(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
5 juin 2014 (05.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/083153 A1

(51) Classification internationale des brevets : *G01N 17/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/EP2013/075077

(22) Date de dépôt international : 29 novembre 2013 (29.11.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1261500 30 novembre 2012 (30.11.2012) FR

(71) Déposants : **UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL - CLERMONT II** [FR/FR]; 34 avenue Carnot, F-63006 Clermont-Ferrand Cedex 1 (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S)** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). **ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE CLERMONT FERRAND** [FR/FR]; Ensemble scientifique des Cézeaux, 24 avenue des Landais BP 187, F-63174 Aubiere Cedex (FR).

(72) Inventeurs : **BUSSIERE, Pierre-Olivier**; 63 avenue Marx Dormoy, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). **THERIAS, Sandrine**; 14 rue des Eglantines, F-63190 Lezoux (FR). **GARDETTE, Jean-Luc**; 9 rue Georges Bizet, F-63170 Aubiere (FR). **BERTHUMEYRIE, Sébastien**; 15 rue du 11 Novembre, F-63360 Gerzat (FR). **TOURNEBIZE, Aurélien**; 2 rue Alfred Pabiot, F-63110 Beaumont (FR).

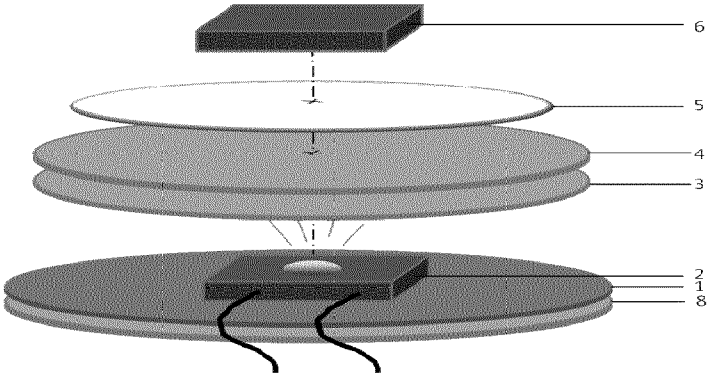
(74) Mandataires : **BALMEFREZOL, Ludovic** et al.; Lavoix, 62, rue de Bonnel, F-69003 Lyon (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title : METHOD AND DEVICE FOR DYNAMIC IN SITU MEASUREMENT OF AT LEAST ONE PROPERTY OF A SOLID POLYMERIC SUBSTRATE

(54) Titre : MÉTHODE ET DISPOSITIF DE MESURE DYNAMIQUE ET IN SITU D'AU MOINS UNE PROPRIÉTÉ D'UN SUBSTRAT POLYMÉRIQUE SOLIDE



1

(57) Abstract : The invention relates to a method and device for dynamic *in situ* measurement of at least one property of a solid polymeric substrate, in which a holder and a sample of the substrate are placed between a radiation source and a measuring tool.

(57) Abrégé : L'invention concerne une méthode et un dispositif de mesure dynamique et *in situ* d'au moins une propriété d'un substrat polymérique solide pour lesquels un support et un échantillon du substrat sont placés entre une source de rayonnement et un outil de mesure.

WO 2014/083153 A1

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Méthode et dispositif de mesure dynamique et *in situ* d'au moins une propriété d'un substrat polymérique solide

Description

L'invention concerne une méthode et un dispositif de mesure dynamique et *in situ* d'au moins une propriété d'un substrat polymérique solide pour lesquels un support et un échantillon du substrat sont placés entre une source de rayonnement et un outil de mesure.

Lors de leur usage et notamment lorsqu'ils sont exposés à la lumière, les polymères ou les molécules, en particulier les polymères ou molécules organiques, subissent des modifications ou des détériorations. Les couches externes ou les emballages, en tant que barrières externes, préparés à partir de ces polymères ou molécules, sont particulièrement sensibles à ces modifications ou détériorations. Il en est de même pour ces substrats en tant que tels lorsqu'ils sont mis en œuvre sous d'autres formes.

Les facteurs extérieurs peuvent notamment entraîner des réactions chimiques au sein de ces substrats. Ces réactions peuvent entraîner des modifications voire des détériorations des propriétés fonctionnelles de ces substrats, en particulier, de leurs propriétés mécaniques, optiques, magnétiques, électriques ou électroniques.

L'étude de ces substrats nécessite donc de pouvoir reproduire ces facteurs extérieurs lors de mesures de paramètres ou de caractéristiques, par exemple pour étudier les mécanismes de photovieillissement ou de photoréticulation, ou encore lors d'études cinétiques à partir de ces substrats.

En particulier, l'étude de l'influence de rayonnements, par exemple de rayonnements de haute énergie, sur ces substrats peut permettre d'étudier ces mécanismes.

Il existe des techniques d'étude de ces mécanismes qui mettent en œuvre un photovieillissement accéléré de substrats.

En général, ces techniques, par exemple de microscopie, mettent en œuvre des outils d'irradiation d'un substrat ainsi que des outils d'analyse, par exemple des outils d'analyse spectroscopique IR, UV-visible, RMN, de masse, grâce auxquels on sonde la structure chimique du substrat.

