N° d'ordre : 4064

Université des Sciences et Technologies de Lille

École Doctorale des Sciences Pour l'Ingénieur

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Mention : Instrumentation et Analyses Avancées

Présentée et soutenue publiquement par

Séverine TRUPIN

le 14 Novembre 2007

Faisabilité d'un capteur spectroscopique proche infrarouge pour la détermination chimiométrique de caractéristiques physico - chimiques de matériaux plats en cours de fabrication

Rapporteurs :

Mme STEVENSON-ROYAUD, Maître de Conférences HDR, Université de Lyon 1

M. WARENGHEM, Professeur, Université d'Artois

Membres :

M. GAUDAEN, Directeur de ALEPH SA

M. TRAISNEL, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

M. HUVENNE, Professeur, Université de Lille 1

M. DUPONCHEL, Maître de Conférences HDR, Université de Lille 1

Cette thèse a été financée par une bourse CIFRE de l'ANRT entre la société ALEPH, le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR - CNRS UMR 8516) et l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
J'adresse mes remerciements à monsieur Guy BUNTINX, Directeur du LASIR, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.
Je remercie également messieurs Jan GAUDAEN et Jean-Jacques FLORENT, Directeurs des sociétés ALEPH et SCANTECH respectivement, pour m'avoir confié ce travail durant ces trois années.

J'adresse mes remerciements à madame Isabelle STEVENSON-ROYAUD, Maître de Conférences HDR à l'Université Claude Bernard de Lyon, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'être rapporteur de ce travail.
Mes remerciements vont à monsieur Marc WARENGHEM, Professeur à l'Université d'Artois, d'une part, pour sa précieuse collaboration sur l'ellipsométrie spectroscopique et pour sa qualité de rapporteur d'autre part. Sa curiosité pour le sujet, ses connaissances et sa rigueur m'ont beaucoup apporté.
J'exprime ma gratitude à monsieur Michel TRAISNEL, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour son importante collaboration sur la microscopie électronique à balayage et l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens surtout à témoigner toute ma reconnaissance à monsieur Jean-Pierre HUVENNE, Professeur à l'Ecole Polytechnique Universitaire de Lille, responsable de l'équipe « caractérisation moléculaire et chimiométrie » du LASIR, qui m'a permis d'effectuer une thèse dans son groupe, m'a offert un sujet qui correspondait à mes attentes et a encadré mes travaux.
Je remercie vivement monsieur Ludovic DUPONCHEL, Maître de Conférences HDR à l'Ecole Polytechnique Universitaire de Lille, qui m'a recrutée il y a six ans en école d'ingénieur et guidée, conseillée puis suivie durant tous mes travaux de recherche.

Je remercie également monsieur Emmanuel DUFLOS, Professeur à l'Ecole Centrale de Lille, et madame Monique CONSTANT, Professeur à l'Ecole Polytechnique Universitaire de Lille, pour leur collaboration sur le traitement du signal.

Je tiens également à souligner l'aide apportée par monsieur Florian RAMMRATH, Directeur commercial de la société ISIS Sentronics, concernant les mesures par réflectométrie optique, ainsi que les différents fabricants de films plastiques qui ont bien voulu me fournir des échantillons. Pour cela, je les remercie sincèrement.

Un remerciement spécial est adressé à monsieur Bernard SOMBRET, Ingénieur de Recherche au LASIR, pour ses conseils et ses connaissances en spectroscopie infrarouge et son aide pour les essais instrumentaux.

J'adresse mes remerciements à monsieur Alain POLLET, ancien Directeur du Département Instrumentation Scientifique de l'Ecole Polytechnique Universitaire de Lille, et monsieur Lionel COLIN, Responsable du département « cellules » de la société Oldham, qui m'ont vivement encouragée à effectuer une thèse.

Je n'oublie pas monsieur Cyril RUCKEBUSCH, Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique Universitaire de Lille, pour son aide technique et scientifique ainsi que sa bonne humeur quotidienne.

Je tiens également à remercier messieurs Jean-Pierre VERWAERDE et Pascal WINDELS du LASIR pour les moyens techniques qu'ils m'ont fournis pour l'élaboration de mon montage optique et leur sympathie qu'ils m'ont témoignée.

Je remercie également mes chers compagnons de route : Matthieu et Lionel qui ont contribué moralement à cette thèse. Je pense aussi à Florence, Emilie et Viviane.

Enfin, mes remerciements vont à ma famille qui m'a soutenue tout au long de ces trois années.

A la mémoire de ma grand-mère disparue en Août 2007

Table des matières

Liste des abréviations 1
Introduction 3

Chapitre 1 Les films plastiques : des granulés au contrôle en ligne 7

1. Les polymères : généralités 9
    1.1. Polymères de l'étude 10
    1.2. Propriétés des polymères 14
2. Composition et fabrication des films plastiques 16
3. Méthodes de mesure d'épaisseur 19
    3.1. Les mesures avec contact 19
    3.2. Les mesures sans contact 23
4. Problématique 30
    4.1. Entreprise partenaire 30
    4.2. Cahier des charges 32

Chapitre 2 Spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie 33

1. Adaptation du domaine infrarouge à l'étude 35
2. Historique de la spectroscopie PIR dans l'industrie des polymères 39
3. Instrumentation spectroscopique en ligne 42
    3.1. Les sources 43
    3.2. Les analyseurs de rayonnement 43
        3.2.1. Les filtres interférentiels 44
        3.2.2. Les monochromateurs 46
        3.2.3. Les systèmes à diodes électroluminescentes accompagnées de filtres 49
        3.2.4. Les polychromateurs à barrette de photodiodes 50
        3.2.5. Les systèmes à transformée de Fourier 53
        3.2.6. Les systèmes à filtre acoustico-optique modulable 56
    3.3. Les détecteurs PIR 59
    3.4. Les accessoires 60

4. Attribution des bandes spectrales 61
5. Analyses qualitative et quantitative par la chimiométrie 65
5.1. Analyse en Composantes Principales (ACP) 66
5.2. Régression par la méthode des moindres carrés partiels (« PLS ») 67
5.3. Construction d'un modèle prédictif et critères statistiques d'évaluation .. 69
5.4. Prétraitements 71
5.5. Méthodes de sélection des échantillons 75
5.6. Comparaison statistique de modèles quantitatifs : test de Fisher 77

Chapitre 3 Les interférences optiques 79

1. Théorie des interférences optiques 81
1.1. Notion d'interférences 82
1.2. Calcul direct de l'épaisseur 89
2. Conséquences sur la variabilité des spectres 91
3. Traitements mathématiques des spectres 96
3.1. La transformée de Fourier rapide (FFT) 96
3.1.1. Théorie de la transformée de Fourier 96
3.1.2. Filtrage des spectres PIR 99
3.1.3. Utilisation des interférences optiques 102
3.2. Les ondelettes 106
3.2.1. Théorie des ondelettes 106
3.2.2. Filtrage des spectres PIR 118
4. Traitement instrumental 128
4.1. Polarisation de la lumière et angle de Brewster 129
4.1.1. Polarisation de la lumière 129
4.1.2. Angle de Brewster 133
4.1.3. Polariseur 137
4.2. Principe de la méthode de filtrage instrumental 139
4.3. Résultats expérimentaux 143
4.3.1. Choix du polariseur 143
4.3.2. Calcul de l'angle de Brewster pour les films 144
4.3.3. Banc optique d'acquisition des spectres 145
4.3.4. Filtrage des spectres PIR 146

5. Comparaison des trois méthodes 151
5.1. Allure des spectres 152
5.2. Modèles PLS 157

Chapitre 4 Mesure d'épaisseur par spectroscopie proche infrarouge 161

Partie A : les films monocouches purs 164
1. Polyéthylène (PE) 164
1.1. Régression linéaire simple 165
1.2. Régression PLS 167
2. Polypropylène (PP) 170
2.1. Régression PLS 170
2.2. Evaluation du modèle avec une bobine de film 173
3. Polyéthylène térephthalate (PET) 174

Partie B : les films multicouches 178
4. Matériels et méthodes de référence 178
4.1. Microscopie électronique à balayage 179
4.1.1. Principe 179
4.1.2. Fonctionnement du MEB 180
4.1.3. Protocole expérimental 182
4.1.4. Détermination de l'épaisseur 183
4.2. Ellipsométrie spectroscopique 184
4.2.1. Principe 184
4.2.2. Détermination de l'épaisseur 185
4.2.3. Instrumentation 187
4.2.4. Historique dans la mesure d'épaisseur de films fins 188
4.2.5. Protocole expérimental 189
4.3. Réflectométrie optique à faible cohérence 191
4.3.1. Principe 191
4.3.2. Détermination de l'épaisseur 193
4.3.3. Instrumentation 193
5. Résultats 194
5.1. Microscopie électronique 194

5.2. Ellipsométrie 197
6. Constitution de multicouches couche par couche..... 200
6.1. PET-nylon 201
6.2. PET-PP 204
6.3. PP-nylon-PE 210
6.4. Prédiction d'échantillons multicouches réels..... 215

Conclusion..... 219
Annexes : Communications par affiche 225
Index..... 229
Liste des figures 231
Liste des tableaux..... 237
Bibliographie..... 239

Liste des abréviations

ACP	Analyse en Composantes Principales
EVA	Copolymère éthylène - acétate de vinyle
EVOH	Ethylène alcool vinylique
FFT	« Fast Fourier Transform » (transformée de Fourier rapide)
IR	Infrarouge
MIR	Infrarouge moyen
PA	Polyamide
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène térephthalate
PIR	Proche infrarouge
PLS	Régression par les moindres carrés partiels (« Partial Least Squares »)
PP	Polypropylène
R^2	Coefficient de détermination
RER	Rapport gamme d'épaisseurs / erreur standard de prédiction (SEP)
SEC	« Standard error of calibration » (erreur standard d'étalonnage)
SECV	« Standard error of cross-validation » (erreur standard de validation croisée)
SEP	« Standard error of prediction » (erreur standard de prédiction)
SEP(C)	SEP corrigé du biais
SNV	« Standard Normal Variate »
VA	Acétate de vinyle (« vinyl acetate » en anglais)

Introduction

Les matériaux plats forment une classe importante de produits semi-finis. Les plus représentatifs sont les verres, les tôles, le papier, les films plastiques, les tissus et matériaux non-tissés. Le plus souvent ces matériaux sont vendus pour être transformés en produits finis plus élaborés qui induisent de fortes contraintes de qualité. Par exemple, les cadences d'emboutissage pour former les pièces de carrosserie de voiture imposent des épaisseurs très constantes. C'est le cas aussi pour le verre pour des raisons optiques et pour les films plastiques qui sont découpés et imprimés. De même, le degré d'humidité pendant la fabrication du papier déterminera sa texture et sa qualité ultérieure.

Les industries de fabrication de matériaux plats sont donc utilisatrices de système de mesure en ligne qui permettent d'en contrôler les caractéristiques les plus sensibles. L'entreprise Aleph associée au projet développe, produit et commercialise ce type de systèmes plus spécialement pour les industries du film plastique.

Les films plastiques sont de plus en plus utilisés pour le conditionnement des aliments. On leur demande des propriétés d'étanchéité dites propriétés « barrières ». Par exemple, la salade prête à consommer nécessite des films barrières à l'oxygène, pour éviter une oxydation trop rapide de l'aliment, et barrière à l'azote, car c'est ce gaz qui emplit le sachet. C'est le cas aussi pour les yaourts et de multiples autres produits. La qualité de la barrière est liée à son épaisseur. Aussi les industriels préfèrent surdimensionner la couche barrière pour éviter tout problème de péremption qui pourrait avoir des conséquences catastrophiques. Les polymères ayant des qualités barrières sont chers. En général les films barrières sont donc constitués de plusieurs couches : des couches externes de polymère standard et des couches internes de polymère barrière. Il est clair qu'une mesure spécifique des couches barrières est de grand intérêt. Cela permet d'en limiter l'épaisseur à la valeur nécessaire mais suffisante.

La spectroscopie proche infrarouge est un très bon candidat pour la mesure sélective de couche, car la spécificité du spectre d'absorption est très liée à sa composition moléculaire. Cependant, les systèmes à capteur infrarouge disponibles sur le marché ne sont pas pratiques d'utilisation. En effet, la sélection des bandes d'absorption intéressantes est réalisée à l'aide de filtres *ad-hoc*. C'est une méthode lourde et surtout très contraignante quand les compositions sont amenées à changer

régulièrement. Il faut alors faire fabriquer de nouveaux filtres, ce qui est long et complexe, donc totalement incompatible avec les impératifs de production actuels.

Ce projet de recherche a pour but de développer un capteur spectroscopique capable de mesurer sélectivement une ou plusieurs couches, intégré dans un système qui pourra être utilisé de manière simple et souple, y compris par des opérateurs n'ayant pas de connaissances particulières en métrologie. L'objectif original est de faire l'acquisition d'un spectre complet dans une large gamme de longueurs d'onde, ce qui assurera une capacité de généralisation à de nombreux matériaux uniquement par adaptation des modèles chimiométriques.

Ce manuscrit est articulé en quatre parties. Le premier chapitre est consacré à la présentation du contexte industriel ainsi qu'à la description des polymères constituant les films. Les techniques actuelles de contrôle d'épaisseur en ligne sont également détaillées afin de mesurer toute l'importance du développement d'un capteur infrarouge.

Le second chapitre définit la gamme spectrale à retenir pour cette application. La spectroscopie proche infrarouge, son instrumentation et son historique dans l'analyse des polymères sont décrits. Ce chapitre relate également les méthodes chimiométriques utilisées pour extraire et modéliser l'information présente dans les spectres.

Les deux derniers chapitres présentent, d'une part, les problèmes rencontrés au cours de l'étude, et d'autre part, les résultats obtenus après résolution de ceux-ci. Le troisième chapitre est en effet consacré à l'étude des interférences optiques qui surviennent pour des films fins et brillants et qui gênent la construction de modèles quantitatifs. Ce phénomène optique est abordé selon deux façons différentes : dans un premier temps, par des outils mathématiques comme la transformée de Fourier ou les ondelettes, et dans un second temps, par des techniques instrumentales.

Enfin, le quatrième chapitre expose la construction de modèles prédictifs de calcul d'épaisseur d'une seule couche à partir des spectres proche infrarouge. Puisque, dans le cas des films plastiques, il n'y a pas de méthode de référence admise, trois méthodes d'analyse différentes sont testées : la microscopie électronique à balayage, l'ellipsométrie spectroscopique et la réflectométrie optique à faible cohérence. Suite à cela, les modèles prédictifs d'épaisseur d'une couche particulière dans un film multicouche sont présentés.

Chapitre 1

Les films plastiques : des granulés au contrôle en ligne

La première matière plastique est née il y a plus de cent ans, lorsque Alexandre Parkes en 1860 eut l'idée d'associer du nitrate de cellulose et du camphre pour donner naissance au celluloïd. Il faudra cependant attendre les années 1930-1940 pour que les progrès scientifiques permettent la création de la plupart des matières plastiques modernes qui nous entourent aujourd'hui. Sans cesse en évolution, notamment avec l'apparition de nouvelles techniques de fabrication et de nouveaux polymères, la plasturgie offre des matières telles que le polyéthylène, polymère le plus courant, ou le polypropylène, qui font désormais partie de notre vie quotidienne. Les demandes des clients étant très diversifiées, les applications sont vastes : l'alimentaire, les articles ménagers, les jouets, l'automobile, les semi-conducteurs, l'agriculture...

L'une des branches de la plasturgie, l'industrie des films plastiques, représente 23% soit 7 millions de tonnes par an de l'ensemble des produits fabriqués en matière plastique en France, 2% de la production pétrolière mondiale et un chiffre d'affaires mondial de 350 Milliards d'Euros en 2006. Les films plastiques sont présents partout et principalement pour le conditionnement des aliments.

1. Les polymères : généralités

La science des polymères utilise deux termes pour la description de la structure des polymères, suivant leur structure chimique ou suivant le procédé de fabrication [1]. En effet, les polymères qui composent les films plastiques sont des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent par un processus thermique revenir à l'état originel sans changement de leurs propriétés physiques ou chimiques.
La structure chimique des polymères est pratiquement indépendante du processus de fabrication, par contre la structure physique est largement déterminée par les étapes de transformation (changement de température, de force d'étirement, de temps de rétention…) [2].

1.1. Polymères de l'étude

Six polymères composent les films plastiques de cette étude : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polyéthylène térephthalate (PET), l'éthylène - acétate de vinyle (EVA), l'éthylène - alcool vinylique (EVOH) et le nylon ou polyamide (PA).

✓ ***PE***

La composition la plus simple que l'on puisse trouver parmi les polymères et les matériaux en général est la structure aliphatique hydrocarbure CH_2CH_2 : le polyéthylène (PE) (Figure 1).

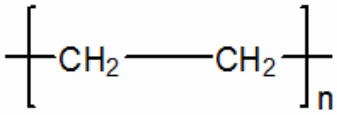


Figure 1 : Formule chimique du PE

Tous les polyéthylènes commerciaux sont plus ou moins ramifiés, comme le montre la Figure 2 [1]. La longueur de ramification détermine le degré de cristallinité, qui impose la densité et d'autres propriétés. Les polyéthylènes sont ainsi classés suivant leur densité (Tableau 1) : PE basse densité (PEBD), PE basse densité linéaire (PEBDL), PE haute densité (PEHD).

PE basse densité : PE basse densité linaire : PE haute densité :

Figure 2 : Ramification suivant la densité du polyéthylène

Type de polyéthylène	Densité en g/cm^3
PEBD	0,910 – 0,925
PEBDL	0,925 – 0,940
PEHD	0,941 – 0,960

Tableau 1 : Classification des polyéthylènes suivant la densité

Le PEBD est un polymère linéaire dont la cristallinité est réduite [3]. Le PEBDL est un compromis entre le PEBD et le PEHD. Le PEHD possède un rapport phase cristalline/phase amorphe plus important, ce qui le rend plus résistant aux étirements. Cependant, la réduction de la phase amorphe réduit sa résistance à la déchirure. Esthétiquement et techniquement, c'est une alternative au papier (papier Kraft par exemple) : en effet, le PEHD présente l'aspect rugueux du papier mais avec une résistance à l'eau et autres micro-organismes.

Polymère le plus économique et recyclable, le PE est le plus couramment utilisé. Il constitue notamment une grande majorité des sacs plastiques commerciaux, des films fraîcheur étirables, des emballages de mouchoirs en papier…

- ✓ ***EVA et EVOH***

La copolymérisation d'acétate de vinyle (VA) avec l'éthylène en concentration relativement faible (≈ 3 %) est un moyen très pratique d'introduire des propriétés de polarité aux polymères d'hydrocarbures. L'EVA (Figure 3) permet d'introduire une couche d'adhérence notamment sur des surfaces métalliques. Une concentration importante en VA donne aux copolymères d'éthylène des propriétés semblables au polychlorure de vinyle (PVC).

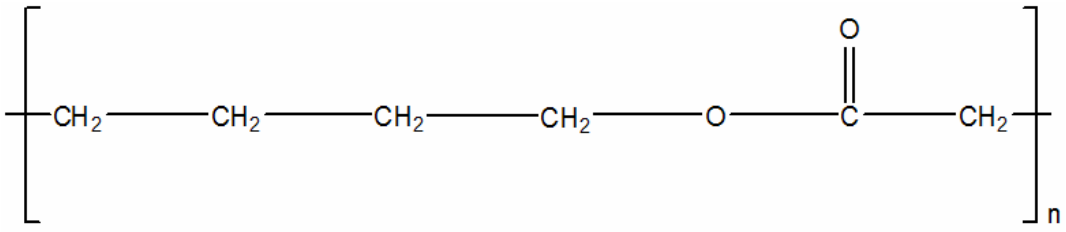


Figure 3 : Formule chimique de l'EVA

L'hydrolyse des copolymères EVA donne des copolymères éthylène - alcool vinylique (EVOH) (Figure 4) qui possèdent d'exceptionnelles propriétés d'imperméabilité aux gaz et de résistance aux huiles et aux solvants organiques.

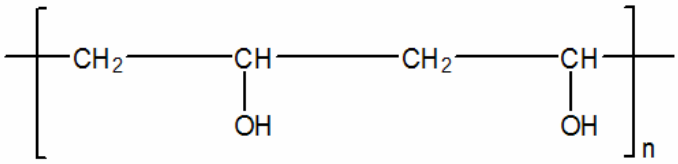


Figure 4 : Formule chimique de l'EVOH

L'EVA et l'EVOH se trouvent généralement sous la forme d'un film superposé à un ou plusieurs matériau(x) à usage alimentaire. C'est le cas par exemple des boîtes de lait globalement constituées de carton, d'aluminium, d'EVOH et autres polymères basiques ou encore des sachets d'emballage de salade prête à déguster.

- ✓ ***PP***

Un peu plus complexe que le PE, le polypropylène (PP) comporte un groupement méthyle ajouté à la chaîne carbone - carbone (Figure 5).

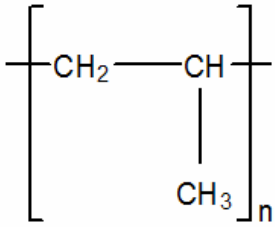
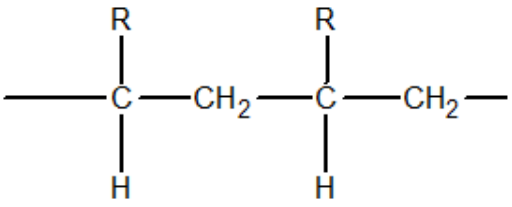


Figure 5 : Formule chimique du PP

Le PP présente trois configurations relatives aux centres chiraux le long de la chaîne appelées tacticités [4] : atactique (configuration aléatoire), isotactique et syndiotactique (Figure 6).

Isotactique



Syndiotactique

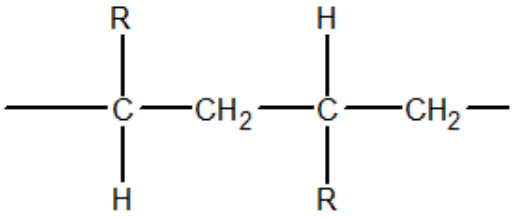


Figure 6 : Configurations relatives à la tacticité d'une unité -CHR-CH_2-

Le PP est un polymère semi cristallin, le plus léger des thermoplastiques courants. Il ne se raye pas à l'ongle contrairement au PE. Il est affecté par les rayons UV en présence d'air. Cette dégradation se manifeste par la disparition du brillant et une « fragilisation ».

On trouve beaucoup de PP dans les équipements automobiles, notamment les pare-chocs, les tableaux de bord et l'habillage de l'habitacle. Le PP est également utilisé pour la protection des paquets de cigarettes, la fabrication des géotextiles, les billets de la monnaie australienne...

- ✓ ***PET***

Le polyéthylène térephthalate (PET) (Figure *7*) est un polyester, polymère amorphe (non cristallin) à la base qui est généralement cristallisé et orienté pendant sa transformation [3]. Le PET a la propriété d'être très résistant à l'oxydation durant sa fabrication et son utilisation. Lorsque ce polymère reste à l'état amorphe, les films de PET présentent une transmission lumineuse supérieure à 80%. Facilement étirable, le PET est résistant à la déchirure.

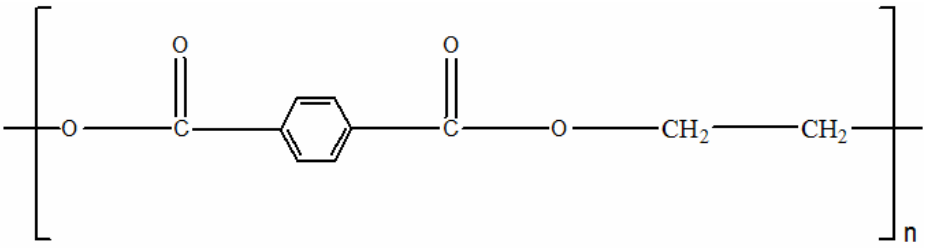


Figure 7 : Formule chimique du PET

Les utilisations courantes du PET sont : les bouteilles, le rembourrage de peluches et coussins, les emballages résistant au four…

- ✓ ***PA ou nylon***

Les polyamides (PA) (Figure 8) sont des polymères relativement peu photosensibles, ils sont donc les plus appropriés pour les utilisations en extérieur. Les polyamides offrent en général une grande résistance à la traction, un bon comportement aux chocs à température ambiante ou élevée et une excellente résistance à l'abrasion. Cependant, ils sont très sensibles à l'humidité.

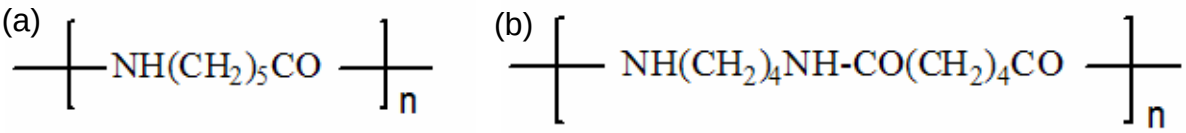


Figure 8 : Formule chimique du PA 6 (a) et du PA 4,6 (b)

Tout comme l'EVA ou l'EVOH, le nylon n'est généralement pas utilisé seul. Il est, par exemple, employé pour les barquettes alimentaires.

1.2. Propriétés des polymères

Les propriétés des polymères sont influencées par la méthode de fabrication [2]. En effet, les propriétés sont sensibles aux conditions de transformation, il y a par exemple une très grande dépendance à l'orientation des molécules. C'est une conséquence directe de la nature viscoélastique des matériaux initiaux.

Optiquement, les thermoplastiques peuvent être opaques : soit des additifs sont ajoutés pendant la fabrication, soit ils sont simplement semi-cristallins. Ils peuvent être aussi transparents naturellement ou non modifiés par l'ajout de certains additifs comme des charges nanométriques ou des plastifiants. Les plastiques extrêmement transparents, c'est-à-dire au moins 90% de transmission dans le visible, ont de nombreux avantages sur le verre (résistance aux chocs, épaisseur plus fine, souplesse…). Certaines applications des plastiques dépendent de leurs propriétés optiques comme les lentilles de contact perméables à l'oxygène ou les films

polarisants. Généralement, les plastiques hautement amorphes sont transparents. Les structures en micro-cristaux diffusent la lumière visible et diminuent la transmission. C'est ainsi que le PEBD est fortement transparent alors que le PEHD est plutôt opaque. De plus, les polymères cristallins sont toujours anisotropes et les indices de réfraction sont différents suivant les trois axes optiques des films [1].

La structure moléculaire spéciale des polymères confère aux films plastiques une résistance mécanique exceptionnelle. Les films préservent des molécules organiques responsables des caractéristiques organoleptiques des aliments (odeurs par exemple), des microbes et des impuretés. Ils ont des propriétés d'étanchéité à différents gaz (O_2, CO_2, H_2O…), protègent des griffures, des chocs et sont imperméables à la plupart des liquides. Ils peuvent être transparents, opaques, lisses, brillants, neutres ou imprimés. Inertes chimiquement, ils sont résistants même à faible épaisseur et légers par rapport aux produits qu'ils emballent, ce qui permet de réduire les surcoûts liés au transport.

Toujours pour augmenter les propriétés des films plastiques, des additifs tels que les agents glissants, les plastifiants (huiles synthétiques de très grande masse molaire utilisées pour la rigidité), les stabilisateurs (anti-oxydants et anti-UV) sont ajoutés aux polymères [5]. Ils permettent :

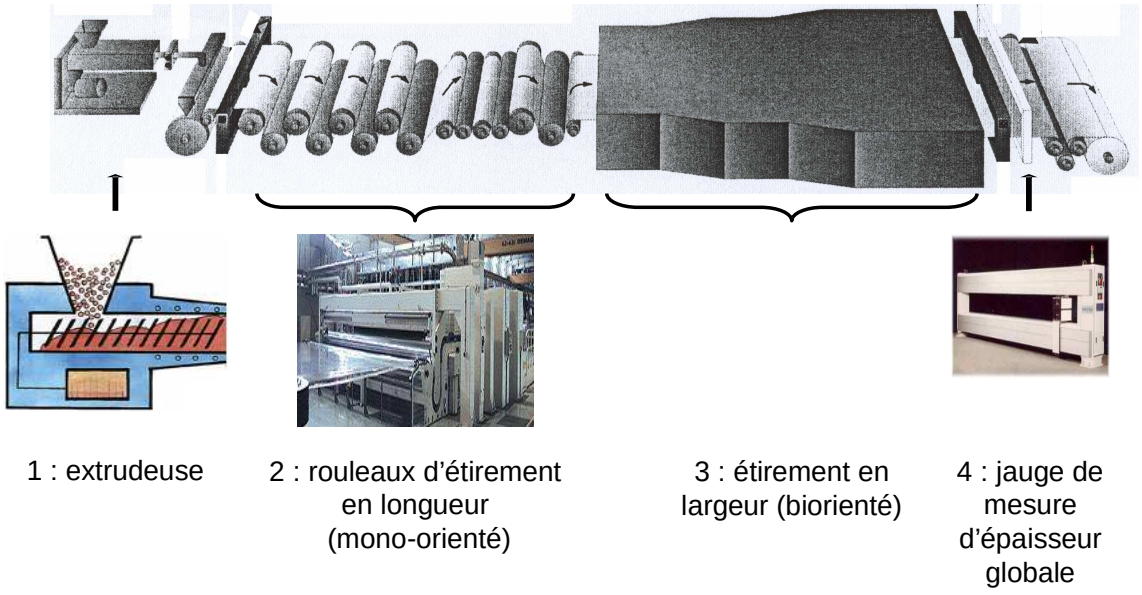
- d'augmenter la résistance, la dureté et la ténacité (propriété d'un matériau possédant à la fois une forte résistance à la rupture et une faible aptitude à la propagation des fissures),
- de réduire les coûts en diluant avec des charges bon marché (les charges étant le nom générique d'un ensemble d'additifs hétérogènes des matières plastiques),
- d'ajouter de la couleur,
- d'améliorer la résistance aux flammes,
- d'ajouter de la flexibilité,
- d'augmenter ou diminuer la conductivité électrique,
- d'apporter la biodégradabilité,
- de modifier les propriétés de surface…

Cependant, tous les additifs ajoutés sont en concentration très faible, ils représentent 0,01 à 0,1 % du produit fini [6].

2. Composition et fabrication des films plastiques

Les films plastiques concernés par cette étude se classent en deux catégories : les monocouches et les multicouches. En effet, lorsqu'il s'agit simplement d'assurer une protection aux objets (cas des sachets par exemple), les films sont constitués d'une seule couche faite en polymère standard comme le PP, le PE ou le PET. Par contre, pour le conditionnement des aliments (produits frais, pain, fromage…), les films sont multicouches : en effet, une couche interne, dite « barrière », composée de polymères comme l'EVA ou le nylon est ajoutée aux couches standard.

L'une des techniques de fabrication de films plastiques les plus communes est l'extrusion à plat. Le principe de cette technique présentée dans la Figure 9 est le suivant : le plastique stocké sous forme de granulés (« pellets » en anglais) est introduit à débit constant dans l'extrudeuse (étape 1 de la Figure 9). Ces granulés sont chauffés à une température suffisante (200°C pour le PE par exemple) et ramollis sous forme d'une pâte, elle-même malaxée dans une vis d'extrusion et poussée simultanément vers les lèvres de la filière plate afin de la calibrer. Le film plastique est ensuite mis en forme et refroidi. Il est qualifié de « cast » à ce stade de fabrication. Pour produire du film mono-orienté, le film cast est étiré dans l'axe de défilement (étape 2 de la Figure 9).



1 : extrudeuse

2 : rouleaux d'étirement en longueur (mono-orienté)

3 : étirement en largeur (biorienté)

4 : jauge de mesure d'épaisseur globale

Figure 9 : Ligne de fabrication par extrusion à plat

La vitesse des rouleaux d'étirement est déterminée suivant l'épaisseur désirée du film. Le Tableau 2 présente un exemple de relation entre l'épaisseur du film et la vitesse de la ligne de production.

Epaisseur (µm)	Vitesse de la ligne (m/min)
6	186
8	266
10	337
12	350
15	280
20	210
25	168
36	117
50	84
75	56
100	42
125	34

Tableau 2 : Relation entre épaisseur et vitesse de la ligne de production

Le film mono-orienté est ensuite enroulé, découpé et stocké en bobines ou en plaques (feuilles). Pour produire du film biorienté, le film mono-orienté subit, après l'étape 2, des étirements dans l'axe perpendiculaire au défilement, sous l'action de pinces (étape 3 de la Figure 9). La mesure d'épaisseur globale en ligne (étape 4 de la Figure 9) intervient juste après que le film soit étiré de façon à ce que l'industriel puisse contrôler la qualité de sa production, mais aussi adapter l'action des pinces et la vitesse des rouleaux d'étirement pour atteindre la valeur d'épaisseur désirée. Les taux d'étirage dépendent du polymère. Typiquement, pour le PET, le taux est de 4 dans l'axe de défilement et 3 dans la largeur, soit un taux total de 12. Donc, par exemple, si, à l'étape 4, l'épaisseur d'un film biorienté de PET est de 10 µm, cela signifie qu'à la fin de l'étape 1, la pâte malaxée en sortie d'extrusion mesure environ 120 µm, et qu'à la fin de l'étape 2 le film ainsi formé mesure environ 30 µm.

L'étirement biaxial améliore très sensiblement la résistance mécanique des films selon les deux axes et entraîne une transparence parfaite ou une diminution de la perméabilité aux gaz par exemple. En ce qui concerne les films multicouches, une technique conférant des propriétés exceptionnelles s'est développée : la coextrusion (Figure 10). Celle-ci associe, grâce à plusieurs vis d'extrusion, plusieurs couches de

polymères entre elles, ainsi que des additifs. Il est possible à l'heure actuelle de coextruder jusqu'à neuf couches différentes, chacune ayant ses propres qualités.

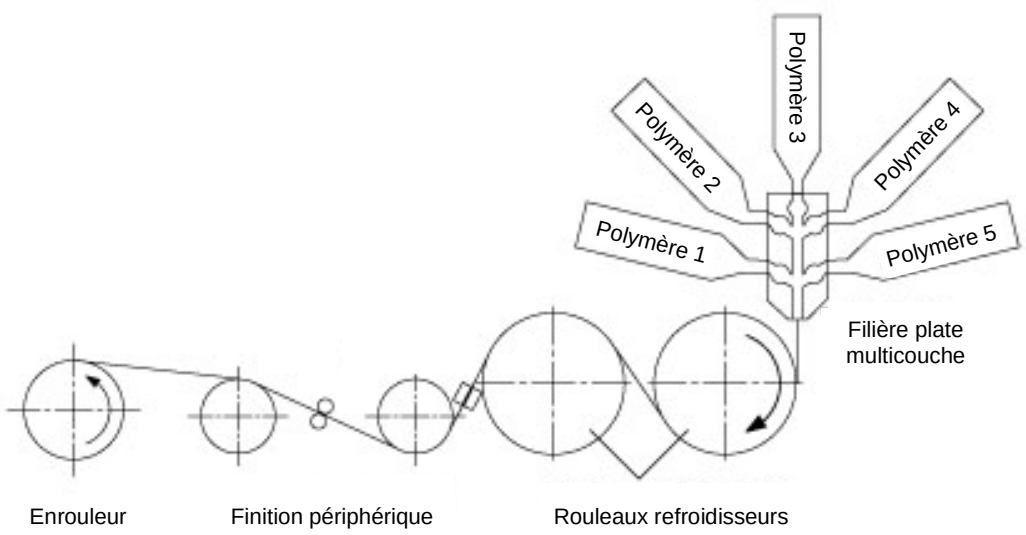


Figure 10 : Coextrusion de 5 couches [7]

Pour des raisons techniques de simplicité, un polymère est parfois extrudé sur un film déjà constitué : c'est le procédé de revêtement (« extrusion coating » an anglais) (Figure 11).

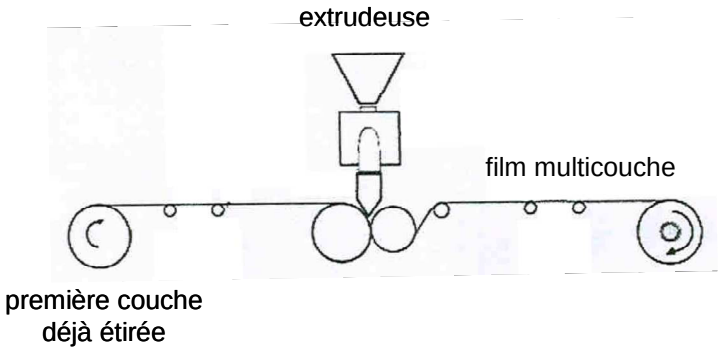


Figure 11 : Procédé de revêtement [7]

Une autre technique de production de films multicouches est le laminage. Les films monocouches sont collés à l'aide d'un adhésif particulier. Dans ce cas, le film est qualifié de « laminé ».

Globalement, la cadence moyenne en production à l'extrusion est de 500 à 600 m/min pour les films minces (épaisseur inférieure à 250 µm) et de 5 à 10 m/min pour des plaques (épaisseur comprise entre 250 µm et 2,5 mm) [8].

La qualité de chaque couche est directement liée à son épaisseur. Or, ces films multicouches représentent un coût de fabrication important. Les industriels souhaiteraient par conséquent contrôler avec la meilleure précision possible l'épaisseur de chacune d'entre elles en vue d'une rétroaction au niveau de la filière d'extrusion. Cependant, à l'heure actuelle aucune filière ne permet le pilotage individuel des couches, il s'agit d'un contrôle global. Il appartient également aux fabricants d'emballages d'attester et de garantir l'aptitude au contact alimentaire de leurs produits et surtout de préciser leur procédé de fabrication. Ceci leur autorise, sous la directive Etiquetage du 9 juin 1980, l'impression sur les emballages du logo « verre et fourchette », gage de qualité. Au niveau européen, la directive cadre du 21 décembre 1988 définit la liste des substances autorisées, les critères de pureté, les limites quant à la migration de constituants, les tests et analyses de contrôle à réaliser.

3. Méthodes de mesure d'épaisseur

Différentes méthodes non destructives existent pour la mesure d'épaisseur en ligne. On les classe en deux catégories : d'une part les méthodes avec contact, et d'autre part les méthodes sans contact [7]. Les techniques avec contact sont généralement simples et peu coûteuses. Cependant, à cause de leurs conséquences sur la qualité de la surface analysée, elles ont été remplacées par des techniques de mesure sans contact. Le choix du type de méthode est dicté entre autres par le matériau produit et la vitesse de la ligne.

3.1. Les mesures avec contact

Parmi les techniques avec contact, on peut recenser plusieurs instruments [7] :

- ✓ ***Le micromètre***

Le micromètre est constitué d'une jauge à ressort (Figure 12) qui peut être placée sur la ligne. Si les variations d'épaisseur sont faibles, ce système permet le contrôle ponctuel en temps réel pendant le défilement du film. Le principe de cet instrument

est simple : le déplacement d'un noyau de fer change le couplage inductif entre deux bobines de la jauge. Le mouvement du noyau produit un signal proportionnel à la quantité et la direction du mouvement. Cette technique est très sensible à la température, d'autant plus que la mesure d'épaisseur se fait généralement à des températures avoisinant les 50-60°C. Sa précision n 'est jamais meilleure que 5 µm.

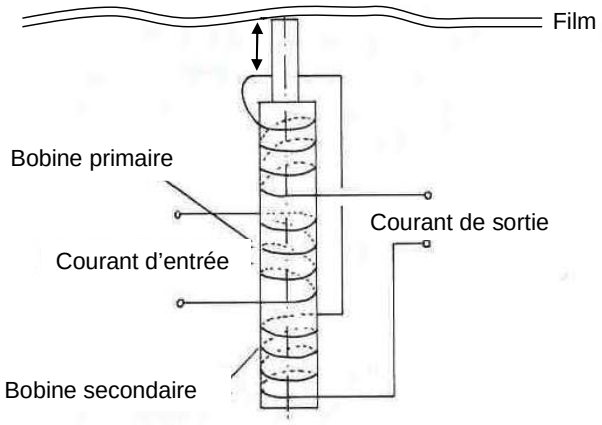


Figure 12 : Principe du micromètre [7]

Le micromètre est surtout utilisé sur des lignes de production très lentes, sans mouvements ni vibrations des cylindres. Le contact avec le matériau est très léger avec une force quasiment nulle. Bien souvent ce système est bâti autour d'un coussin d'air avec un capteur inductif qui mesure la distance entre le film et le cylindre qui le supporte pour s'affranchir des mouvements relatifs du cylindre.

- ✓ ***Les jauges pneumatiques***

Ce type d'instrument, plutôt ancien, consiste en une sorte de buse positionnée au point d'arrêt de la jauge (Figure 13). De l'air à pression constante passe à travers une restriction (outil qui restreint le flux d'un fluide en créant une baisse de pression) et est évacué par la buse. La pression au niveau de la buse dépend de l'écart entre la surface analysée et l'ouverture de la buse. Si l'épaisseur augmente, cet espace diminue et donc la pression augmente. La pression de la jauge indique alors les variations d'épaisseur par rapport à une valeur nominale. Cet instrument couvre une gamme d'épaisseur variant de 10 µm jusqu'à quelques millimètres. Il n'est utilisé que pour des films épais, voire même très épais. Sa précision est au mieux de 5 à 10 µm. De plus, il nécessite un étalonnage et un nettoyage très réguliers.

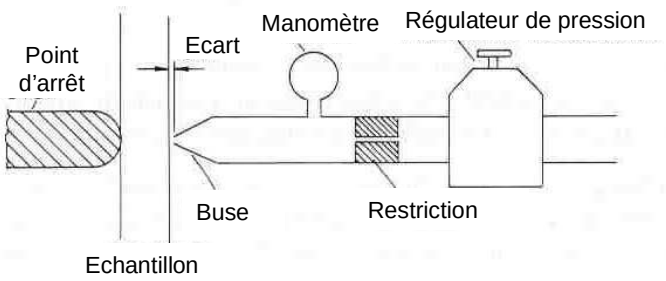


Figure 13 : Principe des jauges pneumatiques [7]

✓ ***Les systèmes de mesures par capacité***

Deux plaques métalliques sont placées de part et d'autre du film, formant alors un condensateur, le polymère jouant le rôle de diélectrique (Figure 14).

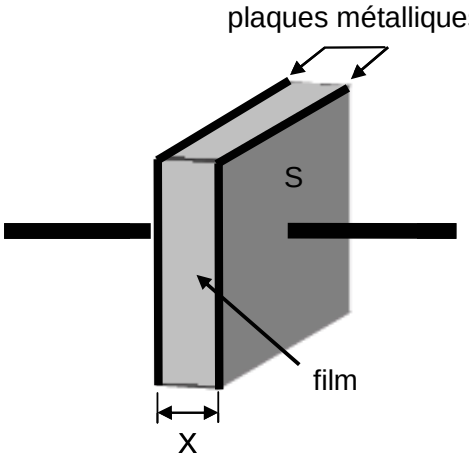


Figure 14 : Condensateur formé par les plaques métalliques et le film analysé

On exprime la capacité d'un condensateur en tenant compte de sa géométrie, mais aussi des caractéristiques physiques du diélectrique. Ainsi, pour un condensateur plan, la capacité C est donnée par l'Équation 1 :

$$\text{Équation 1 : } C = \varepsilon . \frac{S}{X}$$

Avec ε : permittivité absolue du film,

S : surface des plaques,

X : épaisseur du film.

Puisque la capacité dépend de l'épaisseur du diélectrique, on mesure donc cette grandeur physique pour déterminer l'épaisseur du film. Le problème de ces systèmes est que, techniquement, il est difficile d'établir un bon contact entre le film et les plaques métalliques, tout particulièrement pour un contrôle en ligne continu. Ils sont également très sensibles à la température. De nombreuses lignes de fabrication par soufflage sont dotées de ces systèmes.

- ✓ ***Les ultrasons***

Le système de mesure par ultrasons utilise les vibrations mécaniques de hautes fréquences (entre 20 kHz et 15 MHz), au-delà du domaine audible [7]. Un transducteur, généralement composé d'un élément piézoélectrique excité par une courte impulsion électrique, génère, à une fréquence donnée, un train d'ondes ultrasonores. Ces ondes sont réfléchies par la face opposée du film et détectées par le transducteur qui va convertir leur énergie sonore en énergie électrique.

