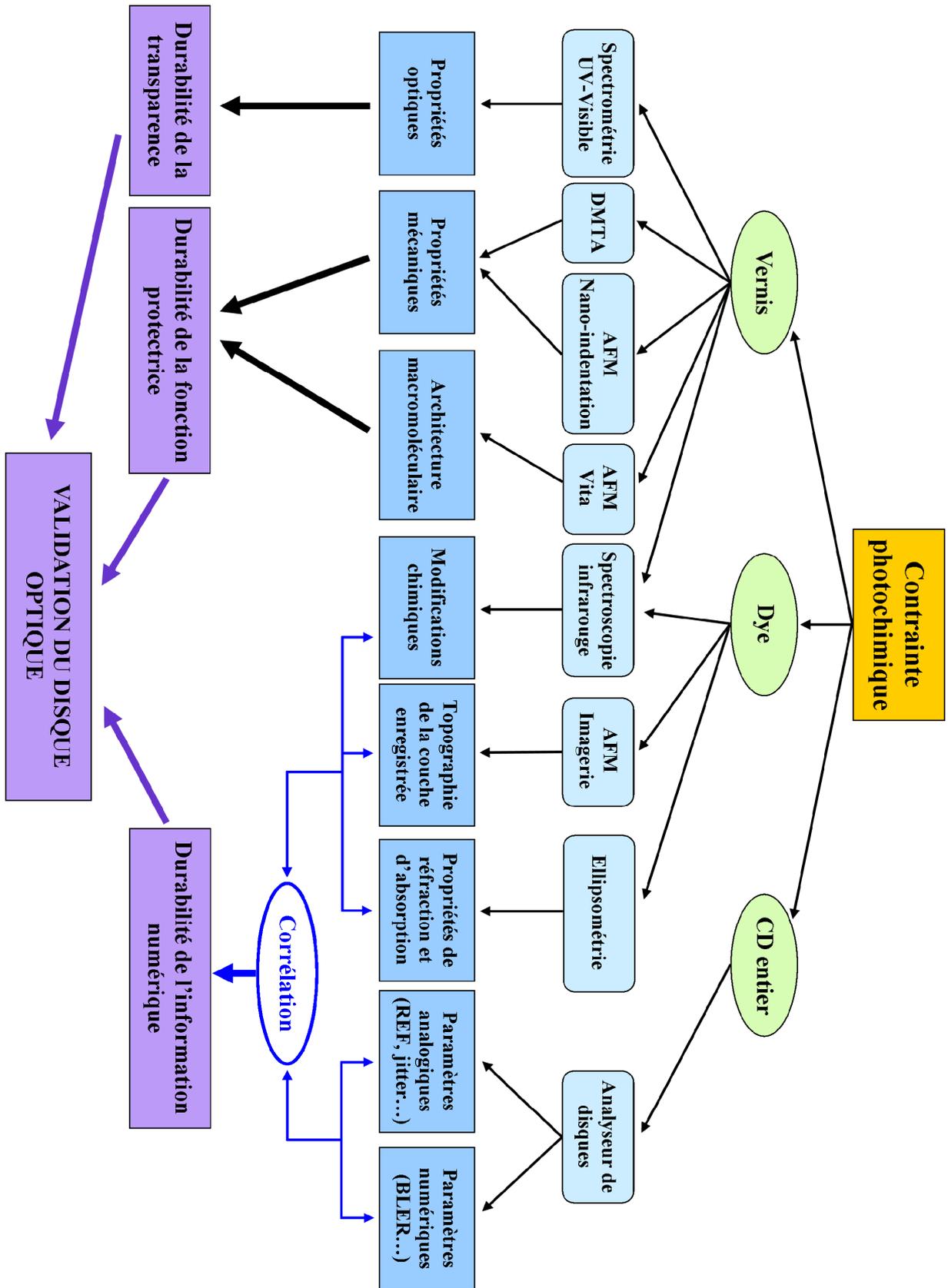


Figure 6.22. Proposition d'un protocole de caractérisation du vieillissement d'un disque optique

La méthodologie de la Figure 6.22 consiste donc à appliquer une contrainte photochimique sur des CD-R complets ainsi que sur le *dye* et le vernis utilisés pour leur fabrication. Les modifications des paramètres analogiques et numériques des disques sont alors mesurées à l'aide d'analyseurs de disques. En parallèle, des techniques d'analyse spectroscopique, microscopique et (thermo)mécanique sont mises en œuvre afin de caractériser les évolutions physico-chimiques du vernis et du *dye*. Les éventuelles modifications des propriétés mécaniques du vernis doivent permettre d'aboutir à une conclusion quant à la durabilité de sa fonction de protection de la couche réfléchissante. Dans le cas du Blu-ray, la conservation des propriétés de transparence de la couche optique est également un point essentiel à étudier. Le *dye* est, quant à lui, impliqué dans le codage de l'information numérique. Par conséquent, les modifications topographiques et d'indices optiques doivent être corrélées à des variations des paramètres analogiques. Ce travail de corrélation doit permettre d'aboutir à une conclusion relative à la durabilité de l'information numérique stockée. Une validation finale du support de stockage optique ne peut être envisagée qu'en intégrant l'ensemble de ces composantes.

Conclusion

L'application de contraintes photochimique, thermique et hydrolytique sur des disques optiques (pressés et enregistrables) a conduit à des variations des paramètres analogiques et numériques pouvant altérer les données enregistrées. Ces résultats ont pu être corrélés, d'une part, à certaines modifications physico-chimiques des constituants identifiées dans les chapitres précédents et d'autre part, à des évolutions topographiques des zones enregistrées. Ce travail a nécessité la sélection de paramètres analogiques pertinents pouvant servir d'intermédiaires entre les dégradations des matériaux et la perte d'informations. Dans cette optique, la *réflectivité* des disques, qui caractérise l'intensité du signal réfléchi lors de la lecture, a pu être corrélée à la diminution de l'indice de réfraction du *dye*. La variation du *jitter*, qui apporte des informations sur la distribution de longueurs des *pits* et des *lands*, a été mise en relation avec des déformations des zones enregistrées. Dans tous les cas, les vieillissements se sont traduits par une augmentation des taux d'erreurs numériques. Ce travail de corrélation a permis de pointer les défaillances des disques et d'identifier les constituants les plus sensibles pouvant être responsables, directement ou indirectement, de pertes de données. Il s'avère que les principales voies de dégradation observées durant cette étude concernent, soit des dégradations du *dye*, soit des modifications topographiques des couches en contact direct avec les zones enregistrées.

Ces conclusions ont permis d'aboutir à la proposition d'un protocole de caractérisation du vieillissement. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une contrainte photochimique, laquelle a été retenue pour ses avantages en termes de fiabilité et de rapidité comparés aux contraintes thermique et hydrolytique. En plus des disques optiques entiers, le *dye* et le vernis sont les deux constituants à étudier en priorité. Ces analyses doivent permettre d'aboutir à des conclusions relatives d'une part, à la durabilité de l'information stockée et d'autre part, à la conservation de la cohésion mécanique des couches en contact avec les données. La résultante de ces interprétations doit permettre de valider ou non le support optique étudié. Ce protocole paraît suffisamment complet pour être intégré en amont de la conception de nouveaux disques optiques numériques.