Des techniques peuvent aussi permettre d'étudier la traction ou la flexion de ces

substrats ou bien permettre d'étudier leur durcissement, par exemple par microscopie à force atomique (AFM).

La combinaison ou le couplage de plusieurs de ces techniques peut également permettre de caractériser certaines propriétés de ces substrats.

Toutefois, la mise en œuvre de ces techniques et de l'irradiation d'un échantillon de substrat entraîne généralement des modifications du substrat liées à l'irradiation. De telles modifications conduisent donc à des perturbations des mesures qui sont mises en œuvre. Les résultats de ces mesures peuvent donc localement être modifiés ou faussés.

Ainsi la technique de mesure mise en œuvre peut quelquefois entraîner des modifications des propriétés du substrat et donc conduire à des mesures qui manquent de fiabilité ou qui ne peuvent pas être reproduites.

Par ailleurs, un autre problème rencontré lors de la mise en œuvre de ces techniques concerne la fiabilité des mesures du fait du manque d'homogénéité locale de la surface d'un substrat, en particulier pour les substrats polymériques.

On connaît également des techniques de mesure de microscopie qui permettent de coupler des images de topographie avec des images des propriétés d'absorption ou d'émission optiques.

Toutefois, ces techniques sont particulièrement onéreuses, en particulier lorsqu'il s'agit de combiner un microscope en champ proche et un dispositif de détection de fluorescence.

Ces techniques de l'état de la technique conduisent généralement à l'utilisation de dispositifs particulièrement encombrants, en particulier pour permettre une irradiation mono ou polychromatique ou encore pour permettre une irradiance variable.

De plus, ces techniques ne permettent pas de réaliser des mesures dynamiques *in situ*, en particulier pour l'étude de la photoréticulation ou du photovieillissement de composés organiques, notamment par irradiation à longueur d'onde et à irradiance adaptables.

Généralement, les techniques de mesure de l'état de la technique ne permettent pas de réaliser de mesures dans de nombreux domaines d'application, en particulier pour des mesures chimiques ou photochimiques, pour des mesures biologiques ou

photobiologiques, pour des mesures de microscopie en réflexion (MEB, Raman, FTIR, optique) ou de microscopie en champ proche (AFM).

Il existe donc un besoin d'améliorer les techniques de mesure de propriétés de substrats et qui permettent d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes des techniques de l'état de la technique.

Ainsi, l'invention fournit une méthode et un dispositif de mesure dynamique et *in situ* d'au moins une propriété d'un substrat polymérique solide pour lesquels un support et un échantillon du substrat sont placés entre une source de rayonnement et un outil de mesure.

Selon l'invention, la méthode de mesure dynamique et *in situ* d'au moins une propriété électrique, magnétique, mécanique, thermique, spectroscopique ou d'imagerie d'un substrat polymérique solide, comprend

- la préparation du substrat sous une forme comprenant deux surfaces planes et parallèles ;
- le placement de l'échantillon de substrat sur un support permettant la transmission d'un rayonnement émis par une source de rayonnement comprenant au moins un rayonnement choisi parmi un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible, IR ;
- l'irradiation du substrat au moyen d'au moins une source de rayonnement comprenant au moins un rayonnement choisi parmi un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible, IR ;
- la mesure d'une caractéristique de luminescence, de photovieillissement ou de réticulation du substrat au moyen d'au moins un outil de mesure de la surface de ce substrat ;

au cours de laquelle le support et l'échantillon sont placés entre la source de rayonnement et l'outil de mesure.

La méthode de mesure selon l'invention est particulièrement avantageuse pour la mesure de la luminescence, du photovieillissement ou de la photoréticulation de l'échantillon de substrat polymérique solide.

Lors de la mesure de la luminescence du substrat, il est possible d'agir par

photodétection et de mesurer la fluorescence ou la phosphorescence.

De manière avantageuse, la méthode selon l'invention est mise en œuvre pour un substrat choisi parmi un substrat composé uniquement de substances organiques ou composé d'un mélange de substances organiques et inorganiques.
Lors de la mise en œuvre du substrat au sein de la méthode selon l'invention, la préparation sous une forme comprenant deux surfaces planes et parallèles peut être réalisée de nombreuses manières, en particulier sous la forme d'un film.
De manière préférée, cette mise sous une forme comprenant deux surfaces planes et parallèles est réalisée par la préparation d'un film du substrat à partir d'une solution.

Pour la méthode de mesure selon l'invention, le rayonnement peut être obtenu directement par la source.
De manière avantageuse, le rayonnement peut être monochromatique ou polychromatique. Il peut être choisi parmi au moins un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible ou IR. De manière particulièrement avantageuse, la méthode selon l'invention peut donc également combiner un rayonnement UV A et un rayonnement visible.

De manière également avantageuse, la méthode selon l'invention permet de contrôler l'irradiance du rayonnement mis en œuvre. L'irradiance va préférentiellement de 0,1 à 1 000 mW/cm^2, plus préférentiellement de 0,1 à 100 mW/cm^2.

La méthode selon l'invention met en œuvre une ou plusieurs sources de rayonnement. Ces sources de rayonnement sont préférentiellement choisies parmi une LED, une LED enrobée, une LED laser. La source de rayonnement préférée pour la méthode selon l'invention est une LED.