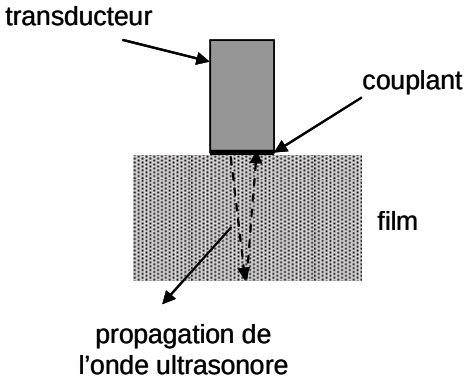


Figure 15 : Principe de mesure d'épaisseur par ultrasons

Un couplant est ajouté pour permettre d'assurer la liaison acoustique entre le transducteur et le matériau, puisque les ondes ultrasonores ne traversent pas facilement l'air dans le domaine du mégahertz.

Le temps nécessaire à cette opération est typiquement de l'ordre de 10^{-6} s. Il dépend de l'épaisseur du film suivant l'Équation 2 [9] :

$$\text{Équation 2 : } X = \frac{v.t}{2}$$

Avec X : épaisseur du film,
v : vitesse du son dans le film,
t : temps écoulé pour un aller-retour.

La vitesse du son dans le matériau est une partie essentielle du calcul, elle est différente pour chaque matériau et peut varier de façon significative avec la température. Il est donc toujours nécessaire d'étalonner un système de mesure par ultrasons avec la vitesse du son dans le matériau analysé. Le transducteur est choisi suivant l'application, et la fréquence des ondes ultrasonores émises est adaptée au matériau analysé. Tout comme les systèmes de mesure par capacité, il est évident que le contact entre le transducteur et le matériau doit être assuré. La gamme d'épaisseur mesurable varie de 1 à plusieurs centaines de millimètres et la sensibilité avoisine typiquement les 10 µm.

3.2. Les mesures sans contact

Grâce à leur côté pratique et leur développement instrumental constamment en progrès, les techniques de mesure sans contact sont très vite devenues courantes. La plupart d'entre elles sont basées sur l'interaction rayonnement-matière : un capteur détecte le signal d'une source de rayonnement après interaction avec le matériau analysé. La quantité de rayonnement absorbée par celui-ci dépend de sa densité et/ou de son épaisseur. Différents types de rayonnement sont utilisés : les rayons β, γ, X et infrarouge. De plus, les mesures non destructives et sans préparation de l'échantillon peuvent se faire à des vitesses élevées.
Les rayonnements β, γ, X sont dits ionisants. Ils transfèrent l'énergie nécessaire pour arracher un ou plusieurs électrons aux atomes ou aux molécules du milieu irradié. L'arrachement se fait directement (cas des rayons β) ou par un processus intermédiaire d'absorption produisant ainsi un électron libre et un ion chargé positivement (cas des rayons γ et X). On classe la radiation ionisante selon son origine. Ainsi, la radiation ionisante des particules β est due à la désintégration de substances radioactives et celle des rayons γ et X à la collision avec la cible.

Les capteurs à rayonnement ionisant sont soumis à de fortes contraintes liées à des normes du fait de leur caractère nocif pour la santé. Ainsi, la directive Euratom 96/29 du 13 mai 1996 établie par le Conseil de l'Union Européenne fixe les normes de base relatives à la protection sanitaire des populations et des travailleurs contre les dangers résultant des rayonnements ionisants. En effet, si les niveaux d'énergie sont inférieurs à 5 keV, alors le système n'est pas considéré comme à rayonnement ionisant. Il n'y a aucune contrainte légale de sécurité. Entre 5 et 30 keV, la source est considérée comme ionisante. Cependant, il n'est pas nécessaire d'avoir une autorisation de détention.

✓ ***Les capteurs par mesure radiométrique***

Le principe commun des capteurs par mesure radiométrique (rayons β, rayons X, infrarouge) repose sur l'absorption de particules ou de photons après avoir traversé la matière (Figure 16).

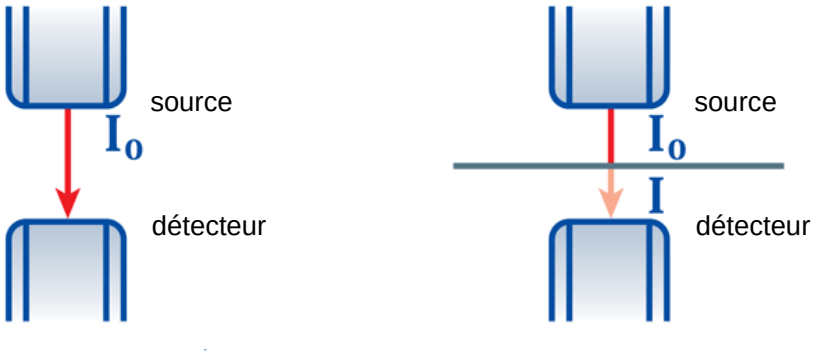


Figure 16 : Principe de la mesure radiométrique

- ***Les rayons β***

Les particules β sont des électrons ou des positrons émis par le noyau d'un atome lors de sa désintégration. En effet, lorsqu'un neutron est transformé en proton il y a émission d'un électron e^- : on parle de particules β^-. Lorsqu'un proton est transformé en neutron, il y a émission d'un anti-électron ou positron : on parle de particules β^+. Le rayonnement β est un faisceau de particules légères et chargées.

Le principe de la mesure de l'épaisseur est le suivant : les collisions des particules β avec le matériau vont provoquer des modifications de leur trajectoire ainsi qu'une perte d'énergie. Certaines particules n'atteindront pas le détecteur. Plus un matériau est épais, plus la perte d'intensité sera grande. L'épaisseur est déterminée en mesurant le ratio du nombre de particules passant à travers l'échantillon sur le nombre de particules qui atteignent le détecteur sans échantillon. Du fait de cette perte d'intensité, la précision de cette méthode de mesure d'épaisseur est insuffisante quelque soit la source (Figure 17).

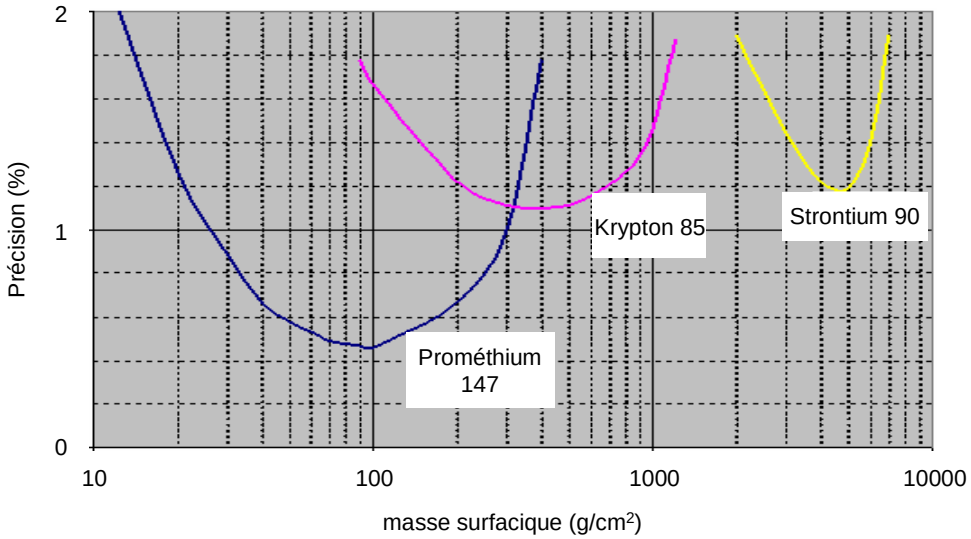


Figure 17 : Adaptation de l'énergie du flux β à la masse surfacique du matériau

Les jauges rayons β conventionnelles utilisent une chambre d'ionisation pour détecter les particules β. Il s'agit essentiellement d'une gaine remplie d'un gaz inerte comme l'argon. Le corps de cette gaine est connecté à une haute tension (quelques centaines à quelques milliers de Volts) et une électrode de la gaine est connectée à un amplificateur. Les particules β qui entrent dans la gaine ionisent les atomes du gaz. Les électrons libres sont attirés vers l'électrode. Le courant de basse tension est amplifié puis converti en tension proportionnelle au nombre de particules β détectées.

- ***Les rayons X***

Les rayons X (RX) sont des photons produits par collision entre électrons et atomes de la cible (transitions électroniques). Ils font partie du rayonnement électromagnétique. Leur domaine spectral en longueur d'onde s'étend de 10^{-13} m à 10^{-8} m et les niveaux d'énergie de 10^{2} à 10^{6} eV.

Quand un matériau est traversé par un flux de RX, il absorbe une partie du flux. Ceci entraîne une baisse de l'intensité de celui-ci. Cette diminution du nombre de photons est due essentiellement à l'interaction des photons avec les électrons. Par conséquent, le ratio intensité du signal après passage à travers l'échantillon (I) / intensité du signal sans échantillon (I_0) est fonction de la masse surfacique (c'est-à-dire de l'épaisseur si la densité est constante) et du coefficient d'absorption de la matière (Équation 3) :

$$\text{Équation 3 : } I = I_0 \cdot \exp(-\mu.\rho.x)$$

Avec I : intensité du flux transmis,

I_0 : intensité du flux incident,

μ : coefficient d'absorption massique de la matière,

ρ : densité volumique de la matière,

x : épaisseur de la matière.

L'Équation 3 montre que pour une source donnée (à intensité constante), des photons X traversant une couche de matière à composition et densité constantes, l'intensité I dépend uniquement de l'épaisseur de la matière traversée. Cependant, l'intensité du flux de RX doit être adaptée selon la matière à mesurer car certaines absorbent plus que d'autres (Figure 18).

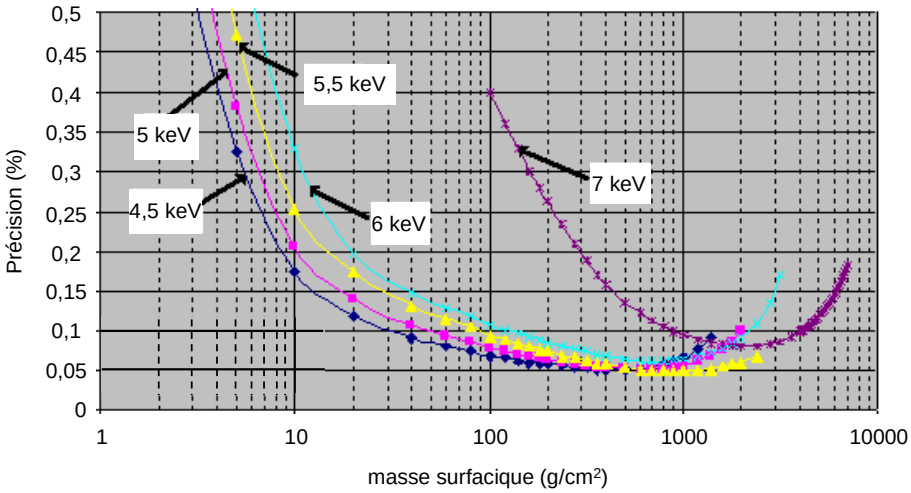


Figure 18 : Adaptation de l'énergie du flux RX à la masse surfacique du matériau

- ***Les capteurs infrarouge***

La plupart des capteurs infrarouge disponibles sur le marché à l'heure actuelle sont dotés d'une roue à filtres interférentiels. Les filtres sont choisis notamment de façon à ce que leur bande passante corresponde à un pic d'absorption caractéristique d'un des polymères constituant le film ou à la ligne de base (Figure 19).

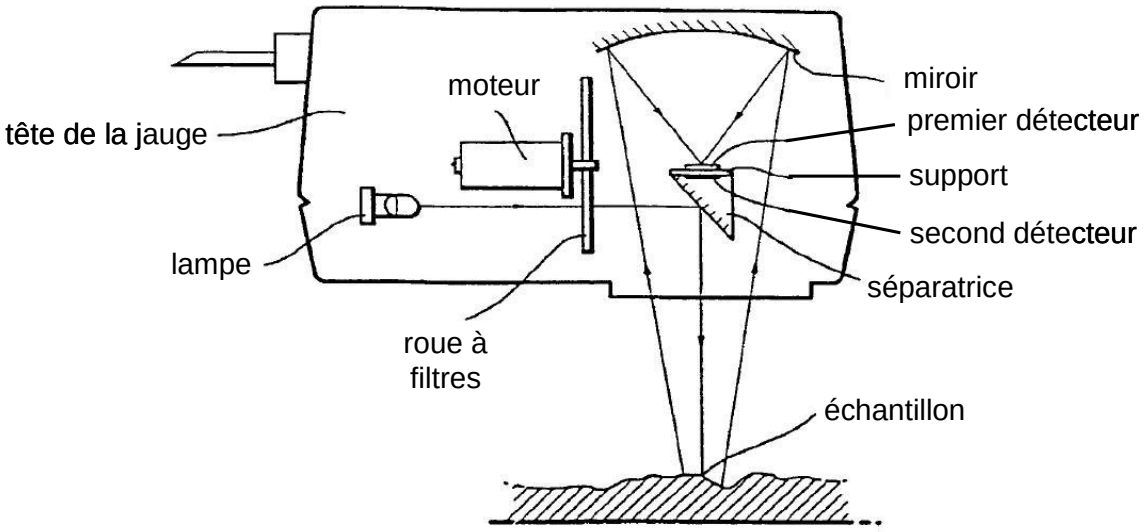


Figure 19 : Capteur infrarouge avec roue à filtres [10]

Le nombre de filtres dépend de la complexité du film, il peut aller jusqu'à douze sur une ligne de production. En général il s'agit de films multicouches. L'absorbance d'un

pic caractéristique d'un polymère et la loi de Beer-Lambert déterminent l'épaisseur d'une couche :

$$\text{Équation 4 : } A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

avec A : l'absorbance à une longueur d'onde (sans unité),

ε : le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$),

C : la concentration molaire (en $mol.L^{-1}$),

l : la longueur du chemin optique (en cm).

Les détecteurs utilisés couvrent une zone spectrale de 1,35 à 3,4 µm. L'inconvénient majeur de tels systèmes est qu'ils ne sont pas pratiques d'utilisation : en effet, la sélection des bandes d'absorption intéressantes est réalisée à l'aide de filtres *ad hoc*. C'est une méthode lourde et surtout très contraignante quand les compositions sont amenées à changer régulièrement. Il faut alors faire fabriquer de nouveaux filtres, ce qui est long et complexe, donc totalement incompatible avec les impératifs de production actuels. De plus, puisque la matière défile très rapidement vis-à-vis du capteur infrarouge et en tenant compte de la vitesse de rotation de la roue, une zone différente de la matière est analysée pour chaque filtre. Cependant, pour les films multicouches, il n'y a pas d'autre alternative à l'heure actuelle.

Une autre méthode consiste à utiliser, pour des films fins, les franges d'interférences présentes dans le spectre. En effet, la période des oscillations est proportionnelle à l'épaisseur et à l'indice de réfraction, mais cela nécessite la connaissance de l'indice de chaque polymère, d'où un manque de précision sur la mesure d'épaisseur. De plus, cette technique n'est valable que pour les films monocouches.

Parfois les deux techniques de mesure sont couplées : les interférences sont employées pour les films fins et les pics d'absorption à partir d'une certaine épaisseur. Mais globalement, la répétabilité est de l'ordre de 0,02 µm.

- ✓ ***Les rayons γ***

Les rayons γ sont de même nature que les rayons X (rayonnement électromagnétique) mais sont d'origine différente. En effet, ils sont produits par les noyaux des atomes, par transition nucléaire. Ils sont plus pénétrants que les

particules β^+ et β^-, mais sont moins ionisants. En traversant la matière, les rayons γ sont absorbés de façon exponentielle (Équation 5) :

$$\text{Équation 5 : } I(d) = I_0.\exp(-\mu.d)$$

Avec $\mu = n \times \sigma$: coefficient d'absorption (mesuré en cm^{-1}),
n : nombre d'atomes par cm^3 dans la matière,
σ : section efficace d'absorption en cm^2,
d : épaisseur du matériau en cm.

Les rayons γ sont rarement utilisés dans l'industrie du film plastique. Ils sont plutôt dédiés à la métallurgie en rétro-diffusion. Cette technique n'est pas très sensible car la perte d'énergie est grande. Par contre, elle est peu perturbée par les changements de densité de la matière analysée.

- ✓ ***La technique par triangulation de faisceaux laser***

Les systèmes de mesure par triangulation laser sont constitués d'une tête de mesure placée à une distance fixe par rapport à l'échantillon ; d'une source laser qui émet un pinceau de lumière cohérente très fin sur la surface à mesurer qui crée ainsi une tache lumineuse rectiligne ; d'un détecteur (caméra CCD en général) qui détecte la position de la tache lumineuse à l'aide d'un objectif (Figure 20 (a)) [9]. La distance verticale de la tête de mesure en un point de la surface est déterminée à l'aide d'une triangulation optique. Ceci permet donc d'obtenir le profil d'une face. Sinon, deux têtes permettent de mesurer l'épaisseur de l'échantillon (Figure 20 (b)).

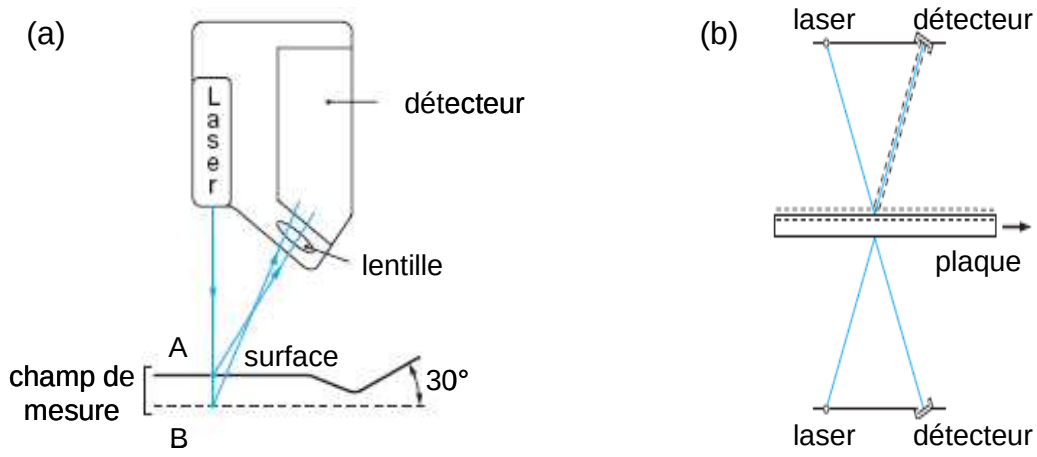


Figure 20 : Principe de la triangulation laser
(a) tête de mesure à laser, (b) mesure avec deux têtes à laser [9]

Les systèmes par triangulation laser ont des performances qui dépendent du champ de mesure qui, au minimum, est de quelques centaines de microns. La précision est de l'ordre de 3 µm. Il est à noter que, généralement, les produits analysés sont des plaques métalliques très épaisses et très denses.

4. Problématique

4.1. Entreprise partenaire

La société Aleph, fondée en 1995, est une PME de 25 employés située au sein du pôle technologique Savoie Technolac de Chambéry. Cette société élabore et développe des systèmes de mesure, sans contact, en continu et en ligne, de matériaux plats par rayons X (RX) (Figure 21) et triangulation laser. 90% de son activité sont dédiés à la mesure de l'épaisseur et de la masse de films plastiques en cours de fabrication. L'exportation représente 90% de son chiffre d'affaires qui s'élève à 2,5 Millions d'Euros en 2005, les cinq pays les plus consommateurs d'emballage plastique étant les Etats-Unis, le Japon, la Chine, l'Allemagne et la France.

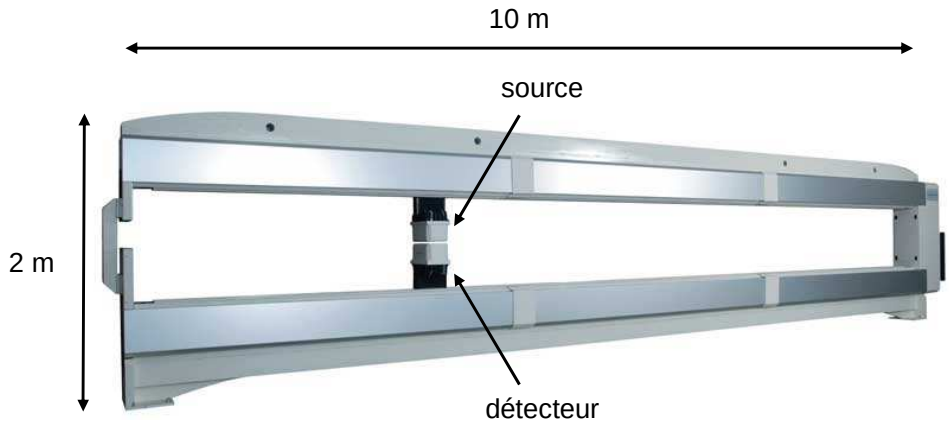


Figure 21 : Jauge RX commercialisée par Aleph

Toutes les techniques de contrôle d'épaisseur en ligne décrites au paragraphe 3.2, sauf l'infrarouge, ne permettent pas du tout la discrimination en longueur d'onde des polymères présents au sein d'un échantillon multicouche. En effet, tous les coefficients d'absorption ne sont pas distingués pour les systèmes à rayonnement. En pratique, les calculs s'effectuent à partir d'un coefficient moyen. Il n'est donc possible d'obtenir qu'un profil global. Or, la mesure spécifique des couches barrières est de grand intérêt. Cela permet d'en limiter l'épaisseur à la valeur nécessaire mais suffisante pour assurer les propriétés requises et de réduire les coûts de production. La société Aleph a donc souhaité élargir sa gamme de produits et développer une jauge infrarouge pour le contrôle en ligne de films multicouches. Les améliorations constantes de l'instrumentation, les progrès de l'informatique et le développement de méthodes analytiques ont fait de la spectroscopie infrarouge un très bon candidat pour la mesure sélective de couche, car la spécificité du spectre d'absorption est très liée à sa composition moléculaire.

Ce projet de recherche a pour but de développer un capteur capable de mesurer sélectivement une ou plusieurs couches, intégré dans un système qui pourra être utilisé de manière simple et souple, y compris par des opérateurs n'ayant pas de connaissances particulières en métrologie. L'objectif original est de mettre en œuvre un capteur spectroscopique mesurant un spectre complet dans une large gamme de longueurs d'onde, ce qui lui assurera une capacité de généralisation à de nombreux matériaux uniquement par adaptation des modèles chimiométriques.

4.2. Cahier des charges

L'analyse en ligne, l'instrumentation infrarouge, les conditions de fabrication ainsi que le type d'échantillons engendrent indéniablement un certain nombre de contraintes industrielles. Tous ces paramètres ont donné lieu à un cahier des charges bien précis :

- Tout d'abord, l'analyse en ligne est synonyme d'analyse continue, sans contact, rapide pour rétroaction efficace, sans préparation de l'échantillon,
- La gamme d'épaisseur des films plastiques étudiés s'étend de un à quelques centaines de microns,
- D'un point de vue chimiométrique, l'objectif principal porte sur la mesure sélective d'une couche dans un multicouche,
- La précision des mesures devra avoisiner le pourcent en épaisseur,
- Il s'agira de développer un système simple et souple pour opérateur non averti pour rendre la mise en place et la maintenance sur site aisées,
- L'analyse spectrale se fera sur une large gamme de longueurs d'onde pour permettre une certaine évolution du système (application à d'autres matériaux plats comme le papier par exemple),
- Et finalement, il faudra adapter les modèles chimiométriques à la grande diversité des films.

Chapitre 2
Spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer le choix du proche infrarouge pour l'analyse en ligne des films plastiques, de présenter la bibliographie de la spectroscopie proche infrarouge (SPIR) dans l'industrie des polymères ainsi que son instrumentation. Les méthodes chimiométriques sont également décrites.

1. Adaptation du domaine infrarouge à l'étude

A l'origine du projet, nous n'avions pas d'a priori quant au domaine spectral infrarouge qui serait le plus approprié à la caractérisation des films plastiques multicouches. Par conséquent, dans une première phase d'étude, nous avons fait l'acquisition des spectres des échantillons monocouches dans l'infrarouge moyen (MIR) et le proche infrarouge (PIR). Ceci nous a permis d'obtenir des éléments expérimentaux, complémentaires à la théorie, qui ont été décisifs dans notre choix. En effet, la Figure 22 A. présente le spectre moyen infrarouge d'un film monocouche de PE dont l'épaisseur nominale est de 10 µm. L'acquisition de ce spectre a été faite avec un spectromètre FT-MIR Avatar 360 Thermo Nicolet en transmission.

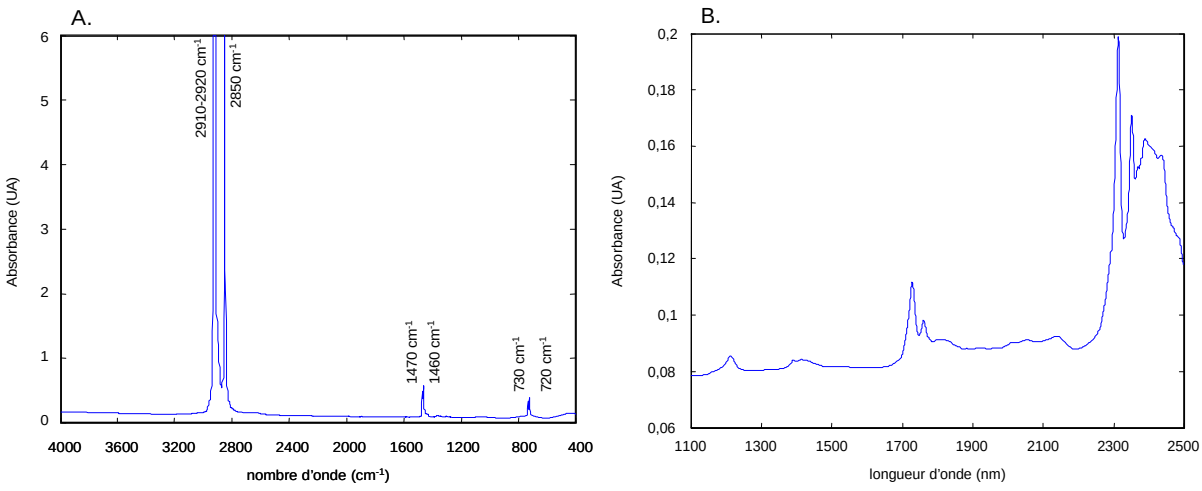


Figure 22 : Spectres MIR (A.) et PIR (B.) d'un film de PE de 10 µm

Le PE étant un polymère simple qui ne présente que des liaisons C-C et C-H, le spectre infrarouge ne comporte que quelques bandes. Le doublet à 720 et 730 cm^{-1} est typique de la cristallinité du PE, puisque les composés aliphatiques amorphes apparaissent uniquement comme un singulet à 720 cm^{-1}. Le doublet à 1460 et 1470 cm^{-1} est caractéristique d'une déformation angulaire de la liaison C-H, le pic à 2850

cm^{-1} de l'élongation symétrique de CH_2 et la zone 2910-2920 cm^{-1} de l'élongation asymétrique du groupement CH_2 [11].

On peut remarquer que, pour un film de 10 µm d'épaisseur, il y a une saturation des pics à 2850 cm^{-1} et dans la zone 2910 - 2920 cm^{-1}. Puisqu'en pratique la gamme d'épaisseur s'étend globalement de quelques microns à quelques centaines de microns, le phénomène sera omniprésent. La Figure 22 B. présente le spectre proche infrarouge du même film. L'acquisition de ce spectre a été réalisée avec un spectromètre XDS Rapid Content Analyser Foss NIRSystem en réflexion. Le proche infrarouge est un domaine riche en données spectrales avec les bandes vibrationnelles de combinaison et des harmoniques. L'anharmonicité détermine la fréquence et l'intensité des bandes. Les liaisons ayant l'anharmonicité la plus grande sont celles mettant en jeu l'hydrogène. Par conséquent, les harmoniques et les combinaisons liées à l'hydrogène (C-H, O-H, N-H) peuvent principalement être observées. De plus, si l'on tient compte du nombre de fréquences de combinaison et d'harmonique possibles pour une grosse molécule, il apparaît dès lors que cette région du spectre électromagnétique est somme toute extrêmement complexe. Les bandes sont souvent larges et de faible intensité. Les chemins optiques sont plus longs que ceux nécessaires pour les bandes fondamentales [11]. En effet, l'absorbance des films plastiques est très faible : par exemple, le maximum atteint pour un film de PE de 10 µm est d'environ 0,12 en unité d'absorbance à 2313 nm (la ligne de base étant soustraite), et pour un film constitué du même polymère mais d'une épaisseur de 210 µm, il est de 1,4 en unité d'absorbance à la même longueur d'onde (Figure 23). Par conséquent, le phénomène de saturation n'a absolument pas lieu même pour des films épais.

La technique d'échantillonnage joue un rôle sur l'atténuation de l'intensité. La réflexion corrige cette atténuation. Puisque l'acquisition des spectres PIR présentés a été réalisée en réflexion, il serait plus correct de parler de « réflectance ». Le terme « absorbance » fait plutôt référence à une pseudo-absorbance dans le sens de la loi de Beer-Lambert. Cependant, par habitude seule la notion d'absorbance est utilisée.

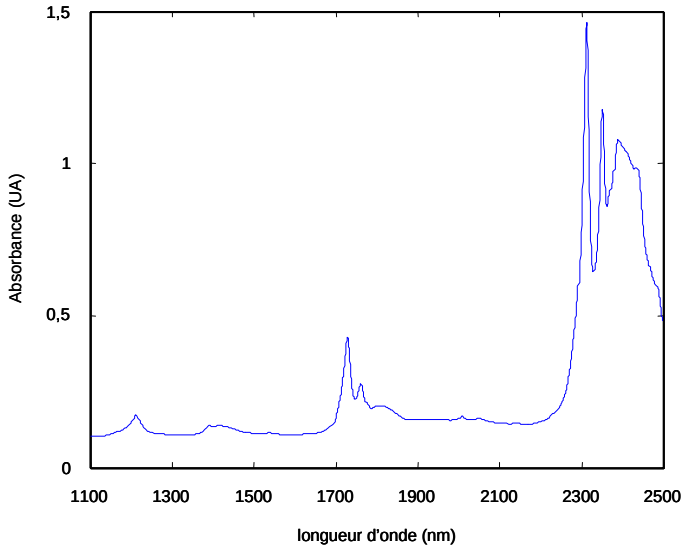


Figure 23 : Spectre PIR d'un film de PE de 210 µm

Par contre, le spectre proche infrarouge de certains films brillants, monocouches et multicouches, dont l'épaisseur est inférieure à 50 µm, est largement perturbé par le phénomène d'interférences. En effet, la Figure 24 présente les spectres MIR (A.) et PIR (B.) d'un film de PET de 12 µm d'épaisseur, en transmission. On peut remarquer que, dans le cas du spectre MIR (Figure 24 A.), la ligne de base est perturbée par des oscillations qui sont dues au phénomène d'interférences optiques. Dans le cas du spectre PIR (Figure 24 B.), les pics d'absorption sont complètement masqués par ces oscillations.

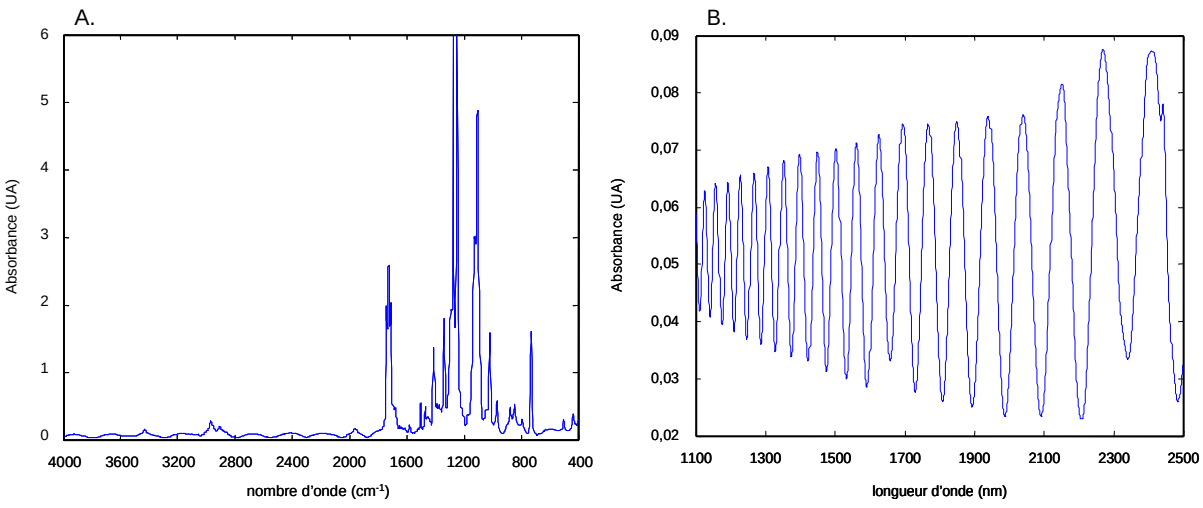


Figure 24 : Spectres MIR (A.) et PIR (B.) d'un film de PET de 12 µm en transmission

Les problèmes de saturation dans le MIR, et d'interférences dans le PIR et dans le MIR, se manifestent également pour des films multicouches, comme le montre la Figure 25.

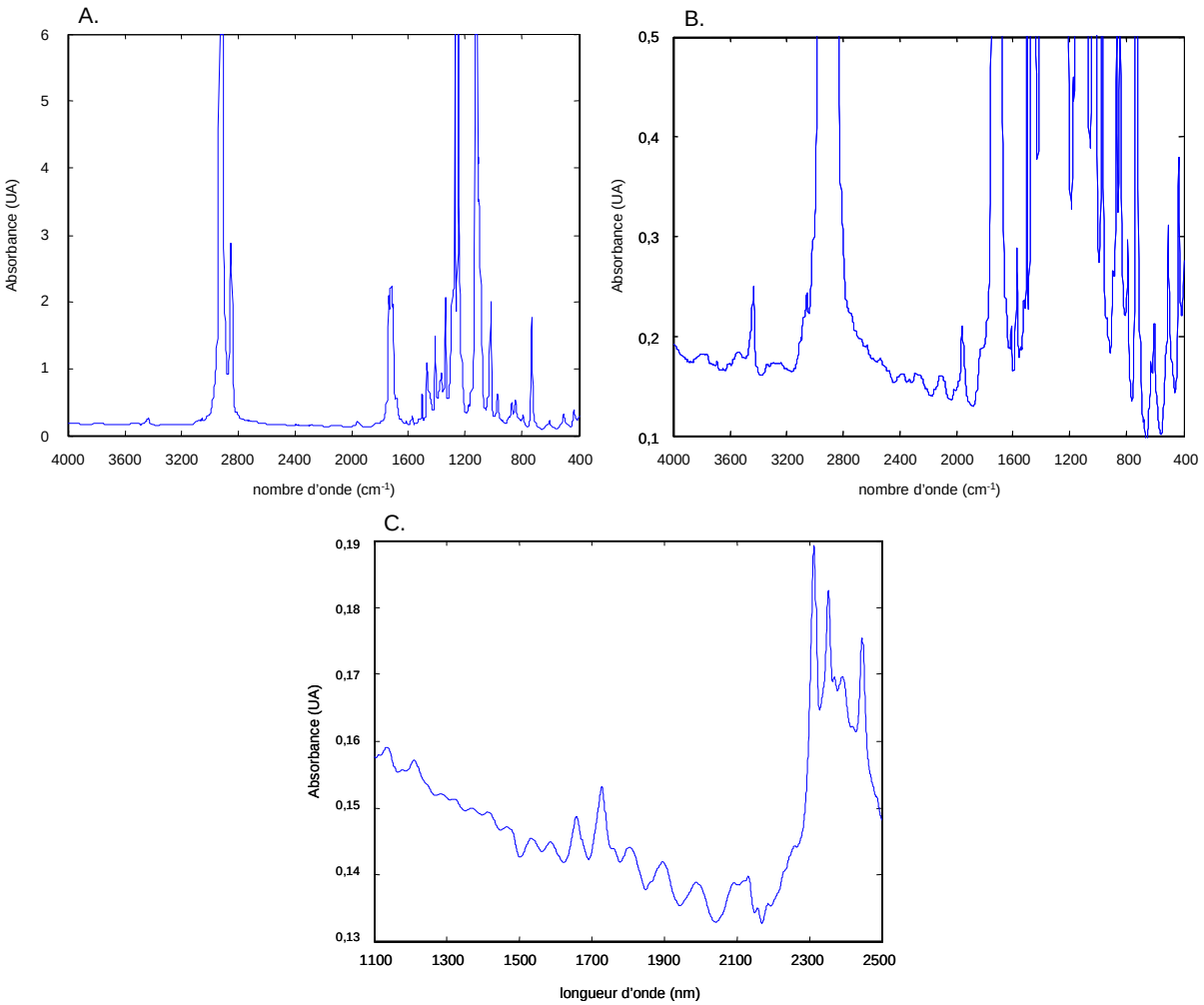


Figure 25 : Spectres MIR (A. et B. zoom de la ligne de base de A.) et PIR (C.) d'un film bicouche PET-EVA de 30 µm

Depuis ces dernières années, l'instrumentation des spectroscopies PIR et MIR a tellement évolué que chacune d'entre elles peut être considérée comme un bon candidat pour l'analyse en ligne [12]. Cependant, en tenant compte des avantages et des inconvénients de chaque technique, la spectroscopie PIR est certainement l'alternative la plus flexible. En effet, les avantages de l'instrumentation du proche infrarouge sont multiples : la grande émissivité des sources, des détecteurs avec une grande sensibilité et un rapport signal sur bruit élevé [13]. Des matériaux robustes et peu coûteux tels que le quartz sont transparents aux radiations PIR et sont par

conséquent disponibles pour les composants optiques et les cellules d'analyse. Les détecteurs ont des temps de réponse très courts et donc des analyses extrêmement rapides sont possibles. L'avantage le plus important vient du fait que l'intensité des bandes PIR est plus faible d'au moins un ordre de grandeur à chaque harmonique successive. Ainsi, les échantillons modérément concentrés et des chemins optiques plus commodes comparés au MIR peuvent être utilisés. C'est une méthode de choix pour l'analyse d'échantillons de grand volume ou d'épaisseur importante [11]. La détermination simultanée de différents constituants d'un produit peut être accomplie rapidement. La préparation des échantillons est généralement simple, voire même absente, la technique est sûre et les coûts de fonctionnement sont faibles. Finalement, la justesse du PIR pour un large éventail d'applications est très proche des techniques chimiques qu'il remplace et sa précision est meilleure. De plus, instrumentalement parlant, la mise en ligne d'un spectromètre infrarouge moyen pour l'analyse continue semble plus délicate et sans doute plus coûteuse qu'une instrumentation proche infrarouge. Par contre, la spectroscopie MIR est plus spécifique que la spectroscopie PIR. En effet, les pics d'absorption caractéristiques de chaque polymère sont plus nombreux, plus fins et mieux discernables, mais sont assujettis à la saturation même pour des épaisseurs très faibles. Le couplage de la spectroscopie PIR avec les méthodes chimiométriques permet justement de compenser cette caractéristique du MIR.

C'est pour toutes ces raisons que nous avons choisi, pour la suite de l'étude, de nous focaliser uniquement sur la spectroscopie proche infrarouge.

2. Historique de la spectroscopie PIR dans l'industrie des polymères

La spectroscopie PIR est utilisée pour l'analyse en ligne des polymères depuis plus de vingt ans. Les progrès en matière de spectromètres, de détecteurs, de fibres optiques, de logiciel et de méthodes d'analyse spectrale ont rendu l'étude des polymères beaucoup plus simple et plus précise.

Avant d'énumérer les principales utilisations de la spectroscopie PIR dans l'industrie du polymère, il est nécessaire de rappeler la définition des termes « off-line », « at-line », « in-line » et « on-line » très souvent employés pour situer l'analyse par rapport à la ligne de production [14-17] :

- *Off-line* : l'échantillon est prélevé sur la ligne de production, mais l'analyse est faite en laboratoire.
- *At-line* : l'instrument est placé au niveau de la ligne de production, des mesures ponctuelles sont effectuées.
- *In-line* : le capteur est en contact direct avec le flux de production. En fait, il y a déviation de tout ou d'une partie de l'échantillon de la ligne de production pour effectuer l'analyse.
- *On-line* : l'instrument de mesure est connecté à la ligne de production. Il extrait des échantillons ponctuellement ou de façon continue, ou alors l'échantillon défile devant le capteur pour une analyse sans contact.

Dans notre étude, il n'y a aucune maîtrise possible de la matière : le film doit rester intact puisqu'il est directement découpé et enroulé. En effet, il est difficilement imaginable de prélever des échantillons sur une bobine de dix mètres de large. L'analyse des films plastiques sera alors une analyse « on-line ».

La spectroscopie proche infrarouge fait désormais partie des techniques de contrôle et de caractérisation les plus importantes sur tout le cycle de vie d'un produit à base de polymère. Ainsi, parmi les équipements de production, la spectroscopie proche infrarouge est utilisée pour le contrôle de procédé. Les applications les plus courantes que l'on puisse trouver dans la littérature se distinguent en quatre groupes [17-20] :

1. <u>Le contrôle en temps réel des réactions de polymérisation</u>
   - transestérification de copolymères d'EVA en EVOH [21],
   - systèmes réactifs Epoxy/amine [22].

2. L'analyse quantitative de la composition de mélanges de polymères au niveau de l'extrudeuse
   - EVA [23, 24],
   - polystyrène et polyphénylène oxyde [25-27],
   - PP/EVA [28],
   - teneur en Irganox (additif) dans du PP [29],
   - PE/PP [16, 30, 31].

3. L'identification des plastiques pour les procédés de recyclage
   - par imagerie PIR avec des systèmes de roue à filtres, réduction du nombre de données par « ACP » (Analyse en Composantes Principales) et algorithme de classification (décomposition en valeurs singulières « SVD », analyse linéaire discrimante « LDA », réseaux de neurones…) [32-38],
   - par barrette de photodiodes et réseaux de neurones [39-44]
   - par barrette de photodiodes, filtres et LDA [45],
   - par filtres et détecteurs [46],
   - par filtre acoustico-optique modulable (AOTF) et comparaison de spectres [47],
   - par diode laser [48].

4. L'analyse d'une caractéristique physico-chimique du produit pendant le procédé de fabrication
   - identification des plastifiants d'un film de PVC [49],
   - propriétés physiques des granulés de PEHD, PEBD et PEBDL [50],
   - teneur en VA dans des granulés d'EVA [51-54] ou dans un mélange visqueux [55],
   - taux d'humidité dans du nylon 6,6 [56],
   - densité du PEBDL [57],
   - discrimination de copolymères de PE-PP et prédiction de la teneur en éthylène [58],
   - mesure d'une couche de polymère déposé sur des noyaux de comprimés à usage médical [59],

- PET [60, 61],
- propriétés rhéologiques de l'EVA [62, 63],
- composition dans des mélanges de polymères et des terpolymères, colorimétrie [64].

Les diverses techniques d'échantillonnage (transmission, réflexion et transréflexion) permettent de faire l'analyse des polymères, des mélanges réactionnels ou des composites pratiquement sans préparation. Le développement d'accessoires optiques tels que les fibres optiques et les cellules d'analyse résistant à des pressions et températures élevées ont également rendu possible l'implantation de systèmes proche infrarouge dans le contrôle de procédé.

3. Instrumentation spectroscopique en ligne

Parmi les instruments proche infrarouge de grands changements ont été faits, particulièrement depuis les années 90 grâce aux progrès de l'informatique, au développement de méthodes chimiométriques performantes et à la mise au point de barrettes de photodiodes (Figure 26).