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation massive des disques optiques enregistrables par de nombreux organismes privés ou publics pour l'archivage des données numériques a conduit à la création d'importantes collections. Ces supports étaient, à priori, considérés comme pérennes, c'est-à-dire susceptibles de conserver les données pendant des dizaines d'années voire des siècles. Néanmoins, les pertes d'informations constatées sur certains disques de collections, survenant parfois après seulement quelques années d'archivage, ont largement contribué à remettre en question cette pérennité supposée et espérée. Les protocoles de tests, développés par certains organismes tels que le NIST ou le LNE, permettent de caractériser l'apparition d'erreurs lors du vieillissement, mais ne permettent pas de comprendre les phénomènes impliqués. C'est dans ce contexte que s'est inscrit ce travail de thèse consacré à l'étude et la compréhension des phénomènes de vieillissements pouvant affecter les disques optiques numériques.

Les disques optiques numériques sont des structures multicouches formées par l'assemblage de différents matériaux (polymères, colorants organiques « *dyes* » et couche métallique). Chacun des constituants est susceptible d'évoluer au cours du temps, avec comme conséquence, la dégradation de leurs propriétés pouvant entraîner la perte des données enregistrées. Cette dégradation, survenant lors du stockage, intervient sur des durées trop longues pour être étudiée en conditions « réelles ». La démarche que nous avons adoptée a consisté à appliquer des contraintes photochimiques, thermiques et hydrolytiques sur des disques optiques et sur leurs constituants pour provoquer la dégradation de leurs propriétés, puis à mesurer l'impact de ces contraintes à la fois sur les paramètres de lecture du disque et sur les propriétés physico-chimiques des différents constituants. Cette approche multi-matériaux visait à mettre en évidence des défaillances des disques et à corrélérer évolutions physico-chimiques des constituants et modifications des paramètres analogiques et numériques. Cette étude a été menée principalement avec des CD-R (enregistrables) et également avec des CD et des Blu-ray pressés.

Une première partie a été dédiée à l'étude du vieillissement des substrats en polycarbonate lors de l'application des trois contraintes définies précédemment. L'approche multi-échelle adoptée, en particulier lors des photovieillissements, a permis de mettre en évidence des évolutions physicochimiques (augmentation de dureté et de la Tg) ne pouvant pas être expliquées par un mécanisme de dégradation impliquant seulement des coupures de chaînes ^[89, 90]. Les résultats ont conduit à la proposition de nouvelles voies de dégradation du

polycarbonate, en conditions de photovieillissement, qui mettent en jeu des réactions de réticulation. Un vieillissement physique des substrats, se traduisant uniquement par des modifications des propriétés mécaniques et topographiques, a été observé lors de l'application de contraintes thermiques. Enfin, des évolutions physico-chimiques du polycarbonate ont également été mises en évidence lors de vieillissements hydrolytiques.

La démarche scientifique, qui a sous-tendu ce travail, implique de prendre en compte l'impact que peuvent avoir toutes ces modifications physico-chimiques sur les propriétés fonctionnelles du polycarbonate. Par exemple, les modifications topographiques du sillon identifiées lors de l'application de certaines contraintes pourraient directement altérer les zones enregistrées et avoir un impact sur les informations numériques archivées.

Une deuxième partie a été consacrée à l'étude des vieillissements photochimiques et thermiques de deux types de colorants organiques « *dyes* » constituant la couche enregistrable de CD-R : une phtalocyanine de cuivre et un composé azoïque. Nous avons montré que l'application de ces deux contraintes sur le composé azoïque conduisait à des modifications chimiques et optiques importantes, alors que seul le photovieillissement provoque des évolutions physico-chimiques de la phtalocyanine de cuivre (sur des échelles de temps de quelques centaines d'heures d'exposition).

Dans le cas des CD-R, les caractéristiques fonctionnelles des *dyes* sont étroitement liées à leurs propriétés de réfraction et d'absorption à 780 nm. Ainsi, une valeur élevée de l'indice de réfraction n du *dye* est indispensable à une bonne modulation du signal de lecture. Les propriétés d'absorption, via le coefficient d'extinction k , interviennent quant à elles dans la gravure du disque. Or, le photovieillissement des *dyes* s'est traduit par une diminution drastique de n et de k , révélant ainsi une perte de propriétés fonctionnelles pouvant altérer directement les données enregistrées.

Les vieillissements photochimique et thermique des vernis de protection des disques optiques ont été traités dans une troisième partie. Du fait de l'impossibilité d'isoler le vernis des CD-R de la couche métallique réfléchissante, cette étude a été menée, d'une part, avec une couche optique de Blu-ray et d'autre part, avec une résine polyester choisie comme « modèle ». Le photovieillissement de la couche optique s'est traduit par des réactions d'oxydation et de réticulation. Les modifications chimiques de ce vernis ont conduit à des variations des propriétés mécaniques et optiques. La compréhension des phénomènes de vieillissement

impliqués nécessite de disposer de suffisamment d'informations sur la structure chimique et la formulation du polymère étudié. L'application d'une contrainte photochimique sur la résine « modèle » s'est manifestée par des modifications physico-chimiques proches de celles observées dans le cas de la couche optique de Blu-ray. La connaissance de la structure chimique de la résine « modèle » a permis d'interpréter les résultats afin de proposer des mécanismes de dégradation pouvant être transposés au cas « réel » des vernis de disques optiques.

Dans les disques optiques, les vernis ont pour rôle de protéger la couche réfléchissante. Compte-tenu de la faible épaisseur de ce constituant (7 μm pour les CD-R et 100 μm pour les Blu-ray), les modifications mécaniques provoquées, en particulier, par le photovieillissement peuvent altérer sa fonction protectrice et nuire à la conservation des données. Dans le cas du Blu-ray, le jaunissement de la couche optique peut avoir un impact dramatique sur la lecture de l'information.

La dernière partie de l'étude a été dédiée au vieillissement photochimique, thermique et hydrolytique de disques optiques entiers. L'application de contraintes sur des disques entiers visait à rechercher des corrélations entre les modifications des paramètres de lecture et les modifications physico-chimiques des différents constituants. La première étape de ce travail a consisté en une sélection des paramètres analogiques pertinents susceptibles d'être corrélés aux propriétés fonctionnelles des différents constituants. Dans cette optique, la réflectivité, qui correspond à l'intensité du signal réfléchi lors de la lecture et le *jitter*, qui caractérise les longueurs des *pits* et des *lands* ont été retenus. Ainsi, les diminutions d'indice de réfraction n des *dyes* et le jaunissement de la couche optique des Blu-ray ont pu être corrélés à des variations de réflectivité. Les déformations des *pits* et des *lands* ont, quant à elles, été mises en relation avec des augmentations du *jitter*. L'application des trois contraintes s'est traduite par l'augmentation des taux d'erreurs numériques, et parfois, par une perte totale de l'information stockée.

Pour évaluer la durabilité d'un matériau, il est nécessaire de vérifier que le vieillissement accéléré sous différentes contraintes est représentatif du vieillissement réel. Or, dans le cas du vieillissement réel de CD-R, il n'a pas été possible de déterminer l'origine du vieillissement. Néanmoins, la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus lors de l'application de contraintes a permis de déterminer des voies possibles de dégradation des disques conduisant

aux pertes d'informations constatées. L'identification des constituants les plus « sensibles » a abouti à la proposition d'un protocole général de caractérisation du vieillissement des disques optiques.

Une perspective de ce travail serait d'appliquer ce protocole à la validation de nouveaux supports de stockage optique.

ANNEXES

Annexe A : Caractérisation des filtres utilisés lors des photovieillissements

Trois filtres passe-haut notés F290nm, F330nm et F400nm ont été utilisés pour certains photovieillissements en Suntest XLS et en SEPAP 12/24. Leurs spectres d'absorption UV-Visible sont donnés en Figure A.1.