De manière avantageuse, le rayonnement de la source peut être modifié par le support.
Ainsi, la source peut émettre un rayonnement UV A, UV B ou UV C et le support peut permettre de le modifier en un rayonnement visible. De manière analogue, la

source peut émettre un rayonnement UV A, UV B ou UV C et le support peut permettre de le modifier en un rayonnement IR ou bien la source peut émettre un rayonnement UV A, UV B ou UV C et le support peut permettre de le modifier en un rayonnement UV différent.

Les modifications inverses du rayonnement de la source par le support sont également possibles.

La méthode de mesure selon l'invention met en œuvre un support du substrat polymérique solide analysé. De préférence, le support est choisi parmi les matériaux solides transparents au rayonnement incident de la source. Il peut être choisi parmi de nombreux matériaux, en particulier du verre ou du quartz.

Le support peut être dopé afin d'en modifier les propriétés. Par exemple, le support peut être dopé par incorporation d'au moins un composé luminophore organique ou inorganique. De manière avantageuse, le support dopé peut alors modifier la dispersion spectrale et l'irradiance du rayonnement émis par la source.

De manière particulièrement avantageuse, la méthode selon l'invention peut être mise en œuvre pour réaliser des mesures de nature variée sur le substrat polymérique solide. L'outil de mesure peut donc être choisi en fonction de la nature des mesures à effectuer sur le substrat. De préférence, l'outil de mesure est choisi parmi une sonde AFM ou de microscopie à champ proche, une sonde MEB, une sonde UV A, une sonde UV B, une sonde UV C, une sonde IR, une sonde de rayonnement visible.

Lors de la mise en œuvre de la méthode de mesure selon l'invention, il peut être utile ou avantageux de contrôler la chaleur subie par le substrat, en particulier la chaleur issue de la source de rayonnement.

Ainsi, la méthode selon l'invention peut avantageusement comprendre la mise en œuvre d'un dispositif de dissipation thermique ou dispositif à effet Pelletier.

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en œuvre de la méthode de mesure.

Le dispositif selon l'invention est donc un dispositif de mesure dynamique et *in situ* d'au moins une propriété électrique, magnétique, mécanique, thermique,

spectroscopique ou d'imagerie d'un substrat polymérique solide.

De manière préférée, le dispositif selon l'invention comprend

- au moins une source de rayonnement choisi parmi un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible, IR ;
- un support susceptible de recevoir un échantillon de substrat solide et permettant la transmission d'un rayonnement émis par une source de rayonnement comprenant au moins un rayonnement choisi parmi un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible, IR ;
- au moins un outil de mesure de surface et séparé de la source de rayonnement par le support.

La configuration du dispositif selon l'invention le rend particulièrement bien adapté pour des mesures en microscopies en réflexion mais également pour d'autres techniques de microscopies.

De manière avantageuse, le dispositif selon l'invention comprend au moins une source de rayonnement choisie parmi une LED, une LED enrobée, une LED laser. Pour le dispositif selon l'invention, la source de rayonnement peut être monochromatique ou polychromatique. Elle est, de préférence, choisie parmi au moins une source de rayonnement UV (A, B ou C), visible, IR ou proche IR.

La source de rayonnement du dispositif selon l'invention peut donc être choisie en fonction du type de rayonnement et de la longueur d'onde, en particulier pour les longueurs d'onde allant de 254 à 1 000 nm.

La mise en œuvre d'une alimentation variable de la source de rayonnement permet avantageusement d'obtenir une irradiance variable, par exemple une irradiance allant de 0,1 à 1 000 mW/cm^2.

Le rayonnement du dispositif selon l'invention peut être adapté pour obtenir un spectre d'émission adaptable, par exemple par le choix de la longueur d'onde et du type d'irradiation monochromatique ou polychromatique.

Le dispositif selon l'invention peut être mis en œuvre pour la mesure de nombreuses propriétés d'un substrat polymérique solide. En particulier, le dispositif selon l'invention peut comprendre un outil de mesure choisi parmi une sonde AFM ou de microscopie à champ proche, une sonde MEB, une sonde UV A, une sonde UV B, une sonde UV C, une sonde IR, une sonde de rayonnement visible.

Le dispositif selon l'invention est donc particulièrement avantageux pour réaliser des mesures de luminescence, de photovieillissement ou de réticulation d'un substrat polymérique solide, en particulier pour un substrat composé uniquement de substances organiques ou composé d'un mélange de substances organiques et inorganiques.

Pour le dispositif selon l'invention, il est essentiel que le substrat soit supporté.

Le support du dispositif selon l'invention doit être positionné entre la source de rayonnement et l'outil de mesure. Lors de la mise en œuvre du dispositif, l'échantillon de substrat supporté est donc placé entre la source de rayonnement et le support, d'une part, et l'outil de mesure d'autre part.

Le support du dispositif selon l'invention doit permettre la transmission d'un rayonnement émis par la source de rayonnement, en particulier d'au moins un rayonnement choisi parmi un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible, IR.

De manière avantageuse, le support du dispositif selon l'invention permet la transmission du rayonnement émis par la source.

De manière particulièrement avantageuse, le support est un support qui permet de modifier la fréquence du rayonnement ou de modifier l'intensité du rayonnement.