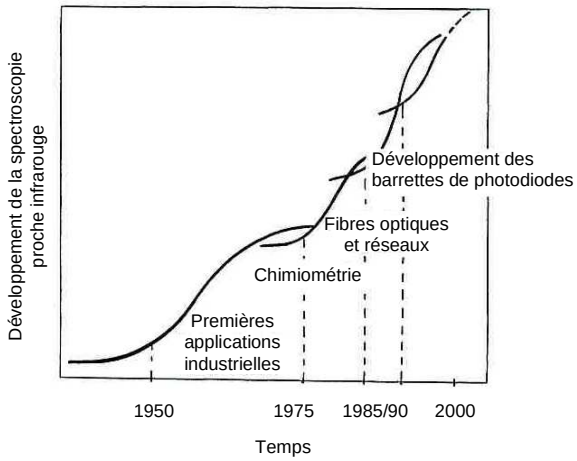


Figure 26 : Evolution de l'instrumentation proche infrarouge [12]

Les spectromètres d'absorption se présentent globalement suivant deux configurations [65] :

1. source - échantillon - « analyseur de rayonnement » - détecteur,
2. source - « analyseur de rayonnement » - échantillon - détecteur.

Dans la configuration 1, l'échantillon est éclairé par une lumière polychromatique. Dans la configuration 2, la lumière est soit monochromatique, soit est séparée en deux avant d'interférer au niveau du détecteur.
Cette partie a pour but de décrire les différents éléments essentiels des spectromètres proche infrarouge.

3.1. Les sources

Le rayonnement des sources lumineuses est basé sur la théorie du corps noir et la loi de Planck [65]. Les sources lumineuses employées pour la spectroscopie proche infrarouge sont classées en deux catégories : les sources thermiques et les sources non thermiques. Les sources thermiques, les plus courantes, sont des sources de rayonnement large (c'est-à-dire sur tout le domaine du proche infrarouge) et de forte intensité. La plupart d'entre elles sont constituées par des solides portés à haute température (entre 500 et 4000 K) qui rayonnent par incandescence. Elles restent stables pendant de longues périodes. Les sources thermiques usuelles sont des lampes Tungstène-Halogène, c'est-à-dire une ampoule constituée d'un filament de Tungstène et remplie d'Halogène.
Les sources non thermiques émettent un rayonnement dans une gamme de longueurs d'onde étroite voire même monochromatique. Elles peuvent être des lampes à décharge, des diodes électroluminescentes, des diodes lasers ou encore des lasers. Le principal avantage de ces sources est leur efficacité. La majeure partie de l'énergie consommée apparaît en tant que rayonnement émis sur une gamme étroite de longueurs d'onde.

3.2. Les analyseurs de rayonnement

Le principe optique de chaque spectromètre proche infrarouge est défini par la méthode suivant laquelle la lumière est modulée ou sélectionnée. Il existe six systèmes pour l'analyse en ligne [17], par ordre chronologique d'évolution :

- les filtres interférentiels,
- les monochromateurs,
- les systèmes à diodes électroluminescentes (DEL) accompagnées de filtres,

- les polychromateurs à barrette de photodiodes,
- les systèmes à transformée de Fourier,
- les systèmes à filtre acoustico-optique modulable (« AOTF »).

La Figure 27 montre l'évolution temporelle de la diversité des techniques de la spectroscopie proche infrarouge.

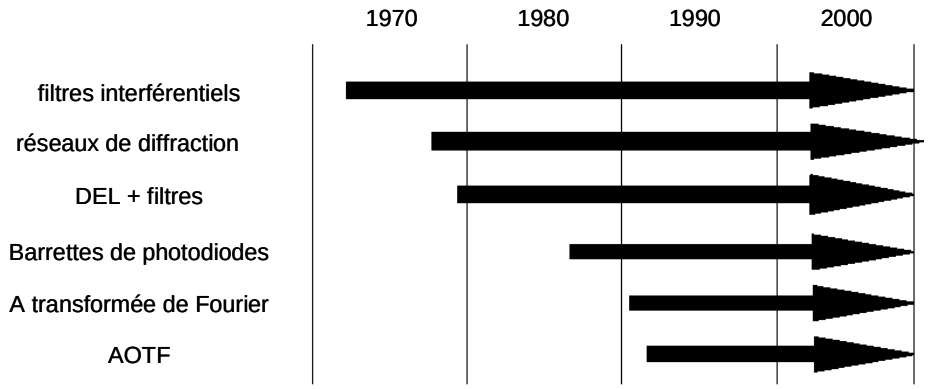


Figure 27 : Evolution de la diversité des techniques de la spectroscopie proche infrarouge [66]

Les paragraphes suivants présentent le principe, le fonctionnement et quelques caractéristiques techniques des analyseurs de rayonnement basés sur chacune des six méthodes citées précédemment.

3.2.1. Les filtres interférentiels

Le filtre interférentiel est l'élément optique le plus populaire en spectroscopie PIR. Sa configuration est simple : il s'agit d'un film transparent diélectrique coincé entre deux autres films parallèles (Figure 28).

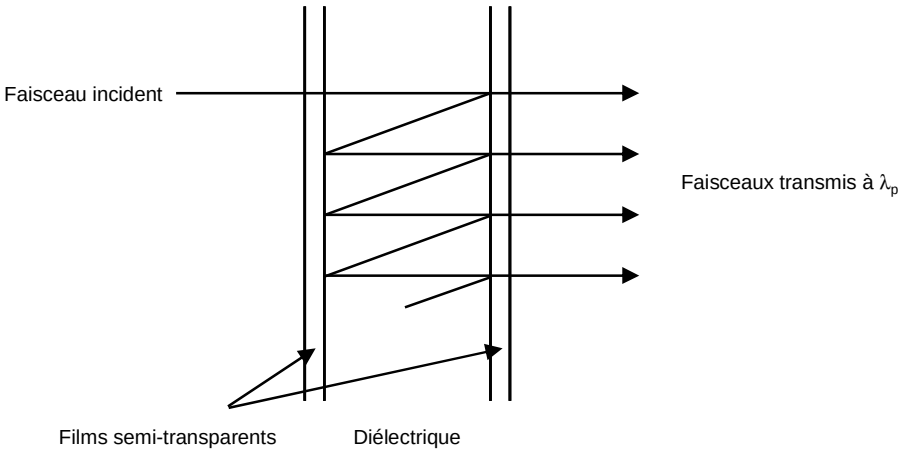


Figure 28 : Diagramme d'un filtre interférentiel

Le principe de la spectroscopie à filtres interférentiels repose sur le fait qu'à incidence normale, un faisceau collimaté atteint le filtre et subit de multiples réflexions et transmissions partielles. L'intensité de la lumière transmise à travers le film à la longueur d'onde λ_p atteint son maximum lorsque le chemin optique δ est égal à un multiple de λ_p (Équation 6) :

$$\text{Équation 6 : } \delta = 2 \cdot n \cdot d = m \cdot \lambda_p$$

avec n : indice de réfraction du matériau,
d : largeur du filtre,
m : entier appelé « ordre ».

La bande passante est soit étroite (de 2 à 10 nm) soit large (de 50 à 80 nm), cela dépend des coefficients de réflexion des faces du filtre. Ceci est raisonnable pour le PIR puisque les pics sont larges. Les filtres présentent une extrême sensibilité à la variation angulaire et bien que hautement sélectifs, la plupart d'entre eux réduisent le rapport signal sur bruit. En général la transmission ne dépasse pas 50% [66]. Les filtres interférentiels sont assez fins et de diamètre variable. De plus, leur coût est relativement faible.

D'un point de vue instrumental, les spectromètres PIR à filtres interférentiels sont constitués de roue à filtres sélectionnant chacun une bande passante particulière. Ce sont des systèmes figés dont l'utilisation nécessite une présélection des longueurs d'onde pertinentes de l'application. Ceci représente un réel problème dans le cadre de l'évolution future du système de mesure en ligne en vue d'autres analyses.

3.2.2. Les monochromateurs

Les monochromateurs sont des systèmes dispersifs permettant un balayage continu d'une source polychromatique avec une largeur spectrale ajustable. Ils sont composés d'un réseau de diffraction, d'un jeu de fentes d'entrée et de sortie et d'une optique de transfert. La Figure 29 montre le schéma d'un monochromateur classique avec la géométrie de Czerny-Turner.

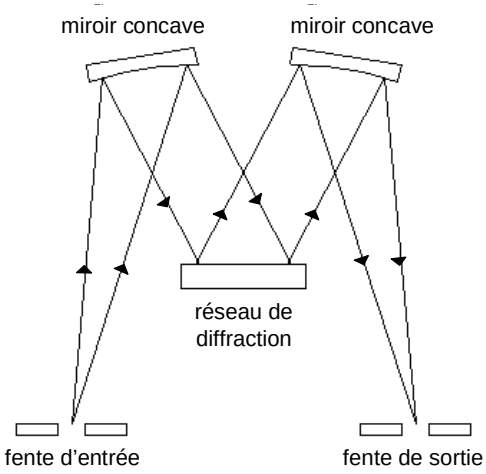


Figure 29 : Monochromateur à géométrie de Czerny-Turner

A cause de la fente d'entrée étroite du spectromètre, le flux lumineux provenant de la source ou de l'échantillon est significativement atténué [65]. Cependant, une source lumineuse très puissante permet de limiter ces effets.
L'élément clé d'un monochromateur est donc le réseau de diffraction dont le principe est illustré dans la Figure 30.

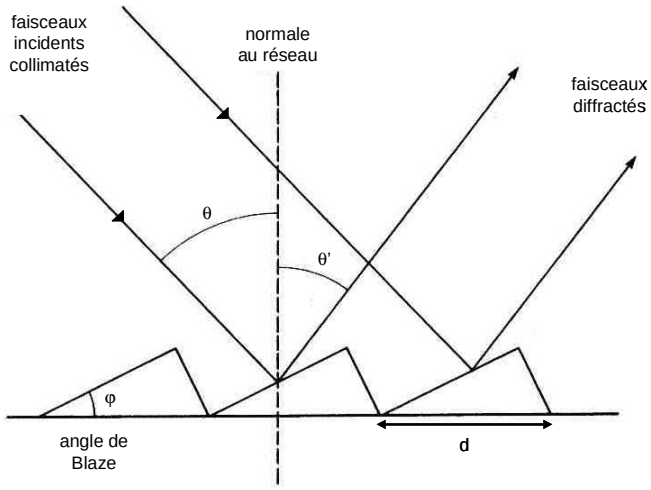


Figure 30 : Principe d'un réseau de diffraction

Un réseau est régi par une équation générale (Équation 7) liant l'angle d'incidence θ, l'angle de diffraction θ' , la longueur d'onde diffractée λ, l'ordre de diffraction m et la distance entre deux traits consécutifs d :

Équation 7 : $m . \lambda = d . (\sin \theta + \sin \theta')$

Si la distance d.(sin θ + sin θ') est un multiple entier d'une longueur d'onde particulière, les ondes interférent de façon constructive. Cette longueur d'onde sera diffractée dans la direction de θ'. Par contre, des multiples d'une autre longueur d'onde peuvent également interférer de façon constructive dans la même direction. Les ordres de diffraction pour lesquels il y a chevauchement des ondes doivent être évités. Pour cela, des filtres d'ordre sont ajoutés pour réduire le domaine de longueurs d'onde.
Plus d est petite, plus θ est grand pour une longueur d'onde donnée et inversement.
La distance entre deux traits adjacents (d) et l'angle qu'ils forment par rapport au substrat (angle de Blaze à une longueur d'onde donnée : φ) (Figure 30) déterminent à la fois la dispersion et l'efficacité du réseau. La résolution augmente avec le nombre de traits. L'angle de Blaze est choisi pour que la longueur d'onde correspondante soit au centre du domaine spectral de l'instrument.

Il existe trois types de réseau :

- ✓ ***Gravé***

Le réseau gravé est une matrice polie, comme le verre par exemple, sur laquelle une couche de matériau solide très réfléchissante est déposée. Cette surface est ensuite physiquement entaillée, suivant l'angle de Blaze, en une série de rainures parallèles à l'aide d'un outil motorisé en diamant. L'inconvénient majeur de ce type de réseau est que les inexactitudes de gravure faites par l'outil mécanique engendrent des images « fantômes » à l'origine de lumière parasite et des erreurs dans la longueur d'onde sélectionnée.
Pour résoudre ce problème, l'évolution majeure a été d'utiliser une autre technique pour graver un réseau, d'où le développement des réseaux holographiques.

✓ *Holographique*

Les réseaux holographiques sont gravés optiquement par deux faisceaux laser concourants qui vont produire des franges d'interférence sur un matériau photosensible. Ce matériau est à la base déposé sur du verre plat. Les franges d'interférence sont alors développées. Par cette technique, il est devenu possible de fabriquer des réseaux de diffraction holographiques concaves de façon à supprimer les systèmes optiques complémentaires (miroirs par exemple). Ils constituent désormais la base des instruments proche infrarouge dispersifs.

✓ *Holographique en transmission*

Les réseaux holographiques en transmission permettent de simplifier le schéma optique d'un instrument et d'éviter les erreurs d'alignement. La lumière incidente est dispersée par la face opposée du réseau à un angle fixe après avoir été transmise (Figure 31).

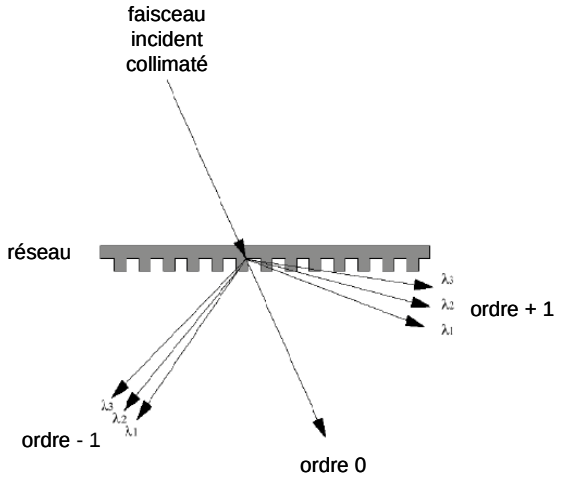


Figure 31 : Principe d'un réseau de diffraction en transmission

Lorsque l'on est confronté au choix d'un réseau, les critères les plus importants sont : la gamme spectrale, le pouvoir de résolution ($R=\lambda/\Delta\lambda=mN$ avec N le nombre de traits éclairés), la dispersion (capacité à étaler le spectre que le réseau diffracte) et l'efficacité (λ/d).

Les monochromateurs permettent une résolution suffisante pour la plupart des applications. Cette configuration optique n'est pas complexe, cependant le contrôle mécanique des mouvements du réseau durant la vie de l'instrument est plutôt

critique. Des doutes peuvent survenir quant aux performances de la reproductibilité en longueur d'onde assurant la stabilité des étalonnages [66], surtout lorsqu'il est employé pour un contrôle de procédé en ligne avec toutes les vibrations et autres phénomènes interférents.

3.2.3. Les systèmes à diodes électroluminescentes accompagnées de filtres

Une autre forme d'instrumentation proche infrarouge met en jeu des sources discrètes qui sont produites avec un groupe de diodes électroluminescentes, DEL (« LED » en anglais). Les DEL sont des composants électroniques capables d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique [67]. En spectroscopie proche infrarouge, ces dispositifs à corps solide sont alimentés séquentiellement et sont choisis pour leur longueur d'onde particulière. Les DEL combinées aux filtres sont des sources à courte longueur d'onde efficaces, robustes et peu coûteuses, idéales pour les instruments portables à faible coût et sans partie mobile [66]. Puisque les DEL émettent une énergie relativement à large bande, un filtre auxiliaire est ajouté à chaque diode afin d'obtenir une résolution suffisante pour la spectroscopie PIR [67].

Le principe de ces instruments repose sur le fait que les raies provenant des sources discrètes interagissent avec l'échantillon puis atteignent un détecteur (Figure 32). Globalement, pour obtenir le profil d'une région spectrale particulière, une douzaine de DEL, fonctionnant de façon cyclique, sont utilisées. Un système de focalisation est nécessaire dans la mesure où les sources ne viennent pas du même point de l'espace.

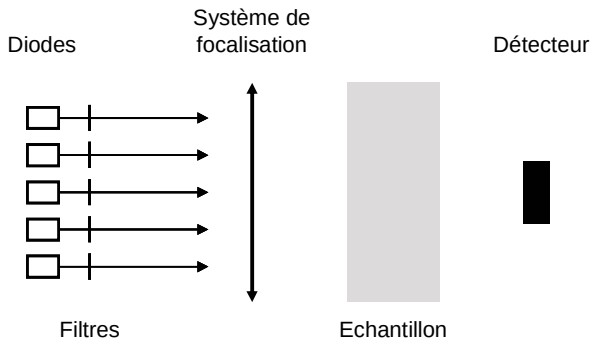


Figure 32 : Configuration optique d'un spectromètre basé sur des DEL

Le faisceau transmis par l'échantillon atteint un détecteur unique synchronisé avec les DEL. Le domaine spectral couvert par les DEL dépend du matériau les constituant : 650 - 900 nm pour l'arséniure de gallium et d'aluminium (AlGaAs) et 1000 - 1600 nm pour l'arséniure de gallium et d'indium (InGaAs).
L'avantage significatif de cette technique est qu'il n'y a aucune partie mobile. De plus, la profondeur de pénétration étant assez grande, des échantillons solides ou diffusants peuvent être analysés. Ces instruments sont utilisés exclusivement pour des mesures en transmission.

3.2.4. Les polychromateurs à barrette de photodiodes

Un polychromateur utilise un détecteur multicanal, c'est-à-dire une barrette de photodiodes. Celle-ci détecte les spectres dispersés par un réseau de diffraction sans mouvement et en une seule fois (Figure 33). Ce système ne nécessite pas de fente de sortie puisque chaque élément du détecteur joue déjà ce rôle [65].

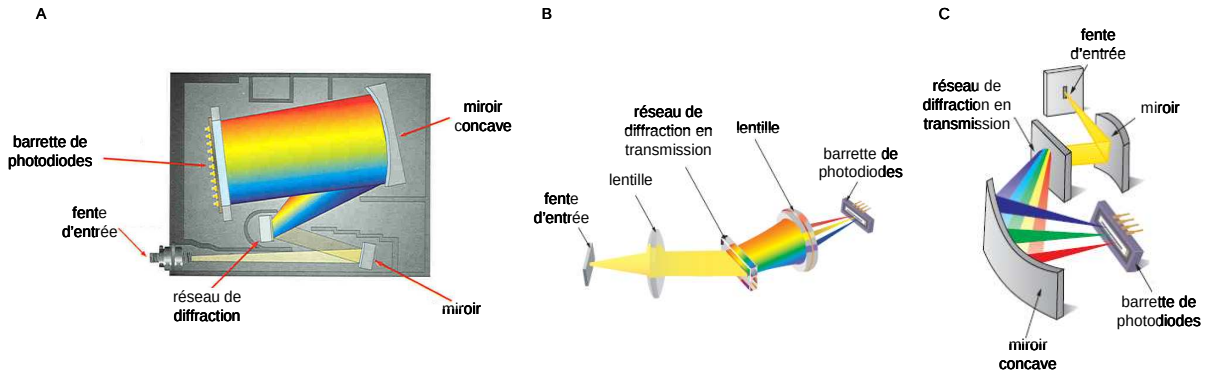


Figure 33 : Principe d'un polychromateur classique A. (Avantes Inc. (EU)) et d'un polychromateur avec un réseau de diffraction en transmission B. et C. (Hamamatsu Photonics K.K. (Japon))

Le principe est simple. Après interaction avec l'échantillon, le faisceau lumineux atteint l'élément dispersif (le réseau). Il est projeté simultanément sur chaque élément de la barrette. Les données de chaque élément sont sondées par un système de commutation électronique [67]. Ce système est très différent des monochromateurs classiques, où la rotation du réseau est nécessaire pour qu'une raie particulière atteigne la fente de sortie avant d'interagir avec l'échantillon et

d'atteindre le détecteur. Les polychromateurs sont surtout appropriés pour des mesures ultra rapides, puisqu'ils ne nécessitent pas de rotation du réseau de diffraction. De plus, ils captent de façon efficace toute la lumière en même temps. En effet, toute l'énergie entrant dans le spectromètre est directement mesurée par la barrette de photodiodes.

Deux avancées techniques ont rendu possible le développement d'instruments spectroscopiques à barrettes de photodiodes : le développement d'excellents dispositifs à corps solide et l'utilisation de puce mémoire pour stocker les coefficients de correction pour compenser les différences de sensibilité entre les éléments de la barrette. Les photodiodes sont des capteurs à semi-conducteurs qui génèrent un courant ou une tension lorsque la jonction p-n dans le semi-conducteur reçoit un flux lumineux. Les photodiodes présentent une excellente linéarité vis-à-vis du faisceau incident, un bruit faible, une réponse spectrale large et un temps de vie long. Elles sont robustes et compactes. La résolution en longueur d'onde de la barrette est déterminée par la résolution spatiale, c'est-à-dire la distance physique entre chaque élément.

Aujourd'hui, il existe différents modèles de barrettes adaptées au domaine du proche infrarouge :

- **les barrettes de détecteurs photovoltaïques : les photodiodes en InGaAs**. L'énergie lumineuse absorbée par le semi-conducteur implique une différence de potentiel proportionnelle au flux des photons détectés. Ce type de photodiodes est utilisé pour les flux lumineux très faibles car la détectivité spécifique est élevée.

- **les barrettes de détecteurs photoconducteurs : les photodiodes en PbS**. La conduction de ces semi-conducteurs augmente avec l'intensité lumineuse. La réponse des photoconducteurs étant plus rapide, ce système est préconisé pour la détection de flux pulsés ou à variation rapide.

Le Tableau 3 regroupe les caractéristiques techniques de trois barrettes de photodiodes commercialisées actuellement. Celles-ci couvrent un domaine spectral

large allant jusqu'à 2500 nm. Pour rappel, le NEP (« Noise Equivalent Power » en anglais) est la quantité du lumière incidente égale au niveau de bruit du détecteur :

$$NEP = \frac{PA}{S/B \cdot \sqrt{\Delta f}} \ (W.Hz^{-1/2})$$

avec P : énergie incidente (W/cm^2),
A : surface active du détecteur (cm^2),
S/B : rapport signal sur bruit,
Δf : bande-passante (Hz).

La détectivité spécifique D* est la photosensibilité par unité d'aire active du détecteur :

$$D^* = \frac{S/B \cdot \sqrt{\Delta f}}{P \cdot \sqrt{A}} = \frac{\sqrt{A}}{NEP} \ (cm.Hz^{1/2}/W)$$

	Hamamatsu Photonics K.K. (Japon)	XenICs NV (Belgique)	Cal Sensors, Inc. (EU)
Type de photodiodes	InGaAs	InGaAs	PbS
Domaine spectral	900 - 2550 nm	1100 - 2500 nm	1000 - 3000 nm
Nombre d'éléments	256	512	256
Taille d'un élément	50 µm x 250 µm	500 µm	40 µm x 450 µm
Pas	-	25 µm	50 µm
Surface active	12,8 mm x 0,25 mm	16 mm x 0,5 mm	10,2 mm x 0,45 mm
Photosensibilité	1,1 A/W à 2300 nm	0,56 A/W à 2300 nm	5.10^5 V/W à 2800 nm
Courant d'obscurité	0,5 nA/pixel	1 nA/pixel	
Détectivité spécifique	2.10^{11} cm.Hz$^{1/2}$/W	8.10^{10} cm.Hz$^{1/2}$/W	$1,2.10^{11}$ cm.Hz$^{1/2}$/W
Temps d'intégration	10 ms	10 µs à 100 ms	20 ms
NEP	9.10^{-13} W.Hz$^{-1/2}$	8.10^{-11} W.Hz$^{-1/2}$	2.10^{-12} W.Hz$^{-1/2}$

Tableau 3 : Caractéristiques techniques de quelques barrettes de photodiodes dédiées au proche infrarouge

Le choix entre les deux types de barrettes de photodiodes est dicté par différents critères : la gamme spectrale, le nombre d'éléments, la photosensibilité, la détectivité spécifique et le prix. Le coût de ces barrettes est élevé, notamment à cause des dispositifs à corps solide requis. A l'heure actuelle il faut compter environ 10 000 €.

3.2.5. Les systèmes à transformée de Fourier

Les spectromètres à transformée de Fourier ont été adaptés à des applications PIR en changeant la séparatrice, la source et le détecteur d'un spectromètre MIR classique [67]. Ils reposent généralement sur le principe de l'interféromètre de Michelson (Figure 34).

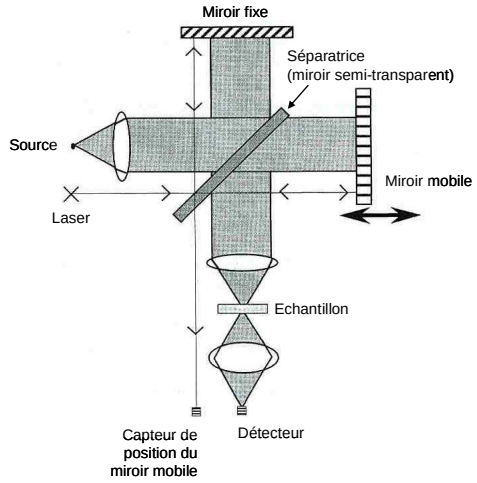


Figure 34 : Spectromètre PIR à transformée de Fourier basé sur le principe de l'interféromètre de Michelson [65]

Le faisceau incident est à moitié réfléchi par la séparatrice vers un miroir fixe et à moitié transmis vers un miroir mobile. Les mouvements du miroir mobile impliquent des chemins optiques différents qui deviennent des fonctions du temps. La différence de chemin optique crée des interférences. Les données accumulées durant la translation du miroir constituent un interférogramme qui est converti en un simple faisceau par la transformée de Fourier rapide. Le spectre proche infrarouge est obtenu suivant l'Équation 8 :

$$\text{Équation 8 : } A = \log \frac{I_0}{I}$$

Avec A : l'absorbance,

I_0 : le simple faisceau initial,

I : le simple faisceau transmis.

La reproductibilité des longueurs d'onde constitue l'un des points les plus critiques des spectromètres PIR dotés d'éléments mobiles [68]. Pour régler ce problème, les spectromètres PIR à transformée de Fourier sont équipés d'un laser ayant un chemin optique parallèle aux rayons IR [67]. On utilise les franges d'interférences de ce laser pour vérifier la position du miroir. La résolution et la reproductibilité spectrale de tels systèmes permettent une bonne répétabilité des spectres sans correction mathématique des nombres d'onde. Elles sont donc bien meilleures que celles des monochromateurs. Voici, par exemple, les caractéristiques techniques du modèle Spectrum^{TM} 100N commercialisé par PerkinElmer Inc. (EU) :

Domaine spectral	14300 - 4000 cm^{-1} (700 - 2500 nm)
Résolution spectrale	1 - 64 cm^{-1} à 10000 cm^{-1} (0,1 - 6,4 nm à 1000 nm)
Précision de la longueur d'onde	0,1 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} (0,028 nm à 1667 nm)
Répétabilité de la longueur d'onde	0,02 cm^{-1} à 7200 cm^{-1} (0,004 nm à 1389 nm)
Rapport signal sur bruit	20 000 :1
Détecteur	InGaAs
Source	Tungstène-Halogène
Séparatrice	CaF_2
Laser	He-Ne

Tableau 4 : Caractéristiques techniques d'un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer Inc. (EU)

Il existe un autre type d'interféromètre que les fabricants de spectromètres à transformée de Fourier développent depuis les années 90 : il s'agit de l'interféromètre à polarisation avec un cristal d'indice de réfraction très élevé (Figure 35) [65, 69].

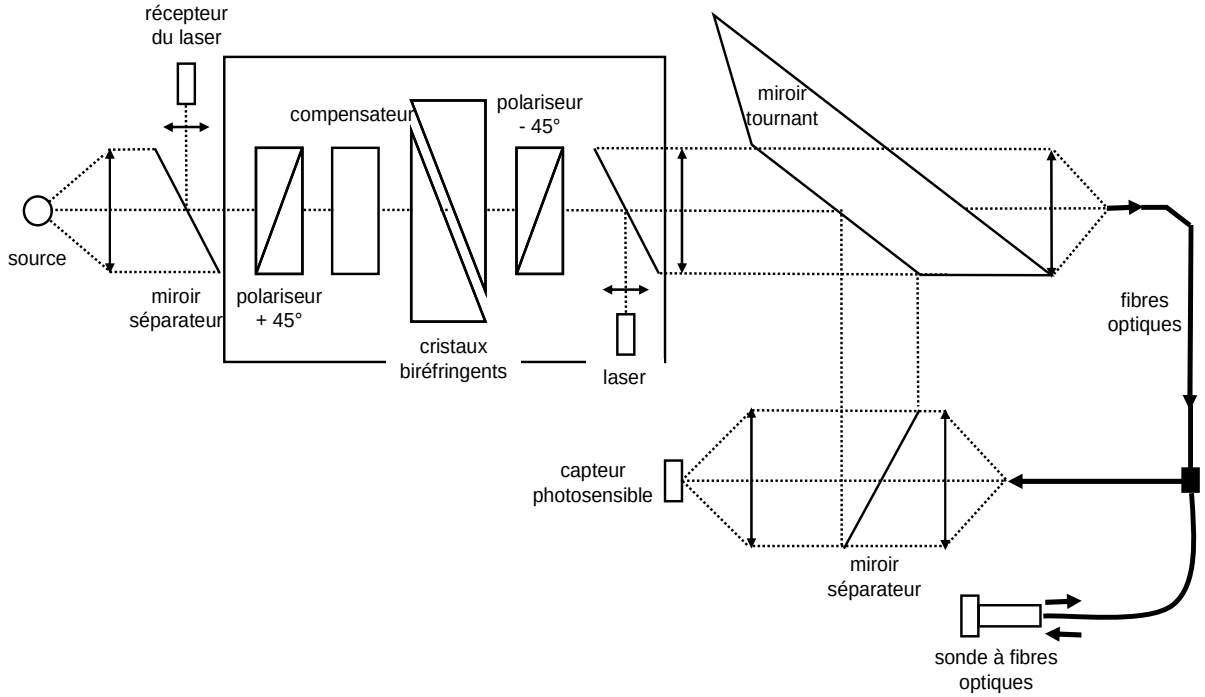


Figure 35 : Spectromètre PIR à transformée de Fourier basé sur la polarisation

Le spectromètre à polarisation comporte deux prismes, des cristaux biréfringents, qui vont séparer la lumière incidente en deux composantes polarisées perpendiculairement. La différence de phase entre les faisceaux est liée au fait que les indices de réfraction des deux composantes sont légèrement différents. Le mouvement des deux prismes l'un par rapport à l'autre influe sur le trajet optique entre les deux rayons. Les deux polariseurs placés avant et après les cristaux conservent le ratio des intensités des deux rayons constant. L'interférence au niveau du détecteur produit un interférogramme similaire à celui généré par l'interféromètre de Michelson. Le principal avantage de cet interféromètre est l'insensibilité aux vibrations mécaniques, puisque les deux faisceaux lumineux passe par le même chemin optique. Dans un interféromètre de Michelson, les déformations mécaniques affectent directement les interférences, de tels effets sont réduits par un facteur de 10 à 20 avec un interféromètre à cristal. De plus, la différence de marche est balayée en glissant l'un des prismes biréfringents triangulaires, non pas en ajustant avec précision l'angle de la réflexion. Ce dispositif peut donc être facilement mis en œuvre.

Pour pouvoir comparer avec les systèmes à interféromètre de Michelson, les caractéristiques techniques du modèle NIRFlex N-500 commercialisé par Büchi Labortechnik AG (Suisse) sont présentées dans le Tableau 5 :

Domaine spectral	10000 - 4000 cm^{-1} (1000 - 2500 nm)
Résolution spectrale	8 cm^{-1}
Précision de la longueur d'onde	± 0,2 cm^{-1}
Rapport signal sur bruit	10 000 :1
Nombre de scans/s	2 à 4
Détecteur	InGaAs
Source	Tungstène-Halogène

Tableau 5 : Caractéristiques techniques d'un spectromètre à polarisation Büchi Labortechnik AG (Suisse)

3.2.6. Les systèmes à filtre acoustico-optique modulable

Les spectromètres à filtre acoustico-optique modulable (« AOTF ») sont uniques dans leur méthode de balayage d'une gamme spectrale. Celle-ci est basée sur la diffraction sonore de la lumière dans un milieu anisotrope [70].

Un filtre acoustico-optique modulable agit comme un filtre à bande passante spectrale électroniquement modulable. En fait, le système consiste en un transducteur piézoélectrique acoustique lié à un cristal de TeO_2 biréfringent (Figure 36) [70].

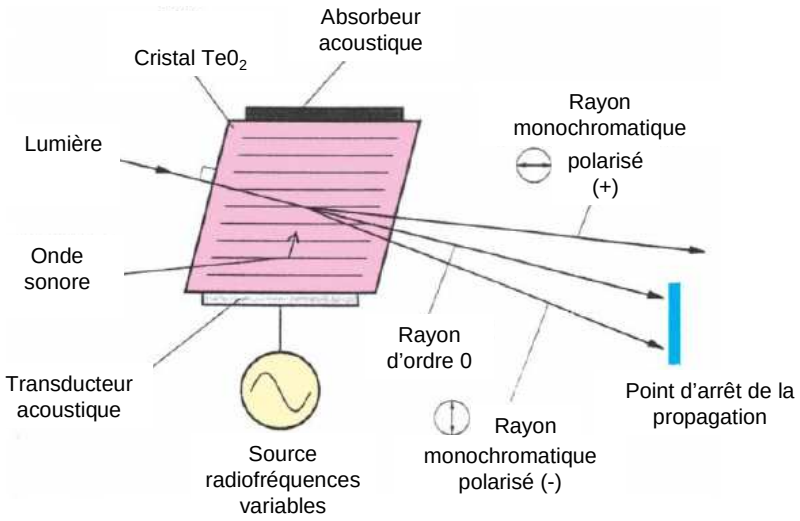


Figure 36 : Représentation schématique d'un filtre acoustico-optique modulable

Quand le transducteur est excité par un signal radio fréquence, des ondes sonores sont générées dans le cristal. La propagation de ces ondes produit alternativement la compression et la relaxation du cristal, provoquant alors une modulation périodique de l'indice de réfraction. Le milieu cristallin devient un réseau mobile, en transmission, avec des traits dont la distance est équivalente à la longueur d'onde sonore dans le milieu. Pour une fréquence sonore fixe, une bande étroite de fréquences optiques satisfait les conditions de synchronisation des phases. Elle est ensuite diffractée. Ainsi, en balayant les fréquences radio dans une certaine gamme, un spectre proche infrarouge continu peut être obtenu.

Contrairement aux réseaux de diffraction classiques, l'AOTF peut diffracter seulement une partie bien spécifique de la lumière et la bande de longueurs d'onde est indépendante de la géométrie du système. Mais, cela ne nécessite aucune partie mobile et l'accès à certaines longueurs d'onde est direct. Ceci constitue les principales caractéristiques de cette approche.

La lumière transmise par un filtre acoustico-optique modulable étant divisée en deux faisceaux, raies ordinaire et extraordinaire, suivant la polarisation du faisceau (Figure 36), cette technique est généralement utilisée pour l'étude des matériaux anisotropes biréfringents : par exemple, pour l'analyse en ligne du dichroïsme des polymères [71].

La configuration des spectromètres AOTF PIR est présentée dans la Figure 37 [67].

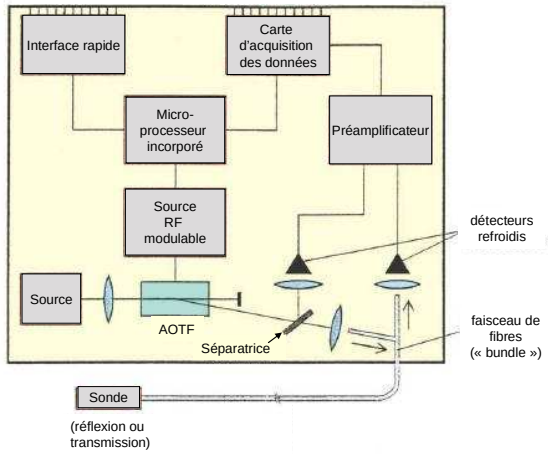


Figure 37 : Schéma d'un spectromètre AOTF type

Le Tableau 6 regroupe les principales caractéristiques techniques d'un spectromètre AOTF commercialisé par Brimrose Corporation of America (modèle LUMINAR 2030/3030).

Domaine spectral	900 - 1700 nm ou 1100 - 2300 nm
Mode d'échantillonnage	réflexion diffuse, transmission
Résolution spectrale	2 - 10 nm
Précision de la longueur d'onde	± 0,5 nm
Répétabilité de la longueur d'onde	± 0,01 nm
Temps d'accès à une longueur d'onde	< 250 µs
Distance échantillon analyseur	65 ± 5 mm
Température de fonctionnement	-30° à 70℃
Détecteur	InGaAs refroidi thermoélectriquement
Vitesse d'acquisition	jusqu'à 16 000 λ/s
Transmission en dehors de la bande passante souhaitée	5 - 10 %

Tableau 6 : Caractéristiques d'un spectromètre AOTF commercialisé par Brimrose Corporation of America

Les spectromètres AOTF présentent certains inconvénients :

- petite ouverture optique : la forme du cristal impose une ouverture angulaire à champ de vision très étroite, ce qui génère quelques problèmes lorsque le signal est faible, pour l'imagerie par exemple, et la concordance des phases dépend de l'angle d'incidence,
- faible résolution spectrale,
- perte d'intensité lumineuse à cause des réflexions au sein même du cristal (indice de réfraction du TeO_2 entre 2 et 2,5),
- efficacité de diffraction du cristal non constante,
- faible zone d'interaction entre ondes sonores et optiques.

Après avoir exposé le principe et les caractéristiques techniques des analyseurs de spectres proche infrarouge, un bilan succinct est fait sur les détecteurs et les accessoires actuellement utilisés.

3.3. Les détecteurs PIR

Des détecteurs à réponse très rapide ont été développés pour améliorer la vitesse d'acquisition des données. Les plus communs sont les détecteurs InGaAs (PIR), PbS et PbSe (PIR et début du MIR). La Figure 38 présente la détectivité spécifique des détecteurs actuellement disponibles pour le proche infrarouge en fonction de la longueur d'onde.

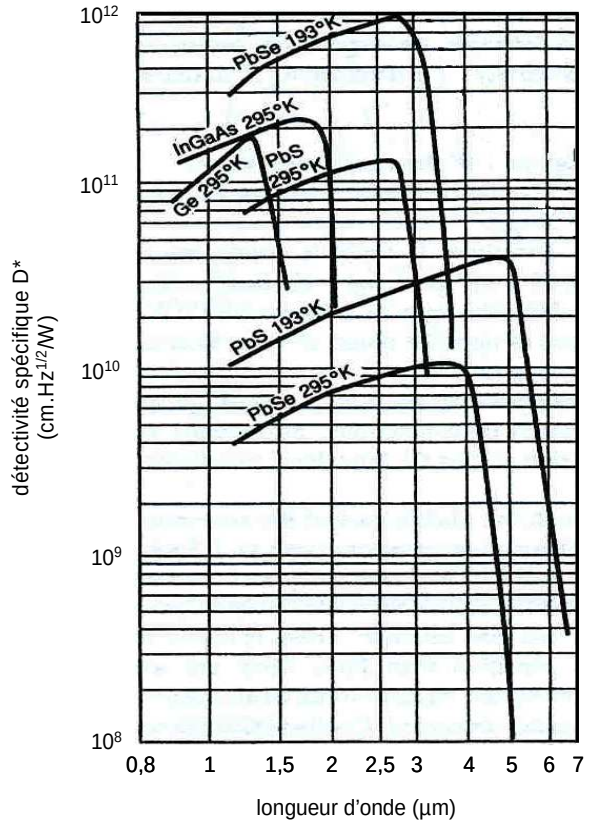


Figure 38 : Détectivité spécifique des principaux détecteurs proche infrarouge [72]

Les détecteurs PbS, très sensibles à la température, ont une très grande photosensibilité sur une gamme spectrale large : de 1 à 3,5 µm à des températures ordinaires et jusqu'à 7 µm lorsqu'ils sont refroidis thermoélectriquement à -80℃ (193 K) par effet Peltier. Les détecteurs PbSe ne sont pas très photosensibles entre 1,2 et 4,5 µm à des températures ordinaires et mais le deviennent jusqu'à 3,5 µm lorsqu'ils sont refroidis. Les détecteurs InGaAs ont une très grande photosensibilité mais sur une gamme spectrale plus restreinte, jusqu'à 2 µm. Il est donc nécessaire de les refroidir thermoélectriquement de façon à réduire le courant d'obscurité et d'étendre leur utilisation jusqu'à 2,5 µm.

3.4. Les accessoires

L'acquisition des spectres proche infrarouge est bien souvent réalisée dans des conditions difficiles, notamment pour l'analyse en ligne. En effet, le contrôle de procédé est une application typique de la spectroscopie proche infrarouge dans l'industrie, alors qu'en laboratoire il s'agit plutôt de faire des mesures in situ. Les échantillons à analyser sont souvent hétérogènes et bruts, par conséquent la mesure d'absorption de l'échantillon est généralement faite en réflexion diffuse. Une large bande passante et une méthode de collection de la lumière rapide sont nécessaires pour les mesures. Des fibres optiques, des cellules spéciales et des sphères d'intégration sont souvent utilisées pour améliorer l'efficacité de collecte de la lumière.

Les fibres optiques couplées à des sondes spécifiques (

Figure 39) et les progrès de miniaturisation des instruments ont lancé la spectroscopie proche infrarouge dans une nouvelle ère de contrôle de qualité et de procédé industriel.

Figure 39 : Cellule d'immersion de sonde en réflexion

Tous les modes d'échantillonnage sont possibles avec les fibres optiques, d'autant plus que des faisceaux de fibres (« bundle » an anglais) permettent de diminuer les pertes d'énergie après transmission. Le verre de silice est approprié dans le visible et jusqu'à 2,5 µm. Le quartz permet d'étendre jusqu'à 3,5 µm.
Les sphères d'intégration sont destinées à collecter la lumière provenant des trois directions de l'espace (Figure 40).

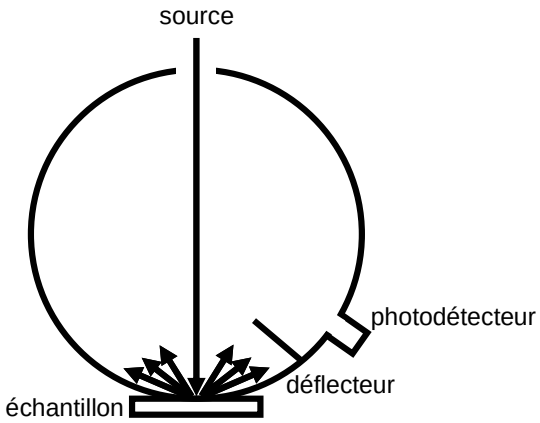


Figure 40 : Exemple d'une sphère d'intégration

Les composantes des réflexions diffuse et spéculaire sont ainsi collectées. La fenêtre d'une sphère est très proche de l'échantillon, ce qui permet une ouverture de 180°. L'intérieur est recouvert d'or, de sulfate de baryum ou de spectralon qui sont des réflecteurs efficaces « neutres ». Un déflecteur (« baffle » en anglais) est fixé à l'intérieur de la sphère de manière à ce que les faisceaux issus de la réflexion directe sur l'échantillon n'atteignent pas directement le photodétecteur, mais subissent au moins deux réflexions auparavant. Cependant, cet accessoire optique n'est pas ou très peu utilisé pour l'analyse en ligne.

4. Attribution des bandes spectrales

La position des bandes fondamentales dans l'infrarouge moyen est largement disponible dans la littérature. Mais l'attribution des bandes spectrales dans le domaine du proche infrarouge reste un exercice délicat, malgré le développement instrumental réalisé depuis le premier spectromètre PIR commercial de 1954. De par la nature complexe des spectres proche infrarouge, la position de la bande caractéristique d'un groupe fonctionnel dans le proche infrarouge est estimée en fonction de la position de la bande du même groupe dans l'infrarouge moyen. Parfois, les tables d'attribution des bandes spectrales ont été réalisées non pas à partir d'études fondamentales de molécules simples, mais plutôt à partir de méthodes empiriques. Rappelons que les harmoniques et les combinaisons liées à l'hydrogène (C-H, O-H, N-H) peuvent principalement être observées. Cependant,

certaines bandes spectrales sont attribuées aux liaisons C-O et C=O, notamment entre 1900 et 2100 nm. La Figure 41 présente la correspondance entre la structure et les bandes d'absorption dans le proche infrarouge.