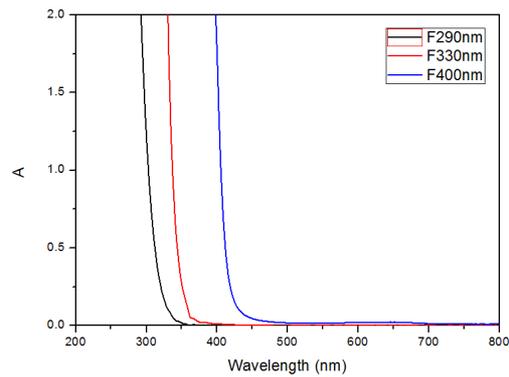


Figure A.1. Superposition des spectres d'absorption UV-Visible des filtres F290nm, F330nm et F400nm

La longueur d'onde apparaissant dans la dénomination de chacun des filtres correspond à une absorbance de 2, soit 99 % de la lumière absorbée. Par exemple, le filtre F290nm absorbe 99 % du faisceau incident à 290 nm.

Annexe B : Méthode de calcul des valeurs de dureté à partir des courbes de nano-indentation

Pour cette étude, nous avons choisi d'appliquer une méthode développée par Oliver et Pharr^[208, 209]. Cette procédure est basée sur une approche proposée par Sneddon, dans laquelle la force est exprimée comme une fonction puissance du déplacement :

$$F(h) = \alpha \cdot h^m$$

Avec α et m , des constantes qui dépendent des propriétés mécaniques de l'échantillon et de la géométrie de la pointe^[262].

Les expériences d'indentation conduisent à l'obtention de courbes force-déplacement $F(z)$ où z correspond au déplacement du piézoélectrique. Ces courbes doivent d'abord être converties en courbes force-indentation $F(h)$ où h représente la profondeur d'indentation. Cette étape, qui revient à soustraire des courbes d'indentation la composante provenant de la déflexion du levier, peut être réalisée avec l'équation suivante :

$$H = z - d = z - \frac{F}{k}$$

Avec k : la constante de raideur du levier de la pointe.

Cette étape de conversion est décrite en Figure B.1.

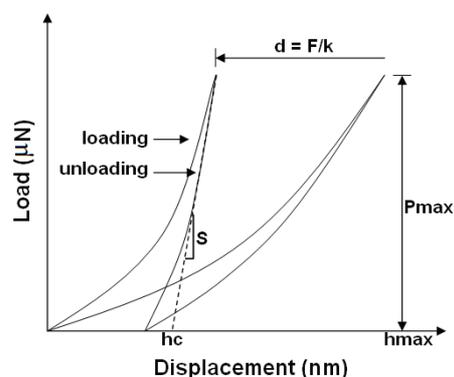


Figure B.1. Conversion d'une courbe force-déplacement en courbe force-indentation [208, 209]

La profondeur de contact, qui correspond à la profondeur de pénétration quand l'indenteur est en contact avec l'échantillon, peut être calculée avec la formule :

$$h_c = h_{\max} - \frac{\varepsilon F_{\max}}{S}$$

Avec S : la pente de la courbe de retrait.

ε : paramètre qui dépend de la géométrie de l'indenteur. Dans le cas d'une pointe Berkovitch, $\varepsilon = 0,75$.

La profondeur de contact, h_c , est ensuite utilisée pour calculer la fonction d'aire $A(h_c)$:

$$A(h_c) = 24.56h_c^2$$

Pour terminer, la nano-dureté H est définie par la relation suivante :

$$H = \frac{F_{\max}}{A(h_c)}$$

Annexe C : Relation entre *réflectivité* et indices de réfraction

Comme expliqué dans le chapitre 1 (I. 3. 2), une onde résultant de l'interférence entre deux ondes d'amplitude A_1 et A_2 a pour amplitude :

$$A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2 + 2 A_1 \cdot A_2 \cdot \cos \varphi} \text{ avec } \varphi : \text{ le déphasage entre les deux ondes}$$

Par définition, la *réflectivité* d'un CD (REF) est égale à la valeur maximale A_{\max} du signal optique. Cette valeur maximale est obtenue lorsque l'onde réfléchie sur l'intersillon interfère avec celle réfléchie sur les *lands* :

$$REF = A_{\max} = \sqrt{A_{\text{land}}^2 + A_{\text{intersillon}}^2 + 2 A_{\text{land}} \cdot A_{\text{intersillon}} \cdot \cos \varphi_{\text{intersillon/land}}}$$

$$REF = \sqrt{(A_{\text{land}}^2 + A_{\text{intersillon}}^2) \cdot \left(1 + 2 \frac{A_{\text{land}} \cdot A_{\text{intersillon}}}{A_{\text{land}}^2 + A_{\text{intersillon}}^2} \cdot \cos \varphi_{\text{intersillon/land}}\right)}$$

$$REF = \sqrt{(A_{\text{land}}^2 + A_{\text{intersillon}}^2)} \cdot \sqrt{1 + 2 \frac{A_{\text{land}} \cdot A_{\text{intersillon}}}{A_{\text{land}}^2 + A_{\text{intersillon}}^2} \cdot \cos \varphi_{\text{intersillon/land}}}$$

En posant $B = \sqrt{(A_{\text{land}}^2 + A_{\text{intersillon}}^2)}$ et $C = 2 \frac{A_{\text{land}} \cdot A_{\text{intersillon}}}{A_{\text{land}}^2 + A_{\text{intersillon}}^2}$, la *réflectivité* s'écrit :

$$REF = B \cdot \sqrt{1 + C \cdot \cos \varphi_{\text{intersillon/land}}}$$

Or, le déphasage $\varphi_{\text{intersillon/land}}$ entre l'onde réfléchie sur le sillon et sur l'intersillon est égal à ^[69] :

$$\varphi_{\text{intersillon/land}} = 2\pi \cdot \frac{\Delta CO_{\text{intersillon/land}}}{\lambda} \text{ avec } \lambda : \text{ la longueur d'onde}$$

Avec $\Delta CO_{\text{intersillon/land}}$: la différence de chemin optique entre l'onde réfléchie sur le *land* et celle réfléchie sur l'intersillon.

Comme démontré dans le chapitre I (I. 3. 2), cette différence de chemin optique est égale à :

$$\Delta CO_{\text{intersillon/land}} = 2n_0 \cdot e_0 + 2n_1 \cdot e_2 - 2n_1 \cdot e_1$$

Avec n_0 et n_1 : les indices de réfraction du polycarbonate et du *dye*, respectivement.

e_0 : la profondeur du sillon

e_1 et e_2 : l'épaisseur de *dye* dans le sillon et sur l'intersillon, respectivement.