Le matériau du support du dispositif selon l'invention peut être choisi parmi d'assez nombreux matériaux, notamment des matériaux organiques ou minéraux. De préférence, le support du dispositif selon l'invention est choisi parmi un support en verre ou en quartz.

De manière avantageuse, le support du dispositif selon l'invention peut être en un matériau dopé, de préférence en un matériau dopé par au moins un composé luminophore organique ou inorganique.

De manière particulièrement avantageuse, le support du dispositif selon l'invention est donc adaptable aux différentes techniques de mesure.

Le dispositif selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs supports ou bien il peut être formé d'un support multicouches. D'un point de vue pratique, le support du dispositif selon l'invention peut être formé de plusieurs pastilles formant plusieurs couches, par exemple d'une pastille transparente en verre et d'une pastille de KBr comprenant une substance luminophore ou absorbant dans l'UV, par exemple du $SrAl_2O_4$ dopé à l'Eu^{2+} et au Dy^{3+}.

De manière préférée, le dispositif selon l'invention combine

- au moins une source de rayonnement choisie parmi une LED, une LED enrobée, une LED laser ;
- une source de rayonnement dont l'irradiance va de 0,1 à 1 000 mW/cm^2 ;
- une source de rayonnement monochromatique ou polychromatique choisie parmi au moins un rayonnement UV (A, B ou C), visible, IR ou proche IR ;
- un outil de mesure choisi parmi une sonde AFM ou de microscopie à champ proche, une sonde MEB, une sonde UV A, une sonde UV B, une sonde UV C, une sonde IR, une sonde de rayonnement visible ;
- un support permettant la transmission du rayonnement émis par la source ou un support susceptible de modifier la fréquence du rayonnement ou de modifier l'intensité du rayonnement ;
- un support choisi parmi un support en verre, en quartz ;
- un support dopé par au moins un composé luminophore organique ou inorganique.

De manière particulièrement préférée, le dispositif selon l'invention combine

- une source de rayonnement dont l'irradiance va de 0,1 à 100 mW/cm^2 ;
- une source de rayonnement monochromatique ou polychromatique choisie parmi au moins un rayonnement UV (A, B ou C), visible, IR ou proche IR ;
- un outil de mesure choisi parmi une sonde AFM, une sonde IR, une sonde de rayonnement visible ou une sonde UV (A, B ou C) ;
- un support choisi parmi un support en verre, en quartz ;
- un support dopé par au moins un composé luminophore organique ou inorganique.

Selon les conditions de mise en œuvre de la méthode de mesure, le dispositif selon l'invention peut être adapté, par exemple en fonction du substrat analysé, de la source de rayonnement, du support ou de l'outil de mesure.

Il peut notamment être de taille réduite en fonction des conditions de mise en œuvre requise. Le dispositif selon l'invention peut être de taille réduite ou miniaturisée. Des

dimensions allant de 0,4 à 2 cm pour chacune de ses trois dimensions sont possibles ou également des dimensions d'environ 0,5 à 1 cm.

Le dispositif selon l'invention peut également comprendre un dispositif de contrôle de la châleur émise par la source de rayonnement ou un dispositif de dissipation thermique.

La figure 1 représente un dispositif particulier selon l'invention. Dans ce dispositif, une source LED plate émettant à 365 nm (2) est fixée sur une pastille métallique (1). Au dessus de cette LED (2), une pastille (3) au KBr comprenant du $SrAl_2O_4$ dopé à l'Eu^{2+} et au Dy^{3+}, comme composé luminophore, est positionnée et a pour fonction de modifier le rayonnement de la source en irradiance et en dispersion spectrale. Au dessus se situe le support solide (4) susceptible de recevoir le substrat (5). Le support solide (4) est transparent au rayonnement émis par la source. Le substrat (5) a été mis en forme préalablement pour définir deux surfaces planes et parallèles. Enfin, un outil de mesure de surface du substrat (6) est placé au dessus. Enfin, la chaleur émise par la LED est dissipée par le dispositif à effet Pelletier (8).
La figure 1 représente donc un mode de réalisation particulier du dispositif selon l'invention.
La figure 2 représente l'évolution de la taille des empreintes d'un échantillon après nano-indentation en fonction du temps d'irradiation à 365 nm.
La figure 3 (a) représente la répartition spectrale du rayonnement émis par le dispositif en fonction de l'alimentation électrique de la source, sans modification du spectre d'émission.
La figure 3 (b) représente la répartition spectrale du rayonnement émis par le dispositif en fonction de l'alimentation électrique de la source, avec utilisation d'une pastille de KBr contenant 30% en masse de composés luminophores.
La figure 4 (a) représente une image AFM de phase d'un film de TMPC contenant 30% de composés luminophores, sans irradiation de l'échantillon.
La figure 4 (b) représente des images AFM de phase d'un film de TMPC contenant 30% de composés luminophores, sous irradiation de l'échantillon avec mise en évidence d'une zone particulière.
La figure 5 (a) représente une image obtenue en microscopie optique d'un film de TMPC contenant 30% en masse de composés luminophores, sans irradiation de

l'échantillon.