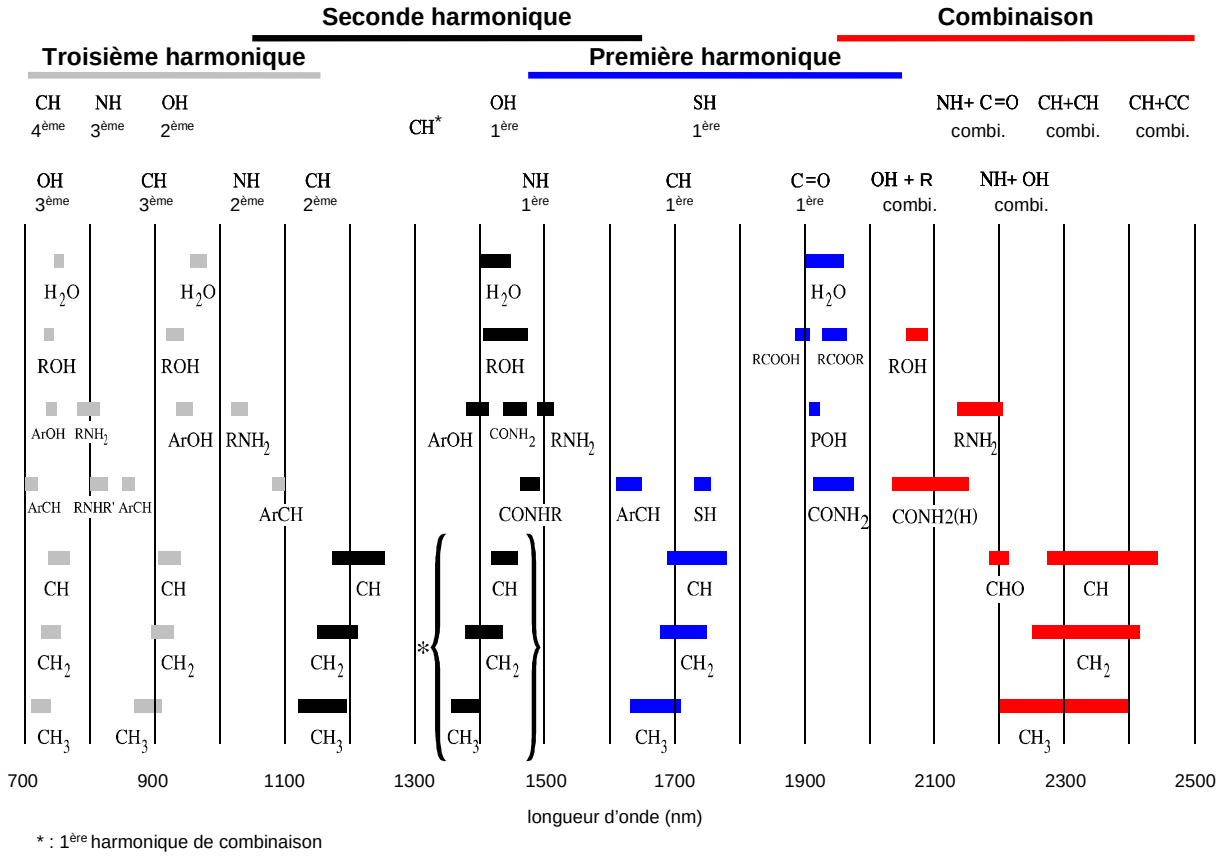
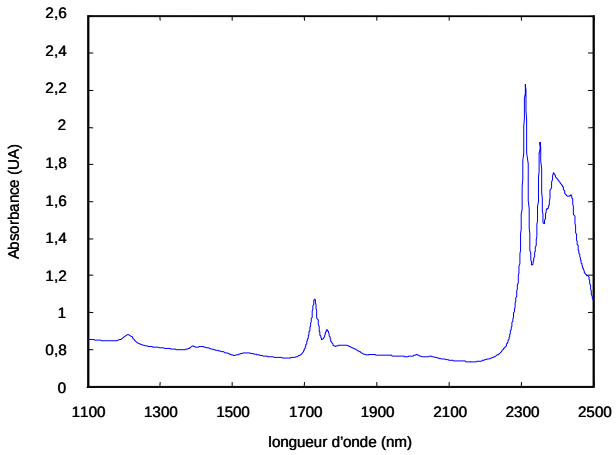
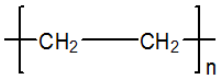


Figure 41 : Correspondance structure - bandes d'absorption

C'est à partir de cette table et de divers ouvrages ([72-76], et particulièrement pour le PE [50, 44, 52], pour l'EVA [51, 52], pour le nylon [56, 77-79], pour le PP [21] et pour le PET [60]) que nous avons pu attribuer les bandes spectrales pour chaque polymère constituant les films plastiques. Ainsi les cinq points suivants regroupent la formule du polymère, le spectre PIR et un tableau qui regroupe les attributions des bandes spectrales.

✓ *Polyéthylène*

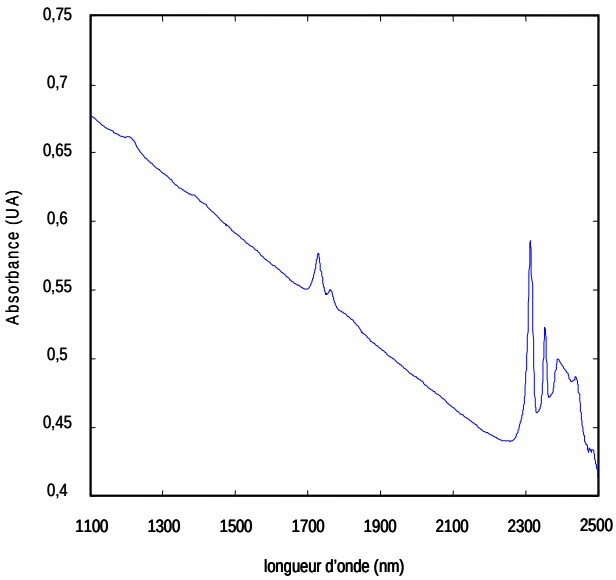


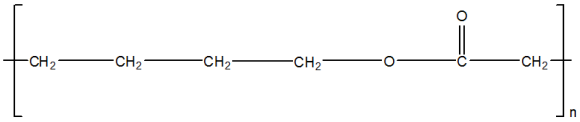


Pic (nm)	Type de vibration	Structure
1214	C-H élongation seconde harmonique	CH_2
1393	2x C-H élongation + C-H déformation	CH_2
1416	2x C-H élongation + C-H déformation	CH_2
1729	C-H élongation première harmonique	CH_2
1763	C-H élongation première harmonique	CH_2
2313	C-H élongation + C-H déformation	CH_2
2353	C-H élongation + C-H déformation	CH_2
2389	C-H élongation + C-H déformation	CH_2
2439	C-H élongation + C-C élongation	CH_2
2484	C-H élongation + C-C élongation	CH_2

Plusieurs pics sont caractéristiques du même type de vibration. Par exemple, les bandes à 1729 et 1763 nm correspondent à la première harmonique de l'élongation C-H. Ceci vient du fait que la symétrie de la molécule joue un rôle important dans les modes fondamentaux de vibrations. Ainsi, l'élongation peut être symétrique ou asymétrique. Cette similitude est également rencontrée pour l'attribution des bandes d'autres polymères présentés dans ce mémoire.

✓ *EVA*



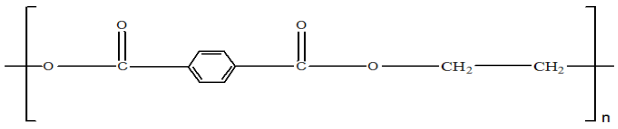


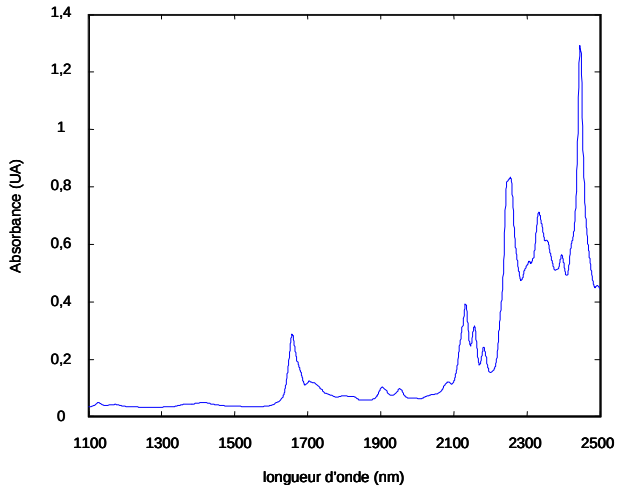
Pic (nm)	Type de vibration	Structure
1212	C-H élongation seconde harmonique	CH_2
1348	2x C-H élongation + C-H déformation	VA
1391	2x C-H élongation + C-H déformation	CH_2
1418	2x C-H élongation + C-H déformation	CH_2
1730	C-H élongation première harmonique	CH_2
1763	C-H élongation première harmonique	CH_2
1942	C=O élongation seconde harmonique	VA
2100	C-H élongation + C=O élongation	VA
2140	C-H élongation + C=O élongation	VA
2314	C-H élongation + C-H déformation	CH_2
2354	C-H élongation + C-H déformation	CH_2
2389	C-H élongation + C-H déformation	CH_2
2440	C-H élongation + C-C élongation	CH_2
2488	C-H élongation + C-C élongation	CH_2

L'EVA étant un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, les bandes caractéristiques du PE se retrouvent dans le spectre de l'EVA pur. Par contre, les

bandes à 1348, 1942, 2100 et 2140 nm sont attribuées à l'acétate de vinyle, d'où la notation VA dans la structure ci-dessus. La dérive de la ligne de base est due à l'aspect opaque du film.

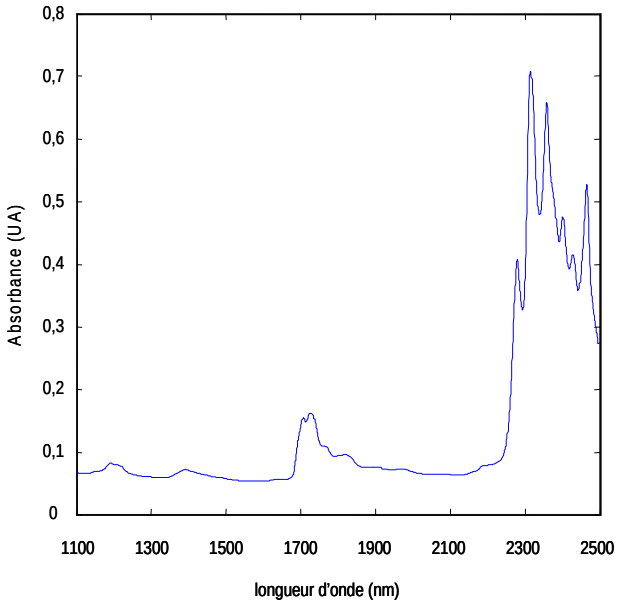
✓ *PET*

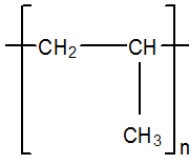




Pic (nm)	Type de vibration	Structure
1130	C-H élongation seconde harmonique	
1175	C-H élongation seconde harmonique	HC=CH
1416	2x C-H élongation + C-H déformation	CH_2
1659	C-H élongation première harmonique	
1720	C-H élongation première harmonique	CH_2
1822	2 x C-O élongation	
1906	C=O élongation seconde harmonique	$-CO_2-H-$
1953	C=O élongation seconde harmonique	$-CO_2-R-$
2085	C=O élongation première harmonique	
2132	combinaison struture aromatique	
2156		
2183		
2248	C=O élongation première harmonique	
2255	combinaison C-H aliphatique	
2296	C=O élongation première harmonique	
2307	C-H élongation + C-H déformation	CH_2 / CH
2332	C-H élongation + C-H déformation	
2355	C-H élongation + C-H déformation	
2395	C-H élongation + C-H déformation	
2423	C-H élongation + C-C élongation	
2446	C-H élongation + C-C élongation	
2494	C-H élongation + C-C élongation	

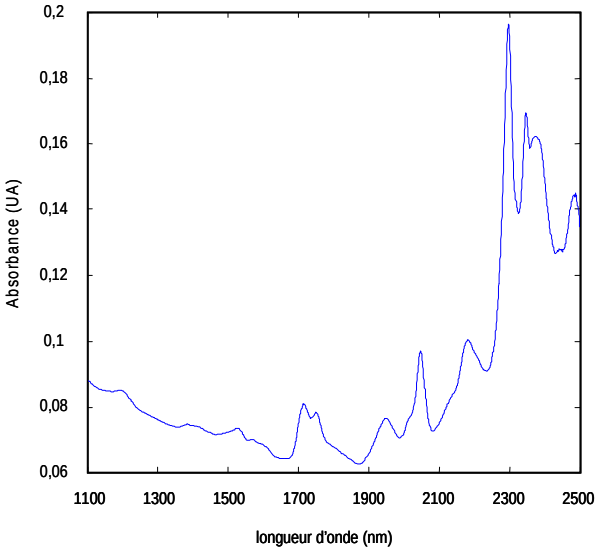
✓ *PP*

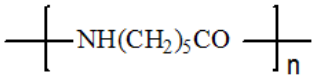




Pic (nm)	Type de vibration	Structure
1155	C-H élongation seconde harmonique	CH_3
1193	C-H élongation seconde harmonique	CH_3
1212	C-H élongation seconde harmonique	CH_2
1394	2x C-H élongation + C-H déformation	CH_2
1707	C-H élongation première harmonique asymétrique	CH_3
1726	C-H élongation première harmonique	CH_2
1765	C-H élongation première harmonique	CH_2
1820	C-H élongation première harmonique	CH
2279	C-H élongation + C-H déformation	CH_3
2315	C-H élongation + C-H déformation	CH_2
2358	C-H élongation + C-H déformation	CH
2400	C-H élongation + C-C élongation	CH_2
2428	C-H élongation + C-C élongation	CH
2465	C-H élongation + C-C élongation	CH

✓ ***Nylon***





Pic (nm)	Type de vibration	Structure
1199	C-H élongation troisième harmonique	CH_2
1385	2x C-H élongation + C-H déformation	CH_2
1530	N-H élongation première harmonique	R-NH
1717	C-H première harmonique asymétrique	CH_2
1750	C-H première harmonique symétrique	CH_2
1950	C=O élongation seconde harmonique	-R-CO-R-
2048	N-H élongation symétrique + amide II	-R-CO-NH-R
2180	2 x amide I + amide III	
2297	N-H élongation + C=O élongation	
2347	CH_2 élongation symétrique + CH_2 déformation	
2375	CH_2 élongation + déformation CH_2	
2482	C-H élongation + C-C élongation	CH_2

Ces interprétations nous permettront, au cours de l'analyse quantitative, de mieux comprendre et expliquer les résultats obtenus, notamment pour les films multicouches où les bandes caractéristiques des polymères présents se superposent les unes aux autres.

5. Analyses qualitative et quantitative par la chimiométrie

Le nombre de données ne cesse de croître pour le contrôle de procédé. En effet, le nombre de variables est de plus en plus important. Les informations utiles sont bien souvent difficiles à extraire. Non seulement les bandes d'absorption des constituants chimiques souffrent de recouvrement, particulièrement dans le cas de la spectroscopie proche infrarouge, mais les échantillons tendent aussi à être chimiquement très complexes. Ainsi, il est souvent nécessaire d'utiliser des approches de modélisation multivariée pour se rendre compte de tout le potentiel des méthodes de spectroscopie en ligne. La chimiométrie est une solution parfaite pour de nombreux problèmes spectroscopiques. Massart définit la chimiométrie comme une discipline de la chimie qui utilise les mathématiques et les statistiques pour sélectionner les procédures expérimentales optimales et extraire des informations pertinentes [80]. Elle permet notamment d'améliorer la spécificité et la sensibilité de

la méthode analytique. De plus, la chimiométrie facilite l'automatisation d'analyseurs en ligne.

Pour l'analyse des films plastiques monocouches et multicouches, deux méthodes chimiométriques ont été employées. L'Analyse en Composantes Principales (ACP) a permis de visualiser les lots de données dans une base vectorielle avec une dimension inférieure à la base des longueurs d'onde, de détecter les variables et/ou les échantillons aberrants [81] et d'identifier les facteurs introduisant la variabilité. Après cette phase exploratoire, la régression par la méthode des moindres carrés partiels (PLS) était la méthode de régression linéaire la plus simple et la plus adaptée à la problématique. Celle-ci consiste à construire une équation d'étalonnage à partir des données et des mesures de référence d'une propriété d'intérêt.

5.1. Analyse en Composantes Principales (ACP)

La visualisation des données spectrales, c'est-à-dire les absorbances aux différentes longueurs d'onde, devient difficile lorsque le nombre de variables (les absorbances à toutes les longueurs d'onde) est important. Il est donc nécessaire de réduire le nombre de données en quelques composantes pertinentes. L'ACP est une méthode de condensation des données : elle consiste en une projection dans un espace de représentation de faibles dimensions. En fait, l'ACP sélectionne les projections maximisant la variance entre les points projetés. Chaque axe de projection est appelé « composante principale ». Celle-ci est une combinaison linéaire des absorbances initiales et contient ainsi toute l'information utile des spectres. Le premier axe est choisi dans la direction de la variance maximale de la matrice variance-covariance. De cette façon, la quantité d'information spectrale dans la première nouvelle variable est la plus grande possible. Le second axe est choisi orthogonal au premier pour que la seconde composante ne soit pas corrélée à la première [72].

A partir de là, la réduction du nombre de variables est expliquée par le fait que la variabilité des spectres est causée par les facteurs variant au sein de l'échantillon, comme la taille des particules, le taux d'humidité, la composition chimique… Il est à noter que l'information d'un constituant particulier de l'échantillon n'est pas nécessairement contenue dans une seule composante, et l'information utile n'est pas

confinée dans la première ou les deux premières composantes même si celles-ci représentent presque toute la variabilité.

La matrice des spectres, notée X, présente des colinéarités dans le lot de données [82], c'est-à-dire que certaines absorbances peuvent être linéairement dépendantes. Cette colinéarité implique que la matrice X aura quelques facteurs de variabilité dominants qui seront porteurs de l'information disponible. La redondance et les variabilités dues au bruit peuvent être supprimées.

Le but de l'ACP est donc d'exprimer l'information principale des données par un nombre de variables plus petit. La matrice X est toujours centrée et normée, ce qui correspond à une translation du repère. Les composantes, directions de variance maximale, sont les vecteurs propres de la matrice variance-covariance X^tX. L'ACP procède par une décomposition de la matrice des spectres de la façon suivante :

$$\text{Équation 9 : } X = TP^t + E$$

Où X : matrice des spectres,

T : matrice des coordonnées factorielles (« scores » en anglais),

P : matrice des vecteurs propres (« loading » en anglais),

E : matrice des résidus.

L'algorithme utilisé pour le calcul des valeurs propres dans l'ACP et la PLS est l'algorithme à moindres carrés partiels non linéaires (« NIPALS ») qui a déjà été décrit à maintes reprises dans la littérature [82-85].

5.2. Régression par la méthode des moindres carrés partiels (« PLS »)

Comme pour l'ACP, la PLS est basée sur la construction de facteurs à partir des données spectrales initiales. Le but de cette méthode est de réduire la quantité de données et d'éviter ainsi les problèmes de surentraînement sans éliminer les informations utiles. Les composantes ou variables de la nouvelle base vectorielle sont des combinaisons linéaires des variables dans l'ancienne base. Mais la différence avec l'ACP est que la PLS construit ses facteurs en tenant compte de la corrélation entre les absorbances aux longueurs d'onde X et les concentrations Y [82, 86]. La condensation des données se fait donc suivant les directions les plus

pertinentes en terme de prédiction des concentrations [87]. La régression sur la matrice des vecteurs propres est utilisée pour construire l'équation de prédiction. La PLS est un processus itératif avec lequel les facteurs sont construits et ajoutés à la régression un à la fois jusqu'à ce que la procédure soit stoppée. Dans ce mémoire, seule la régression PLS sur un constituant à la fois est décrite. Par la PLS, les matrices X et Y sont décomposées comme suit :

$$\text{Équation 10 : } X = TP^t + E$$

$$\text{Équation 11 : } Y = TQ^t + F$$

Avec :

X : matrice [n,m] des spectres,
Y : matrice [n,1] des concentrations,
T : matrice [n,a] des coordonnées factorielles,
P : matrice [m,a] des vecteurs propres de X,
Q : matrice [1,a] des vecteurs propres de Y,
E : matrice des résidus sur X,
F : matrice des résidus sur Y,
n : nombre d'échantillons,
m : nombre de variables par spectre,
a : nombre de composantes de la PLS.

L'algorithme d'étalonnage comporte six étapes. La première consiste à déterminer le vecteur w_i qui donne la covariance maximale entre X et Y par une régression par les moindres carrés. Lors de la seconde étape, la matrice X est projetée sur w_i afin d'obtenir les coordonnées factorielles t_i. Le premier vecteur propre de X, p_i, est défini par une régression par les moindres carrés. Le premier vecteur propre de Y, q_i, est extrait de la même façon. On soustrait ensuite les contributions des composantes p_i et q_i de la matrice X et Y respectivement pour obtenir les matrices $X_{résiduelle}$ et $Y_{résiduelle}$. On réitère ces 6 étapes jusqu'à un nombre maximal de vecteurs w_i. Le choix de nombre optimal de facteurs est fixé par diverses méthodes dont la validation croisée définie dans le paragraphe suivant. L'ensemble des vecteurs w_i forme la matrice W, appelée matrice des poids [m,a].

La relation suivante lie les matrices X et Y :

$$\text{Équation 12 : } Y = X \,.\, B + G$$

avec $B = W(P^tW)^{-1}Q$: matrice des coefficients de régression,

G : matrice des résidus (erreurs du modèle, bruit…).

5.3. Construction d'un modèle prédictif et critères statistiques d'évaluation

La construction d'un modèle quantitatif pour la prédiction d'une propriété est scindée en trois étapes :

- **l'étalonnage** : On sélectionne n échantillons d'un lot de données dont on connaît la valeur de la propriété d'intérêt, appelée valeur de référence. Ces n échantillons forment ainsi le lot d'étalonnage. Puis l'équation d'étalonnage est construite suivant la méthode de régression choisie.

- **la validation croisée** : La PLS étant un processus itératif, la décision la plus difficile est de savoir quand l'arrêter. La prise en compte d'un nombre de facteurs trop important tend à ajouter du bruit [72]. On parle dans ce cas de « surentraînement ». Pour éviter ce problème, on utilise soit un lot de validation indépendant, soit une validation croisée, les facteurs étant ajoutés jusqu'à ce que les performances de la validation soient optimisées [88-91]. L'idée de la validation croisée est de retirer un échantillon (« leave-one-out ») ou un groupe d'échantillons du lot d'étalonnage (« venetian blinds »), de construire un modèle prédictif avec le reste du lot d'étalonnage et de prédire les échantillons retirés. Cette opération est répétée pour tous les autres échantillons ou groupes d'échantillons. Une erreur de prédiction moyenne est ensuite calculée. Lors de la validation croisée, l'ajout de facteurs va réduire jusqu'à un minimum l'erreur de prédiction. Le nombre de facteurs nécessaires et suffisants est idéalement le nombre de facteurs correspondant à la valeur minimale de l'erreur de prédiction en validation croisée (Figure 42).

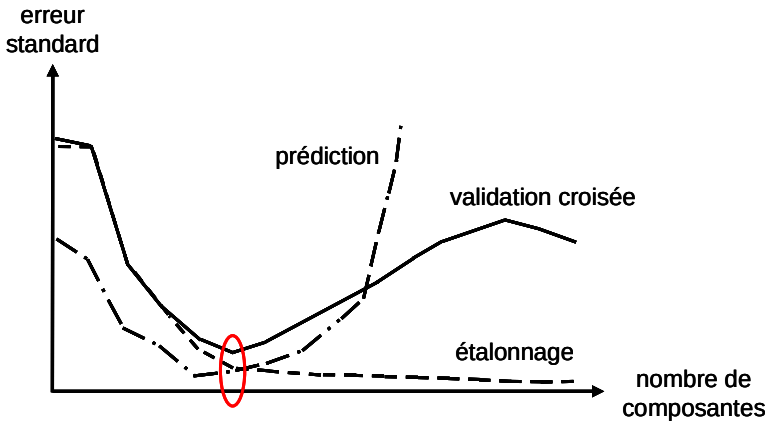


Figure 42 : Critères pour le choix du nombre de composantes d'après Martens et al. [82]

- **la prédiction** : L'équation d'étalonnage précédemment établie est appliquée aux r échantillons différents du lot d'étalonnage (appelés « lot de prédiction »). Les différences entre les valeurs prédites et les valeurs de référence sont contrôlées.

Afin d'évaluer les performances de chaque modèle, des critères statistiques sont calculés :

- erreur standard d'étalonnage (notée SEC) :

$$\text{Équation 13 : } SEC = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n}(y_j - y_j')^2}{n-1-q}}$$

- erreur standard de validation croisée (SECV) :

$$\text{Équation 14 : } SECV = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{p}(y_j - y_j')^2}{p}}$$

- erreur de prédiction (SEP) :

$$\text{Équation 15 : } SEP = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{r}(y_j - y_j')^2}{r}}$$

- coefficient de détermination (R^2) :

$$\text{Équation 16 : } R^2 = \left(\frac{\text{cov}(y',y)}{\sigma_{y'}.\sigma_y} \right)^2$$

avec cov(y',y) la covariance de y' et de y
et $\sigma_{y'}$ et $\sigma_{y'}$ les écarts-types respectifs de y et y'.

- biais :

$$\text{Équation 17 : } \text{biais} = \frac{\sum_{j=1}^{n} (y_j - y_j')}{r}$$

- erreur standard de prédiction corrigée du biais (SEP(C))

$$\text{Équation 18 : } \text{SEP(C)} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n} (y_j - y_j' - \text{biais})^2}{r-1}}$$

- RER :

$$\text{Équation 19 : } \text{RER} = \frac{\text{gamme de concentration}}{\text{SEP}}$$

Avec :

y_j : concentration de référence,

y_j' : concentration prédite,

n : nombre d'échantillons du lot d'étalonnage,

q : nombre de composantes de la régression,

p : nombre d'échantillons du lot de validation croisée,

r : nombre d'échantillons du lot de prédiction.

5.4. Prétraitements

Deux problèmes majeurs interviennent en spectroscopie proche infrarouge : la multicolinéarité parmi les variables et le phénomène de diffusion lié à la morphologie des échantillons. La multicolinéarité parmi les variables est typique des données

spectroscopiques puisque le spectre d'un produit présente plusieurs raies colinéaires. La largeur des bandes passantes contribue aussi à ce phénomène. La diffusion a lieu à la surface d'un matériau et dépend de la nature physique de celui-ci et de la taille des particules. L'interaction rayonnement-matière a lieu au sein du matériau. La variation de taille des particules induit un décalage de la ligne de base des spectres. Ainsi, un spectre proche infrarouge contient non seulement des informations chimiques, mais également des informations physiques de la matière analysée. Certaines méthodes de transformation des données permettent de réduire ces informations physiques lorsqu'elles ne sont pas désirées [92, 93].

- ✓ ***Centrage par la moyenne [82]***

Le centrage consiste à soustraire la moyenne des variables comme suit :

$$\text{Équation 20 : } x_{ij,c} = x_{ij} - \overline{x}_j$$

Avec $x_{ij,c}$: l'élément corrigé,
x_{ij} : l'élément initial,
$\overline{x}_j$: la moyenne de toutes les absorbances à la $j^{ème}$ longueur d'onde.

- ✓ ***La méthode « Standard Normal Variate » (SNV) [94]***

La transformation « Standard Normal Variate » (SNV) permet la correction individuelle des variations de ligne de base de chaque spectre. Les données spectrales sont centrées et réduites suivant l'Équation 21 :

$$\text{Équation 21 : } x_{ij,SNV} = \frac{(x_{ij} - \overline{x}_i)}{\sqrt{\frac{\sum (x_{ij} - \overline{x}_i)^2}{n-1}}}$$

Avec $x_{ij,SNV}$: l'élément corrigé,
x_{ij} : l'élément initial,
$\overline{x}_i$: la moyenne d'un spectre i,
n : le nombre de variables des spectres.

✓ ***La méthode « detrending » [94]***

Le « detrending » est une méthode de correction de la ligne de base qui permet d'éliminer le décalage et la curvilinéarité d'un spectre. Concrètement, la ligne de base est modélisée par un polynôme, généralement de degré 2 (parfois 0 ou 1 avec certaines palettes d'outils statistiques) qui est soustrait au spectre de la façon suivante :

Équation 22 : $x_{ij,d} = x_{ij} - bl_{ij}$

Avec $x_{ij,d}$: l'élément corrigé,
x_{ij} : l'élément initial,
bl_{ij} : la valeur de la fonction polynomiale à la longueur d'onde j du spectre i.

L'allure de certains spectres nécessite la combinaison des prétraitements SNV et detrending [94].

✓ ***La méthode « Multiplicative Scatter Correction » (MSC) [82, 95]***

La méthode « Multiplicative Scatter Correction » (MSC) est une autre technique pour éliminer les effets de diffusion. Elle est basée sur le fait que tous les spectres ont le même coefficient de diffusion à toutes les longueurs d'onde. Un spectre référence, qui est le spectre moyen d'un lot de données représentatif, est utilisé pour estimer la diffusion des spectres. Tous les spectres sont corrigés de façon à avoir le même niveau de diffusion que le spectre référence, c'est-à-dire qu'ils sont ajustés pour être les plus ressemblants possibles au spectre moyen. L'ajustement est réalisé par la méthode des moindres carrés.

Équation 23 : $x_i = a_i + b_i \bar{x}_i + e_i$

Avec x_i : un spectre i,
$\bar{x}_i$: le spectre moyen du lot de données,
e_i : le spectre résiduel qui représente l'information chimique des données.

Les constantes a_i (ordonnée à l'origine) et b_i (pente) sont utilisées pour corriger chaque valeur d'un spectre i par l'Équation 24 :

$$\text{Équation 24 : } x_{i,MSC} = (x_i - a_i) / b_i$$

La diffusion et la taille des particules sont indépendantes de l'information chimique. Pour obtenir les paramètres a_i et b_i, on utilise généralement une partie du spectre où il n'y a aucune information chimique et qui soit représentative de la ligne de base [95, 96].

- ✓ ***Dérivée après lissage suivant la méthode de Savitzky et Golay [97]***

Le but de la dérivée est de réduire la dérive de la ligne de base [98], d'améliorer la résolution spectrale [99] et d'exalter l'information spectrale [100]. Si la ligne de base est une constante, une dérivée première suffira. Par contre, si la ligne de base est un polynôme de degré 1, une dérivée seconde sera nécessaire. La dérivée seconde est plus souvent utilisée puisqu'elle permet une interprétation des données plus aisée.
L'inconvénient majeur de cette technique est l'amplification du bruit. Par conséquent, un lissage est préalablement effectué. La méthode de lissage la plus courante est celle de Savitzky et Golay [97, 101], celle-ci fonctionnant sur une fenêtre mobile en longueur d'onde. En effet, les données sont ajustées à un polynôme d'un certain degré dans une fenêtre spectrale sélectionnée.

- ✓ ***La méthode « Orthogonal Signal Correction » (OSC) [102-105]***

L'OSC (« Orthogonal Signal Correction ») est une méthode de filtrage spectral qui résout le problème de variation systématique non désirée dans les spectres. Le principe de l'OSC repose sur l'élimination de composantes orthogonales à la réponse. Contrairement à la PLS, les poids de l'OSC sont calculés de façon à minimiser la covariance entre X et Y, ce qui revient à calculer les composantes les plus orthogonales à Y. Ces composantes, orthogonales à Y, qui contiennent la variation systématique non désirée sont soustraites des spectres. Ainsi, l'OSC

permet d'obtenir une matrice filtrée décrivant la variation d'intérêt. L'OSC peut être décrite comme une méthode de décomposition bilinéaire (Équation 25 et Équation 26) :

$$\text{Équation 25 : } X = T.{}^{t}P + E$$

$$\text{Équation 26 : } X_{OSC} = E$$

Avec X : matrice initiale des spectres,

T : matrice des vecteurs propres,

P : matrice des coordonnées factorielles qui contient la variation orthogonale à Y,

E : matrice des résidus,

X_{OSC} : matrice des spectres filtrée.

5.5. Méthodes de sélection des échantillons

La sélection d'échantillons représentatifs d'un lot de données est une étape importante dans la construction d'un modèle prédictif [106-108]. Les lots d'étalonnage et de prédiction doivent couvrir les mêmes domaines de variation, mais surtout le domaine de variation représentatif des échantillons futurs qui seront projetés sur le modèle d'étalonnage [109].

- ✓ ***La sélection aléatoire***

La constitution des lots d'étalonnage et de prédiction par la méthode de sélection aléatoire est une technique très répandue à cause de sa simplicité et parce qu'un petit groupe de données extrait d'un lot important au hasard suit la distribution statistique du lot entier [107]. Cependant, la sélection aléatoire ne garantit pas la représentativité du lot complet et n'empêche pas les problèmes d'extrapolation. En fait, la sélection aléatoire n'assure pas que les échantillons les plus éloignés soient inclus dans l'étalonnage. Une alternative à cette méthode, très souvent employée, est l'algorithme de Kennard et Stone.

✓ *La méthode Kennard et Stone [110]*

La méthode de Kennard et Stone a pour but de couvrir uniformément l'espace multidimensionnel formé par les données en maximisant les distances Euclidiennes entre les échantillons [107]. La première étape de cette méthode itérative consiste à sélectionner les deux échantillons les plus éloignés l'un de l'autre (ou parfois les plus proches). Ensuite on calcule la distance entre les échantillons déjà sélectionnés et les N-2 échantillons restants, et pour chacun, on retient la plus petite. On sélectionne ensuite l'échantillon associé à la plus grande des distances et on répète ces opérations pour les échantillons restants jusqu'à un nombre d'échantillons déterminé au préalable. Les échantillons sélectionnés constituent le lot d'étalonnage et couvrent ainsi tout le domaine de variation spectrale. Les échantillons restants forment alors le lot de prédiction.

✓ *La méthode duplex [111]*

La modification de la méthode Kennard et Stone par Snee *et al.* [111] a donné naissance à la méthode duplex. La première étape de cet algorithme consiste à sélectionner, parmi N points, les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et à les attribuer au lot d'étalonnage. Puis, les deux points les plus éloignés l'un de l'autre parmi les N-2 restants sont attribués au lot de prédiction. Ensuite, parmi les N-4 échantillons, le point le plus éloigné des deux premiers échantillons du lot d'étalonnage est attribué à celui-ci. Puis, parmi les N-5, le point le plus éloigné des deux premiers échantillons du lot de prédiction est attribué à celui-ci. Pour la suite de la procédure, les points sont alternativement ajoutés à chaque lot de la même façon que pour N-4 et N-5. Cette approche constitue des lots d'étalonnage et de prédiction représentatifs de taille égale. La validation du modèle est donc plus réaliste.

Le principal inconvénient de la méthode de Kennard et Stone et la méthode duplex est qu'elles ne tiennent absolument pas compte de la variable à prédire (Y). En effet, l'inclusion de la variable Y dans le processus de sélection résulterait en une distribution des échantillons d'étalonnage plus efficace, améliorant ainsi les capacités prédictives et la robustesse du modèle construit.

Bien sûr il reste encore une autre approche beaucoup plus simple : la sélection effectuée par l'analyste. En effet, celui-ci peut utiliser sa propre connaissance des échantillons pour les répartir en deux groupes, dans la mesure où la taille du lot de données initiales reste acceptable. Le problème de cette méthode est le danger de ne pas prendre en compte toute la variabilité.

Le nombre d'échantillons à sélectionner est également un point important lors de la construction de modèles quantitatifs. En effet, les lots d'étalonnage et de prédiction doivent contenir suffisamment d'échantillons pour couvrir tout le domaine de variation pour l'un et valider le modèle sur tout le domaine expérimental pour l'autre. Dans la pratique, le nombre d'échantillons disponibles étant assez limité, l'analyste doit recherche le meilleur compromis entre le nombre d'échantillons et leur représentativité.

5.6. Comparaison statistique de modèles quantitatifs : test de Fisher

Pour la comparaison de modèles quantitatifs, une approche statistique consiste à comparer les erreurs totales de deux méthodes : il s'agit du test décrit par Haaland et Thomas [89], appelé « test de Fisher ». L'hypothèse de départ H_0 est la suivante : les deux modèles ont des SEP qui ne sont pas significativement différents avec un risque α de 5 %. Le test de Fisher est calculé suivant la relation :

$$\text{Équation 27 : } F_{calculé} = \frac{SEP_1^{\,2}}{SEP_2^{\,2}} \text{ avec } SEP_2 < SEP_1$$

On compare ensuite $F_{calculé}$ et $F_{critique}$ lu dans les tables pour n_1-1 et n_2-1 degrés de liberté (n_1 étant le nombre d'échantillons pour valider le modèle 1 et n_2 le nombre d'échantillons pour valider le modèle 2). Si $F_{calculé}$ est supérieur au $F_{critique}$, H_0 est rejetée et les deux méthodes sont considérées comme étant différentes.
Lorsque plusieurs modèles sont comparés suivant l'erreur aléatoire (SEP(C)), une valeur limite du SEP(C) est calculée suivant l'Équation 28 :

Équation 28 : limite de confiance $SEP(C) = SEP(C)_{min} \cdot \sqrt{F_{critique}}$

avec $SEP(C)_{min}$ la plus petite valeur du SEP(C).

Tous les modèles qui ont un SEP(C) compris entre $SEP(C)_{min}$ et la limite de confiance du SEP(C) ne sont pas significativement différents [112].

Au cours de notre étude, l'analyse qualitative et les modèles développés pour l'analyse quantitative ont été effectués sous Matlab® (V7.0, The Mathworks Inc., Natick, USA) à l'aide de la boite à outils Matlab® PLS (Eigenvector Research, V3.5). Les fonctions de base du traitement du signal (transformée de Fourier et ondelettes) proviennent du logiciel Matlab® (V7.0, The Mathworks Inc., Natick, USA). Les procédures de filtrage ont été créées par nous même.

Chapitre 3

Les interférences optiques

Les conséquences spectrales du phénomène d'interférences optiques ont déjà été présentées dans le paragraphe 1 du chapitre 2. A présent, il est nécessaire d'en expliquer l'origine. Ce chapitre a donc pour but de rappeler la théorie des interférences, et de détailler les diverses méthodes proposées pour le traitement de ce problème au cours de cette recherche. Les résultats obtenus viendront conclure cette partie du mémoire.

1. Théorie des interférences optiques

Le spectre proche infrarouge de certains échantillons présente des oscillations qui masquent les pics d'absorption en transmission et en réflexion (Figure 43). Généralement, ces films sont très fins, brillants, lisses et leurs faces sont parallèles.

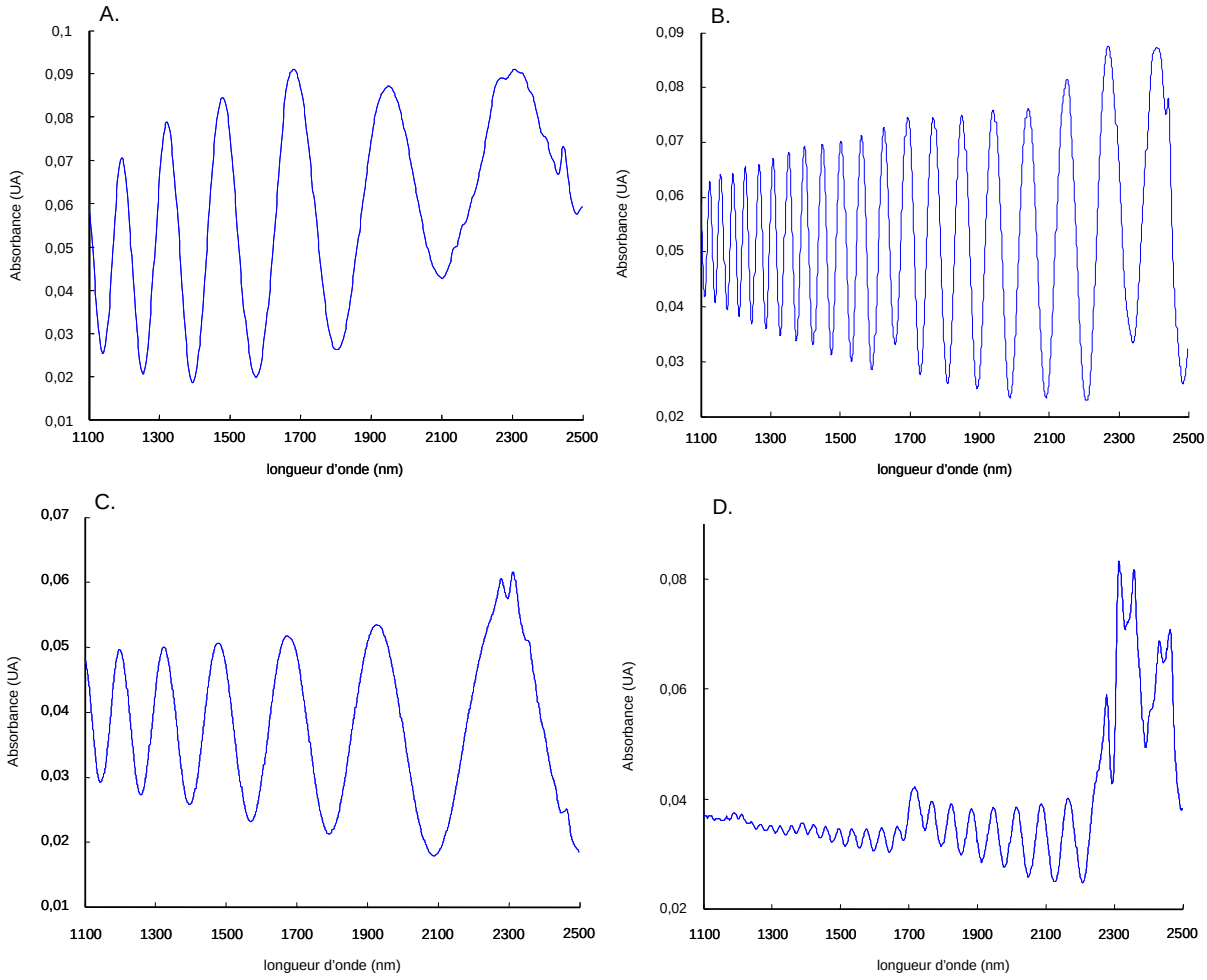


Figure 43 : Spectres PIR de films de PET 4 µm (A.), PET 12 µm (B.), PP 4 µm (C.) et PP 20 µm (D.) en transmission

Il s'agit de franges d'interférences dues aux interférences constructives et destructives des ondes lumineuses réfléchies de façon multiple au sein même de l'échantillon [113-116] .

1.1. Notion d'interférences

La lumière émise par une source monochromatique est décrite par la propagation d'un champ scalaire s(M,t) au point M et à l'instant t. Celui-ci est une composante du champ électromagnétique. L'éclairement, noté ε, est décrit par :

$$\text{Équation 29 : } \varepsilon = 2\left\langle s^2(M,t)\right\rangle$$

Soient deux ondes s_1 et s_2 de même pulsation ω. Le point M reçoit les deux ondes :

$$\text{Équation 30 : } s_1 = a_1.e^{i\varphi_1}.e^{(-i\omega t)}$$

$$\text{Équation 31 : } s_2 = a_2.e^{i\varphi_2}.e^{(-i\omega t)}$$

$$\text{Équation 32 : } s = s_1 + s_2 = a_1.e^{i\varphi_1}.e^{(-i\omega t)} + a_2.e^{i\varphi_2}.e^{(-i\omega t)}$$

avec a_1, φ_1, a_2 et φ_2 les amplitudes et phases de s_1 et s_2 respectivement.