Par conséquent, la *réflectivité* peut s'exprimer ainsi :

$$REF = B \cdot \sqrt{1 + C \cdot \cos \left[\frac{4\pi}{\lambda} \cdot (n_0 \cdot e_0 + n_1 \cdot e_2 - n_1 \cdot e_1) \right]}$$

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.-C. Hourcade, F. Laloë and E. Spitz, *Longévité de l'Information Numérique Les données que nous voulons garder vont-elles s'effacer?*, EDP Science, **2010**, ISBN 978-2-7598-0509-9.
- [2] J.-M. Lambert and J. Perdereau, *Measurement* **2011**, *44*, 1329-1336.
- [3] G. Cathaly-Prétou, J.-M. Fontaine, J. Lafosse, J. Perdereau and M. Thomas, *L'archivage sur CD-R*, Eyrolles, **2006**, ISBN 2-212-11799-X.
- [4] O. Slattery, R. Lu, J. Zheng, F. Byers and X. Tang, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **2004**, *109*, 517-524.
- [5] K. C. Pohlmann, *The Compact Disc Handbook 2nd Edition*, Oxford University Press, **1992**, ISBN 0-19-816327-4.
- [6] H. Peek, J. Bergmans, J. van Haaren, F. Toolenaar and S. Stan, *Origins and successors of the Compact Disc Contribution of Philips to Optical Storage*, Springer, **2009**, ISBN 978-1-4020-9552-8.
- [7] E. R. Meinders, A. V. Mijiritskii, L. van Pieterse and M. Wuttig, *Optical Data Storage Phase-Change Media and Recording*, Springer, **2006**, ISBN 978-1-4020-4216-4.
- [8] J. Bhattacharya, *Rudiments of Computer Science*, Academic Publisher, **2010**, ISBN 978-93-80599-02-1.
- [9] D. P. Leach, A. P. Malvino and G. Saha, *Digital Principles and Applications 7th Edition*, Tata McGraw-Hill, **2011**, ISBN 978-0-07-014170-4.
- [10] R. B. Thompson and B. F. Thompson, *PC Hardware in a Nutshell A Desktop Quick Reference Third Edition*, O'Reilly Media, **2003**, ISBN 0-596-00513-X.
- [11] T. Nakano, *Optical Near-Field Recording*, Springer Verlag, **2005**, ISBN 3-540-22128-X.
- [12] S. Mueller, *Upgrading and Repairing PCs 20th Edition*, Pearson Education, **2012**, ISBN 978-0-7897-4710-5.
- [13] A. Khurshudov, *The Essential Guide to Computer Data Storage From Floppy to DVD*, Prentice Hall, **2001**, ISBN 0-13-092739-2.
- [14] G. Ballou, *Handbook for Sound Engineers Fourth Edition*, Focal Press (Elsevier), **2008**, ISBN: 978-0-240-80969-4.
- [15] G. Hatakoshi, K. Nitta, K. Itaya, Y. Nishikawa, M. Ishikawa and M. Okajima, *Japanese Journal of Applied Physics* **1992**, *31*, 501-507.
- [16] T. Iida, T. Higuchi, H. Sasaki, K. Ogoshi and S. Yokozeki, *Japanese Journal of Applied Physics* **1993**, *32*, 5447-5448.
- [17] E. Hamada, T. Fujii, Y. Tomizawa and S. Imura, *Japanese Journal of Applied Physics* **1997**, *36*, 593-594.
- [18] M. Shinotsuka, T. Shibaguchi, M. Abe and Y. Ide, *Japanese Journal of Applied Physics* **1997**, *36*, 536-538.
- [19] M. Yamaguchi, T. Togashi, S. Jinno, H. Kudo, E. Muramatsu, S. Taniguchi and A. Inoue, *Japanese Journal of Applied Physics* **1999**, *38*, 1806-1810.
- [20] K.A. Schouhamer Immink, *SMPTE Journal* **1996**, *105*, 483-489.
- [21] K. F. Ibrahim, *DVD players and drives*, Newnes (Elsevier), **2003**, ISBN 0-7506-5736-7.

- [22] J. J. Parsons and D. Oja, *New Perspectives on Computer Concepts*, Course Technology, **2010**, ISBN 978-0-324-78085-7.
- [23] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, *Japanese Journal Applied Physics* **1997**, *36*, 1568-1571.
- [24] *White Paper Blu-ray Disc Format General 3rd Edition*, Blu-ray Disc Association, **2012**.
- [25] N. Hayashida, H. Hirata, T. Komaki, M. Usami, T. Ushida, H. Itoh, K. Yoneyama and H. Utsunomiya, *Japanese Journal of Applied Physics* **2003**, *42*, 750-753.
- [26] J. Perdereau and J.-M. Lambert, *Qualité des disques Blu-Ray enregistrables pour l'archivage des données numériques*, **2011**, Rapport d'étude LNE 536 16 0 27 SIAF-11.
- [27] J. A. Brydson, *Plastics Materials Seventh Edition*, Butterworth-Heinemann, **1999**, ISBN 0-7506-4132-0.
- [28] M. C. Delpech, F. M. B. Coutinho and M. E. S. Habibe, *Polymer Testing* **2002**, *21*, 155-161.
- [29] S. N. Kasarova, N. G. Sultanova, C. D. Ivanov and I. D. Nikolov, *Optical Materials* **2007**, *29*, 1481-1490.
- [30] D. Birkett, *Journal of Chemical Education* **2002**, *79*, 1081-1087.
- [31] A. H. M. Holtslag, E. F. McCord and G. H. Werumeus Buning, *Japanese Journal of Applied Physics* **1992**, *31*, 484-493.
- [32] S. H. Kim, *Functional Dyes*, Elsevier, **2006**, ISBN 978-0-444-52176-3.
- [33] R. Taillet, *Optique Physique Propagation de la lumière*, De Boeck, **2006**, ISBN 978-2-8041-5036-5.
- [34] P. Crowley and D. Kleiman, *CD and DVD Forensics*, Syngress Publishing, **2007**, ISBN 978-1-59749-128-0.
- [35] E. Hamada, Y. Arai, Y. Shin and T. Ishiguro, *Optical Information Recording Medium*, United State Patent, **1990**, Patent Number 4,940,618.
- [36] Y. Arai, Y. Shin, T. Ishiguro and E. Hamada, *Method of Manufacturing an Optical Information Recorded Disc*, United State Patent, **1991**, Patent Number 5,009,818.
- [37] N. Panigrahi, S. Dash, S. Patel and B. K. Mishra, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 781-805.
- [38] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra and G. B. Behera, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1973-2011.
- [39] A. P. Demchenko, *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I Fundamentals and Molecular Design*, Springer-Verlag, **2010**, ISBN 978-3-642-04702-2.
- [40] G. T. Hermanson, *Bioconjugate techniques Second Edition*, Academic Press (Elsevier), **2008**, ISBN 978-0-12-370501-3.
- [41] F. Gan, L. Hou, G. Wang, H. Liu and J. Li, *Materials Science and Engineering B* **2000**, *76*, 63-68.
- [42] R. Joshi, *Introduction to Computers*, Isha Books, **2006**, ISBN 81-8205-379-X.
- [43] K. Ootaguro, E. Hamada, Y. Tagagisi and T. Fujii, *Optical Recording Medium Containing a Light Stabilizer comprised of Aryl Nitrogen Compound*, United State Patent, **1994**, Patent Number 5,318,882.