La figure 5 (b) représente une image obtenue en microscopie optique d'un film de TMPC contenant 30% en masse de composés luminophores, sous irradiation de l'échantillon avec mise en évidence des particules de composés luminophores.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre d'illustration des différents aspects de l'invention.

Exemple 1 : étude dynamique et *in situ* du photovieillissement du polyvinylcarbazole par Microscopie à Force Atomique

Le dispositif de la figure 1 a été utilisé à l'exception de la pastille (3).

Une solution de polyvinylcarbazole dans du tetrahydrofurane a été déposée sur une pastille de verre transparente en tant que support solide (4). Cette pastille de verre a été par la suite placée sur le dispositif représentée par la figure 1 et l'ensemble a été placé au sein de la cavité d'analyse d'un microscope à force atomique multimode Bruker Nanoscope 3A.

Des indentations à différentes déflections comprises entre 20 nm et 120 nm ont été réalisées sur un échantillon de polymère non-vieilli et sur un échantillon de polymère vieilli.

Les images de ces indentations sont représentées par la figure 2. Les valeurs de dureté en fonction du temps d'irradiation sont rassemblées dans le tableau 1.

Temps d'irradiation (min)	Nano-dureté (MPa)
0	150 ± 10
30	190 ± 20
60	235 ± 35

Tableau 1 : Évolution de la nano-dureté en fonction du temps d'irradiation à 365 nm

Leur analyse a permis d'obtenir l'évolution de la nano-dureté en fonction du temps d'irradiation à 365 nm. Le matériau durcit en fonction du temps d'irradiation. Ceci est conforme à ce qui est décrit dans la littérature pour la dégradation du polyvinylcarbazole en enceinte de vieillissement accéléré. A l'aide du dispositif selon l'invention, nous avons donc pu étudier le photovieillissement d'une couche mince de polyvinylcarbazole.

En utilisant le même dispositif, des variations dynamiques et *in situ* des propriétés électriques (EFM), magnétiques (KFM) et thermiques (nano-Tg, SThm) sont

également réalisables.

Exemple 2 : étude de variations d'irradiance du dispositif selon l'invention et de changements de répartition spectrale de l'émission (modification de la distribution spectrale, irradiance, versatilité)

On utilise le dispositif selon l'invention qui est représenté par la figure 1 ainsi qu'un dispositif analogue dépourvu de pastille (3). A l'aide d'un radiospectromètre, l'émission de la source à travers le support, en présence ou en absence de pastille (3), a été mesurée.

Les résultats sont représentés par la figure 3a. La variation de position du variateur correspond à une variation de puissance électrique de l'alimentation de la LED et donc une variation de l'irradiance de la LED.

Dans un deuxième temps, une pastille (3) au KBr comprenant du $SrAl_2O_4$ dopé à l'Eu^{2+} et au Dy^{3+}, comme composé luminophore, émettant dans le vert (520 nm), a été intercalée afin de modifier le spectre d'émission de la source.

Les résultats des mesures d'irradiance par radiospectromètre de ce système sont représentés par la figure 3b.

Outre la variation d'irradiance due à la variation de la puissance d'alimentation, l'émission du système a été décalée dans le vert grâce à la présence de ces composés luminophores dans la pastille de KBr (3).

A l'aide de ce dispositif, il a donc été possible de délivrer des irradiances variables grâce à des modifications de l'alimentation électrique. Par ailleurs, l'utilisation de composés luminophores dans la pastille de KBr (3) a permis la modification de la répartition spectrale de l'émission.

Exemple 3 : photodétection et imageries de zones particulières de l'échantillon sous irradiation (photodétection, imagerie dynamique *in situ*)

Le système d'irradiation utilisé est représenté par la figure 1. Le substrat analysé est un film de tetramethylpolycarbonate (TMPC) contenant 30% en masse de $SrAl_2O_4$ dopé à l'Eu^{2+} et au Dy^{3+}, comme composé luminophore.

L'imagerie de la surface de l'échantillon a été réalisée par microscopie AFM au moyen d'un microscope à force atomique multimode Bruker Nanoscope 3A et par microscopie optique Leica en présence et en l'absence d'irradiation, afin de détecter les particules de composés luminophores. Les images obtenues sont représentées

par la figure 4 pour la microscopie à force atomique et par la figure 5 pour la microscopie optique.

En microscopie à force atomique, des images de phase sont représentées du fait que la réponse en phase du microscope est sensible à la nature chimique des éléments à la surface de l'échantillon.

L'imagerie sous irradiation exacerbe la visibilité des particules luminescentes en microscopie optique. Il a été possible de réaliser une image sous irradiation présentant une meilleure visibilité des particules de composés luminophores. Ce microscope optique a été couplé à un microscope à infrarouge afin de permettre une analyse infrarouge précise de la zone désirée.

Ainsi, le dispositif a permis d'analyser par microscopie des zones d'intérêt particulier détectables du fait de l'interaction particulière de ces zones avec le rayonnement issu de la source d'irradiation.

Exemple 4 : études dynamiques et *in situ* de photoréticulation et de photodégradation de la couche active d'une cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM

Le système d'irradiation utilisé est représenté par la figure 1.