L'éclairement résultant est décrit par l'équation suivante :

$$\text{Équation 33 : } \varepsilon = 2\left\langle (s_1 + s_2)^2\right\rangle = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 4\left\langle s_1 s_2\right\rangle$$

A partir de là, deux cas sont possibles :

- si $\left\langle s_1 s_2\right\rangle = 0$, alors il y a additivité des éclairements et les ondes sont incohérentes. L'éclairement est localement uniforme, donc il n'y a pas d'interférences.
- si $\left\langle s_1 s_2\right\rangle \neq 0$, le phénomène d'interférences a lieu et les ondes sont dites cohérentes.

Il y a interférences de deux ondes lumineuses dans une région de l'espace lorsque l'éclairement n'est pas la somme des éclairements des deux ondes. En fait, les

interférences n'ont lieu que si les ondes se superposent et ont la même fréquence, c'est-à-dire qu'elles ont le même comportement temporel. On parle de « cohérence temporelle » ou d'ondes « synchrones ». Puis, les directions de polarisation des ondes doivent être quasi-parallèles. Finalement, les ondes lumineuses doivent être issues d'une source unique. On parle alors de « cohérence spatiale ».

L'amplitude complexe de l'éclairement, notée a^2, est déduite de l'Équation 32 et de l'Équation 33 :

$$\text{Équation 34 : } a^2 = a_1^{\ 2} + a_2^{\ 2} + 2.a_1.a_2.\cos(\varphi_2 - \varphi_1)$$

avec $\varphi_2 - \varphi_1$ le déphasage entre les deux ondes d'origine géométrique, noté φ.

L'amplitude complexe a^2 et l'intensité lumineuse I étant proportionnelles, l'Équation 34 devient :

$$\text{Équation 35 : } I = I_1 + I_2 + 2.\sqrt{I_1 I_2}.\cos(\varphi)$$

Les interférences de deux ondes sont constructives si $I > I_1 + I_2$ et destructives si $I < I_1 + I_2$. A partir de l'Équation 35, deux cas sont possibles (Figure 44) :

- $\varphi = 2k\pi$: les deux ondes sont en phase. Elles se combinent positivement. I est maximale.
- $\varphi = (2k+1)\pi$: les ondes sont en opposition de phase. I est minimale.

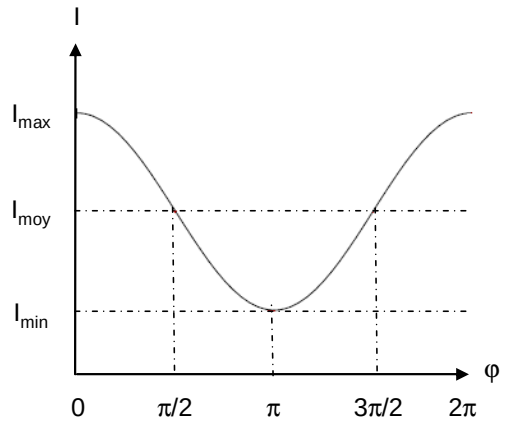


Figure 44 : Intensité lumineuse en fonction du déphasage

On appelle « franges d'interférences » le lieu des points M de l'écran d'observation ayant la même intensité. Les franges sont brillantes si les ondes sont en phase et sombres en opposition de phase. Le contraste des franges *C* est défini par l'Équation 36 :

$$\text{Équation 36 : } C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$$

Pour les interférences de deux ondes, le contraste est écrit en fonction de I_1 et I_2, supposées constantes :

$$\text{Équation 37 : } C = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$$

Quand les deux ondes ont la même intensité, les franges sont parfaitement contrastées (C=1). Sinon il y a perte de contraste (C<1). Le cas limite C=0 correspond à l'absence d'interférences.
Le déphasage entre les deux ondes est lié à la différence de chemin optique (constante), notée δ, par la relation :

$$\text{Équation 38 : } \varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0}.\delta$$

Lorsque les ondes sont en phase, $\delta = k\lambda_0$ et en opposition de phase $\delta = (2k+1)\frac{\lambda_0}{2}$.

On définit l'ordre d'interférences p comme le rapport entre la différence de marche δ et la longueur d'onde dans le vide λ_0 :

$$\text{Équation 39 : } p = \frac{\delta}{\lambda_0}$$

- ✓ ***Interférences à ondes multiples***

Lorsqu'une lame mince d'indice n_1 et d'épaisseur uniforme e est éclairée par une source étendue monochromatique de longueur d'onde λ, elle donne des franges d'égale inclinaison à l'infini. La Figure 45 présente les réflexions multiples subies par le faisceau incident au sein même du film fin, ainsi que les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude.

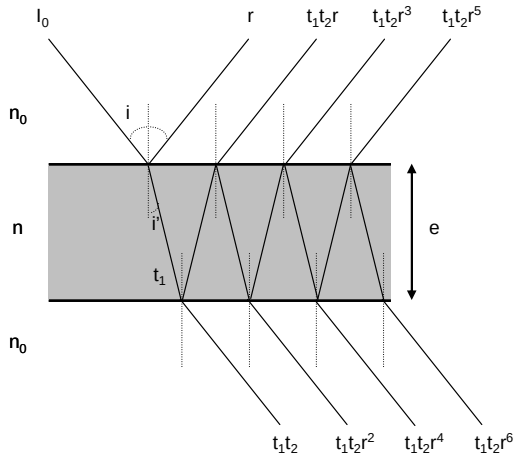


Figure 45 : Interférences des ondes multiples

Avec I_0 : intensité des ondes incidentes,

r : coefficient de réflexion en amplitude,

t_1 : coefficient de transmission du premier dioptre,

t_2 : coefficient de transmission du second dioptre,

e : épaisseur du film,

n_0 : indice de réfraction de l'air,

n : indice de réfraction du film,

i : angle d'incidence,

i' : angle de réfraction.

On définit r, t_1 et t_2 comme suit :

Équation 40 : $$r = \frac{n - n_0}{n + n_0} \qquad t_1 = \frac{2n_0}{n + n_0} \qquad t_2 = \frac{2n}{n + n_0}$$

On définit les facteurs de réflexion et de transmission en intensité tels que $R = r^2$ et $T = t_1 t_2$.

Par le jeu de réflexions et de réfractions successives, le rayon incident donne naissance à une famille de rayons réfléchis et une famille de rayons transmis. Tous les rayons d'une même famille sont cohérents entre eux et peuvent interférer.

Une lame à faces parallèles est un dispositif qui produit des interférences observables par transmission ou par réflexion. C'est a priori un dispositif fonctionnant

en interférences multiples. Concrètement, quand deux ou plusieurs ondes lumineuses se superposent, leurs amplitudes s'ajoutent pour donner une nouvelle onde dont l'amplitude dépend du déphasage entre ces ondes. Lorsque les facteurs de réflexion en amplitude des deux dioptres sont proches de l'unité, les ondes véhiculées par les différents rayons transmis ont pratiquement la même amplitude. Il est alors nécessaire de prendre en compte l'ensemble des rayons transmis [116].
Prenons l'exemple d'une lame de verre de microscope d'indice de réfraction n égal à 1,5. Dans ce cas, r = 0,2, R=0,04, t_1 = 0,8 et t_2 = 1,2.

r = 0,2	t_1t_2r = 0,192	$t_1t_2r^3$ = 0,00768	$t_1t_2r^5$ = 0,0003072
t_1t_2 = 0,96	$t_1t_2r^2$ = 0,0384	$t_1t_2r^4$ = 0,001536	$t_1t_2r^6$ = 0,00006144

Tableau 7 : Exemple d'amplitudes des ondes transmises et réfléchies

On peut remarquer que l'amplitude des ondes transmises (en gris dans le tableau précédent) est plus élevée que celle des ondes réfléchies et qu'on pourrait pratiquement limiter l'étude à l'interférence des deux premières ondes.

Concernant les amplitudes complexes des ondes transmises, celles-ci s'écrivent :

$$\text{Équation 41 : } \underline{\varphi}_1 = \underline{\varphi}_0 t_1 t_2$$
$$\text{Équation 42 : } \underline{\varphi}_2 = \underline{\varphi}_0 t_1 t_2 r^2 e^{i\phi}$$
$$\text{Équation 43 : } \underline{\varphi}_3 = \underline{\varphi}_0 t_1 t_2 r^4 e^{i2\phi}$$
$$\text{Équation 44 : } \underline{\varphi}_4 = \underline{\varphi}_0 t_1 t_2 r^6 e^{i3\phi}$$
$$\dots$$

avec $\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0}.2ne.\cos(i')$ la différence de phase entre deux ondes successives.

En introduisant R et T, les amplitudes complexes des ondes transmises deviennent :

$$\text{Équation 45 : } \underline{\varphi}_1 = \underline{\varphi}_0 T$$
$$\text{Équation 46 : } \underline{\varphi}_2 = \underline{\varphi}_0 T R e^{i\phi}$$
$$\text{Équation 47 : } \underline{\varphi}_3 = \underline{\varphi}_0 T R^2 e^{i2\phi}$$
$$\text{Équation 48 : } \underline{\varphi}_4 = \underline{\varphi}_0 T R^3 e^{i3\phi}$$
$$\dots$$

✓ ***Film absorbant, réfléchissant en lumière monochromatique***

Puisque le film absorbe une partie de l'énergie incidente, R+T+A=1 avec A le facteur d'absorption. L'amplitude complexe de l'onde transmise détectée par un spectromètre est la somme des amplitudes complexes des ondes transmises, soit :

$$\text{Équation 49 : } \underline{\varphi}_t = \sum_i \underline{\varphi}_i = \underline{\varphi}_0 T + \underline{\varphi}_0 T R e^{i\phi} + \underline{\varphi}_0 T R^2 e^{i2\phi} + \underline{\varphi}_0 T R^3 e^{i3\phi} + \ldots$$

c'est-à-dire :

$$\text{Équation 50 : } \underline{\varphi}_t = \underline{\varphi}_0 T \left[1 + R e^{i\phi} + R^2 e^{i2\phi} + R^3 e^{i3\phi} + \ldots + R^m e^{im\phi} + \ldots\right]$$

Il s'agit d'une suite géométrique de raison $R \cdot e^{i\phi}$ et R<1, par conséquent :

$$\text{Équation 51 : } \underline{\varphi}_t = \underline{\varphi}_0 T \frac{1}{1 - R e^{i\phi}}$$

L'intensité de l'onde s'écrit suivant l'Équation 52 :

$$\text{Équation 52 : } I_t = \left|\underline{\varphi}_t\right|^2 = \left|\underline{\varphi}_0\right|^2 T^2 \frac{1}{\left|1 - R e^{i\phi}\right|^2}$$

On introduit ensuite l'onde incidente $I_0 = \left|\underline{\varphi}_0\right|^2$, l' Équation 52 devient :

$$\text{Équation 53 : } I_t = I_0 \frac{T^2}{1 + R^2 - 2R\cos\phi}$$

L'Équation 53 régit donc les oscillations présentes sur les spectres PIR en transmission pour certains films.

✓ ***Film absorbant, réfléchissant en lumière polychromatique***

Dans le cas d'une source polychromatique, il y a superposition des franges correspondant à toutes les longueurs d'onde qui constituent la source. Si la fente d'entrée d'un spectromètre est placée au point M, on observe dans le spectre des

raies sombres et des raies brillantes appelées cannelures. Les cannelures sombres correspondent aux radiations telles que la différence de marche δ est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde dans le vide λ_0 :

$$\text{Équation 54 : } \delta = 2ne = m\lambda_0$$

avec m un entier.

Les interférences sont un phénomène optique additif qui n'est pas uniquement du à l'indice de réfraction de l'échantillon. Elles sont dues à des phénomènes que les outils classiques de l'optique ondulatoire ne savent pas décrire. D'autres éléments comme l'état de surface, l'inhomogénéité dans la structure, le mode de fabrication, l'aspect physique… confèrent des propriétés optiques différentes pour chaque film. Ils induisent des variations comme l'enveloppe ou le décalage en longueur d'onde des spectres (Figure 46).

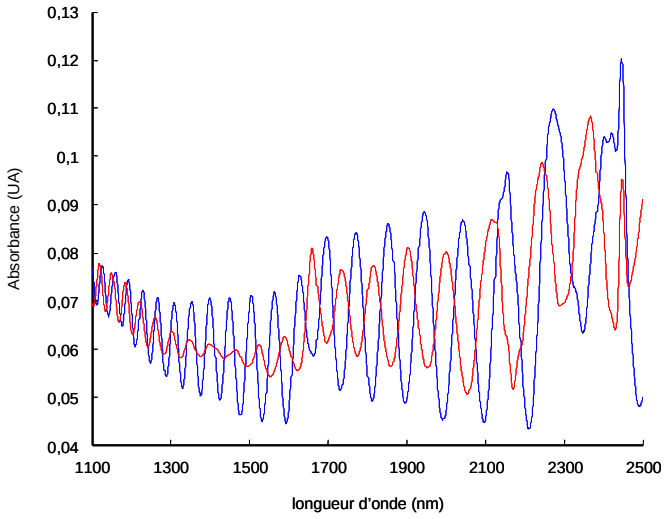


Figure 46 : Spectres PIR de deux échantillons différents de PET de 12 µm

Ces phénomènes observés pourraient être dus à des effets de diffusion au sein même du film. Ils montreraient alors l'influence de la partie imaginaire de l'indice de réfraction, k, appelé coefficient d'extinction dont l'expression est inconnue à ce stade. Ainsi deux échantillons pourraient avoir des indices de réfraction très proches mais des coefficients d'absorption différents, donc des spectres différents. D'autres méthodes optiques comme l'ellipsométrie pourraient sans doute apporter des

informations supplémentaires sur l'indice de réfraction ainsi que sur le coefficient d'extinction.

1.2. Calcul direct de l'épaisseur

Le spectre cannelé présente un rapport direct avec l'épaisseur du film. En effet, à incidence normale, les interférences des ondes sont constructives si la longueur d'onde est liée à l'épaisseur du film par la relation suivante [117] :

$$\text{Équation 55 : } a \times \lambda_i = 2 \times n \times e$$

avec a : nombre entier,

λ_i : longueur d'onde du faisceau incident,

n : indice de réfraction du polymère,

e : épaisseur du film.

Les interférences des ondes sont constructives à des longueurs d'onde supérieures à λ_i si les relations suivantes sont respectées :

$$\text{Équation 56 : } (a-1) \times \lambda_{i+1} = 2 \times n \times e$$
$$\text{Équation 57 : } (a-2) \times \lambda_{i+2} = 2 \times n \times e$$
$$\text{Équation 58 : } (a-3) \times \lambda_{i+3} = 2 \times n \times e$$
$$\vdots$$
$$\text{Équation 59 : } (a-m) \times \lambda_{i+m} = 2 \times n \times e$$

m étant un entier relatif égal au nombre de maxima existant entre λ_i et λ_{i+m}.

D'après l'Équation 55, $a = \dfrac{2 \times n \times e}{\lambda_i}$.

Par conséquent, en remplaçant a par l'expression précédente dans l'Équation 59, on obtient :

$$\text{Équation 60 : } \left(\frac{2ne}{\lambda_i}\right) \times \lambda_{i+m} - m \times \lambda_{i+m} = 2 \times n \times e$$

C'est-à-dire : Équation 61 : $(\frac{2ne}{\lambda_i}) - (\frac{2ne}{\lambda_{i+m}}) = m$

En remplaçant maintenant les longueurs d'onde par les nombres d'onde, on obtient :

Équation 62 : $e = \frac{m}{2n(\overline{\nu}_1 - \overline{\nu}_2)}$

avec $\overline{\nu}_1$ et $\overline{\nu}_2$ les fréquences (en cm^{-1}) correspondant aux maxima extrêmes de l'ensemble des m franges d'interférences.

Par exemple, la Figure 47 présente le spectre proche infrarouge d'un film de PET de 4 µm d'épaisseur nominale.

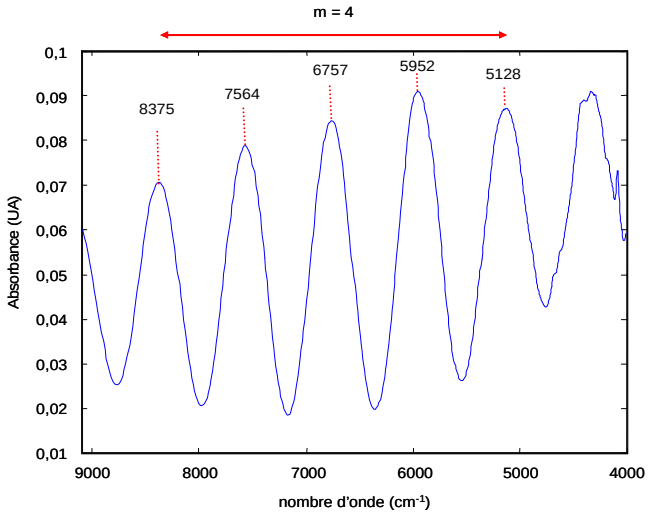


Figure 47 : Calcul d'épaisseur par les franges d'interférence

A partir de la position des maxima et de l'Équation 62, on calcule l'épaisseur de cet échantillon. On admettra que l'indice de réfraction du PET soit égal à 1,575 et que celui-ci ne varie pas ou très peu dans le domaine du proche infrarouge.
Ainsi :

$$e = \frac{4}{2 \times 1{,}575 \times (8375 - 5128)} = 3{,}91 \mu m$$

Cette technique de mesure d'épaisseur a déjà été décrite à maintes reprises dans la littérature [117-127]. Cependant, deux problèmes majeurs sont rencontrés : l'indice de réfraction et l'utilisation pour les multicouches. En effet, le calcul par les minima ou les maxima implique la connaissance précise de l'indice de réfraction du polymère constituant le film. Or ce dernier varie en fonction de la longueur d'onde. Il est également perturbé par l'absorption. Il est possible de considérer un indice de réfraction moyen de 1,5, mais la précision de l'épaisseur varie en conséquence. De plus, pour les échantillons multicouches brillants et fins, la distinction des minima/maxima est beaucoup plus complexe et l'estimation de l'épaisseur de chacune des couches est quasi impossible.

Le but de l'étude est, rappelons le, de construire des modèles chimiométriques pour des films monocouches dans un premier temps, et des films multicouches dans un second temps. La gamme d'épaisseur des films étant assez large et comme les interférences optiques ne concernent généralement que les épaisseurs inférieures à 50 µm et les films brillants, il n'a pas été envisagé d'utiliser la méthode de calcul par les maxima/minima.

2. Conséquences sur la variabilité des spectres

Malgré la présence d'interférences dont la fréquence d'oscillation est directement liée à l'épaisseur du film, nous avons tenté de construire un modèle prédictif pour un lot d'échantillons provenant d'une même bobine de polypropylène (PP). L'épaisseur nominale exigée par le client est de 20 µm. Au total, 247 échantillons de dimensions 3,4 cm x 5 cm ont été prélevés de façon aléatoire, c'est-à-dire sur les bords de la bobine et au centre.

L'acquisition des spectres proche infrarouge a été réalisée avec un spectromètre Foss NIRSystem, modèle 6500, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Type d'instrument	Dispersif à réseau holographique
Domaine spectral	1100 - 2498 nm
Résolution	2 nm (soit 700 λ)
Nombre de balayages	32
Vitesse d'acquisition	1,8 spectre.s^{-1}
Détecteur	PbS
Source	Tungstène-Halogène
Méthode d'échantillonnage	Transflexion avec un support en téflon

La technique par rayons X de faible énergie en transmission a été utilisée comme méthode de référence pour l'épaisseur des films monocouches de l'étude. Les paramètres sont les suivants :

Résolution	0,05 µm
Nombre de balayages	10
Vitesse de balayage	3 cm/s
Détecteur	Compteur Geiger-Müller
Source	Tube à rayons X
Méthode d'échantillonnage	Transmission
Collimateur	8 mm

D'après les valeurs obtenues par cette méthode, la gamme d'épaisseur s'étend de 19 à 20,79 µm.

La Figure 48 A. présente les spectres PIR de ces 247 échantillons. On remarque très rapidement sur ces graphiques que l'ensemble de spectres n'est absolument pas uniforme et qu'il existe un décalage en longueur d'onde des oscillations entre les spectres (Figure 48 B.). La fréquence des oscillations est différente pour chaque spectre puisque l'épaisseur n'est pas identique.

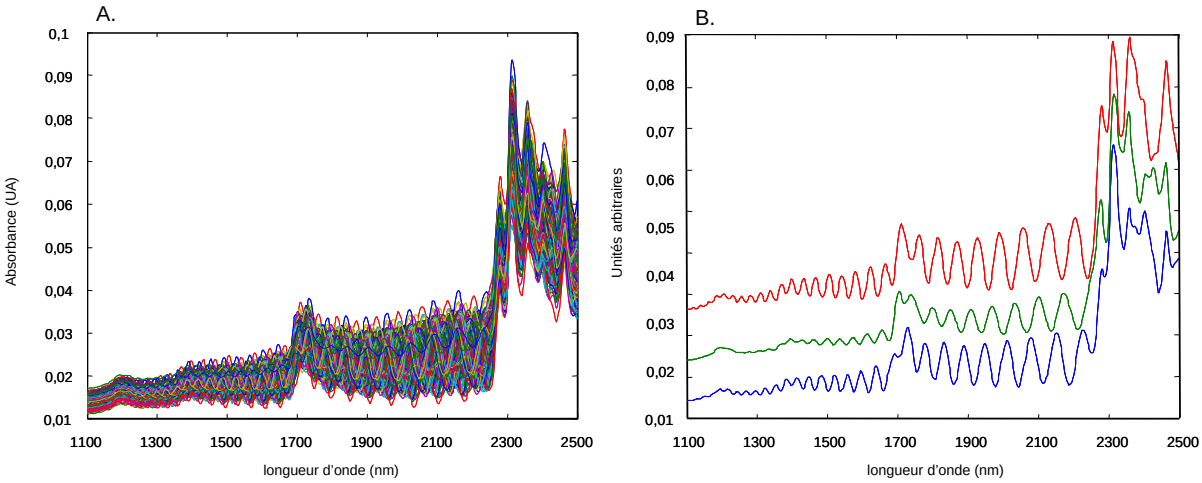


Figure 48 : Spectres PIR de tous les échantillons de PP (A.) et de quelques exemples (B.)

A partir de là, nous avons visualisé le lot de données (centrées) et tenté de détecter les échantillons aberrants grâce à l'ACP. Les résultats sont présentés dans les Figure 49 et Figure 50.

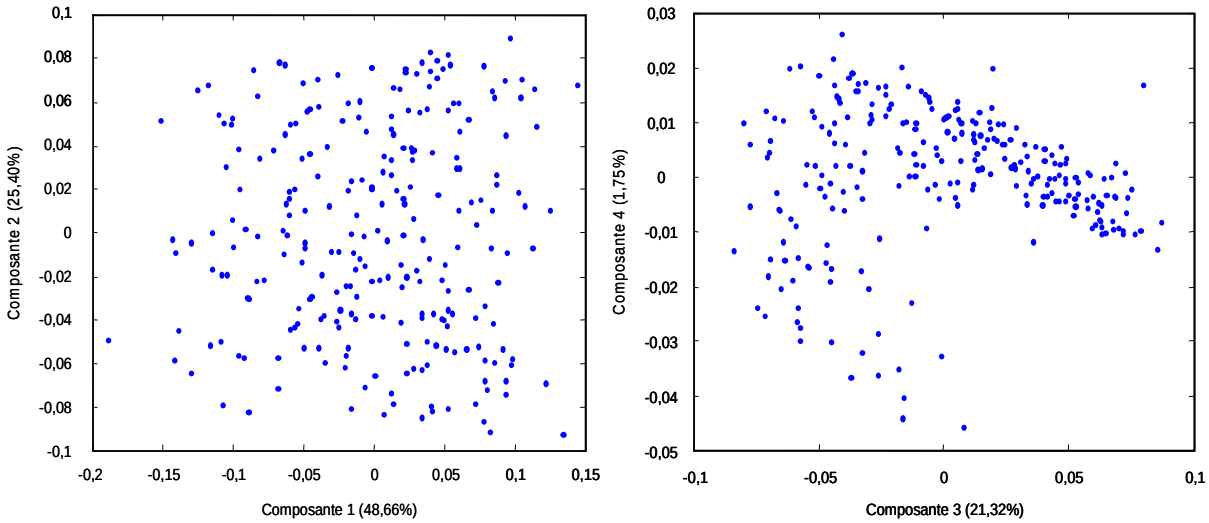


Figure 49 : Représentation des données avec les composantes obtenues par l'ACP

Les deux premières composantes, notées CP1 et CP2, représentent 74,06 % de la variance totale et les deux suivantes, notées CP3 et CP4, 23,07 %. La visualisation des échantillons dans le plan (CP1, CP2) montre une certaine homogénéité du nuage de points (Figure 49). En effet, il n'y a pas de groupes distincts. Dans le plan (CP3, CP4), les échantillons sont moins homogènes. Il est donc intéressant de voir en détail l'allure des vecteurs propres (Figure 50).

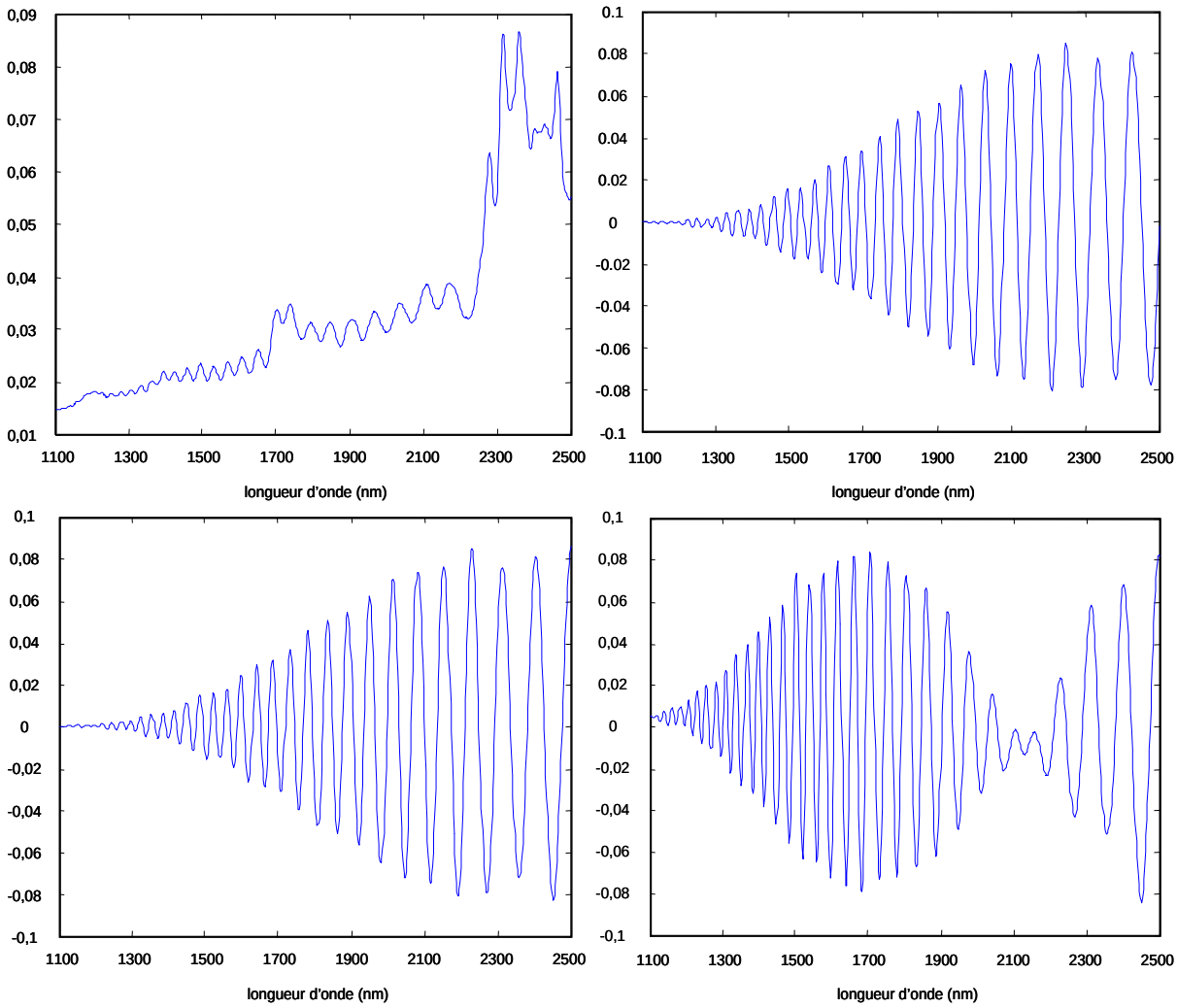


Figure 50 : Quatre premiers vecteurs propres obtenus par ACP

Le premier vecteur (en haut à gauche de la Figure 50) a la même allure que le spectre moyen avec la présence des oscillations qui masquent une partie du spectre d'absorption. Les trois autres vecteurs propres sont caractérisés uniquement par des oscillations dont la fréquence et la phase diffèrent à chaque fois. Ceci signifie donc qu'en fait il y a autant de composantes que de fréquences et de phases différentes. Par conséquent, la variance n'est donc pas corrélée aux variations de l'absorption dues à l'épaisseur mais à la fréquence et la phase d'oscillation.

Nous avons toutefois construit un modèle prédictif avec les spectres prétraités par des méthodes classiques de la chimiométrie, le centrage des données ici. La constitution des lots d'étalonnage et de prédiction a été effectuée suivant l'algorithme de Kennard et Stone. Ainsi les deux lots contiennent respectivement 165 et 82 échantillons. La méthode de validation croisée par groupe de 10 « venetian blinds » a été choisie. Celle-ci consiste à sélectionner les échantillons n°1 à 10 du lot

d'étalonnage pour constituer le lot de validation croisée, de construire un modèle avec les n-10 échantillons restants et de prédire les échantillons du lot de validation croisée. Ensuite, la procédure est réitérée avec les échantillons 11 à 20, puis 21 à 30…La Figure 51 montre la corrélation entre les valeurs prédites par la régression PLS et les valeurs de référence pour l'étalonnage et la prédiction. Les caractéristiques du modèle construit sont regroupées au sein du Tableau 8.

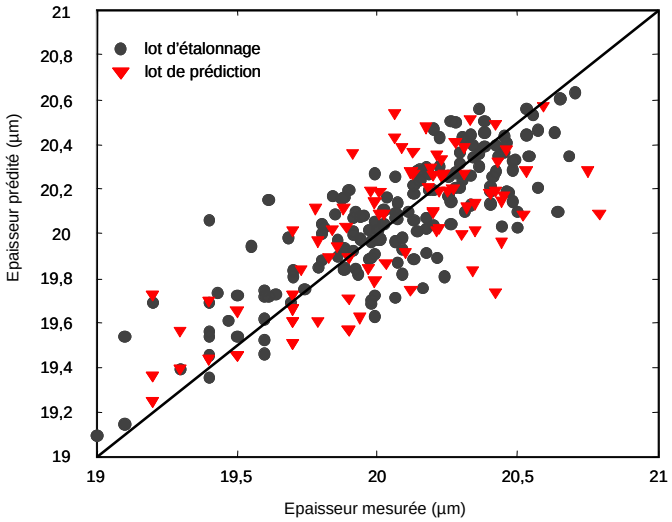


Figure 51 : Corrélation entre valeurs prédites et valeurs de référence

R^2	0,63
Nombre de facteurs	16
SEC (µm)	0,20
SECV (µm)	0,25
SEP (µm)	0,25
Biais (µm)	0,02
SEP(C) (µm)	0,25

Tableau 8 : Caractéristiques du modèle prédictif construit pour le lot de données

On constate que le nombre de facteurs nécessaires pour que l'erreur de validation croisée atteigne le minimum est assez élevé, alors que la source principale de variation est l'épaisseur sur un produit relativement simple. Encore une fois ceci est dû aux oscillations dont la fréquence et la phase diffèrent suivant les spectres.

De même, étant donnée la largeur de la gamme d'épaisseur (1,79 µm), l'erreur de prédiction corrigée du biais (0,25 µm) est très importante. Le modèle construit n'est donc pas satisfaisant.

Les prétraitements habituels de la chimiométrie (SNV, detrending, dérivées première et seconde, OSC) ont été utilisés pour construire d'autres modèles prédictifs. Les résultats, qui ne sont pas présentés dans ce mémoire, sont sensiblement identiques.
L'idée est donc de trouver une solution permettant d'éliminer les interférences présentes sur certains spectres ou d'en limiter très fortement les effets. Deux types de méthodologies ont été envisagés :

- soit un traitement mathématique considéré alors comme un prétraitement avant la construction d'un modèle prédictif unique : la transformée de Fourier rapide (FFT) et les ondelettes. Ce sont des méthodes de transformation des données en fréquence et/ou en temps.
- soit une configuration instrumentale capable optiquement d'éviter ou de restreindre les réflexions multiples au sein même de l'échantillon : la réflexion à l'angle de Brewster.

Nous avons ensuite comparé leur efficacité sur le même lot d'échantillons de la bobine de PP.

3. Traitements mathématiques des spectres

Les interférences optiques sont caractérisées par des oscillations venant s'ajouter au spectre d'absorption. Nous avons d'ailleurs décrit dans le paragraphe 1.1 l'équation qui régissait ce signal en transmission. Nous avons également montré que la fréquence d'oscillation était étroitement liée à l'épaisseur du film monocouche. Les méthodes mathématiques les plus adaptées au traitement des oscillations sont des méthodes de transformation en fréquence et/ou en temps, d'où le choix de la transformée de Fourier rapide et des ondelettes (« wavelet » en anglais).

3.1. La transformée de Fourier rapide (FFT)

3.1.1. Théorie de la transformée de Fourier

La propriété clé de la transformée de Fourier [128-132] est sa capacité à permettre l'analyse globale d'une fonction ou d'un signal dans les domaines temporel

et fréquentiel. C'est une projection des données initiales sur une base vectorielle constituée de sinusoïdes de fréquences différentes. La transformée de Fourier continue décompose ou sépare un signal continu s(t) en une somme infinie de sinusoïdes de fréquences différentes. Mathématiquement, cette relation est décrite par l'Équation 63 :

$$\text{Équation 63 : } S(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) \times e^{-j2\pi ft} dt$$

Où s(t) est le signal continu à décomposer en somme infinie de sinusoïdes, S(f) la transformée de Fourier de s(t) et f la fréquence.

La transformée de Fourier inverse est établie par l'Équation 64 :

$$\text{Équation 64 : } s(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(f) \times e^{j2\pi ft} df$$

La représentation de la transformée de Fourier est un diagramme qui montre l'amplitude et la fréquence de chaque sinusoïde, représentation d'un signal dans le domaine des fréquences. Un exemple est présenté dans la Figure 52.

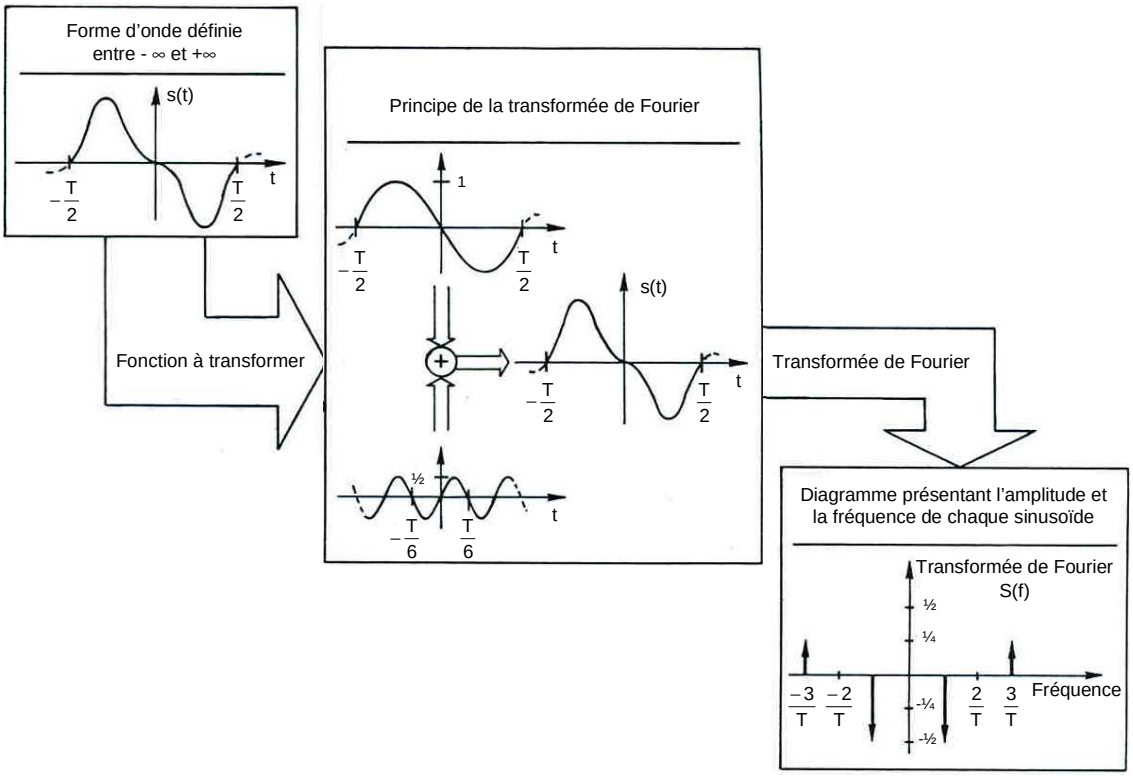


Figure 52 : Interprétation de la transformée de Fourier [130]

La transformée de Fourier discrète est un cas particulier de la transformée de Fourier continue. Elle est appliquée à des signaux discrets ou échantillonnés. Mathématiquement, elle est définie par l'Équation 65 :

$$\text{Équation 65 : } G\left(\frac{n}{NT}\right) = \sum_{k=0}^{N-1} g(kT) \times e^{-j2\pi nk/N}$$

Avec g : le signal discret,

G : la transformée de Fourier discrète de g,

n = 0,1,…N-1,

T : la fréquence d'échantillonnage,

N : le nombre de points.

La transformée inverse s'écrit :

$$\text{Équation 66 : } g(kT) = \frac{1}{N}\sum_{k=0}^{N-1} G\left(\frac{n}{NT}\right) \times e^{j2\pi nk/N}$$

Avec k = 0,1,…N-1.

Dans le cadre de la spectroscopie proche infrarouge, le signal discret est un spectre comportant les valeurs de l'absorbance aux N nombres d'onde. La transformée de Fourier discrète d'un spectre est donc une fonction de longueurs et la fréquence d'échantillonnage est la résolution des nombres d'onde.

La transformée de Fourier rapide (FFT) est un concept d'analyse et de traitement du signal très largement utilisé depuis 1965. L'évolution de l'informatique a fait de la FFT un outil d'analyse puissant et pratique. Ainsi, les applications sont très variées : les radars, les sonars, la communication, la parole, la musique, l'imagerie mais aussi la spectroscopie. La FFT est simplement un algorithme qui calcule la transformée de Fourier discrète beaucoup plus rapidement que les autres algorithmes. Généralement, l'algorithme de transformation est celui de Cooley-Tukey [133]. L'Équation 65 décrit en fait le calcul de N équations, la FFT met alors en jeu une factorisation de matrice qui est décrite dans la littérature [130].

Graphiquement, la transformée discrète est symétrique à n=N/2. Ainsi la partie réelle est paire et les résultats au-delà de n=N/2 sont simplement les résultats des

fréquences négatives (les programmes fournissent des résultats en fonction du paramètre n et non pas de la fréquence).
Lorsqu'un signal est périodique, la transformée de Fourier est nulle excepté à la fréquence d'oscillation (Figure 53), il y a en effet deux pics de Dirac.

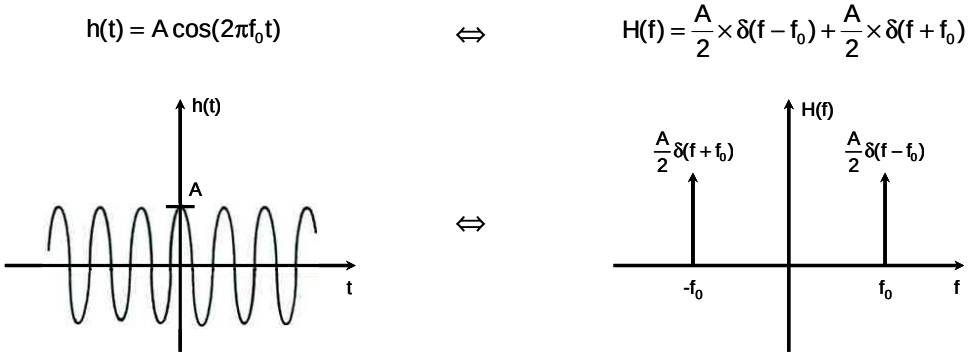


Figure 53 : Cas d'une fonction sinusoïdale

3.1.2. Filtrage des spectres PIR

Dans notre étude, le spectre proche infrarouge comporte les oscillations caractéristiques des interférences optiques auxquelles vient s'ajouter le spectre d'absorption. La transformée de Fourier du spectre doit donc comporter la transformée de Fourier du spectre d'absorption ainsi que les deux pics à la fréquence d'oscillation de la contribution des interférences. Pour s'affranchir de cette dernière, l'idée est donc de supprimer les pics de la transformée de Fourier et d'effectuer la transformation inverse de façon à récupérer un spectre proche infrarouge filtré. Cette méthode a déjà donné lieu à deux publications par Jeszenszky *et al.* [134, 135]. Les auteurs ont choisi de remplacer les pics caractéristiques des interférences soit par interpolation [134] soit par une régression linéaire sur les transformées de Fourier de spectres ne présentant pas d'oscillations [135]. La démarche de cette méthode est la suivante :

1. Les spectres initiaux sont traités en fonction des nombres d'onde,
2. Interpolation des spectres pour que le nombre de points soit égal à une puissance de 2 (la plus proche possible du nombre de points initial),
3. FFT,

4. Suppression des pics,
5. Remplacement des points par interpolation,
6. FFT inverse,
7. Interpolation du spectre de façon à revenir au nombre de points initial,
8. Obtention du spectre filtré.

Nous avons utilisé cette technique de suppression des oscillations sur le spectre PIR d'un film de PET dont l'épaisseur est de 4 µm. Initialement, le spectre comportait 700 points. Nous avons donc effectué une interpolation afin d'obtenir un spectre de 512 points et la transformée de Fourier de celui-ci. Le spectre interpolé comporte les oscillations et l'apparition de pics d'absorption entre 4000 et 4500 cm^{-1}. La transformée de Fourier du spectre interpolé est présentée dans la Figure 54.

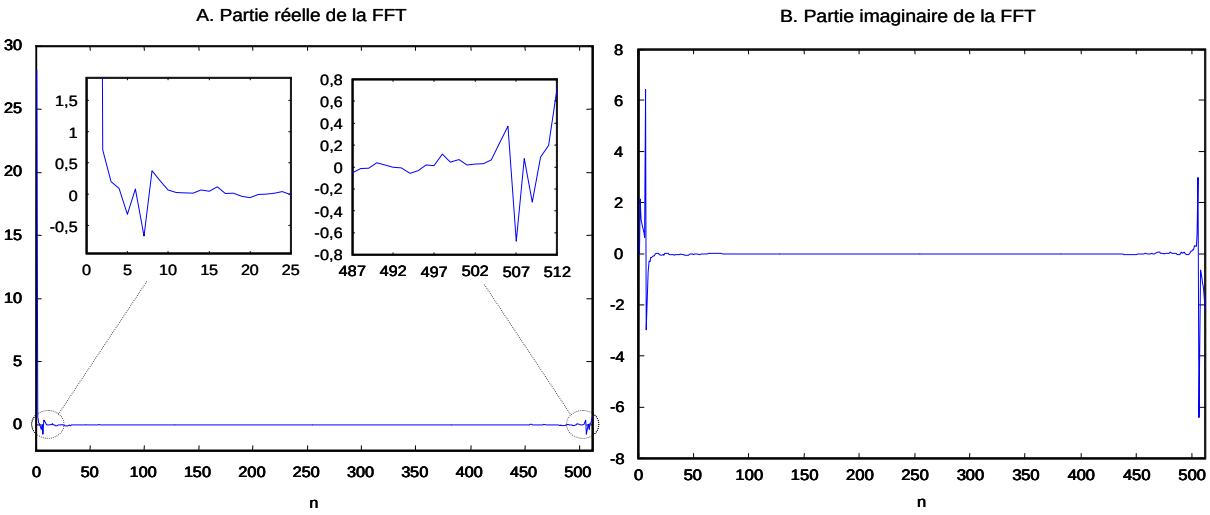


Figure 54 : Transformée de Fourier du spectre PIR du PET 4 µm

On peut noter que la partie réelle (Figure 54 A.) présente tout d'abord un pic à n=1 qui est la transformée de Fourier d'une constante et deux pics symétriques par rapport à n = 256 qui sont issus des oscillations. Il en est de même pour la partie imaginaire (Figure 54 B.). Ces résultats sont d'autant plus nets lorsqu'on visualise le module de la transformée de Fourier du spectre (Figure 55 C.).