- [44] K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, *The Porphyrin Handbook Volume 19 Applications of Phthalocyanine*, Academic Press, **2003**, ISBN 978-0-12-393229-7.
- [45] N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials Synthesis Structure and Function*, Cambridge University Press, **1998**, ISBN 0-521-49623-3.
- [46] Y. Rio, M. S. Rodriguez-Morgade and Tomas Torres, *Organic and Biomolecular Chemistry* **2008**, *6*, 1877-1894.
- [47] F. Li, Q. Zheng, G. Yang, N. Dai and P. Lu, *Physica B* **2008**, *403*, 1704-1707.
- [48] A. Farid, *Fils Moléculaires à Porphyrines Pendantes Pour la Conception de Nouveaux Adhésifs*, Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse, **2009**.
- [49] S. Bayar, H. A. Dinçer and E. Gonca, *Dyes and Pigments* **2009**, *80*, 156-162.
- [50] C. C. Wanser and S. Glens Falls, *Copper Phthalocyanine Pigment Systems*, United State Patent, **1988**, Patent Number 4,726,847.
- [51] M. Nakatsuka, T. Nishizawa, T. Oguchi, H. Itoh and K. Enomoto, *Phthalocyanine Compounds and Utility Thereof*, United State Patent, **1990**, 4,970,021.
- [52] H. Zollinger, *Color Chemistry Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments Third revised Edition*, Wiley-VCH, **2003**, ISBN 3-906390-23-3.
- [53] S. Wang, S. Shen, H. Xu, D. Gu, J. Yin and X. Tang, *Dyes and Pigments* **1999**, *42*, 173-177.
- [54] S. Wang, S. Shen and H. Xu, *Dyes and Pigments* **2000**, *44*, 195-198.
- [55] J. L. Hartwell and L. F. Fieser, *Organic Syntheses* **1943**, *2*, 145.
- [56] H. T. Clarke and W. R. Kirner, *Organic Syntheses* **1941**, *1*, 374.
- [57] T. Ochiai, Y. Kurose, T. Nagao, T. Tsukahara and I. Imamura, *Azo Metal Chelate Compound*, United State Patent, **1996**, 5,532,342.
- [58] S. Wang, S. Shen, H. Xu, D. Gu, J. Yin and X. Tang, *Material Science and Engineering B* **2000**, *76*, 69-72.
- [59] M. Shuichi and K. Yutaka, *Optical Recording Materials*, Japanese Patent, **1991**, JP03268994.
- [60] P. K. Singh, *Basics of Computers*, V. K. Enterprises, **2009**, ISBN 978-93-80006-49-9.
- [61] F. Rollet, S. Morlat-Therias and J.-L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 877-885.
- [62] J.-J. Bessot, *Dépôts par pulvérisation cathodique*, *Techniques de l'Ingénieur*, **1985**, M 1 657.
- [63] J. Sargunar, *Introduction to Computer Science*, Dorling Kindersley, **2011**, ISBN 978-81-317-6030-7.
- [64] J. P. Fouassier, *Photoinitiated polymerisation – Theory and Applications Rapra Review Reports*, Rapra Technology Ltd., *Report 100, Vol 9*, **1998**, ISSN 0889-3144.
- [65] B. Müller and U. Poth, *Coatings Formulation*, Vincentz Network GmbH & Co, **2006**, ISBN 3-87870-177-2.
- [66] T. Komaki, H. Hirata, M. Usami, T. Ushida, N. Hayashida, H. Inoue, T. Kato, H. Shingai and H. Utsunomiya, *Japanese Journal of Applied Physics* **2002**, *41*, 3922-3923.
- [67] J. S. Kim, T. Y. Nam and Y. J. Huh, *Korean Journal of Chemical Engineering* **1997**, *14*, 88-92.

- [68] P. Bamfield and M. G. Hutchings, *Chromic Phenomena Technological Applications of Colour Chemistry 2nd Edition*, RSC Publishing, **2010**, ISBN 978-1-84755-868-8.
- [69] D. R. Joshi, *Engineering Physics*, Tata McGraw Hill, **2010**, ISBN 978-0-07-070477-0.
- [70] C. J. Shahani, B. Manns and M. Youket, *Longevity of CD Media: Research at the Library of Congress, Preservation Research and Testing Division, Library of Congress (Washington DC)*, **2005**.
- [71] J.-M. Lambert, *Typologie du vieillissement des CD-R*, **2010**, Rapport d'études LNE 202/2009.
- [72] S. A. Dobrusina, S. I. Ganicheva, I. G. Tikhonova, T. D. Velikova and P. E. Zavalishin, *Scientific and Technical Information Processing* **2007**, *34*, 258-263.
- [73] J. Iraci, *Restaurator* **2005**, *26*, 134-150.
- [74] M. Irie and Y. Okino, *Japanese Journal of Applied Physics* **2006**, *45*, 1460-1462.
- [75] *NIST/Library of Congress Optical Disc Longevity Study*, Report, **2007**.
- [76] International Standard, *Imaging materials – Recordable compact disc systems – Method for estimating the life expectancy based on the effects of temperature and relative humidity*, ISO 18927:2008(E).
- [77] H. Eyring, *Journal of Chemical Physics* **1935**, *107*, 107-115.
- [78] M. G. Evans and M. Polanyi, *Transaction of the Faraday Society* **1935**, *31*, 875-894.
- [79] D. E. Nikles and J. M. Wiest, *Recent advances in metrology, characterization, and standards for optical digital data disks. Conference (Denver, USA)*, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, **1999**, *3806*, 31-38, ISBN 0-8194-3292-X.
- [80] A. Gupta, A. Rembaum and A. Moacanin, *Macromolecules* **1978**, *11*, 1285-1288.
- [81] A. Factor and M. L. Chu, *Polymer Degradation and Stability* **1980**, *2*, 203-223.
- [82] A. Rivaton, D. Sallet and J. Lemaire, *Polymer Photochemistry* **1983**, *3*, 463-481.
- [83] J. D. Webb and A. W. Czanderna, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2810-2825.
- [84] A. L. Andradý, N. D. Searle and L. F. E. Crewdson, *Polymer Degradation and Stability* **1992**, *35*, 235-247.
- [85] H. Shah, I. B. Rufus and C. E. Hoyle, *Macromolecules* **1994**, *27*, 553-561.
- [86] B. Claudé, L. Gonon, V. Verney and J.-L. Gardette, *Polymer Testing* **2001**, *20*, 771-778.
- [87] M. Diepens and P. Gijsman, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 397-406.
- [88] J. E. Pickett, *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 2253-2265.
- [89] A. Factor, W. V. Ligon and R. J. May, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2461-2468.
- [90] A. Rivaton, *Polymer Degradation and Stability* **1995**, *49*, 163-179.
- [91] D. Belluš, P. Hrdlovič and Z. Maňásek, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1966**, *4*, 1-5.
- [92] J. L. Bolland and G. Gee, *Transactions of the Faraday Society* **1946**, *42*, 236-243.
- [93] J.-F. Larché, P.-O. Bussière, P. Wong-Wah-Chung and J.-L. Gardette, *European Polymer Journal* **2012**, *48*, 172-182.