Le substrat est une couche mince pouvant servir de couche active pour les cellules solaires organiques. Cette couche est obtenue par dépôt par spin-coating d'une solution constituée d'un mélange type : Poly 3 Hexyl Thiophène (P3HT), fullerènes (PCBM) et d'un amorceur radicalaire dérivé de benzophenone, en solution dans le dichlorobenzène. L'amorceur sert à réticuler la couche active.

À l'aide de la nano-indentation de l'échantillon, l'évolution de la nano-dureté du mélange en fonction du temps d'irradiation de la LED à 365 nm a été suivie à l'aide d'un microscope AFM Multimode Bruker Nanoscope 3A. Cette évolution est représentée par le tableau 2.

Temps d'irradiation (min)	Nano-dureté (MPa)
0	90 ± 15
10	1000 ± 200
20	350 ± 90
30	85 ± 10

Tableau 2 : Évolution de la nano-dureté de la couche mince P3HT:PCBM:X en fonction du temps d'irradiation de la LED

La nano-dureté augmente fortement après 10 min d'irradiation. Ceci serait lié à une réticulation de la couche active.

Dans un deuxième temps, la nano-dureté diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation. Ceci serait révélateur de réactions de dégradation par coupures de chaînes au sein de la couche active.

Ainsi, à l'aide de ce dispositif, il a été possible d'étudier la photoréticulation puis le photovieillissement du P3HT de façon dynamique et *in situ* par microscopie AFM.

Revendications

1. Méthode de mesure dynamique et *in situ* d'au moins une propriété électrique, magnétique, mécanique, thermique, spectroscopique ou d'imagerie d'un substrat polymérique, solide comprenant

- la préparation du substrat sous une forme comprenant deux surfaces planes et parallèles ;
- le placement de l'échantillon de substrat sur un support permettant la transmission d'un rayonnement émis par une source de rayonnement comprenant au moins un rayonnement choisi parmi un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible, IR ;
- l'irradiation du substrat au moyen d'au moins une source de rayonnement comprenant au moins un rayonnement choisi parmi un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible, IR ;
- la mesure d'une caractéristique de luminescence, de photovieillissement ou de réticulation du substrat au moyen d'au moins un outil de mesure de la surface de ce substrat ;

au cours de laquelle le support et l'échantillon sont placés entre la source de rayonnement et l'outil de mesure.

2. Méthode de mesure selon la revendication 1 pour laquelle le substrat est choisi parmi un substrat composé uniquement de substances organiques ou composé d'un mélange de substances organiques et inorganiques.

3. Méthode selon les revendications 1 ou 2 pour laquelle

- le rayonnement est obtenu directement par la source ou bien est issu de la source et modifié par le support ; ou
- le rayonnement est monochromatique ou polychromatique et choisi parmi au moins rayonnement UV A, UV B, UV C, visible ou IR ; ou
- le rayonnement possède une irradiance allant de 0,1 à 1 000 mW/cm2 ;
- au moins une source de rayonnement est choisie parmi une LED, une LED enrobée, une LED laser ; ou
- le support est choisi parmi les matériaux solides transparents au rayonnement

incident de la source; ou

- le support est dopé par au moins un composé luminophore organique ou inorganique ; ou
- l'outil de mesure est choisi parmi une sonde AFM ou de microscopie à champ proche, une sonde MEB, une sonde UV A, une sonde UV B, une sonde UV C, une sonde IR, une sonde de rayonnement visible.

4. Méthode selon les revendications 1 à 3 pour laquelle la chaleur émise par la source de rayonnement est contrôlée au moyen d'un dispositif de dissipation thermique.

5. Méthode selon les revendications 1 à 4 pour la mesure de la luminescence, du photovieillissement ou de la réticulation de l'échantillon.

6. Dispositif de mesure dynamique et *in situ* d'au moins une propriété électrique, magnétique, mécanique, thermique, spectroscopique ou d'imagerie d'un substrat polymérique solide comprenant

- au moins une source de rayonnement choisi parmi un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible, IR ;
- un support susceptible de recevoir un échantillon de substrat et permettant la transmission d'un rayonnement émis par une source de rayonnement comprenant au moins un rayonnement choisi parmi un rayonnement UV A, UV B, UV C, visible, IR ;
- au moins un outil de mesure de surface et séparé de la source de rayonnement par le support.

7. Dispositif selon la revendication 6 comprenant séparément ou simultanément tout ou partie des caractéristiques suivantes :

- au moins une source de rayonnement choisie parmi une LED, une LED enrobée, une LED laser ; ou
- une source de rayonnement dont l'irradiance va de 0,1 à 1 000 mW/cm^2 ; ou
- une source de rayonnement monochromatique ou polychromatique choisie parmi au moins un rayonnement UV (A, B ou C), visible, IR