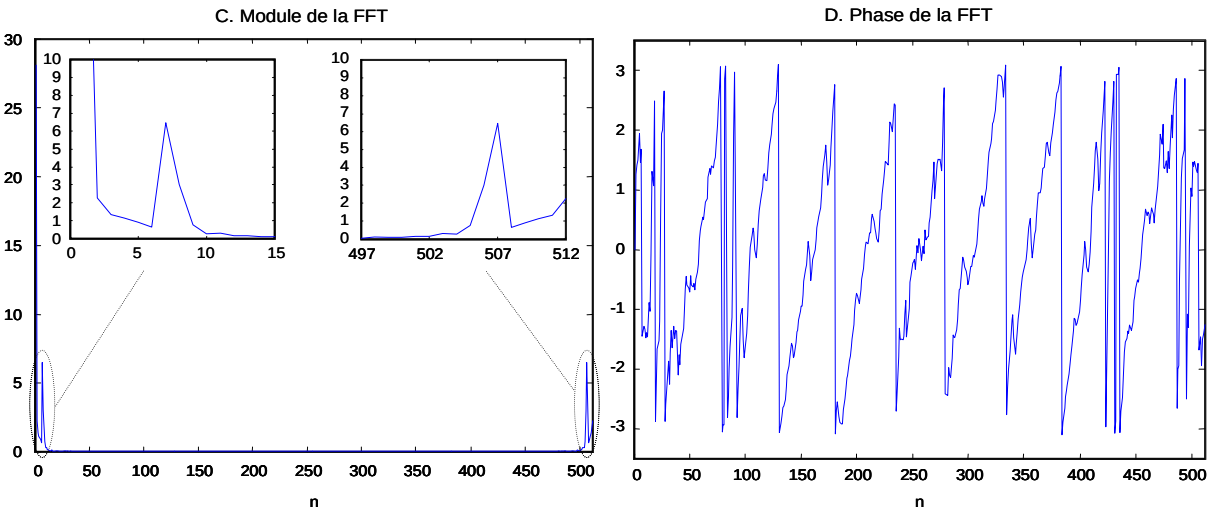


Figure 55 : Module et phase de la FFT

Les deux pics vont donc être supprimés puis remplacés. Ainsi, après la FFT inverse, le spectre filtré (en trait continu dans la Figure 56) est obtenu.

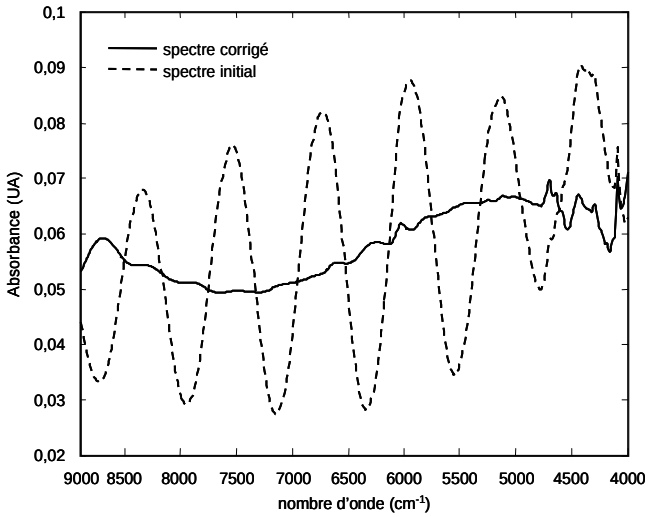


Figure 56 : Efficacité du prétraitement sur un spectre PIR d'un film de PET (4 µm)

On constate l'apparition de certains pics d'absorption notamment entre 4000 et 5000 cm^{-1} et autour de 6000 cm^{-1}. Cependant, une forme d'oscillation de fréquence et d'amplitude différentes masque encore fortement le spectre d'absorption. Il peut s'agir de fréquences multiples de la fréquence fondamentale ou encore des effets de l'absorption et de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Si on applique de nouveau la méthode de Jeszenszky *et al.*, les pics caractéristiques des interférences au sein de la transformée de Fourier sont

confondus avec l'information spectrale et ne peuvent donc plus être distingués et éliminés.

3.1.3. Utilisation des interférences optiques

Cette méthode d'élimination mathématique du phénomène d'interférences n'est donc pas satisfaisante. Cependant les programmes de calcul de la FFT fournissent des graphiques en fonction des points de la FFT. En réalité, comme nous avons pu le voir précédemment, la transformée de Fourier permet de passer du domaine temporel au domaine fréquentiel, la transformée de Fourier inverse du domaine fréquentiel au domaine temporel. Or, dans le cas de la spectroscopie proche infrarouge, il s'agit du passage des nombres d'onde (cm^{-1}) à des longueurs exprimées en cm. Celles-ci correspondent à des épaisseurs optiques apparentes, donc à des épaisseurs géométriques. Cela signifie que la largeur pleine échelle, c'est-à-dire l'épaisseur maximale repérable sur le graphique, sera inversement proportionnelle au pas d'interpolation suivant l'Équation 67 :

$$\text{Équation 67 : } L = \frac{10^4}{P}$$

Où L est la largeur pleine échelle exprimée en µm et P le pas d'interpolation exprimé en cm^{-1}.

La résolution optique entre deux points de la transformée de Fourier $R_{optique}$ est donc :

$$\text{Équation 68 : } R_{optique} = \frac{L}{n}$$

Où L est la largeur pleine échelle (µm) et n le nombre de points utilisés pour la FFT.

Et finalement, la résolution réelle $R_{réelle}$ (µm) est obtenue par la relation suivante :

$$\text{Équation 69 : } R_{réelle} = \frac{R_{optique}}{2 \times n_r} = \frac{10^4}{2 \times n_r \times n \times P}$$

Où n_r est l'indice de réfraction du polymère constituant le film.

A partir de là, il est possible de tracer le module de la transformée de Fourier du spectre en fonction de l'épaisseur réelle et d'en déduire l'épaisseur du film par la position du pic caractéristique des oscillations (Figure 57).

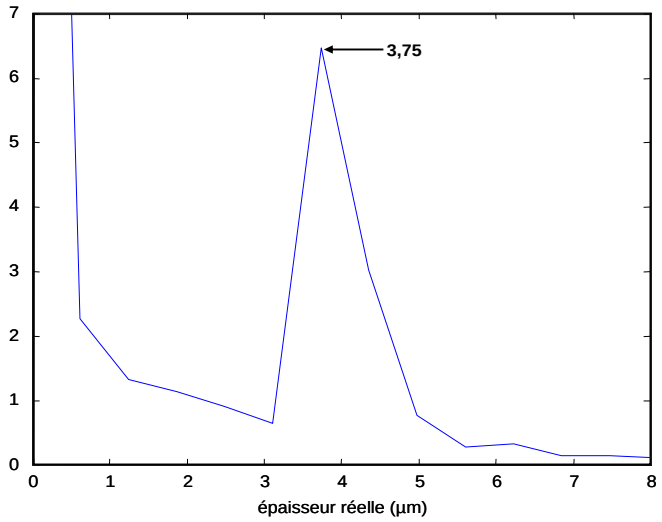


Figure 57 : Module de la FFT en fonction de l'épaisseur réelle

Pour le film de PET de 4 µm d'épaisseur nominale, la position du pic indique une épaisseur réelle de 3,75 µm. Cependant, il n'est pas certain que ce soit effectivement la position du maximum. On pourrait penser qu'il est possible de s'en approcher et donc d'améliorer la précision de la mesure d'épaisseur en augmentant la résolution réelle, puisque celle-ci dépend du nombre de points utilisés pour le calcul de la FFT. Cependant, prendre un nombre de points plus important que le spectre initial pour la FFT revient en fait à convoluer le spectre PIR et une fonction porte ou fenêtre rectangulaire telle que :

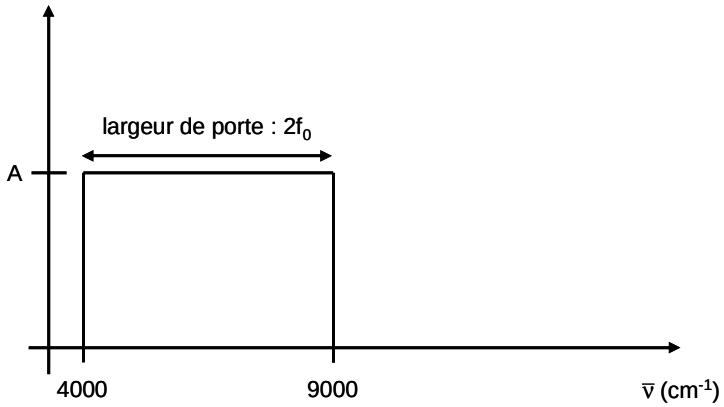


Figure 58 : Fenêtre rectangulaire

Cette fonction est définie par :

$$h(\bar{\nu}) = A \text{ si } \bar{\nu} \in [4000 ; 9000]$$

$$= 0 \text{ ailleurs}$$

$$\Downarrow \text{FFT}$$

$$H(l) = 2Af_0 \frac{\sin(2\pi f_0 l)}{2\pi f_0 l}$$

où l représente une longueur (cm) et f_0 la largeur de la fenêtre (cm^{-1}).

Dans un tel cas, les pics caractéristiques des interférences sont déformés voire même inclus dans les oscillations, transformée de Fourier de la fonction porte. Ceci est confirmé par la Figure 59 qui présente le module de la transformée de Fourier du spectre du PET 4 µm avec un nombre de points de la FFT variant entre 256 et 2048. Le pas d'interpolation des spectres avant la FFT est identique dans les quatre cas : 9,96 cm^{-1}. La résolution réelle dont l'expression a été définie dans l'Équation 69 est également indiquée sur chaque graphique.

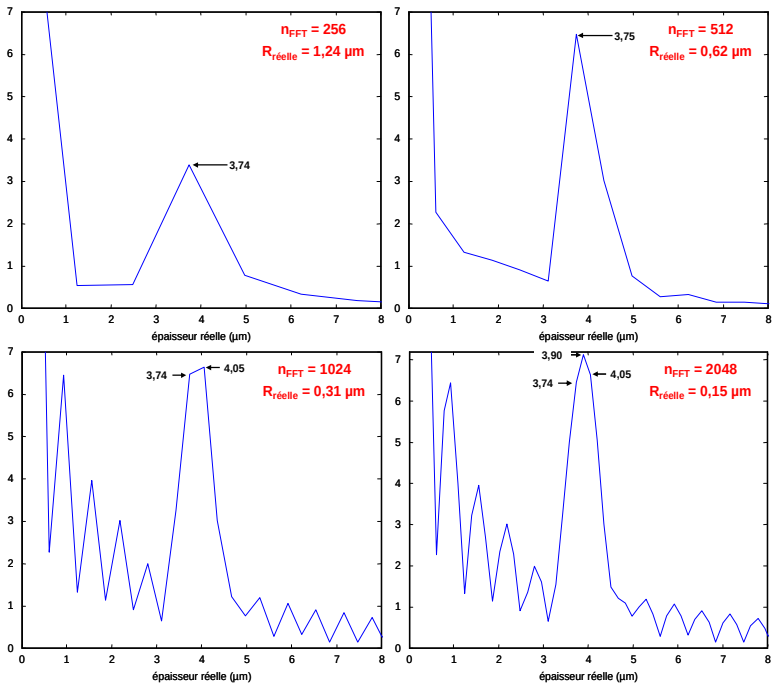


Figure 59 : Effets du nombre de points de la FFT

Une autre solution pour augmenter le nombre de points du spectre initial serait de faire son acquisition avec une résolution plus importante. Or, expérimentalement, les spectromètres actuels ne peuvent pas atteindre une résolution inférieure à 0,5 nm. De plus, cela n'aurait pas de sens d'un point de vue spectroscopique, étant donnée la largeur des bandes dans le proche infrarouge. Cette option n'est donc pas envisageable.

Ainsi la transformée de Fourier offre en théorie deux possibilités de traitement du phénomène d'interférences optiques : soit la suppression, soit l'exploitation. Dans les deux cas, elle reste tout de même assez limitée. D'un côté persistent des oscillations qui masquent ou déforment le spectre d'absorption, et d'un autre côté, la précision de la mesure d'épaisseur est régie par la contrainte du nombre de points utilisés pour le calcul de la FFT. De plus, dans le cas des films multicouches, la détermination de l'épaisseur de chacune des couches reste complexe. Prenons l'exemple d'un bicouche PET-EVA de 30 µm d'épaisseur globale avec une répartition d'épaisseur nominale de 12 et 18 µm. Celui-ci présente un côté brillant (couche de PET) provoquant des interférences du faisceau incident lors de l'analyse et un côté mat (couche d'EVA) qui a plutôt tendance à diffuser la lumière (Figure 60).

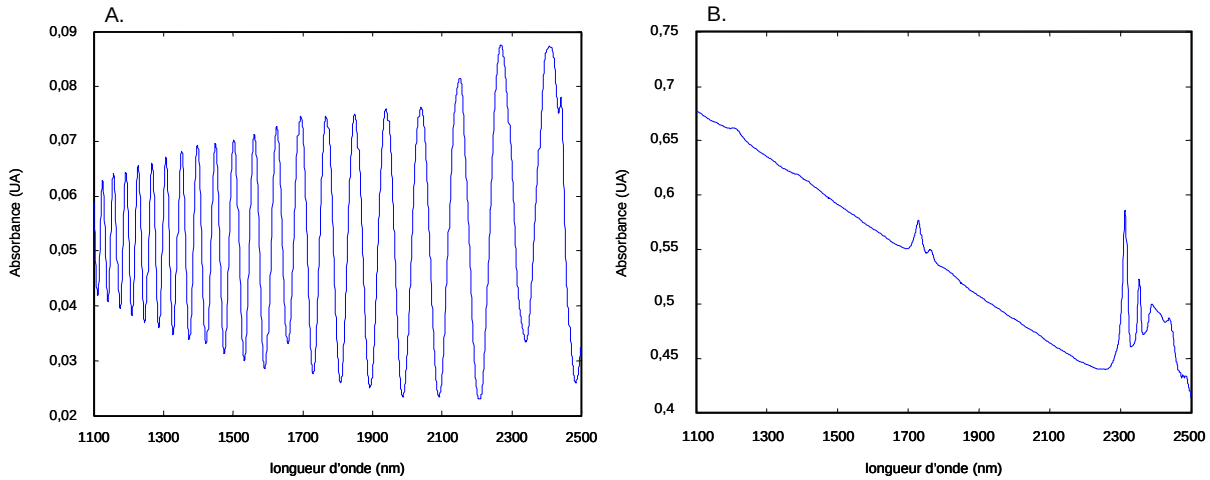


Figure 60 : Spectres PIR du PET 12 µm (A.) et de l'EVA 12 µm (B.)

Le spectre PIR de ce type de film (Figure 61 A.) est perturbé par des oscillations dont l'amplitude est atténuée par rapport au cas d'un film monocouche de PET d'épaisseur nominale identique.

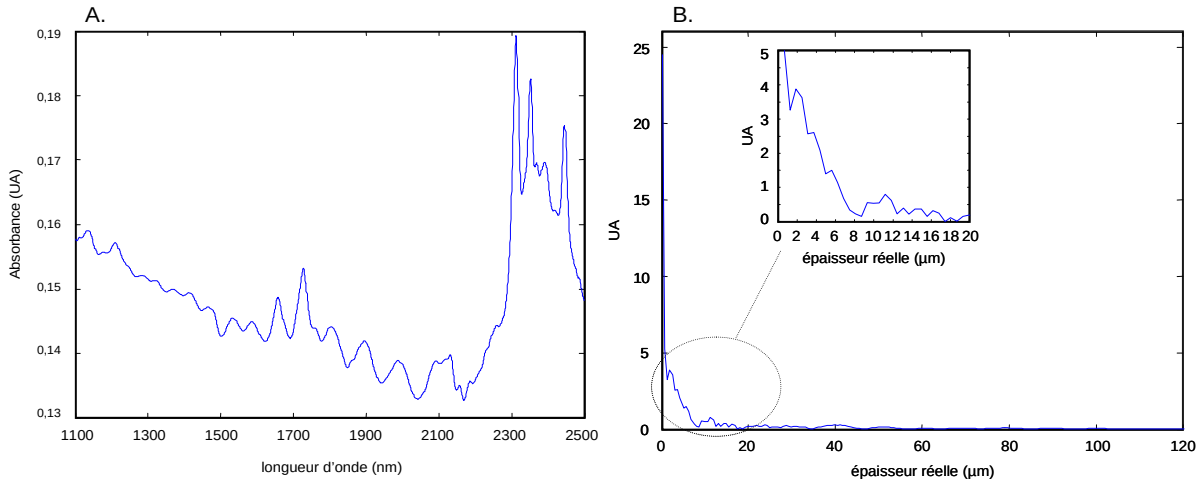


Figure 61 : Spectre PIR du bicouche PET-EVA (A.) et module de la transformée de Fourier du spectre (B.)

Le module de la transformée de Fourier du spectre PIR (Figure 61 B.) ne montre pas clairement de pic de Dirac du à la couche de PET. L'agrandissement de la zone 0-20 µm d'épaisseur sur la Figure 61 B. laisse apparaître un pic aux alentours de 12 µm, mais celui-ci est confondu dans l'information spectrale.

Ainsi la transformée de Fourier ne semble pas être la solution idéale pour le traitement des interférences optiques. Du fait de sa plus grande souplesse et de sa capacité à être appliquée à ce type de signal, les ondelettes qui sont une autre technique de transformation de données ont été utilisées.

3.2. Les ondelettes

3.2.1. Théorie des ondelettes

Tout signal peut être présenté comme une combinaison linéaire d'autres fonctions, appelées fonctions de base. Les ondelettes [136-147] sont une famille de fonctions de base unique grâce à leur caractère local. La transformée en ondelettes est un outil de traitement du signal permettant l'analyse des propriétés locales de signaux complexes, ceux dont la fréquence varie au cours du temps par exemple. Comme la transformée de Fourier, c'est une projection des données initiales sur une nouvelle base vectorielle. Mais la grande différence est que la transformée en ondelettes est la transformation d'un signal dans les domaines fréquentiel et temporel. En effet, on pourrait se demander quel est l'intérêt de translater la fenêtre

d'analyse point par point pour un signal qui varie très lentement [148]. L'idée principale des ondelettes est donc de s'adapter au signal en faisant varier la taille de la fenêtre d'analyse.

Depuis ces dernières années, les applications des ondelettes ont considérablement augmenté. Elles sont notamment utilisées pour :

- l'analyse de signaux oscillatoires non réguliers [142],
- la compression de données [149-153],
- le prétraitement de données (débruitage, lissage et correction de ligne de base) [141, 144, 151, 154, 155],
- la classification de produits pharmaceutiques par sélection d'informations pertinentes [147],
- la standardisation des spectres PIR pour le transfert de calibration [156].

La transformée en ondelettes consiste à translater sur le signal s(t) ou la fonction f(t), suivant l'axe du temps, une fonction de base oscillante, appelée « ondelette mère », avec une certaine largeur de fenêtre d'analyse, appelée « échelle ». L'ondelette mère est ensuite dilatée ou compressée pour créer d'autres échelles (Figure *62*). L'ondelette mère est locale en temps et en fréquence, c'est-à-dire en longueur d'onde et en nombre d'onde pour la spectroscopie proche infrarouge.

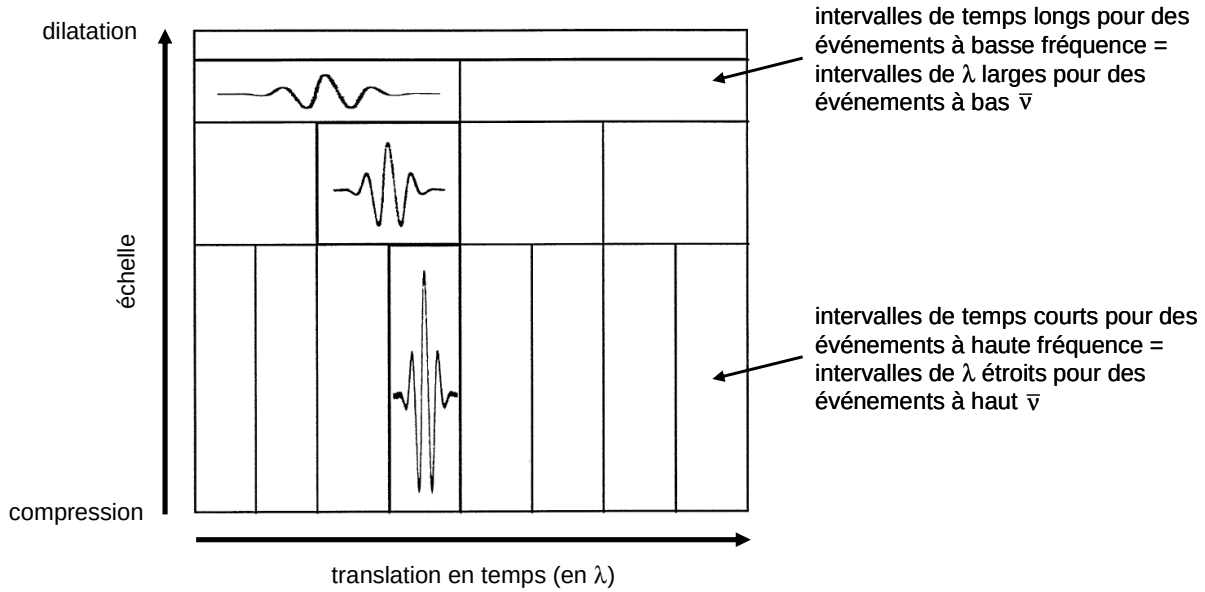


Figure 62 : Variation de la largeur de la fenêtre d'analyse [136]

Lorsque l'échelle est petite, l'ondelette mère est fortement compressée. Lorsque l'échelle est grande, l'ondelette mère est fortement dilatée. Ainsi, pour détecter une caractéristique très ponctuelle, une ondelette étroite sera nécessaire, par contre pour analyser des formes plus globales, il s'agira plutôt d'une ondelette large.
La transformée en ondelettes décompose le signal en contributions locales dont les paramètres sont l'échelle et la position. Chacune des contributions à différentes échelles (appelées également « niveaux de résolution ») représente l'information sur les fréquences du signal.

La transformée continue, la transformée discrète et les paquets d'ondelettes sont les trois axes de la théorie des ondelettes.

- ✓ ***Transformée continue***

La transformée en ondelettes continue est une convolution continue du signal s(t) ou de la fonction f(t) avec des versions translatées et dilatées de l'ondelette mère $\Psi(t)$. Chaque ondelette translatée ou dilatée $\Psi_{a,b}(t)$ (a étant l'échelle et b le paramètre de translation) peut être écrite en fonction de l'ondelette mère $\Psi(t)$ suivant l'Équation 70 :

$$\text{Équation 70 : } \Psi_{a,b}(t) = \frac{1}{\left|\sqrt{a}\right|}\Psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad (a,b) \in \Psi^2 \text{ et } a \neq 0$$

Pour une fonction de durée finie f, la transformée continue en ondelettes $C_f(a,b)$ est définie par :

$$\text{Équation 71 : } C_f(a,b) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \times \overline{\Psi_{a,b}(t)}.dt = \frac{1}{\left|\sqrt{a}\right|}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \times \Psi\left(\frac{t-b}{a}\right).dt$$
$$(a,b) \in \Psi^2 \text{ et } a \neq 0$$

Où f(t) est le signal, $\overline{\Psi_{a,b}(t)}$ le complexe conjugué de l'ondelette, a l'échelle et b la position.

Calculer la transformée en ondelettes continue revient donc à faire l'analyse de f par l'ondelette Ψ. La fonction f est alors décrite par ses coefficients d'ondelettes $C_f(a,b)$.

La transformée en ondelettes consiste en fait à exprimer la qualité de l'ajustement à chaque translation avec les coefficients $C_f(a,b)$. Ceux-ci représentent la corrélation entre l'échelle de l'ondelette à cette position et le signal, c'est-à-dire la similarité entre le signal et l'ondelette suivant a et b.

Les représentations typiques de la transformée en ondelettes continue comportent les valeurs des coefficients $C_f(a,b)$ en deux dimensions. La Figure 63 présente deux exemples de signaux ainsi que leur transformée de Fourier et leur transformée en ondelettes.

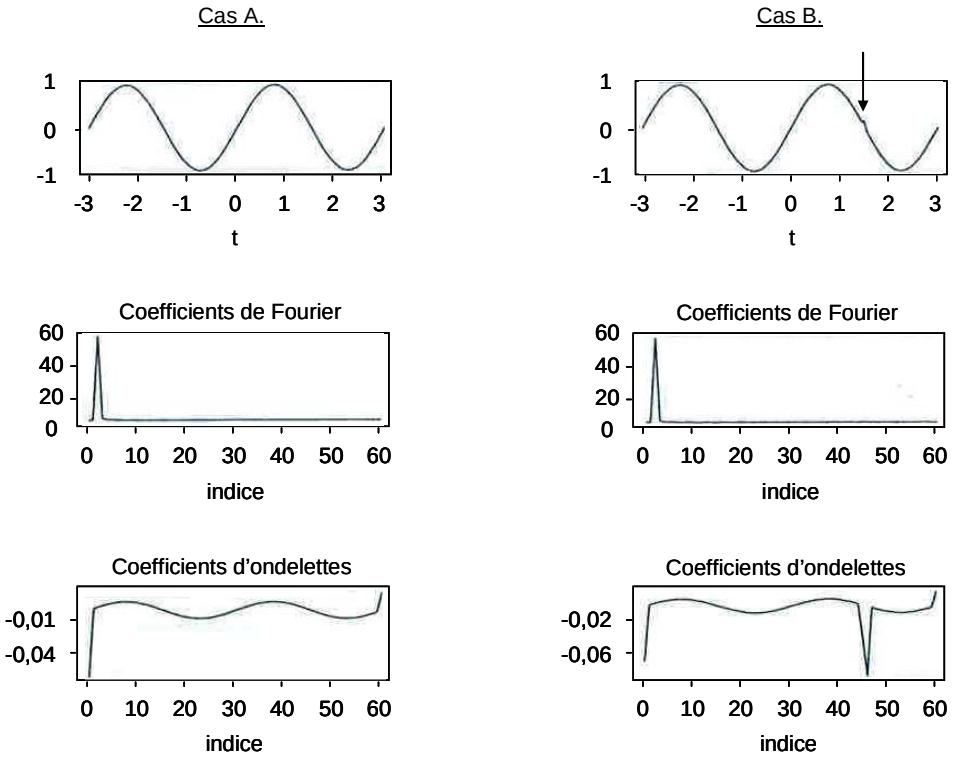


Figure 63 : Comparaison entre la transformée de Fourier et la transformée en ondelettes sur deux signaux différents (A. et B.)

Le signal étudié est la fonction sin(2t) échantillonnée 512 fois dans l'intervalle $[-\pi,\pi]$ (Figure 63 cas A.). La courbe sur la droite (Figure 63 cas B.) comporte une perturbation à t=1,5 indiquée par une flèche. En dessous de chaque courbe se trouvent les coefficients de Fourier et les coefficients d'ondelettes correspondants. La transformée de Fourier est identique dans les deux cas : elle présente un pic caractéristique de la fréquence d'oscillation. Par contre, la transformée en ondelettes est différente. En effet, la perturbation a été détectée. Ces deux exemples simples illustrent les principaux avantages des ondelettes, c'est-à-dire leur capacité à détecter les changements dans un signal qui, en plus, ont lieu sur une courte durée.

L'une des propriétés les plus souvent souhaitées pour une transformée est la réversibilité. Ainsi, la transformée inverse de la transformée en ondelettes continue est définie par l'Équation 72 :

$$\text{Équation 72 : } f(t) = \frac{1}{c}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} C_f(a,b).\frac{1}{\left|\sqrt{a}\right|}\Psi\left(\frac{t-b}{a}\right).\frac{da.db}{a^2}$$

Avec $c = 2\pi.\int \left|\psi_{FT}\right|^2 \frac{d\omega}{|\omega|}$, ω la fréquence et $\left|\psi_{FT}\right|$ la transformée de Fourier de l'ondelette mère.

Puisque la fonction f peut être reconstruite à partir d'un nombre de valeurs restreint pour les variables a et b, il n'est pas nécessaire d'effectuer une transformée en ondelettes continue pour toutes les valeurs de a et de b. On impose alors une contrainte sur a et b qui vont alors prendre des valeurs discrètes, d'où l'existence de la transformée en ondelettes discrète.

- ✓ ***Transformée discrète***

La principale différence entre la transformée en ondelettes continue et la transformée discrète est le choix des valeurs possibles des variables a et b. Dans la transformée discrète les valeurs de a et de b sont telles que :

$$\text{Équation 73 : } a = a_0^j \text{ et } b = k \cdot b_0 a_0^j$$
$$\text{où } (j, k) \in \Omega^2$$

Le choix usuel a_0=2 et b_0=1 est dicté par le théorème d'échantillonnage de Shannon [157]. L'échelle *a* fait désormais référence à j et la position à k. L'ondelette mère est donc dilatée ou comprimée par une puissance de 2 et translatée par des nombres entiers. Chaque ondelette translatée ou dilatée $\Psi_{j,k}$ peut être écrite suivant l'Équation 74 :

$$\text{Équation 74 : } \psi_{j,k}(t) = a_0^{-j/2}.\psi(a_0^{-j}t - kb_0) = 2^{-j/2}.\psi(2^{-j}t - k)$$
$$\text{Où } (j, k) \in \Omega^2$$

La transformée en ondelettes discrète est définie par :

$$\text{Équation 75 : } C_f(j,k) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t).\overline{\psi_{j,k}(t)}.dt = 2^{-j/2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t).\psi(2^{-j}t - k).dt$$

En 1989, une technique de transformation en ondelettes rapide, appelée « analyse multirésolution », a été présentée par Mallat [158]. L'analyse multirésolution définit un cadre permettant d'expliquer les nombreux aspects de la théorie des ondelettes comme par exemple la construction d'une famille d'ondelettes. Le signal doit être de longueur 2^p, où p est un entier. Dans l'analyse multirésolution, une autre fonction, appelée « fonction d'échelle φ » est introduite. Celle-ci est le point de départ de l'analyse et rend le calcul des coefficients d'ondelettes très rapide. On la dilate et on la translate comme Ψ. A partir de l'ondelette et de la fonction d'échelle, des coefficients sont calculés. Ceux-ci constituent deux filtres non récursifs (c'est-à-dire que la sortie dépend uniquement de l'entrée du signal, il n'y a pas de contre-réaction) formant une paire de filtres miroirs quadratiques (« QMF » en anglais). En effet, le premier filtre, passe-bas, obtenu à partir de l'échelle, permet un lissage des données (comme pour une moyenne mobile) appelé « approximation ». Le second, filtre passe-haut obtenu à partir de l'ondelette, comporte les informations de « détail », différences entre deux moyennes locales successives. Les deux types de filtres utilisent le même lot de coefficients d'ondelettes mais avec certaines différences (cf. exemple présenté page 114). Mais la fonction d'échelle φ et les filtres sont imposés par le choix de l'ondelette. Les coefficients des filtres sont groupés dans une matrice W de taille $n_x n$, où n est la longueur du signal à analyser. Les coefficients des filtres sont normés de façon à ce que l'énergie soit la même pour chaque échelle et la constante de normalisation est $1/\sqrt{2}$ (l'énergie étant définie comme la somme au carré de tous les coefficients).

La transformée en ondelettes discrète est exécutée par l'algorithme de décomposition-reconstruction de Mallat [158], dit « algorithme en cascade » ou « algorithme pyramide » (Figure 64).

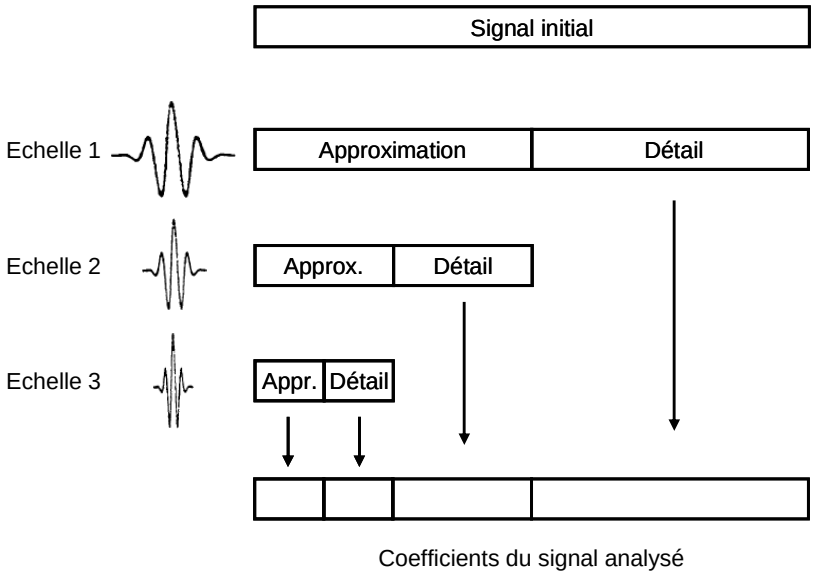


Figure 64 : Algorithme en cascade de Mallat

Remarque : Les coefficients haute fréquence ont une grande résolution tandis que les coefficients basse fréquence ont une faible résolution. Les coefficients d'approximation ont la résolution la plus faible parmi tous les coefficients.

L'algorithme offre une représentation hiérarchique et multirésolution du signal. Sa complexité est seulement linéaire dans la taille des données, plus faible que celle de la transformée de Fourier rapide. Il établit le lien entre les bases orthonormées d'ondelettes et les filtres classiques en traitement du signal. D'où un développement accru des applications comme la compression de signaux.

L'algorithme fonctionne de la façon suivante : la première étape produit n/2 coefficients basse fréquence et n/2 coefficients haute fréquence à partir des données brutes (Figure 65).

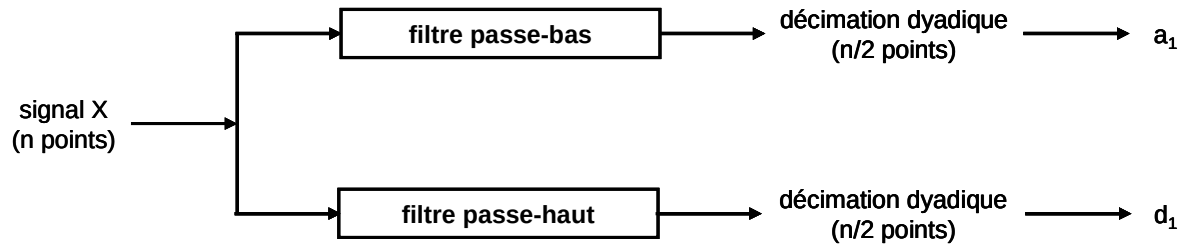


Figure 65 : Première étape de l'algorithme de la transformée discrète en ondelettes

Au cours des étapes suivantes, les composantes haute fréquence sont conservées et les mêmes filtres sont utilisés pour subdiviser les basses fréquences jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'un seul coefficient (Figure 66).

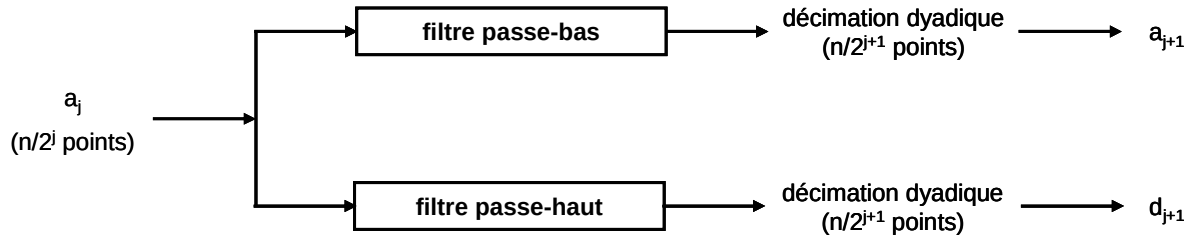


Figure 66 : Passage du niveau j au niveau j+1

On peut noter que, dans cet algorithme, les détails ne sont pas utilisés pour d'autres calculs, c'est-à-dire que seules les approximations à chaque niveau de résolution sont traitées pour obtenir l'approximation et le détail du niveau inférieur.
La reconstruction du signal initial à partir des coefficients d'ondelettes est directe puisque les filtres sont normalisés et orthogonaux :

$$\text{Équation 76 : } W^T W = I$$

Avec W la matrice normalisée des coefficients et I la matrice identité.

Il suffit donc de transposer la matrice W et d'inverser la procédure.
Pour un signal de longueur 2^p, la procédure de filtrage peut être itérée jusqu'à p fois, créant ainsi p niveaux d'échelles différentes séparés par un facteur 2. Elle est rapide puisque $2xcxn$ calculs sont nécessaires pour une transformation complète (c étant le nombre de coefficients des filtres et n le nombre de points du signal initial) [159].
Prenons l'exemple d'un signal comportant 8 points (Figure 67). L'ondelette choisie est l'ondelette de Haar. Les coefficients des filtres sont [1,1] pour la fonction d'échelle et [1,-1] pour l'ondelette. La matrice W est donc de dimensions 8x8.

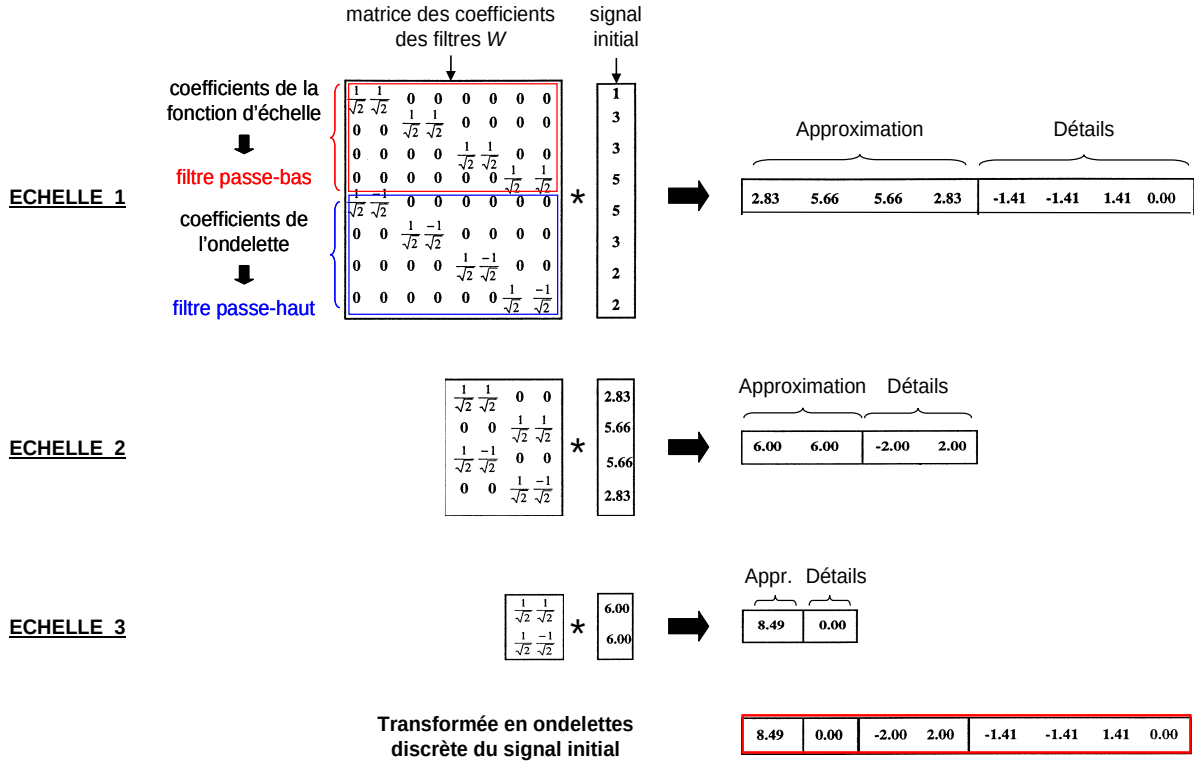


Figure 67 : Exemple d'analyse multirésolution avec l'ondelette de Haar

A l'échelle 1, le filtrage du signal initial par la matrice W produit un signal de même longueur. Ce dernier comporte notamment les coefficients de détails qui ne sont pas pris en compte pour la suite de l'analyse, mais conservés. Les coefficients restants représentent une description approximative du signal initial et sont utilisés comme signal de départ à l'échelle 2. La taille des filtres est ensuite divisée par 2. Le produit de la nouvelle matrice des coefficients des filtres par le signal donne des nouveaux coefficients d'approximation et de détails…La transformée en ondelettes discrète du signal initial regroupe les coefficients d'approximation et de détails à l'échelle 3, ainsi que les coefficients de détails aux échelles 2 et 1.
La procédure de reconstruction du signal à partir des coefficients de la transformée est réalisée avec les filtres de reconstruction associés à l'ondelette de Haar.

L'application de la transformée en ondelettes discrète à la fois aux coefficients de détail et d'approximation résulte en l'expansion de la structure de l'arbre, d'où la naissance des paquets d'ondelettes.

✓ *Les paquets d'ondelettes*

Les paquets d'ondelettes ont été introduits par Coifman, Meyer, Wickerhauser [160] au début des années 90 afin de pallier le manque de résolution fréquentielle de l'analyse en ondelettes. Dans la transformée en ondelettes discrète, seules les approximations de chaque niveau de l'algorithme sont à nouveau décomposées. La grande différence avec la transformée en ondelettes discrète est que la transformée en paquets d'ondelettes consiste justement en la décomposition des approximations et des détails à chaque niveau de résolution. Il ne s'agit donc plus de zoomer uniquement les basses fréquences, mais plutôt de mettre l'accent sur n'importe quelle partie du domaine temps-fréquence. La transformée en paquets d'ondelettes est en fait une généralisation de la transformée en ondelettes discrète. Différentes combinaisons de paquets d'ondelettes peuvent représenter un signal, d'où une certaine redondance des informations. Mais grâce à cela, le nombre de familles d'ondelettes orthogonales possibles augmente considérablement, et les paquets d'ondelettes sont beaucoup plus flexibles.

Les paquets d'ondelettes sont construits par translation et dilatation dyadiques des fonctions φ et Ψ. Un signal ou une fonction continue $f(t)$ peut être représenté(e) comme une combinaison linéaire des paquets d'ondelettes orthogonales :

$$\text{Équation 77 : } f(t) \approx \sum_{j,n,k} w_{j,n,k}.W_{j,n,k}(t)$$

Avec j : dilatation

n : indice d'oscillation (position dans l'arbre) avec $0<n<2^j-1$

k : translation

$w_{j,n,k}$: coefficients de paquets d'ondelettes

$W_{j,n,k}$: paquets d'ondelettes.