- [94] M. Y. Mehr, W. D. van Driel, K. M. B. Jansen, P. Deeben, M. Boutelje and G. Q. Zhang, *Optical Materials* **2013**, *35*, 504-508.
- [95] M. Diepens and P. Gijsman, *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 1383-1388.
- [96] M. Diepens and P. Gijsman, *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 649-652.
- [97] D. T. Clark and H. S. Munro, *Polymer Degradation and Stability* **1984**, *8*, 195-211.
- [98] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese and J.-L. Gardette, *European Polymer Journal* **2002**, *38*, 1349-1363.
- [99] M. R. Adams and A. Garton, *Polymer Degradation and Stability* **1993**, *41*, 265-273.
- [100] M. R. Adams and A. Garton, *Polymer Degradation and Stability* **1993**, *42*, 145-151.
- [101] B. Claudé, L. Gonon, J. Duchet, V. Verney and J.-L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *83*, 237-240.
- [102] B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu, *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *70*, 333-340.
- [103] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin and J. Verdu, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 231-238.
- [104] G. Montaudo, S. Carroccio and C. Puglisi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2002**, *64*, 229-247.
- [105] J. M. Hutchinson, *Progress in Polymer Science* **1995**, *20*, 703-760.
- [106] F. Dogan, *Polypropylene*, InTech, **2012**, ISBN 978-953-51-0636-4.
- [107] K. Xiang, X. Wang, G. Huang, J. Zheng, J. Huang and G. Li, *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97*, 1704-1715.
- [108] J. Xu, A. Zhang, T. Zhou, X. Cao and Z. Xie, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1682-1691.
- [109] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson and A. R. Ramos, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, *17*, 1097-1162.
- [110] W. Dietz, J. L. White and E. S. Clark, *Polymer Engineering and Science* **1978**, *18*, 273-281.
- [111] S. Matsuoka and Y. Ishida, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1966**, *14*, 247-259.
- [112] V. A. Soloukhin, J. C. M. Brokken-Zijp, O. L. J. van Asselen and G. de With, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7585-7597.
- [113] J. A ; Zurimendi, F. Biddlestone, J. N. Hay and R. N. Haward, *Journal of Materials Science* **1982**, *17*, 199-203.
- [114] R. Wimberger-Friedl and J. G. de Bruin, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4992-4997.
- [115] G. C. Robertson and G. L. Wilkes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3954-3955.
- [116] D. Cangialosi, H. Schut, A. van Veen and S. J. Picken, *Macromolecules* **2003**, *36*, 142-147.
- [117] J. Lu, Y. Wang and D. Shen, *Polymer Journal* **2000**, *32*, 610-615.
- [118] J. M. Hutchinson, A. B. Tong and Z. Jiang, *Thermochimica Acta* **1999**, *335*, 24-42.
- [119] N. Heymans and B. Dequenne, *Polymer* **2001**, *42*, 5337-5342.

- [120] J. Bartos, J. Müller and J. H. Wendorff, *Polymer* **1990**, *31*, 1678-1684.
- [121] C. K. Kjellander, T. B. Nielsen, A. Ghanbari-Siahkali, P. Kingshott, C. M. Hansen and K. Almdal, *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 1486-1495.
- [122] A. A. Jones, *Macromolecules* **1985**, *18*, 902-906.
- [123] B. C. Laskowski, D. Y. Yoon, D. McLean and R. L. Jaffe, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1629-1633.
- [124] N. Heymans, *Polymer* **1997**, *38*, 3435-3440.
- [125] J. Pozuelo and J. Baselga, *Polymer* **2002**, *43*, 6049-6055.
- [126] S. Orreindy and G. A. Rincón, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74*, 1646-1648.
- [127] R. W. Greer and G. L. Wilkes, *Polymer* **1998**, *18*, 4205-4210.
- [128] G. D. Cooper and B. Williams, *Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 3717-3720.
- [129] F. C. Schilling, W. M. Ringo, N. J. A. Sloane and F. A. Bovey, *Macromolecules* **1981**, *14*, 532-537.
- [130] C. A. Pryde and M. Y. Hellman, *Journal of Applied Polymer Science* **1980**, *25*, 2573-2587.
- [131] G. Weibin, H. Shimin, Y. Minjiao, J. Long, D. Yi, *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 13-17.
- [132] S. Suarez, R. A. Sueiro and J. Garrido, *Mutation Research* **2000**, *470*, 221-228.
- [133] S.-H. Nam, Y.-M. Seo, M.-G. Kim, *Chemosphere* **2010**, *79*, 949-952.
- [134] X.-L. Cao and J. Corriveau, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2008**, *56*, 6378-6381.
- [135] J. Sajiki and J. Yonekubo, *Chemosphere* **2003**, *51*, 55-62.
- [136] A. Golovoy and M. Zinbo, *Polymer Engineering and Science* **1989**, *29*, 1733-1737.
- [137] H. E. Bair, D. R. Falcone, M. Y. Hellman, G. E. Johnson and P. G. Kelleher, *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, *26*, 1777-1786.
- [138] M. Narkis, L. Nicolais, A. Apicella and J. P. Bell, *Polymer Engineering and Science* **1984**, *24*, 211-217.
- [139] A. N. Komissarov, D. A. Makarov, O. A. Yuzhakova, L. P. Savvina, N. A. Kuznetsova, O. L. Kaliya, E. A. Lukyanets and V. M. Negrimovsky, *Macroheterocycles* **2012**, *5*, 169-174.
- [140] A. Segalla, C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, J. D. Spikes, G. Roncucci, D. Dei, G. Chiti, G. Jori and E. Reddi, *Photochemical and Photobiological Sciences* **2002**, *1*, 641-648.
- [141] V. Iliev, A. Ileva and L. Bilyarska, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *126*, 99-108.
- [142] A. K. Sobbi, D. Wöhrle and D. Schlettwein, *Journal of Chemical Society, Perkin Transaction 2* **1993**, 481-488.
- [143] G. Schnurpfeil, A. K. Sobbi, W. Spiller, H. Kliesch and D. Wöhrle, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1997**, *1*, 159-167.
- [144] T. Caronna, C. Coleoni, S. Dotti, F. Fontana and G. Rosace, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *184*, 135-140.
- [145] P. Kluson, M. Drobek, A. Kalaji, S. Zarubova, J. Krysa and J. Rakusan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *199*, 267-273.

- [146] B. Quintero and M. A. Miranda, *Ars Pharmaceutica* **2000**, *41*, 27-46.
- [147] D. Wöhrle, A. Wendt, A. Weitemeyer, J. Stark, W. Spiller, G. Schneider, S. Müller, U. Michelsen, H. Kliesch, A. Heuermann and A. Ardeschirpur, *Russian Chemical Bulletin* **1994**, *43*, 1953-1964.
- [148] W. Spiller, H. Kliesch, D. Wöhrle, S. Hackbarth, B. Röder and G. Schnurpfeil. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1998**, *2*, 145-158.
- [149] E. A. Venediktov and E. Y. Tulikova, *Russian Journal of General Chemistry* **2012**, *82*, 329-334.
- [150] H. Abramczyk, I. Szymczyk, G. Waliszewska, A. Lebioda, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 264-274.
- [151] S. E. Maree and T. Nyokong, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2001**, *5*, 782-792.
- [152] R. Slota and G. Dyrda, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5743-5750.
- [153] F. Rollet, S. Morlat-Thérias, J.-L. Gardette, J.-M. Fontaine, J. Perdereau and J.-D. Polack, *Journal of Cultural Heritage* **2008**, *9*, 234-243.
- [154] M. M. El-Nahass, Z. El-Gohary and H. S. Soliman, *Optics & Laser Technology* **2003**, *35*, 523-531.
- [155] S. Karan, B. Mallik, *Solid State Communications* **2007**, *143*, 289-294.
- [156] F. Aziz, K. Sulaiman, M. R. Muhammad, M. Hassan Sayyad and K. Karimov, *World Academy of Science, Engineering and Technology* **2011**, *56*, 852-854.
- [157] A. O. Ribeiro, J. C. Biazotto, O. A. Serra, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *273*, 198-202.
- [158] E. A. Lawton, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, *62*, 384-384.
- [159] M. M. El-Nahass, S. Yaghmour, *Applied Surface Science* **2008**, *255*, 1631-1636.
- [160] Y.-L. Lee, W.-C. Tsai, C.-H. Chang and Y.-M. Yang, *Applied Surface Science* **2001**, *172*, 191-199.
- [161] S. I. Shihub and R. D. Gould, *Physica Status Solidi (a)* **1993**, *139*, 129-138.
- [162] O. Legrini, E. Oliveros and A. M. Braun, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 671-698.
- [163] S. Yang, H. Tian, H. Xiao, X. Shang, X. Gong, S. Yao and K. Chen, *Dyes and Pigments* **2001**, *49*, 93-101.
- [164] C. G. da Silva and J. L. Faria, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *155*, 133-143.
- [165] W. Zhao, Z. Wu, H. Shi and D. Wang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, *171*, 97-106.
- [166] J. S. Miller and D. Olejnik, *Water Research* **2001**, *35*, 233-243.
- [167] P. Aranyosi, M. Czilik, E. Rémi, G. Parlagh, A. Vig and I. Rusznák, *Dyes and Pigments* **1999**, *43*, 173-182.
- [168] A. Vig, K. Sirbiladze, H. J. Nagy, P. Aranyosi, I. Rusznák and P. Sallay, *Dyes and Pigments* **2007**, *72*, 16-22.
- [169] H. Park, E.-R. Kim, D. J. Kim and H. Lee, *Bulletin of Chemical Society of Japan* **2002**, *75*, 2067-2070.
- [170] B. Wei, Y.-Q. Wu, D.-H. Gu and F.-X. Gan, *Chinese Physics Letters* **2003**, *20*, 1517-1519.