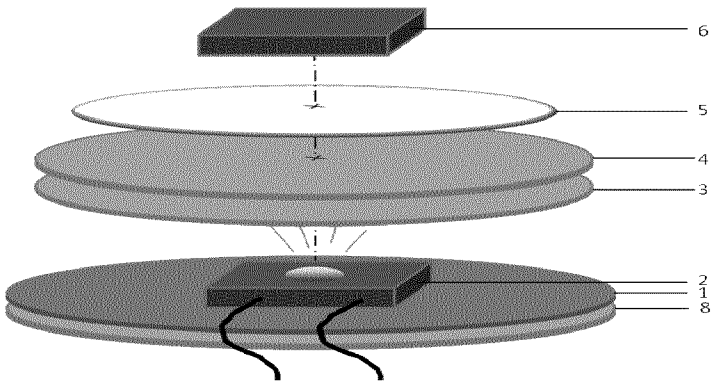
ou proche IR ; ou

- un outil de mesure choisi parmi une sonde AFM ou de microscopie à champ proche, une sonde MEB, une sonde UV A, une sonde UV B, une sonde UV C, une sonde IR, une sonde de rayonnement visible ; ou
- un support permettant la transmission du rayonnement émis par la source ou un support susceptible de modifier la fréquence du rayonnement ou de modifier l'intensité du rayonnement ; ou
- un support choisi parmi un support en verre, en quartz ; ou
- un support dopé par au moins un composé luminophore organique ou inorganique.

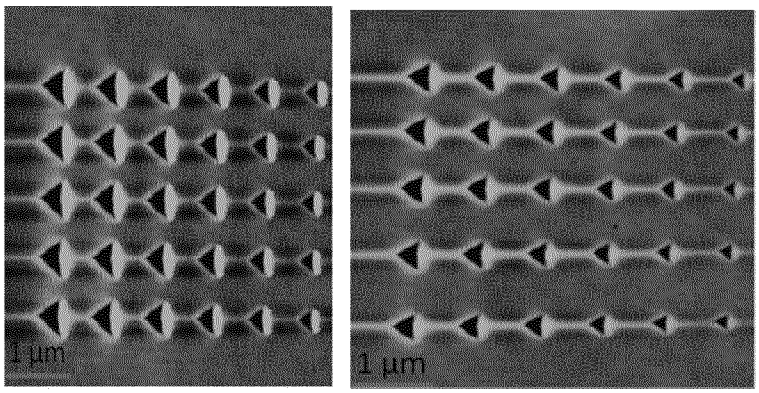
8. Dispositif selon les revendications 6 ou 7 comprenant également un dispositif de contrôle de la châleur émise par la source de rayonnement ou un dispositif de dissipation thermique.

9. Dispositif selon les revendications 6 à 8 pour la mesure de luminescence, du photovieillissement ou de la réticulation d'un substrat polymérique solide.

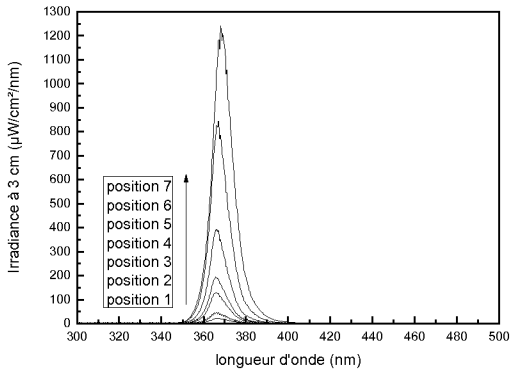
10. Dispositif selon les revendications 6 à 9 pour la mesure de luminescence, du photovieillissement ou de la réticulation d'un substrat choisi parmi un substrat composé uniquement de substances organiques ou composé d'un mélange de substances organiques et inorganiques.


6
5
4
3
2
1
8

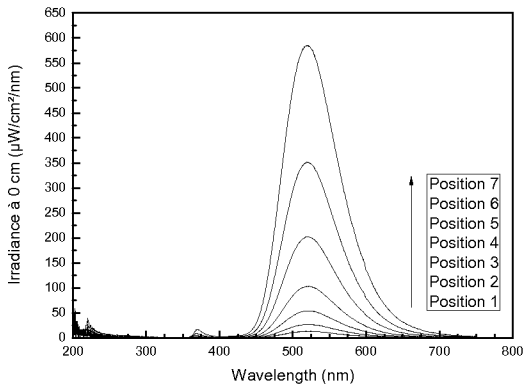
1


1 µm
1 µm

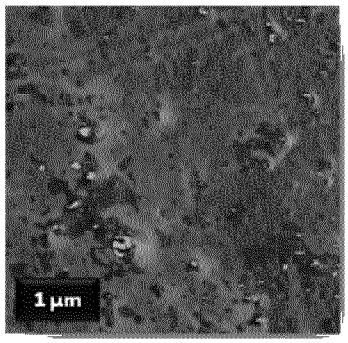
2


Irradiance à 3 cm (µW/cm²/nm)
longueur d'onde (nm)
position 7
position 6
position 5
position 4
position 3
position 2
position 1

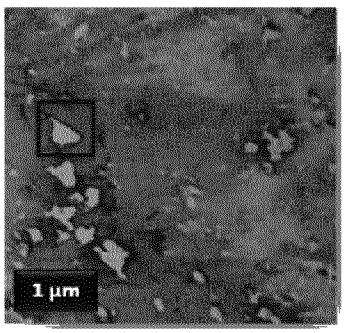
3a


Irradiance à 0 cm (µW/cm²/nm)
Wavelength (nm)
Position 7
Position 6
Position 5
Position 4
Position 3
Position 2
Position 1