Les paquets d'ondelettes sont définis par la relation suivante :

$$\text{Équation 78 : } W_{j,n,k}(t) = 2^{-j/2} W_n(2^{-j}t - k)$$

Puisque les paquets d'ondelettes sont orthogonaux, $w_{j,n,k}$ est décrit par :

$$\text{Équation 79 : } w_{j,n,k} = \int W_{j,n,k}(t).f(t).dt$$

L'ensemble des fonctions $P_{j,n} = \left(W_{j,n,k}(t)\right)$ ($k \in \Omega$) constitue le paquet d'ondelettes (j,n). Les paquets d'ondelettes sont organisés suivant un arbre de décomposition, les quatre premiers niveaux sont présentés dans la Figure 68.

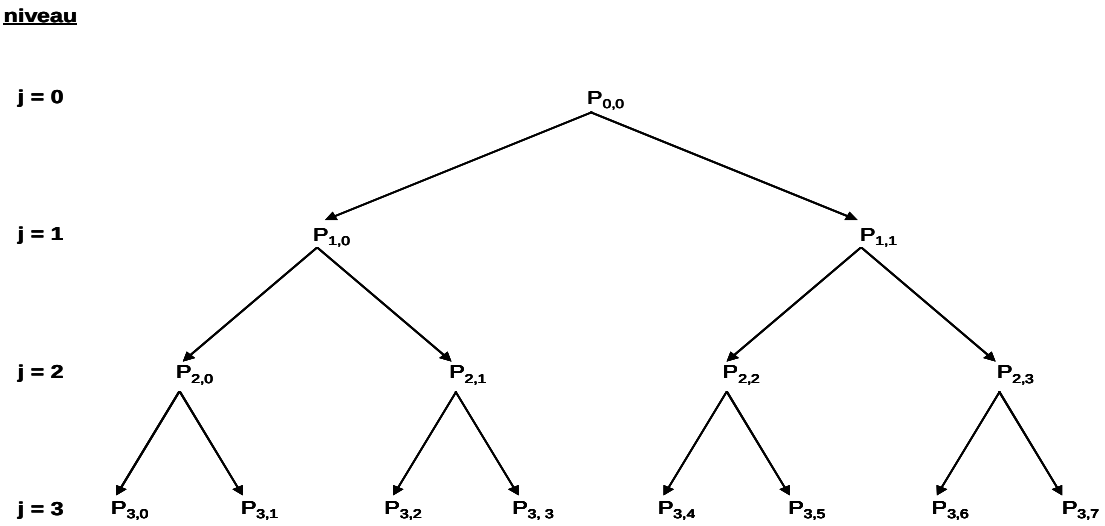


Figure 68 : Arbre de décomposition en paquets d'ondelettes (exemple de 4 niveaux)

L'une des étapes de la transformée en ondelettes, qu'elle soit continue, discrète ou par paquets, est le choix de l'ondelette. En effet, l'analyse en ondelettes permet une liberté supplémentaire par rapport à l'analyse de Fourier dans la mesure où l'ondelette est choisie par l'utilisateur pour l'étude d'un signal particulier.

- ✓ ***Les familles d'ondelettes***

Suivant l'application, il est nécessaire de choisir une ondelette qui possède des propriétés particulières. Les ondelettes de Haar, Daubechies, symmlets et coiflets développées par Daubechies [161, 162] sont des familles d'ondelettes orthogonales à support compact. Elles permettent des décompositions discrètes à l'aide de l'algorithme de Mallat ainsi que la transformée inverse. Une ondelette est dite « à support compact » si elle est non nulle sur un intervalle fini et nulle en dehors de cet intervalle. D'autres propriétés doivent également être prises en compte :

- **la symétrie**, surtout utile pour le traitement d'images, cependant les ondelettes orthogonales à support compact sont rarement symétriques excepté l'ondelette de Haar,
- **la régularité** qui est liée au nombre de fois que l'ondelette peut être dérivée ainsi qu'au nombre de moments nuls,
- **le nombre de moments nuls** : on dit que $\Psi(t)$ a n moments nuls si la condition suivante est satisfaite :

$$\text{Équation 80 : } \int_{-\infty}^{+\infty} t^k \Psi(t)dt = 0 \text{ pour } 0 \leq k < n$$

La fonction Ψ est d'intégrale nulle. Elle est aussi orthogonale aux polynômes de degré inférieur à n. Elle oscille, prenant des valeurs positives et négatives. Le nombre n contrôle les oscillations de Ψ, au sens où plus n est grand, plus Ψ oscille.

Dans notre étude, la forme des ondelettes de Daubechies est la plus appropriée aux spectres proche infrarouge perturbés par des oscillations [163-170, 141, 171, 172]. C'est la raison pour laquelle les autres familles d'ondelettes ne seront pas détaillées ici. La famille d'ondelettes de Daubechies notées « dbn » est la plus courante, n étant le nombre de moments nuls. Les ondelettes de Daubechies n'ont pas d'expression explicite, mais sont caractérisées par la paire de filtres présentée dans la Figure 69.

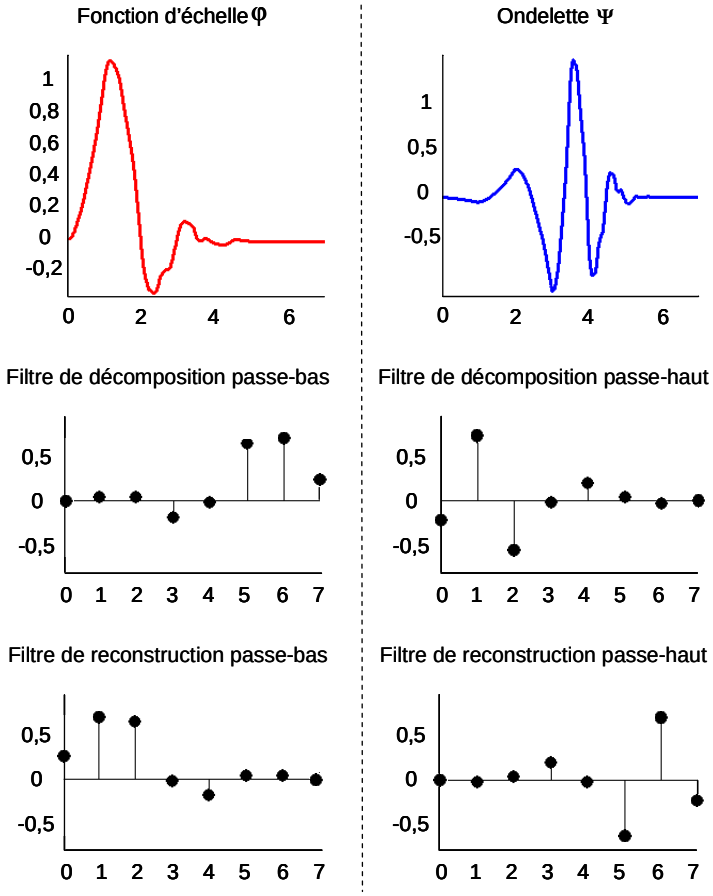


Figure 69 : Caractéristiques des ondelettes de Daubechies avec 4 moments nuls (db4)

En haut, de gauche à droite sur la Figure 69, on trouve la fonction d'échelle et l'ondelette. L'ondelette oscille et son intégrale est nulle. La fonction d'échelle oscille moins et son intégrale est positive. En dessous, les quatre filtres utiles pour le calcul des coefficients lors de la décomposition ou de la reconstruction sont présentés. Ces filtres vont par paire. Deux sont associés à la fonction d'échelle (première colonne) et les deux autres sont associés à l'ondelette (deuxième colonne).

3.2.2. Filtrage des spectres PIR

A l'heure actuelle, aucune étude n'a été menée sur le traitement des oscillations qui perturbent les spectres proche infrarouge par la transformée en ondelettes. Il a donc été nécessaire d'élargir les recherches bibliographiques dans d'autres domaines scientifiques tels que le traitement du signal. Les travaux de Lijun Xu [173] sur une méthode de filtrage d'un signal sinusoïdal ont servi de base pour l'analyse des spectres proche infrarouge. L'objectif de Lijun Xu est de supprimer les effets des harmoniques d'une certaine fréquence sur un signal grâce à la décomposition par

paquets d'ondelettes. Par contre, les signaux parasites que sont les harmoniques sont de faible amplitude. Le choix de la décomposition en paquets d'ondelettes est justifié par le fait que, puisque l'analyse en paquets d'ondelettes filtre les composantes hautes fréquences aussi bien que les basses fréquences, les paquets d'ondelettes sont plus appropriés pour représenter des fonctions qui ont un comportement oscillatoire ou périodique [174].
D'après Lijun Xu [173], sous certaines conditions d'échantillonnage, les coefficients d'ondelettes d'une harmonique deviennent une constante et produisent un décalage de la ligne de base des coefficients d'ondelettes du signal bruité. Il suffit donc de mettre à zéro ces coefficients. Mais en général, les coefficients d'une sinusoïde restent sinusoïdaux dans l'espace des détails de chaque niveau de décomposition.

Soit y le signal observé décrit par l'Équation 81 :

$$\text{Équation 81 : } y = x + r + e = x + \sum_{i=1}^{L} r_i + e$$

Avec x le signal initial, r la somme des harmoniques, e un bruit blanc, $\{r_i\}_{1\le i\le L}$ les harmoniques, L le plus grand ordre des harmoniques.

On définit r_i par l'Équation 82 :

$$\text{Équation 82 : } r_i = a_i \sin(2\pi f_i t + \varphi_i)$$

Avec a_i, f_i et φ_i l'amplitude, la fréquence et la phase initiale de la $i^{ème}$ harmonique et $f_i = i \times f_1$ où f_1 est la fréquence fondamentale.

Dans la décomposition par paquets d'ondelettes orthogonales, chaque coefficient d_{jp} (j : niveau de décomposition et p : paquet de coefficients) est la somme des trois composantes qui sont les coefficients de x, r et e :

$$\text{Équation 83 : } d_{jp}[m] = dx_{jp}[m] + dr_{jp}[m] + de_{jp}[m]$$

Les coefficients d_{jp} étant obtenus par filtrage du signal initial grâce au filtre ϕ_{jp}, la transformée en paquets d'ondelettes de la $i^{ème}$ harmonique est décrite par la relation suivante :

$$\text{Équation 84 : } r_i' = r_i \otimes \phi_{jp}$$

Si la fréquence de r_i est comprise dans la bande passante de ϕ_{jp}, r_i est alors retenu dans dr_{jp} par ϕ_{jp} et r_i' devrait être sinusoïdal puisque ϕ_{jp} est un filtre linéaire.

Ainsi :

$$\text{Équation 85 : } dr_{jp}[m] = \sum_{i=1}^{L} a_i' \sin(2\pi f_i t_m + \varphi_i')$$

Avec a_i' et φ_i' l'amplitude et la phase initiale de r_i' et $t_m = \frac{2^j m}{f_s}$ (f_s étant la fréquence d'échantillonnage du signal y) le temps discret.

Les harmoniques doivent être supprimées au niveau J (dernier niveau de décomposition possible). Par conséquent, seuls les coefficients du niveau J sont traités.

La procédure de filtrage de Lijun Xu [173] comporte six étapes principales pour un signal à $2^n = N$ points :

- Déterminer J et f_s tels que $f_s = f_1 \times 2^J$ (les coefficients des harmoniques sont dans ce cas une constante)
- Centrer le signal y
- Sélectionner la famille d'ondelettes pour décomposer le signal jusqu'au niveau J. Il est judicieux de choisir une ondelette avec un nombre de moments nuls plus grand que le degré du polynôme qui s'ajuste le plus au signal original complet ou une grande partie pour éviter la perte d'informations utiles.
- Estimer la ligne de base des coefficients dans chaque paquet par l'Équation 86 :

$$\text{Équation 86 : } b_{jp} = \frac{2^j}{N} \sum_{m=0}^{N/2^j - 1} d_{jp}[m]$$

- Soustraire cette ligne de base à chaque coefficient du paquet du niveau J.
- Reconstruire le signal filtré.

L'idée est donc de s'inspirer de cette approche pour supprimer les oscillations présentes sur les spectres PIR et qui sont dues aux interférences optiques. Dans le paragraphe 1.1, nous avons vu que le spectre PIR obtenu était la somme d'oscillations, d'un spectre d'absorption et de bruit. Les exemples traités par Lijun Xu [173] comportent une sinusoïde dont l'amplitude est très faible par rapport au signal d'intérêt. Dans notre cas, le signal n'est pas une sinusoïde. De plus, l'amplitude des oscillations masque de façon variable les pics d'absorption. Finalement, la fréquence d'échantillonnage des spectres est imposée par le spectromètre. Par conséquent, la procédure de calcul nécessitera des modifications concernant le remplacement des coefficients attribués aux interférences.
Le filtrage par paquets d'ondelettes a été mené sur le spectre PIR d'un film de PET de 23 µm d'épaisseur (Figure 70).

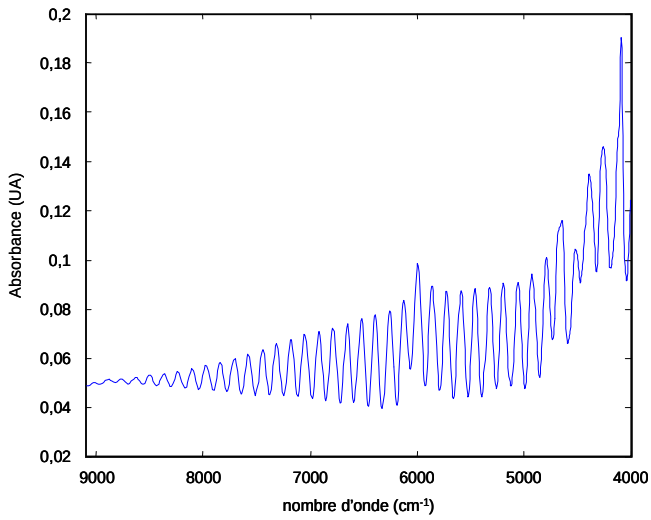


Figure 70 : Spectre PIR d'un film de PET 23 µm

L'acquisition de ce spectre a été effectuée à l'aide du spectromètre décrit dans le paragraphe 2. Le signal, en l'occurrence un spectre proche infrarouge, comportait initialement 700 points. Par conséquent, il a été nécessaire de le rééchantillonner par une interpolation pour obtenir un nombre de points puissance de 2, soit 512. Ceci nous a permis d'obtenir la fréquence d'échantillonnage f_s telle que $f_s = 0{,}100$ cm. La fréquence des oscillations f_1 est déterminée en tenant compte de l'épaisseur nominale suivant :

$$f_1 = 2.n.e = 69 \times 10^{-4}\,\text{cm}$$

Ainsi on obtient J par :

$$J = \frac{\ln(f_s / f_1)}{\ln 2} = 3{,}857$$

Compte tenu de l'erreur sur l'épaisseur de référence, le niveau de décomposition adopté pour ce spectre sera égal à 4. L'expérience de filtrage menée également à d'autres niveaux de décomposition a montré que le filtrage était moins satisfaisant. Seuls les meilleurs résultats sont présentés ici.

Afin de choisir l'ondelette la plus appropriée, le degré du polynôme qui s'ajuste le mieux au signal vaut 7 dans ce cas précis. Par conséquent, l'ondelette de Daubechies possédant sept moments nuls sera utilisée pour la décomposition en paquets d'ondelettes. L'arbre de décomposition en paquets d'ondelettes est présenté dans la Figure 71. Il comporte les coefficients d'approximations et de détails jusqu'au niveau j=4.

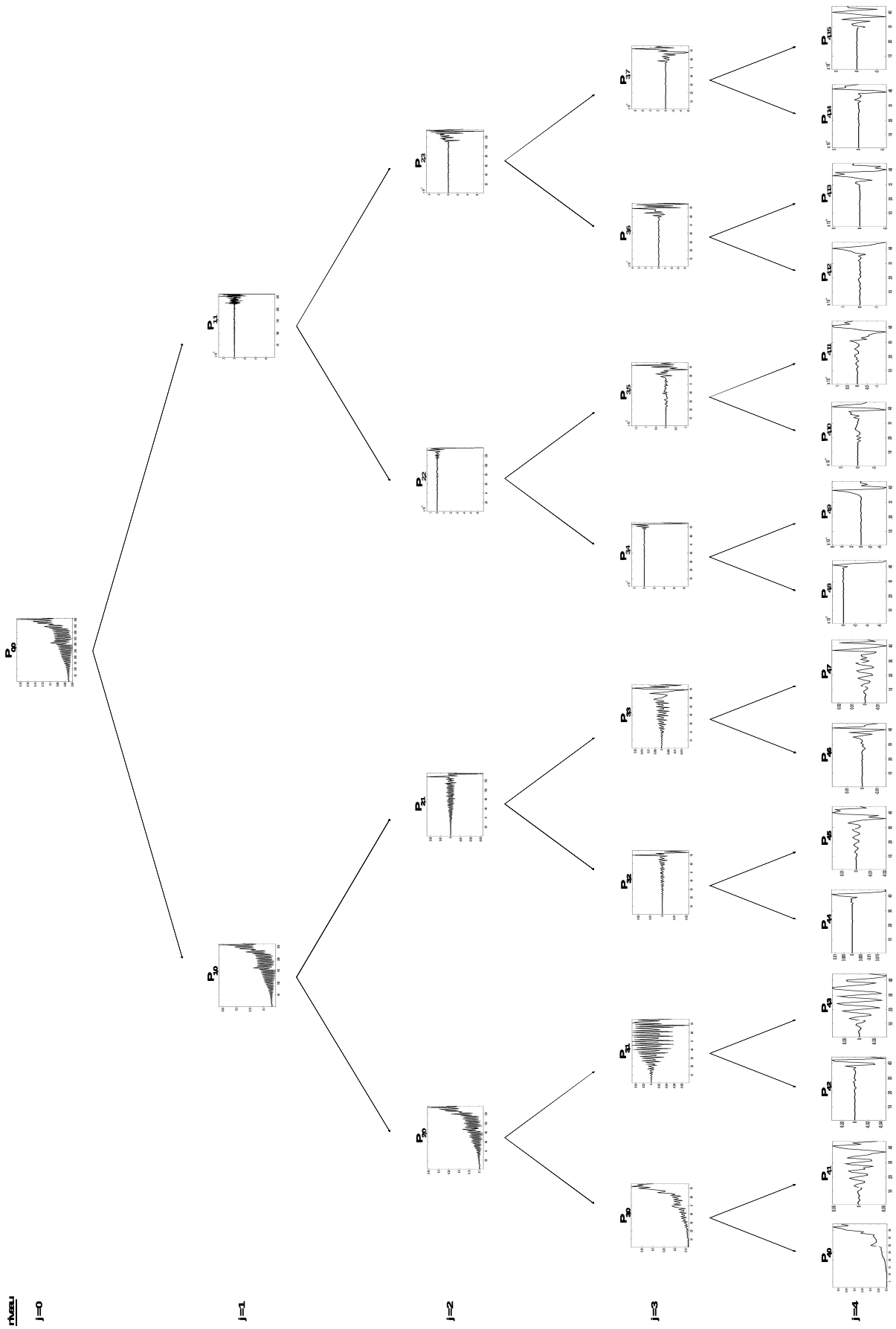


Figure 71 : Décomposition en paquets d'ondelettes jusqu'au cinquième niveau

Les coefficients d'approximation et de détails du cinquième niveau (j=4) sont analysés pour le filtrage. Ceux-ci sont représentés dans la Figure 72. Les abscisses sont corrélées aux longueurs d'onde par l'intermédiaire d'un indice et les ordonnées à des unités arbitraires.

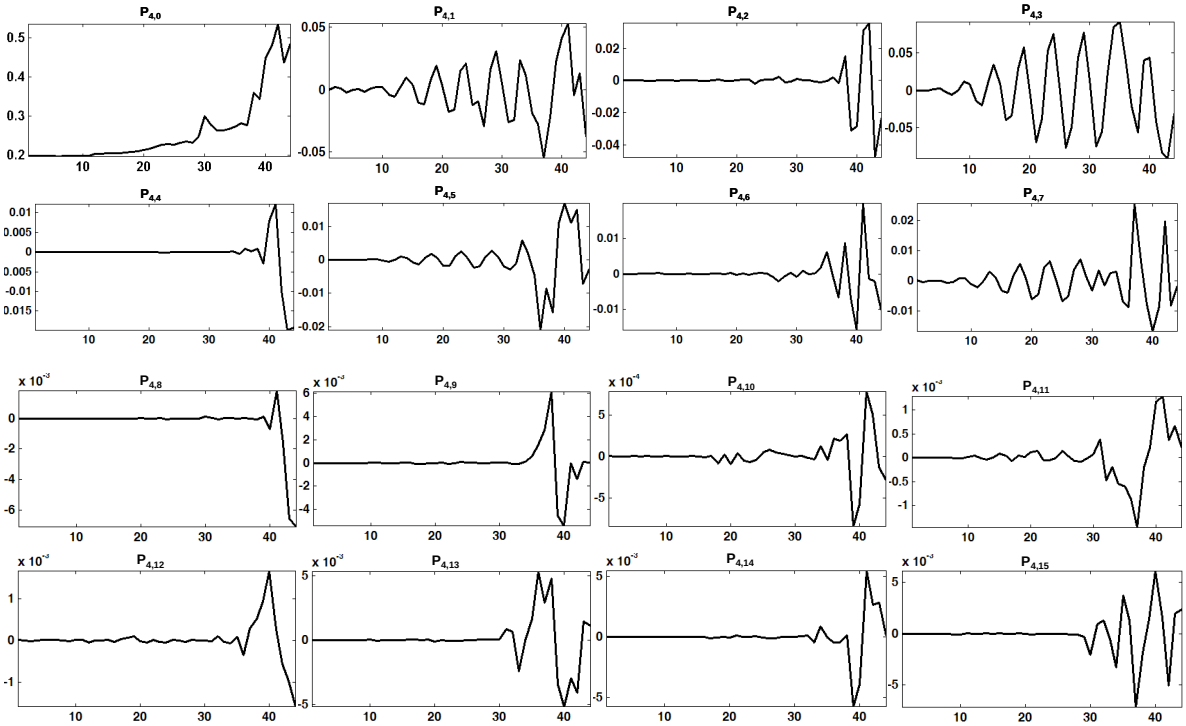


Figure 72 : Représentations graphiques des coefficients d'approximations et de détails du niveau j = 4

On constate que l'approximation $P_{4,0}$ ne comporte plus d'oscillations caractéristiques des interférences mais qu'il y a également une perte d'informations utiles due aux moyennages à chaque niveau de décomposition. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux coefficients de détails $P_{4,1}$ à $P_{4,15}$ avant la reconstruction du signal.

- On peut distinguer, tout d'abord, les séries $P_{4,1}$, $P_{4,3}$, $P_{4,5}$, $P_{4,7}$ des autres séries de coefficients. En effet, ces séries présentent une forme sinusoïdale (de forte amplitude comparativement aux autres séries de coefficients) à laquelle viennent s'ajouter les coefficients utiles.
- On peut noter également que, pour toutes les autres séries de coefficients de détails, les coefficients les plus élevés se situent entre les points d'indice 30 et 44, c'est-à-dire au niveau des grandes longueurs d'onde. Ceci s'explique par le fait que les pics d'absorption sont plus intenses entre 2200 et 2500 nm.

- De plus, les coefficients de bord pour les séries $P_{4,4}$ $P_{4,8}$ et $P_{4,12}$ sont très importants. Ceci est dû aux effets de bord qui vont affecter l'estimation de la ligne de base. Pour limiter cette influence, ces coefficients larges relatifs aux transitions entre les détails seront exclus de l'estimation de la ligne de base. Le seuillage de Donoho [175] est utilisé pour discriminer les coefficients des détails du signal et les coefficients de bord des coefficients à filtrer. En effet, si le rapport signal sur bruit est suffisamment grand, les interférences peuvent être éliminées par seuillage des séries de coefficients de détails obtenus par décomposition en paquets d'ondelettes [176]. Le seuil de Donoho T est défini par l'Équation 87 :

$$\text{Équation 87 : } T = \sigma\sqrt{2\log N}$$

Avec σ l'écart-type des coefficients de détail pour une série $W_{j,n,k}$ et N la longueur du signal.

La ligne de base est estimée de façon itérative suivant la méthode de Lijun Xu [173]. Tout d'abord, b et σ sont calculés avec tous les coefficients, puis on détermine la valeur de T. Ensuite, tous les coefficients en dehors de l'intervalle [b-T,b+T] sont exclus. Puis on estime de nouveau b et σ à partir des coefficients restants. Le procédé est appliqué jusqu'à ce que b soit proche de 0. Le signal est ensuite reconstruit à partir des coefficients filtrés.
On s'aperçoit en fait dans la décomposition en paquets d'ondelettes que les coefficients caractéristiques des interférences et les coefficients de bord étaient plus grands parfois que les coefficients de détail utiles.
Appliquons la procédure sur la série de coefficients $P_{4,1}$ à titre d'exemple. La Figure 73 présente toutes les étapes de filtrage des coefficients de détail de la série $P_{4,1}$. Les points entourés sont ceux qui ne sont plus pris en compte pour le calcul de la ligne de base à l'étape suivante. En effet, lors de la première étape, deux points (entourés sur le graphique) sont exclus du calcul de la ligne de base, puis un point lors de l'étape 2 et de l'étape 3. Finalement, tous les coefficients des points compris dans l'intervalle [b-T,b+T] (où b est nul) à l'étape 4 deviennent nuls.

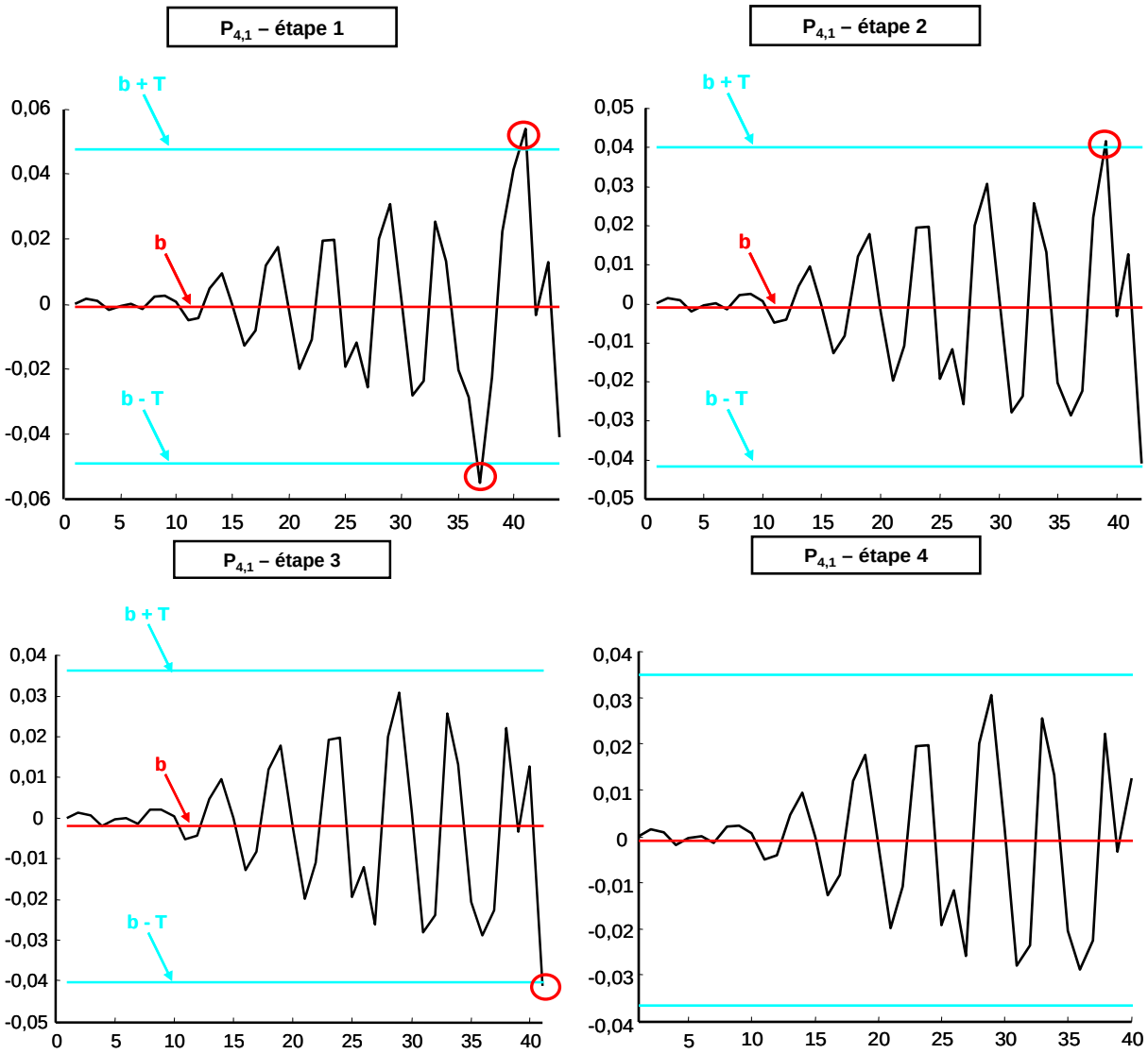


Figure 73 : Procédure de filtrage des coefficients sur la série $P_{4,1}$

Les résultats de la méthode de filtrage sur la série de coefficients $P_{4,1}$ sont présentés dans la Figure 74 : seuls les coefficients en dehors de l'intervalle [b-T,b+T] à l'étape 4 sont nuls, les autres sont conservés pour la reconstruction.

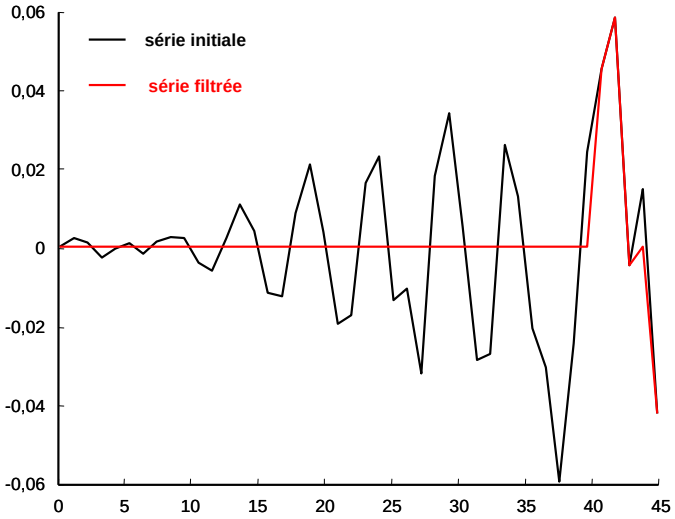


Figure 74 : Effets du filtrage sur la série $P_{4,1}$

Lorsque toutes les séries ont été filtrées, on procède à la reconstruction du signal grâce à la transformée en paquets d'ondelettes inverse. La Figure 75 regroupe à la fois le spectre initial, le spectre filtré par les ondelettes de Daubechies et le spectre d'un film composé du même polymère pur mais avec une épaisseur de 190 microns.

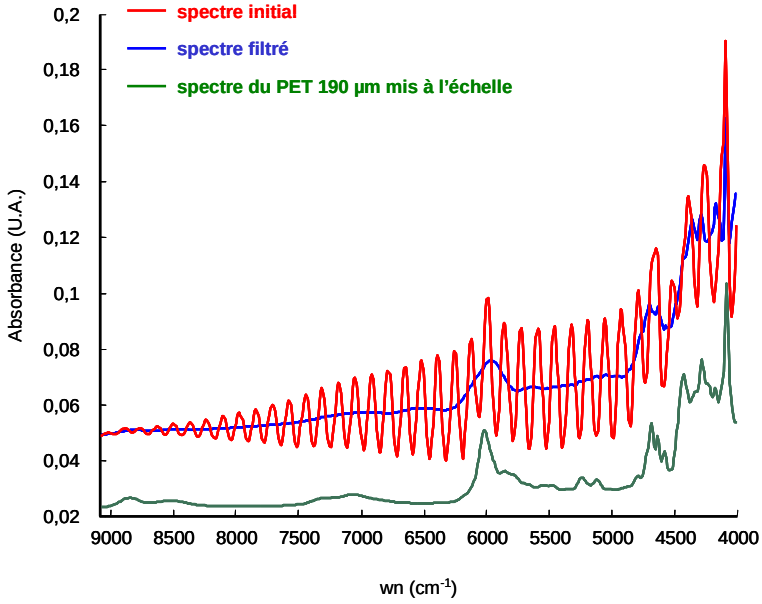


Figure 75 : Filtrage du spectre du PET 23 µm par paquets d'ondelettes

Le filtrage a permis de limiter les oscillations et d'exalter quelques pics d'absorption. Cependant, certains pics ne sont toujours pas apparents, notamment entre 5000 et 5500 cm^{-1}. Il semblerait également que, parmi les coefficients de détail corrigés, des coefficients comportaient une partie de l'information utile. Puisque les pics entre 1100 et 1700 nm (6000 - 9000 cm^{-1}) sont peu nombreux et peu intenses, il est plus

simple de supprimer les coefficients relatifs aux oscillations sur cette zone. Cette méthode de filtrage par paquets d'ondelettes entraîne donc un compromis entre la conservation ou la perte d'informations utiles et la suppression des interférences avec les seuils de débruitage. Comme pour la transformée de Fourier, l'information utile est parfois confondue avec les informations relatives aux interférences. Le filtrage du spectre d'un film de PET de 1,2 µm d'épaisseur est présenté dans la Figure 76.

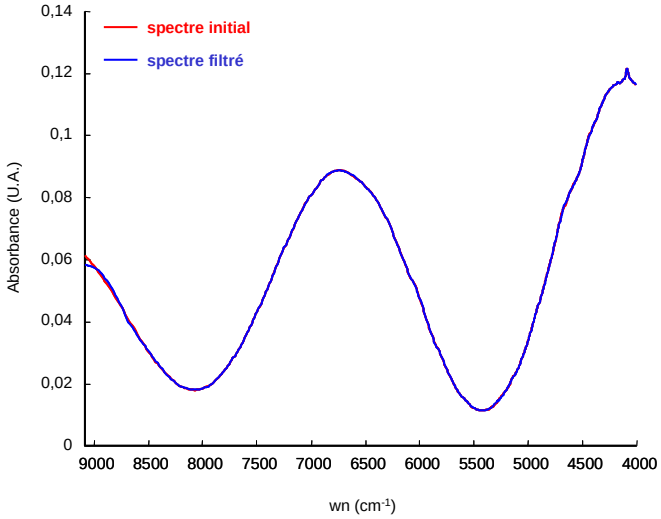


Figure 76 : Filtrage du spectre d'un film de PET 1,2 µm par paquets d'ondelettes

On peut constater que la méthode n'est absolument pas efficace. Les deux spectres sont confondus sur tout le domaine, sauf entre 8500 et 9100 cm^{-1}. L'ondelette, le niveau de décomposition et le degré du polynôme (dans le cas des ondelettes de Daubechies) doivent alors être adaptés au spectre à filtrer. Par conséquent, l'automatisation de cette procédure reste complexe pour une future mise en œuvre industrielle.

4. Traitement instrumental

Dans le paragraphe 1.1, il a été expliqué que les interférences optiques sont dues à des réflexions multiples de la lumière incidente au sein même du film plastique fin et brillant (Figure 77).

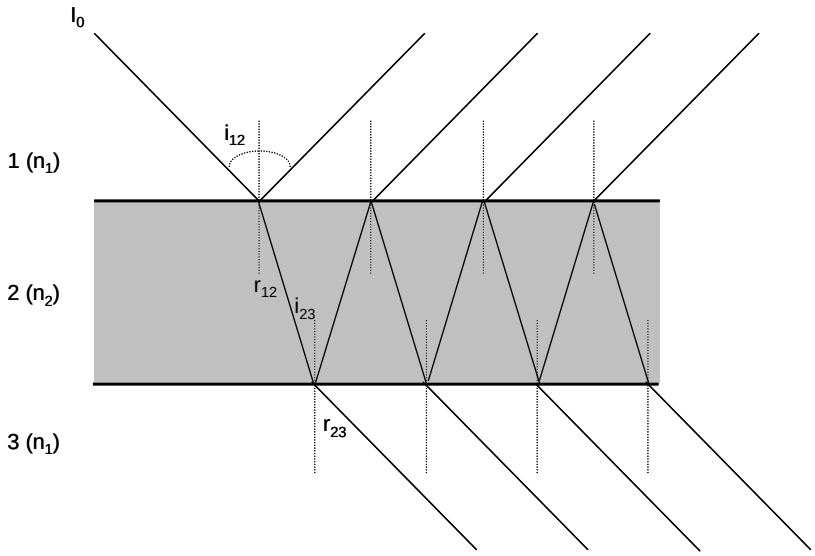


Figure 77 : Principe des interférences optiques pour un film fin et brillant

L'idée permettant de supprimer ou d'atténuer au maximum ces réflexions multiples par un traitement instrumental est d'utiliser une source polarisée parallèlement au plan d'incidence sous incidence de Brewster. Avant de détailler les conditions expérimentales, revenons sur la théorie de la polarisation de la lumière et l'angle de Brewster.

4.1. Polarisation de la lumière et angle de Brewster

4.1.1. Polarisation de la lumière

De par la nature vectorielle de la lumière, l'étude de la polarisation de la lumière implique l'utilisation de la notion de « champ électromagnétique », champ spatio-temporel formé du couple champ électrique E(r,t) et champ magnétique B(r,t), qui se propage dans les différents milieux sous forme d'onde [114-116, 177, 178].

Les ondes planes monochromatiques représentent un type de solution des équations de Maxwell décrites dans la littérature [114-116, 177, 178]. Elles sont transversales, c'est-à-dire que les vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont dans un plan orthogonal au vecteur d'onde $\vec{k}$, appelé plan d'onde. La direction de polarisation peut être quelconque dans le plan d'onde, elle est fixée par la source de lumière. Si le plan d'onde est $(O,\vec{x},\vec{y})$ et $\vec{z}$ la

direction de propagation (Figure 78), les composantes cartésiennes réelles du vecteur champ électrique $\vec{E}$ sont :

$$\text{Équation 88 : } E_x(t) = a.\cos(\omega t - kz - \Phi)$$

$$\text{Équation 89 : } E_y(t) = b.\cos(\omega t - kz - \varphi - \Phi)$$

Avec ω : la fréquence angulaire,

$\vec{k}$: le vecteur d'onde tel que $\vec{k} = k_0.\vec{x}$ et $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ (λ_0 étant la longueur d'onde dans le vide),

φ : le déphasage,

Φ : phase à l'origine,

z : la position suivant $\vec{z}$.

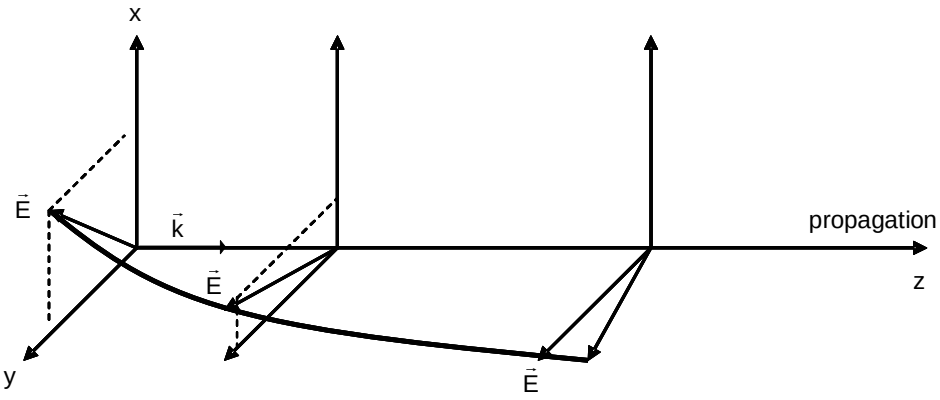


Figure 78 : Propagation de la lumière

Dans le cas d'une lumière naturelle, la phase à l'origine Φ est une fonction aléatoire du temps. Par habitude, on considère que celle-ci est une moyenne constante pendant un grand nombre de périodes. Par changement de l'origine des temps, dans tout le plan *z*, l'Équation 90 et l'Équation 91 deviennent :

$$\text{Équation 90 : } E_x(t) = X = a.\cos(\omega t)$$

$$\text{Équation 91 : } E_y(t) = Y = b.\cos(\omega t - \varphi)$$

L'étude de la polarisation d'une onde optique dans un milieu infini revient à déterminer l'évolution temporelle du vecteur champ électrique $\vec{E}$ en un point donné de l'espace. En effet, il existe des valeurs particulières de φ pour lesquelles le vecteur champ électrique $\vec{E}$ possède des directions spécifiques. D'après l'Équation 88 et l'Équation 89, l'extrémité du vecteur $\vec{E}$ décrit une ellipse. L'ellipse prendra différentes formes selon la valeur de déphasage entre E_x et E_y (Figure 79), et notamment :

- si $\varphi = \pm\frac{\pi}{2}$ et a = b, $\vec{E}$ décrit un cercle,
- si $\varphi = \pm\pi$ et a = b, $\vec{E}$ décrit une droite.

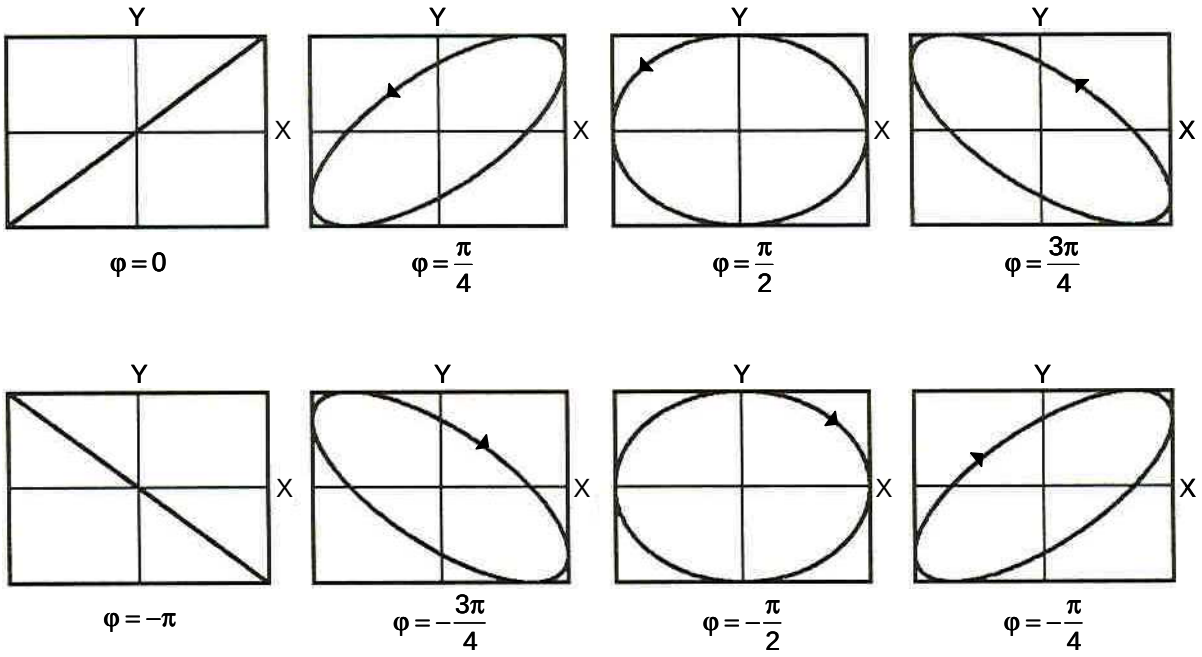


Figure 79 : Formes de l'ellipse en fonction du déphasage [178]

L'état de polarisation le plus général d'une onde plane monochromatique dans un milieu infini est l'état de polarisation elliptique. L'état rectiligne et l'état circulaire proviennent donc d'une dégénérescence de l'ellipse respectivement en une droite et en un cercle.