- [171] Y. D. Kim, J. H. Cho, C. R. Park, J.-H. Choi, C. Yoon and J. P. Kim, *Dyes and Pigments* **2011**, 89, 1-8.
- [172] K. Hunger, *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, **2003**, ISBN 3-527-30426-6.
- [173] C. Decker and K. Zahouily, *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 64, 293-304.
- [174] O. Chiantore, L. Trossarelli and M. Lazzari, *Polymer* **2000**, 41, 1657-1668.
- [175] O. Chiantore and M. Lazzari, *Polymer* **2001**, 42, 17-27.
- [176] J.-F. Larché, P.-O. Bussière and J.-L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 1438-1444.
- [177] M. Lazzari, D. Scalarone, G. Malucelli and O. Chiantore, *Progress in Organic Coating* **2011**, 70, 116-121.
- [178] D. R. Bauer, J. L. Gerlock, D. F. Mielewski, M. C. P. Peck and R. O. Carter III, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, 30, 2482-2487.
- [179] C. Decker, S. Biry and K. Zahouily, *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 49, 111-119.
- [180] C. Decker, K. Moussa and T. Bendaikha, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1991**, 29, 739-747.
- [181] M. Day and D. M. Wiles, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1971**, 9, 665-669.
- [182] M. H. Tabankia and J.-L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* **1986**, 14, 351-365.
- [183] A. Rivaton, *Polymer Degradation and Stability* **1993**, 41, 297-310.
- [184] G. Wypych, *Handbook of Material Weathering*, ChemTec Publishing, **1995**, ISBN 1-895198-12-7.
- [185] G. Valk, M.-L. Kehren and I. Daamen, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1970**, 13, 97-107.
- [186] A. Rivaton, *Polymer Degradation and Stability* **1993**, 41, 283-296.
- [187] M. Lazzari and O. Chiantore, *Polymer* **2000**, 41, 6447-6455.
- [188] W. P. De Wilde, C. A. Brebbia and U. Mander, *High Performance Structures and Materials V*, WIT Press, **2010**, ISBN 978-1-84564-464-2.
- [189] J. Lemaire, R. Arnaud and J.-L. Gardette, *Revue Générale des Caoutchoucs et Plastiques* **1981**, 613, 87-92.
- [190] J.-L. Gardette, *Caractérisation des polymères par spectrométrie optique, Techniques de l'ingénieur*, **1998**, AM 3 271.
- [191] X. Jouan and J.-L. Gardette, *Polymer Communications* **1987**, 28, 329-331.
- [192] X. Jouan, C. Adam, D. Fromageot, J.-L. Gardette and J. Lemaire, *Polymer Degradation and Stability* **1989**, 25, 247-265.
- [193] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher and J.-L. Stehlé, *Ellipsométrie Théorie, Techniques de l'ingénieur*, **2003**, R 6 490.
- [194] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications*, Wiley, **2007**, ISBN 978-0-470-01608-4.

- [195] H. G. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew, **2005**, ISBN 0-8155-1499-9
- [196] C. Wilhelm and J.-L. Gardette, *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, *51*, 1411-1420.
- [197] D. J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang and D. M. Wiles, *ACS Symposium Series* **1988**, *364*, 376-389.
- [198] G. Burgot and F. Pellerin, *Microextraction en phase solide (SPME)*, *Techniques de l'ingénieur*, **2003**, P1430.
- [199] J. Pawliszyn, *Solid phase microextraction : theory and practice*, Wiley-VCH (New York), **1997**, ISBN 0-471-19034-9.
- [200] J. Pawliszyn, *Applications of solid phase microextractions*, Royal Society of Chemistry (London), **1999**, ISBN 0-85404-525-2.
- [201] J.-C. Rivoal and C. Frétiigny, *Microscopie à force atomique (AFM)*, *Techniques de l'ingénieur*, **2005**, R1394.
- [202] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, *Physical Review Letters* **1986**, *56*, 930-933.
- [203] H. Paqueton and J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage – Principe et équipement*, *Techniques de l'ingénieur*, **2006**, P865v2.
- [204] H. Chandler, *Hardness testing, 2nd edition*, ASM International, **1999**, ISBN 0-87170-640-7.
- [205] A. C. Fischer-Cripps, *Journal of Materials Science* **1999**, *34*, 129-137.
- [206] K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Roberts, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1971**, *324*, 301-313.
- [207] B. V. Derjaguin, V. M. Muller and Y. P. Toporov, *Journal of Colloid and Interface Science* **1975**, *53*, 314-326.
- [208] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *Journal of Materials Research* **1992**, *7*, 1564-1583.
- [209] A. Y. Jee and M. Lee, *Polymer Testing* **2010**, *29*, 95-99.
- [210] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis, A Practical Introduction, Second Edition*, CRC Press, **2008**, ISBN 978-1-4200-5312-8.
- [211] X. Xiong, P. Chen, J. Zhang, Q. Yu and B. Wang, *Thermochimica Acta* **2011**, *514*, 44-50.
- [212] P. Musto, G. Ragosta, M. Abbate and G. Scarinzi, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5729-5743.
- [213] P. G. Royall, C.-y. Huang, S.-w. J. Tang, J. Duncan, G. Van-de-Velde and M. B. Brown, *International Journal of Pharmaceutics* **2005**, *301*, 181-191.
- [214] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry, Second Edition*, Springer, **2003**, ISBN 3-540-00467-X.
- [215] J. D. Menczel and R. B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*, Wiley, **2009**, ISBN 978-0-471-76917-0.
- [216] L. Harding, W. P. King, X. Dai, D. Q. M. Craig and M. Reading, *Pharmaceutical Research* **2007**, *24*, 2048-2054.
- [217] X. Dai, M. Reading and D. Q. M. Craig, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2009**, *98*, 1499-1510.
- [218] S. Mallarino, J.-F. Chailan and J.-L. Vernet, *Composites: Part A* **2005**, *36*, 1300-1306.