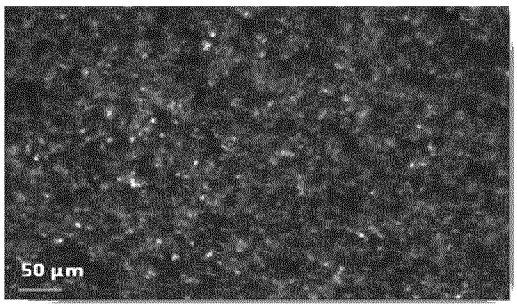
3b



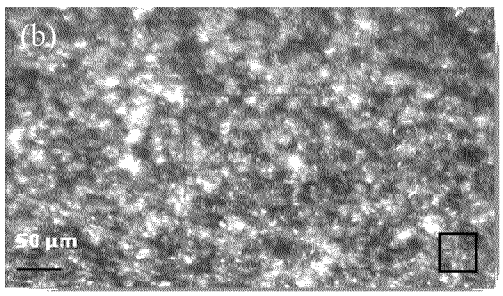
4a



4b



5a



5b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/075077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N17/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/044555 A1 (WANG SEAN X [US] ET AL WANG SEAN XIAOLU [US] ET AL) 2 March 2006 (2006-03-02)	1-3,5-7, 9,10
Y	paragraphs [0002], [0008], [0009], [0021], [0023], [0024]; figures 1a, 1b	4,8
A	US 5 592 328 A (GREENBERG GARY [US]) 7 January 1997 (1997-01-07) column 6, lines 65-67; figure 2	1-10
Y	US 2008/212318 A1 (WANG JIN FENG [CN]) 4 September 2008 (2008-09-04) abstract	4,8
A	US 2010/256796 A1 (NARA KEI [JP] ET AL) 7 October 2010 (2010-10-07) paragraphs [0052], [0062], [0072], [0100] - [0103]; figure 5c	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 January 2014	20/01/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Martin, Hazel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/075077

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006044555 A1	02-03-2006	CA 2578785 A1	09-03-2006
		EP 1787096 A2	23-05-2007
		JP 2008511835 A	17-04-2008
		US 2006044555 A1	02-03-2006
		WO 2006026514 A2	09-03-2006
US 5592328 A	07-01-1997	CA 2140654 A1	03-02-1994
		DE 651889 T1	12-10-1995
		EP 0651889 A1	10-05-1995
		JP H07509573 A	19-10-1995
		US 5592328 A	07-01-1997
		WO 9402872 A1	03-02-1994
US 2008212318 A1	04-09-2008	CN 2867100 Y	07-02-2007
		JP 2009500810 A	08-01-2009
		US 2008212318 A1	04-09-2008
		WO 2007006186 A1	18-01-2007
US 2010256796 A1	07-10-2010	CN 101861516 A	13-10-2010
		CN 103499588 A	08-01-2014
		JP 5305246 B2	02-10-2013
		JP 2013033061 A	14-02-2013
		KR 20100061564 A	07-06-2010
		TW 200925584 A	16-06-2009
		US 2010256796 A1	07-10-2010
		US 2013065472 A1	14-03-2013
		WO 2009044519 A1	09-04-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2013/075077

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G01N17/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2006/044555 A1 (WANG SEAN X [US] ET AL WANG SEAN XIAOLU [US] ET AL) 2 mars 2006 (2006-03-02)	1-3,5-7, 9,10
Y	alinéas [0002], [0008], [0009], [0021], [0023], [0024]; figures 1a, 1b	4,8
A	US 5 592 328 A (GREENBERG GARY [US]) 7 janvier 1997 (1997-01-07) colonne 6, ligne 65-67; figure 2	1-10
Y	US 2008/212318 A1 (WANG JIN FENG [CN]) 4 septembre 2008 (2008-09-04) abrégé	4,8
A	US 2010/256796 A1 (NARA KEI [JP] ET AL) 7 octobre 2010 (2010-10-07) alinéas [0052], [0062], [0072], [0100] - [0103]; figure 5c	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
14 janvier 2014	20/01/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Martin, Hazel

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2013/075077

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006044555 A1	02-03-2006	CA 2578785 A1	09-03-2006
		EP 1787096 A2	23-05-2007
		JP 2008511835 A	17-04-2008
		US 2006044555 A1	02-03-2006
		WO 2006026514 A2	09-03-2006
US 5592328 A	07-01-1997	CA 2140654 A1	03-02-1994
		DE 651889 T1	12-10-1995
		EP 0651889 A1	10-05-1995
		JP H07509573 A	19-10-1995
		US 5592328 A	07-01-1997
		WO 9402872 A1	03-02-1994
US 2008212318 A1	04-09-2008	CN 2867100 Y	07-02-2007
		JP 2009500810 A	08-01-2009
		US 2008212318 A1	04-09-2008
		WO 2007006186 A1	18-01-2007
US 2010256796 A1	07-10-2010	CN 101861516 A	13-10-2010
		CN 103499588 A	08-01-2014
		JP 5305246 B2	02-10-2013
		JP 2013033061 A	14-02-2013
		KR 20100061564 A	07-06-2010
		TW 200925584 A	16-06-2009
		US 2010256796 A1	07-10-2010
		US 2013065472 A1	14-03-2013
		WO 2009044519 A1	09-04-2009