- [219] L.-M. Sun and J.-Y. Thonnellier, *Perméation gazeuse, Techniques de l'ingénieur*, **2004**, J 2 810.
- [220] E. L. Cussler, *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems Second Edition*, Cambridge University Press, **1997**, ISBN 0 521 56477 8.
- [221] A. Göpferich, *Biomaterials* **1996**, *17*, 103-114.
- [222] D. G. Legrand, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13*, 2129-2147.
- [223] G. Roudaut, D. Simatos, D. Champion, E. Contreras-Lopez and M. Le Meste, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **2004**, *5*, 127-134.
- [224] T. G. Fox and P. J. Flory, *Journal of Polymer Science* **1954**, *14*, 315-319.
- [225] J. Mark, K. Ngai, W. Graessley, L. Mandelkern, E. Samulski, J. Koenig and G. Wignall, *Physical Properties of Polymers Third Edition*, Cambridge University Press, **2003**, ISBN 0-521-53018-0.
- [226] D. J. Hourston, M. Song, F.-U. Schafer, H. M. Pollock and A. Hammiche, *Polymer* **1999**, *40*, 4769-4775.
- [227] J. Stejny, *Polymer Bulletin* **1996**, *36*, 617-621.
- [228] S. Fakirov, F. J. Baltá Calleja and M. Krumova, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1999**, *37*, 1413-1419.
- [229] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, Third Edition*, Wiley, **2001**, ISBN 978-0-470-09307-8.
- [230] A. Rivaton, L. Moreau and J.-L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* **1997**, *58*, 333-339.
- [231] F. Hassouna, S. Morlat-Thérias, G. Mailhot and J.-L. Gardette, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 2042-2050.
- [232] S. Morlat and J.-L. Gardette, *Polymer* **2003**, *44*, 7891-7897.
- [233] M. Clugston and R. Flemming, *Advanced Chemistry*, Oxford University Press, **2000**, ISBN 0-19-914633-0.
- [234] V. Krishnakumar, V. Balachandran and T. Chithambarathanu, *Spectrochimica Acta Part A* **2005**, *62*, 918-925.
- [235] D. Li, Z. Peng, L. Deng, Y. Shen and Y. Zhou, *Vibrational Spectroscopy* **2005**, *39*, 191-199.
- [236] S. Singh, S. K. Tripathi and G. S. S. Saini, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *112*, 793-797.
- [237] S. E. Braslavsky, *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*, 293-465.
- [238] T. Fritz, J. Hahn and H. Böttcher, *Thin Solid Films* **1989**, *170*, 249-257.
- [239] A. B. Djuricic, C. Y. Kwong, T. W. Lau, W. L. Guo, E. H. Li, Z. T. Liu, H. S. Kwok, L. S. M. Lam and W. K. Chan, *Optics Communications* **2002**, *205*, 155-162.
- [240] B. B. Laud, *Electromagnetics Revised Second Edition*, New Age International Publishers, **1987**, ISBN 0-85226-499-2.
- [241] J. Cazes, *Analytical Instrumentation Handbook Third Edition*, Marcel Dekker, **2005**, ISBN 0-203-99729-8.
- [242] M. Manceau, *Impact de la lumière sur la couche active des cellules photovoltaïques organiques*, Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal, **2009**.

- [243] F. Chambon and H. Henning Winter, *Journal of Rheology* **1987**, *31*, 683-697.
- [244] B. Bikiaris, J. Prinos, M. Botev, C. Betchev and C. Panayiotou, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93*, 726-735.
- [245] T. G. Fox and S. Loshaek, *Journal of Polymer Science* **1955**, *15*, 371-390.
- [246] J. Bicerano, R. L. Sammler, C. J. Carriere and J. T. Seitz, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1996**, *34*, 2247-2259.
- [247] J. Atkinson, *The Mechanics of Soils and Foundations Second Edition*, Taylor & Francis, **2007**, ISBN 978-0-415-36256-6.
- [248] S. D. Kelman, S. Matteucci, C. W. Bielawski and B. D. Freeman, *Polymer* **2007**, *48*, 6881-6892.
- [249] J. L. Ferracane and J. R. Condon, *Dental Materials* **1992**, *8*, 290-295.
- [250] Y. H. Bagis and F. A. Rueggeberg, *Dental Materials* **2000**, *16*, 244-247.
- [251] M. Wallin, P. M. Glover, A.-C. Hellgren, J. L. Keddie and P. J. McDonald, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8443-8452.
- [252] C. Decker and T. Bendaikha, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *20*, 2269-2282.
- [253] G. Cilento, *Journal of American Chemical Society* **1953**, *75*, 3748-3750.
- [254] B. Jensen-Mailhot, *Etude des mécanismes de photo-oxydation du polystyrène, du polyacrylonitrile et du poly(styrène-co-acrylonitrile)*, Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal, **1993**.
- [255] B. Mailhot and J.-L. Gardette, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4119-4126.
- [256] B. Mailhot and J.-L. Gardette, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4127-4133.
- [257] L. S. Starkey, *Introduction To Strategies For Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, **2012**, ISBN 978-0-470-48409-8.
- [258] Z. Khalil, S. Michaille and J. Lemaire, *Die Makromolekulare Chemie* **1987**, *188*, 1743-1756.
- [259] M. M. F. Al-Jarrah and R. J. A. Shalash, *Polymer Degradation and Stability* **1988**, *22*, 339-348.
- [260] M. M. F. Al-Jarrah, S. R. Salman and S. A. Hammo, *Polymer Degradation and Stability* **1988**, *23*, 75-81.
- [261] F. Blanchette and T. P. Bigioni, *Nature Physics* **2006**, *2*, 254-257.
- [262] I. N. Sneddon, *International Journal of Engineering Science* **1965**, *3*, 47-57.

Résumé – Les disques optiques numériques sont utilisés par de nombreux organismes, publics ou privés, pour l’archivage de données. Malgré les espoirs fondés dans l’utilisation de ces supports, des pertes d’information ont été observées, parfois après seulement quelques années d’archivage. Cette évolution a été attribuée au vieillissement des disques, sans préjuger des constituants impliqués. Ce travail de thèse visait à identifier les modifications chimiques et physiques résultant de l’application de différentes contraintes (photochimique, thermique et hydrolytique) sur des constituants de disques optiques : substrats de CD-R en polycarbonate, couches enregistrables de types « phtalocyanine » et « azoïque » et vernis de protection. L’étude de ce dernier constituant a permis d’élargir les recherches au cas du Blu-ray Disc. Ces évolutions physico-chimiques ont ensuite été corrélées à des variations des paramètres analogiques et numériques de disques soumis aux mêmes contraintes. L’objectif ultime de ce travail était de mettre en place une méthodologie générale permettant de comprendre l’origine de la perte d’information de disques optiques numériques exposés à des contraintes.

Mots-clefs – polycarbonate, phtalocyanine, composé azoïque, vernis de protection, vieillissement, photo-oxydation, Compact-Disc, Blu-ray Disc.

Abstract – Optical discs are often used by many private or public organizations to archive essential data. For a long time these media were supposed to be reliable. However, a loss of the stored data was highlighted, sometimes only after a few years of storage. This degradation was attributed to the discs ageing, without any identification of the materials involved in this ageing. This work aimed to determine the chemical and physical modifications resulting from the application of different stresses (photochemical, thermal and hydrolytic) on the materials used in optical discs: the CD-R polycarbonate substrates, the recording layers based on phthalocyanines and azo compounds, and the protective layers. The study of this last component allowed us to extend the researches to the case of the Blu-ray Disc. These physico-chemical modifications were then correlated to variations in digital and analog parameters of discs submitted to the same stresses. The ultimate objective of this work was to propose a general method that could help to understand the origin of the loss of information of optical discs submitted to stresses.

Keywords – polycarbonate, phthalocyanine, azo compound, protective coating, ageing, photo-oxidation, Compact-Disc, Blu-ray Disc.