La position du vecteur champ électrique $\vec{E}$ est décrite par sa projection sur les axes (Ox) et (Oy). Il existe également un autre repère qui tient compte des directions des ondes. Une source lumineuse ordinaire est formée d'un très grand nombre d'atomes qui, du fait des collisions, émettent de la lumière polarisée de façon indépendante et

aléatoire. Comme la durée moyenne entre deux collisions ($\tau_c \approx 10^{-8}$ s) est très grande devant la durée de détection ($T_d \approx 10^{-1}$ s), la lumière naturelle apparaît comme une superposition d'un grand nombre d'états de polarisation. On la représente par une onde elliptique, constituée de deux ondes polarisées rectilignement, orthogonales, d'égale intensité, dont le déphasage φ est une fonction aléatoire qui varie rapidement dans le temps. Les deux directions des ondes jouent un rôle particulier :

- l'une est perpendiculaire au plan d'incidence (plan perpendiculaire à la surface du dioptre), elle est notée *s* (provient de l'allemand « senkrecht »),
- l'autre est parallèle au plan d'incidence, elle est notée *p*.

Ces deux modes de polarisation s'introduisent théoriquement à partir des équations de Maxwell [115].

Dans le cadre de la réflexion d'une onde électromagnétique, si la lumière incidente est naturelle, les deux composantes *s* et *p*, incohérentes avant la réflexion, le restent après : la lumière réfléchie reste de la lumière naturelle. Par contre, à angle quelconque, si la lumière incidente est polarisée rectilignement, les deux composantes *s* et *p* ont la même phase et les composantes réfléchies présentent entre elles une différence de phase induite par le dioptre : leur résultante est une vibration elliptique (Figure 80).

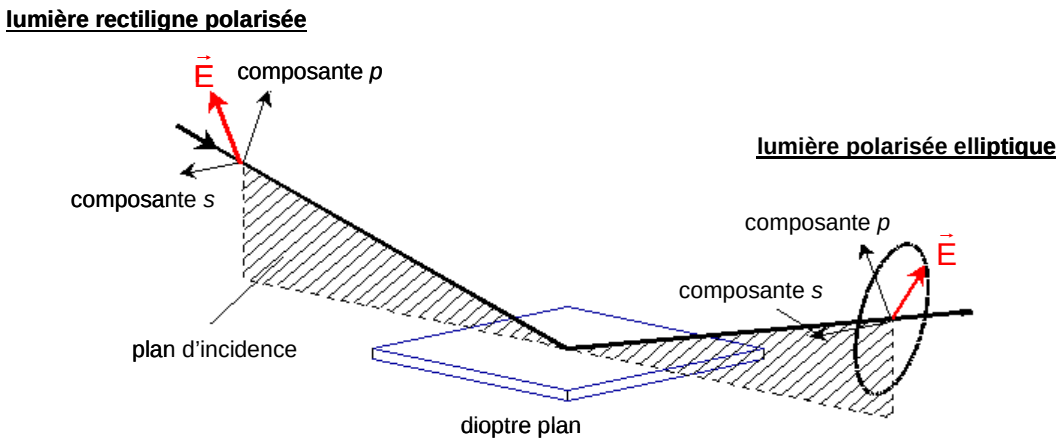


Figure 80 : Réflexion sur un dioptre plan

De plus, quand une onde polarisée *s* arrive sur un dioptre plan, les ondes réfractées et réfléchies qu'elle engendre ont également une polarisation *s*, il en est de même pour une onde polarisée *p*.
Par contre, les réflectances des ondes polarisées *p* (R_p) et de *s* (R_s) aux interfaces sont décrites par les formules dérivées des équations de Fresnel [114, 177, 115, 178, 116] :

$$\text{Équation 92 : } R_p = \frac{\tan^2(\theta_i - \theta_r)}{\tan^2(\theta_i + \theta_r)}$$

$$\text{Équation 93 : } R_s = \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_r)}{\sin^2(\theta_i + \theta_r)}$$

avec θ_i l'angle d'incidence et θ_r l'angle réfracté.

Elles dépendent donc de l'angle d'incidence et des indices de réfraction du milieu.
L'étude des propriétés optiques de matériaux suivant le changement de polarisation qu'ils induisent est en fait le principe de l'ellipsométrie. Cette méthode est décrite dans le chapitre 4. Rappelons que, dans cette partie, l'objectif est de pouvoir atténuer optiquement, voire même de supprimer, les réflexions multiples au sein de l'échantillon.

4.1.2. Angle de Brewster

L'expérience montre que les amplitudes respectives des ondes réfléchies et transmises varient avec l'angle d'incidence. Il existe même des conditions pour lesquelles le faisceau réfléchi a une amplitude nulle. Toute l'énergie incidente est alors emportée par le faisceau transmis. Le phénomène de polarisation de la lumière par réflexion sur une surface à un angle d'incidence particulier a d'abord été observé par Etienne-Louis Malus en 1808. Il a tenté de trouver une relation entre cet angle et l'indice de réfraction du matériau, mais a échoué à cause de la faible qualité du verre de l'époque. En 1815, David Brewster a procédé à la même expérimentation mais avec des matériaux de plus grande qualité. Il a ainsi pu montrer que l'angle dépendait de l'indice de réfraction. En effet, si on considère un dioptre plan sur lequel

on envoie un rayon lumineux polarisé rectilignement à un angle d'incidence variable alors :

- si la polarisation est **perpendiculaire** au plan d'incidence (rayon polarisé *s*), l'intensité réfléchie est une fonction toujours croissante de l'angle d'incidence. Elle est donc minimale à l'incidence normale.
- Si la polarisation est **parallèle** au plan d'incidence (rayon polarisé *p*), la variation n'est pas monotone. Il existe un angle particulier, appelé angle de Brewster, pour lequel l'intensité réfléchie passe par un minimum égal à zéro. Le faisceau réfracté est alors perpendiculaire à la direction qu'aurait le faisceau réfléchi si son intensité n'était pas nulle.

La Figure 81 illustre ceci avec les réflectances des ondes polarisées *s* et *p* pour une lame en verre à faces parallèles.

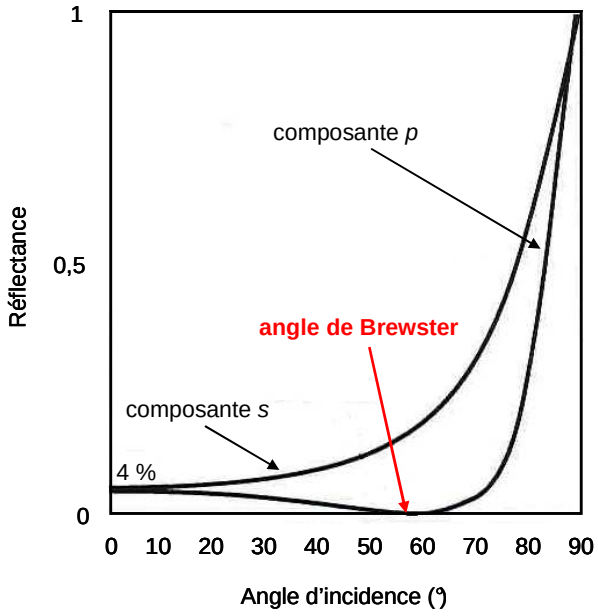


Figure 81 : Réflectance des deux composantes en fonction de l'angle d'incidence [115]

Par conséquent, à angle de Brewster, la Figure 80 devient :

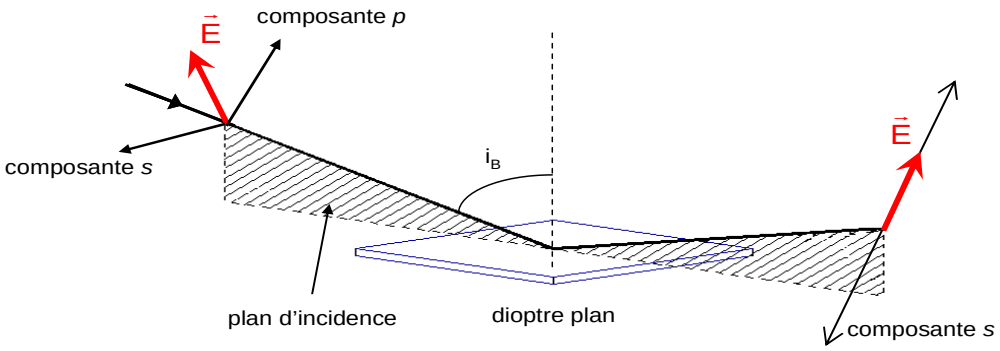


Figure 82 : Réflexion sur un dioptre plan à angle de Brewster i_B

Notons que la traversée de chaque face implique une perte de 4%, soit 8% pour les deux faces. En effet, n_1=1 et n_2=1,5, donc :

$$\text{Équation 94 : } R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 = 0{,}04$$

L'expérience montre bien que, pour l'incidence brewstérienne i_B, la composante *p* située dans le plan d'incidence est effectivement éteinte par réflexion.

Par conséquent, une onde électromagnétique non polarisée sur la surface d'un diélectrique au voisinage de l'incidence brewstérienne est polarisée après réflexion et le champ électrique de l'onde réfléchie est perpendiculaire au plan d'incidence (Figure 83).

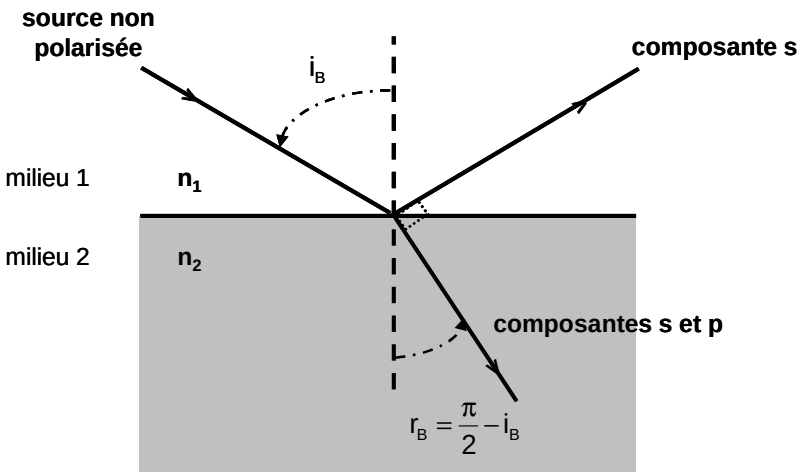


Figure 83 : Loi de Brewster

L'incidence i_B pour laquelle l'intensité réfléchie est nulle est définie par la condition :

$$\text{Équation 95 : } i_B + r_B = \frac{\pi}{2}$$

où r_B est l'angle réfracté.

Analytiquement, elle se traduit par la relation :

$$\text{Équation 96 : } \sin(r_B) = \cos(i_B)$$

Or :

$$\text{Équation 97 : } n_1.\sin(i_B) = n_2.\sin(r_B)$$

avec n_1 et n_2 les indices de réfraction respectifs des milieux 1 et 2 ($n_1 < n_2$).

Par conséquent, on définit la loi de Brewster par l'Équation 98 :

$$\text{Équation 98 : } \tan(i_B) = \frac{n_2}{n_1}$$

Soit :

$$\text{Équation 99 : } i_B = \tan^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

L'angle de Brewster est défini uniquement pour une seule longueur d'onde ou une gamme spectrale fine dans laquelle les variations de l'indice de réfraction sont négligeables. Les courbes de dispersion de l'indice de réfraction des polymères ne sont établies que pour le visible et le début du proche infrarouge, c'est-à-dire jusqu'à 1025 nm (Figure 84). La courbe (C.) de la Figure 84 est déduite de l'Équation 99.

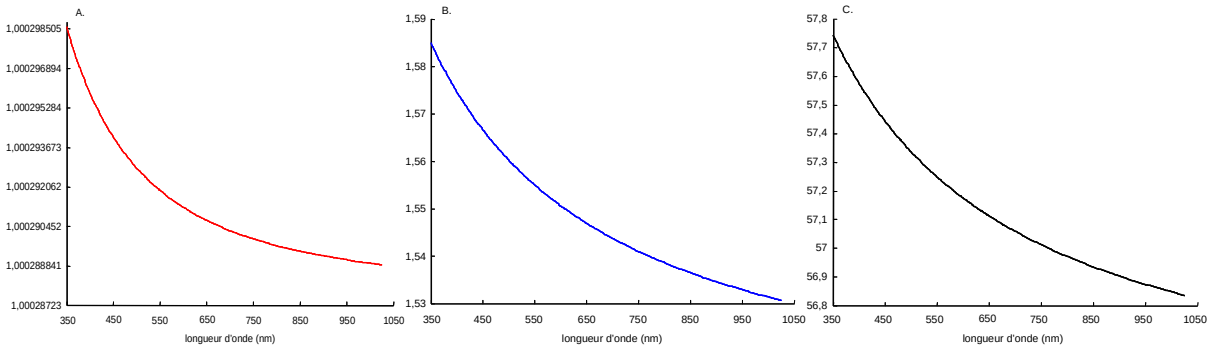


Figure 84 : Courbes de dispersion de l'indice de réfraction de l'air (A.) et du PET (B.) et variation de l'angle de Brewster entre 350 et 1025 nm (C.)

On constate qu'au début du proche infrarouge, c'est-à-dire entre 800 et 1025 nm, l'angle de Brewster (exprimé en degré) varie entre 56,836 et 56,971°, soit 0,24 %. Il sera donc considéré comme constant dans toute la suite de l'étude.

4.1.3. Polariseur

Un polariseur rectiligne est un dispositif optique, biréfringent ou non, qui ne transmet qu'un état de polarisation rectiligne orienté suivant une direction fixe appelée direction de passage du polariseur ou encore azimut de transmission. C'est en fait un système qui absorbe le champ électrique de l'onde dans une direction et transmet le champ dans une direction perpendiculaire.

Considérons un faisceau de lumière naturelle ou non polarisée, d'intensité I_0, incidente sur un polariseur dont la direction de passage est $\vec{x}$. La lumière naturelle est considérée comme la superposition d'un grand nombre de combinaisons d'états de polarisation rectilignes orthogonaux mais incohérents entre eux, c'est-à-dire sans relation de phase. Chacun des deux états transporte donc une intensité $I_0/2$. La lumière issue du polariseur est polarisée rectiligne selon la direction de transmission du dispositif et son intensité est la moitié de l'intensité incidente. Quelle que soit l'orientation du polariseur devant de la lumière naturelle l'intensité en transmission est toujours identique. Ceci est la définition du polariseur idéal, mais dans la réalité ce composant laisse toujours passer une fraction de l'état orthogonal. Pour évaluer ses performances, on utilise quatre caractéristiques principales : la transmission, le taux d'extinction, le contraste et la réponse spectrale.

✓ *la transmission, le taux d'extinction et le contraste*

Lorsqu'un polariseur rectiligne dont la direction de passage est $\vec{x}$ tourne devant une lumière polarisée rectiligne et d'intensité unitaire, la transmission T de celui-ci varie entre deux valeurs T_{max} et T_{min} suivant l'Équation 100 (forme généralisée de la loi de Malus) :

$$\text{Équation 100 : } T = [T_{max} - T_{min}]\cos^2\theta + T_{min}$$

Où θ est l'angle entre $\vec{x}$ et l'azimut de la lumière polarisée.

Dans le cas du polariseur parfait, T_{max} est égal à 1 et T_{min} est nul. Sinon, on évalue la capacité du polariseur à polariser la lumière suivant une direction grâce au taux d'extinction τ défini par l'Équation 101 :

$$\text{Équation 101 : } \tau = \frac{T_{max}}{T_{min}} \ (\%)$$

Plus τ est grand, plus la composante non souhaitée est éteinte.
Parfois, dans les spécifications techniques des fabricants, le contraste, l'inverse du taux d'extinction exprimé comme un ratio (R=100 :1 par exemple), est préféré. Il est à noter que le contraste d'un polariseur ne correspond pas au contraste des interférences optiques.

On définit également un facteur de polarisation α de la lumière transmise par le polariseur :

$$\text{Équation 102 : } \alpha = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} + T_{min}}$$

α est compris entre 0 et 1. Lorsque α est inférieur à 1, l'état de polarisation de la lumière dépend de l'imperfection du polariseur rectiligne, mais également de l'état de polarisation de la lumière incidente.
La qualité d'un polariseur tient également dans le fait que la transmission T_{max} doit être la plus grande possible, celle-ci dépendant de la nature des matériaux (absorption, diffusion…), mais également de la technique de polarisation de la lumière.

✓ ***la réponse spectrale***

Les propriétés optiques des matériaux constituant les polariseurs comme l'indice de réfraction ou le facteur d'absorption dépendent de la longueur d'onde de la lumière. Ainsi les performances des polariseurs en sont affectées. Le choix des matériaux optiques sera donc guidé par les effets polarisants qu'ils peuvent engendrer mais aussi par le domaine de transparence des polariseurs.

Il existe trois techniques différentes de polarisation de la lumière :

- par **réflexion** par la surface séparant deux milieux diélectriques à angle de Brewster,
- par **dichroïsme** : le dichroïsme est l'absorption sélective par certains matériaux d'une direction de polarisation de l'onde lumineuse qui les traverse,
- par **biréfringence** : certains cristaux tels que la calcite ou le quartz divisent un faisceau incident en deux faisceaux séparés de polarisations rectilignes orthogonales.

Nous verrons dans le paragraphe 4.3.1 quelle technique est utilisée dans le domaine du proche infrarouge suivant les caractéristiques techniques des polariseurs commercialisés.

4.2. Principe de la méthode de filtrage instrumental

Maintenant que les généralités sur la polarisation de la lumière et l'angle de Brewster ont été définies, revenons sur le principe des interférences optiques (Figure 85).

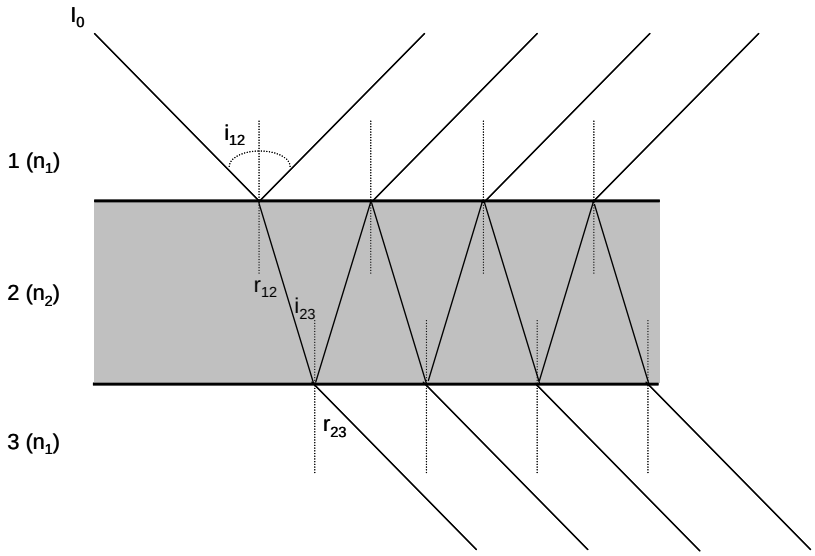


Figure 85 : Principe des interférences optiques pour un film fin et brillant

L'idée est, rappelons-le, d'atténuer voire même de supprimer les réflexions multiples. D'après ce qui a été vu précédemment, lorsque les faces d'un dioptre plan sont parallèles et $\theta_i = i_B = \tan^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$, seule la composante *s* est réfléchie.

De plus, si les conditions de Brewster sont vérifiées pour la première interface (milieu 1-milieu 2) de la Figure 45, elles le sont également pour la seconde interface (milieu 2-milieu 1). En effet, d'après l'Équation 97 : $n_1.\sin(i_B) = n_2.\sin(r_B)$.

Or $i_{12} + r_{12} = \frac{\pi}{2}$ et $r_{12} = i_{23}$, donc $n_1.\sin(\frac{\pi}{2} - i_{23}) = n_1.\sin(i_{23})$.

En exploitant les formules de développement de sin(a-b), on obtient :

$$n_1.\cos(i_{23}) = n_2.\sin(i_{23})$$

$$\text{D'où : } \tan(i_{23}) = \frac{n_1}{n_2}$$

Sous incidence de Brewster, la Figure 85 devient :

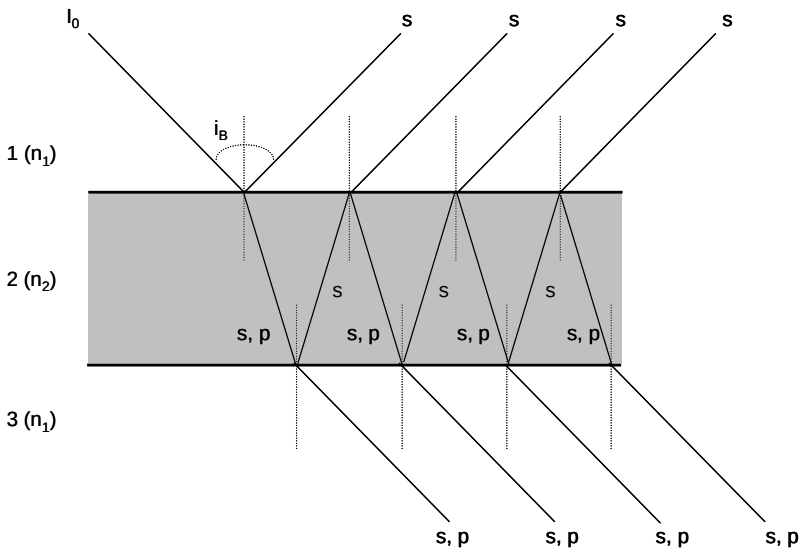


Figure 86 : Polarisation de la lumière sous incidence de Brewster

Au niveau de l'interface milieu 1 - milieu 2, seule la composante *s* est réfléchie. Par contre, les deux composantes *s* et *p* sont transmises. Il en est de même pour l'interface milieu 2 - milieu 1. Dès lors, il ne reste plus qu'à éliminer la composante *s* perpendiculaire au plan d'incidence pour qu'il n'y ait aucune réflexion entre les deux interfaces. Ceci est réalisé à l'aide d'un polariseur rectiligne polarisé *p* adapté au domaine du proche infrarouge (Figure 87).

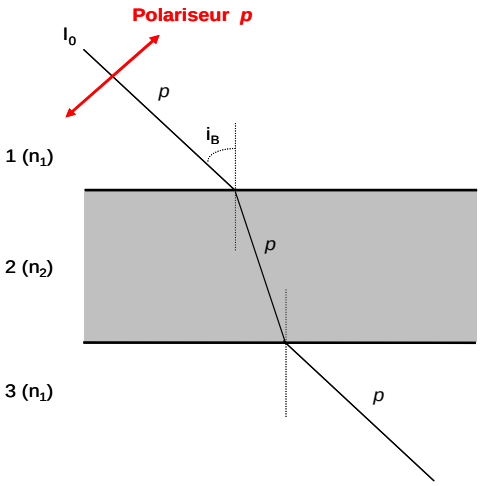


Figure 87 : Montage optique permettant le filtrage des spectres

Le concept de la source polarisée sous incidence de Brewster pour éliminer les interférences optiques n'est pas récent en spectroscopie. En 1977, Harrick [179] décrivit une méthode de collection, en transmission, de spectres de films fins de PET pur affranchis des franges d'interférences mais dans l'infrarouge moyen.

Les travaux sur la polarisation, sous incidence de Brewster, durant la période qui sépare les années 70 de notre époque sont variés :

- Carson *et al.* [180] en 1989 ont travaillé sur les spectres infrarouge de couches organiques sur du mica, minéral formé principalement de silicate d'aluminium et de potassium.
- Buffeteau *et al.* [181] ont étudié en 1995 l'orientation moléculaire des films épais de polymères uni-axiaux étirés par couplage de la spectroscopie proche infrarouge et de la modulation de polarisation.
- Entre 1998 et 2000, Li *et al.* [182-185] ont exploité cette théorie pour le filtrage des spectres infrarouge moyen de films fins de silicium amorphe hydrogéné du type a-SiN:H et de nitrure de silicium amorphe hydrogéné du type a-SiN_x:H avec un wafer de silicium comme substrat. En 1997, Merklin *et al.* [186] ont fait de même avec des films de polystyrène déposés sur de l'aluminium.
- En 2002, Martinez-Anton [187] a travaillé sur la mesure des indices de réfraction et de l'épaisseur de films de PET (23 µm) entre 1300 et 5700 nm, en transmission et sous incidence de Brewster.
- En 2006, Van Nijnatten [188] a fait le bilan des technologies capables de contrôler en ligne le dépôt de verre sur des feuilles d'aluminium dans l'UV/Visible et le proche infrarouge.
- Plusieurs brevets [189-194] portant sur des méthodes ou des instruments de détermination de caractéristiques optiques ont été déposés. Ils traitent principalement la recherche de la topographie d'une surface, la détection des défauts et la détermination de caractéristiques optiques telles que l'épaisseur et la rugosité. Globalement, la source de ces instruments est monochromatique polarisée sous incidence de Brewster et émet dans l'UV ou dans le visible. Les échantillons étudiés sont constitués d'un substrat très réfléchissant (une bande magnétique typique des anciennes disquettes en l'occurrence) sur lequel est ou sont déposée(s) une ou plusieurs couche(s) de film de quelques Angströms d'épaisseur.

L'application du concept de polarisation de la lumière sous incidence Brewstérienne à notre étude comporte plusieurs originalités. Tout d'abord, le domaine du spectre électromagnétique concerné est le proche infrarouge. Ceci implique donc l'utilisation d'un polariseur rectiligne dont la réponse spectrale couvre principalement la zone 1100-2500 nm où la transmission T_{max} est la plus élevée possible.
Puis, les échantillons sont des films plastiques monocouches ou multicouches. Ils peuvent être constitués de diverses combinaisons de polymères. Les indices de réfraction des différentes couches sont proches et varient peu dans le proche infrarouge. De plus, il n'y a pas de substrat épais au sein duquel les interférences transmises par les couches précédentes sont fortement atténuées sur les spectres PIR.
Le paragraphe suivant relate les conditions expérimentales ainsi que les paramètres des différents éléments optiques nécessaires à l'application du concept.

4.3. Résultats expérimentaux

La première étape du filtrage consiste à choisir le polariseur le plus adapté à l'étude et la seconde étape à la détermination de l'angle de Brewster des films plastiques.

4.3.1. Choix du polariseur

La qualité d'un polariseur est principalement évaluée suivant sa réponse spectrale, sa transmission T_{max} et son diamètre (cf. paragraphe 4.1.3). Nous avons recueilli, dans un premier temps, les caractéristiques techniques de cinq polariseurs commercialisés. Celles-ci sont regroupées dans le Tableau 9 :

Sociétés	Polarisation	Référence du produit	Domaine spectral (nm)	Transmission T_{max} (%)	Diamètre (mm)
Harrick	biréfringence	PTH-SMP	250-2300	36	15
Lot Oriel	dichroïsme	IR1300 BC5	650-2000	Entre 76 et 87	12,7
Lot Oriel	dichroïsme	IR2000 BC2	1600-2500	< 90	12,7
Melles Griot	dichroïsme	03 FPC 021	650-2000	< 90	12,5
Thorlabs	dichroïsme	LPNIR050	650-2000	< 80	12,5

Tableau 9 : Caractéristiques techniques de polariseurs pour le proche infrarouge

En tenant compte des performances de chaque produit, nous avons choisi les deux polariseurs IR1300 et IR2000, commercialisés par Lot Oriel, pour couvrir le domaine spectral d'étude (1100-2500 nm). Ce sont des feuilles plastiques qui ont des directions de polarisation différentes et des caractéristiques spectrales différentes. Ces polariseurs comportent également un revêtement anti-réflexion. Leurs courbes de transmission et de contraste sont présentées dans la Figure 88.

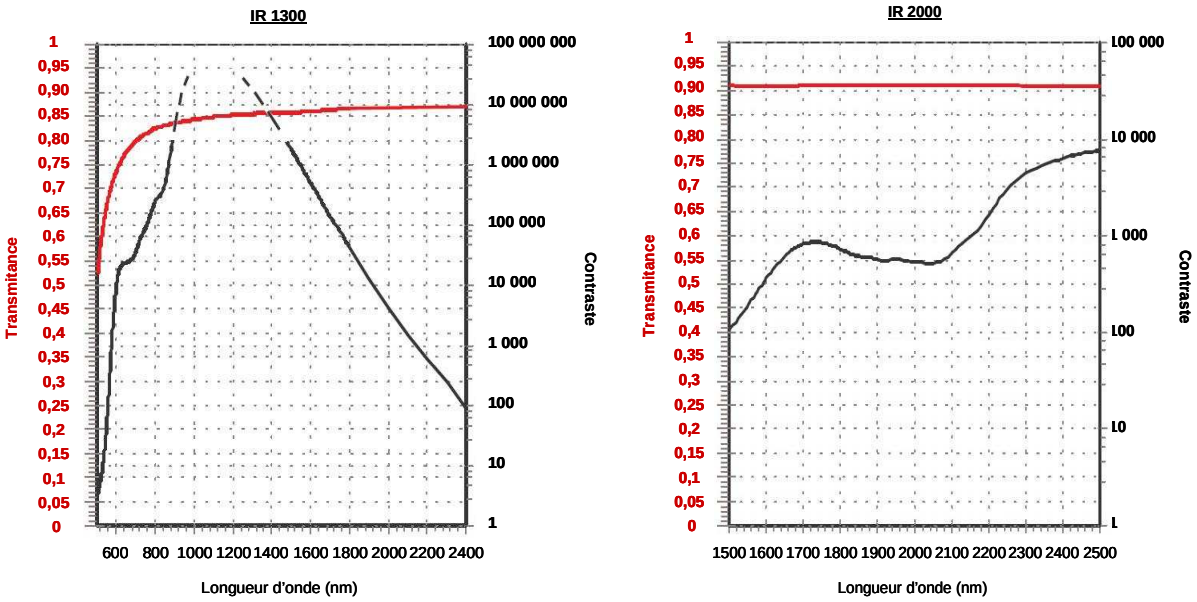


Figure 88 : Transmittance et contraste des polariseurs IR1300 et IR2000

Notons que le polariseur IR1300 a un meilleur contraste que l'IR2000 jusqu'à 2100 nm (> 1500). Sa transmittance est supérieure à 85 % de 1100 à 2400 nm. Celle de l'IR2000 est supérieure à 90 %, mais le contraste reste peu élevé (< 10 000) même entre 2100 et 2500 nm. Nous testerons l'efficacité des deux polariseurs avec quelques échantillons différents dans le paragraphe consacré au filtrage des spectres (paragraphe 4.3.4).

4.3.2. Calcul de l'angle de Brewster pour les films

Afin de calculer l'angle d'incidence permettant de supprimer l'une des composantes du champ électrique en réflexion, nous appliquons la loi de Brewster (Équation 99) :

$$i_B = \tan^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Pour les polymères de l'étude (PE, PP, PET, Nylon, EVA), on peut considérer un indice de réfraction moyen égal à 1,5 quasi stable dans le PIR. Dans ce cas, l'angle de Brewster pour l'interface air-polymère est égal à :

$$i_B = \tan^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{1{,}5}{1}\right) = 56{,}3°$$

Nous vérifierons ce calcul par l'expérience dans le paragraphe 4.3.4 .

4.3.3. Banc optique d'acquisition des spectres

Le spectromètre utilisé pour cette procédure de filtrage, spectromètre Foss NIRSystem, modèle XDS, est un spectromètre de laboratoire dont les caractéristiques et les paramètres d'acquisition sont rappelés dans le tableau suivant :

Type d'instrument	Dispersif à réseau holographique
Domaine spectral	1100 - 2499,5 nm
Résolution	0,5 nm (soit 2800 λ)
Nombre de balayages	32
Vitesse d'acquisition	1,8 spectre.s^{-1}
Détecteur	PbS
Source	Tungstène-Halogène

Tableau 10 : Caractéristiques du spectromètre Foss NIRSystem, modèle XDS

Ce spectromètre (Figure 89 A.) offre la possibilité de travailler en réflexion et en transmission, car il est doté de deux modules d'acquisition de spectres interchangeables :

- un premier module, nommé « Rapid Content Analyzer », fonctionne en réflexion (Figure 89 B.)
- un second module, nommé « OptiProbe™ Transmission Analyzer », fonctionne en transmission via des fibres optiques (Figure 89 C.)

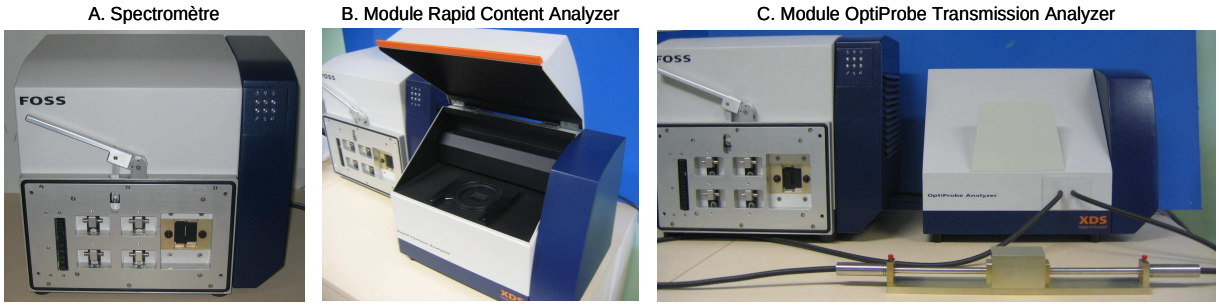


Figure 89 : Spectromètre FOSS NIRSystem XDS et ses modules

Pour pouvoir éclairer les échantillons sous incidence de Brewster, seul le module en transmission avec les fibres optiques rendait possibles les variations d'angle. Nous avons donc mis au point, au laboratoire, un banc optique modulable (Figure 90).

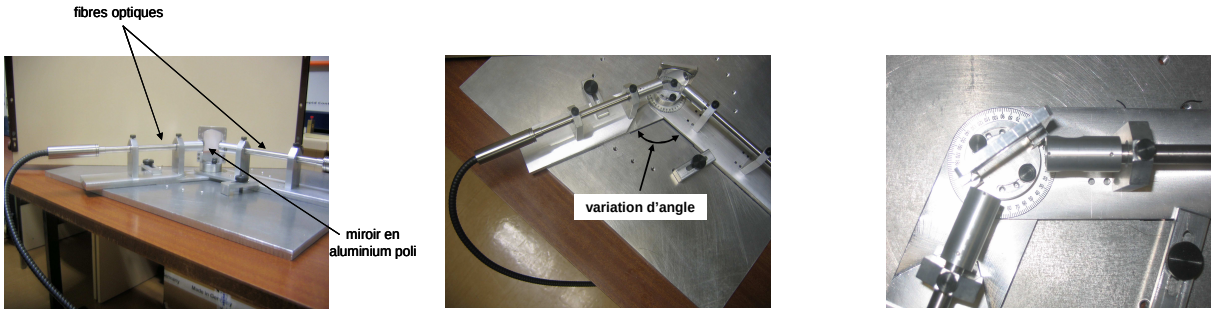


Figure 90 : Banc optique d'acquisition des spectres

Ce banc optique comporte deux fibres optiques fixées sur deux bras articulés et mobiles. Un accessoire situé à chaque extrémité de fibre permet de maintenir une lentille et le polariseur uniquement pour l'une d'entre elles. Le miroir en aluminium poli est placé au niveau du pivot (axe central) sur un système de rotation. Les angles d'incidence et de réflexion sont donc tous deux variables.

4.3.4. Filtrage des spectres PIR

✓ ***Polariseurs***

Les deux polariseurs dont nous avons fait acquisition ont été testés. La Figure 91 présente les spectres PIR des polariseurs avec, d'une part, un pic à 1500 nm dû à la présence d'impuretés dans les fibres optiques, et notamment aux ions hydroxyde OH^-, et, d'autre part, du bruit entre 2300 et 2500 nm caractéristique du détecteur en PbS du spectromètre.

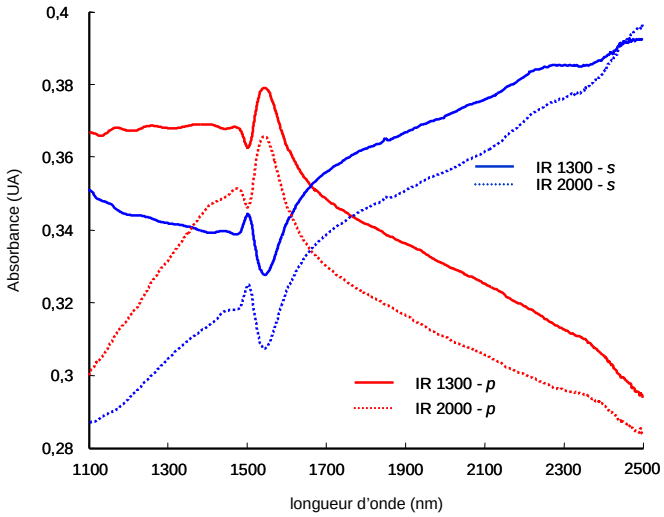


Figure 91 : Absorbance des deux polariseurs suivant -p et -s

On peut noter que le polariseur IR13000 filtre plus nettement les deux composantes sur tout le domaine spectral. Par conséquent, avec le modèle IR2000, la composante *s* sera encore moins atténuée après réflexion à incidence de Brewster. Les perturbations spectrales liées aux interférences optiques seront moins limitées par l'IR2000 que l'IR1300. Nous avons donc choisi de n'exploiter que les possibilités optiques offertes par le polariseur IR1300.

✓ *Angle d'incidence*

L'angle de Brewster déterminé par calcul pour l'interface air-polymère vaut 56,3°. Afin de vérifier par l'expérience, nous avons fait l'acquisition des spectres proche infrarouge de cinq films de polymères différents en faisant varier l'angle d'incidence d'un degré entre 54 et 60°. Seuls deux cas sont pr ésentés ici dans la Figure 92 : un film de nylon de 15 µm (A. et B.) et un film de PP de 4 µm (C. et D.).

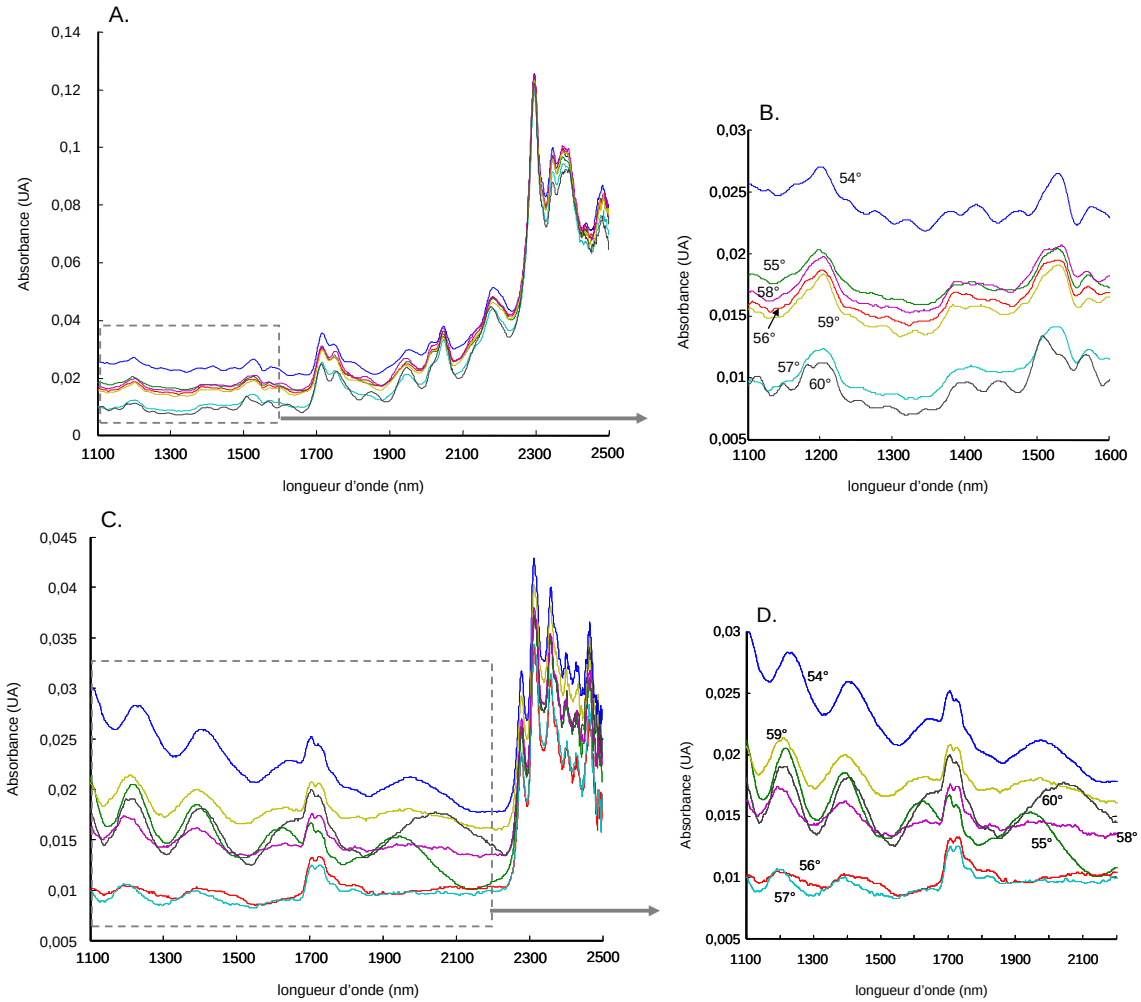


Figure 92 : Spectres PIR des films de nylon (A. et B.) et de PP (C. et D.) en fonction de l'angle d'incidence

L'évolution des interférences en fonction de l'angle d'incidence est très nette. En effet, dans le cas du nylon, le zoom de la zone spectrale 1100-1600 nm (Figure 92 B.) met en évidence la déformation des pics caractéristiques par les oscillations dues aux réflexions multiples. Il en est de même pour la zone 1100-2200 nm dans le cas du PP (Figure 92 D.). De plus, on s'aperçoit que la différence entre 56 et 57° est plus nette pour certains polymères que pour d'autres. La détermination expérimentale de la valeur de l'angle de Brewster ne semble donc pas évidente. Cependant, l'objectif est la caractérisation de films multicouches. De plus, pour la majorité des polymères de l'étude, l'angle de Brewster vaut 57°. Par conséquent, nous avons fixé l'angle d'incidence à cette même valeur.

Pour résumer, dans toute la suite de l'étude, les conditions expérimentales d'acquisition de spectre seront les suivantes (Figure 93):

- spectromètre FOSS NIRSystem avec le module OptiProbe™ Transmission Analyzer doté de deux fibres optiques (diamètre : 8 mm),
- deux lentilles plan-convexes en CaF_2 de diamètre 12,7 mm et de focale 20 mm,
- polariseur IR1300 polarisé *p* de diamètre 12,7 mm,
- incidence et réflexion à 57°,
- miroir en aluminium poli.
-

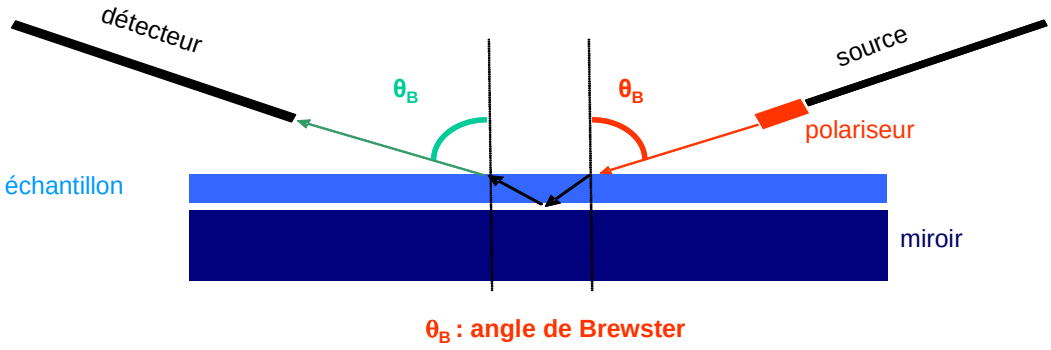


Figure 93 : Montage optique

✓ *Quelques exemples : monocouches et multicouches*

L'efficacité de cette solution optique a été testée avec quelques films monocouches et multicouches. Pour rappel, les polymères caractérisés par des interférences optiques lorsque les films sont fins et brillants sont principalement le nylon, le PP et le PET. La Figure 94 regroupe les spectres initiaux (acquis en transmission) et les spectres de films constitués de ces polymères filtrés par la méthode instrumentale (acquisition en transflexion à l'aide du montage optique).

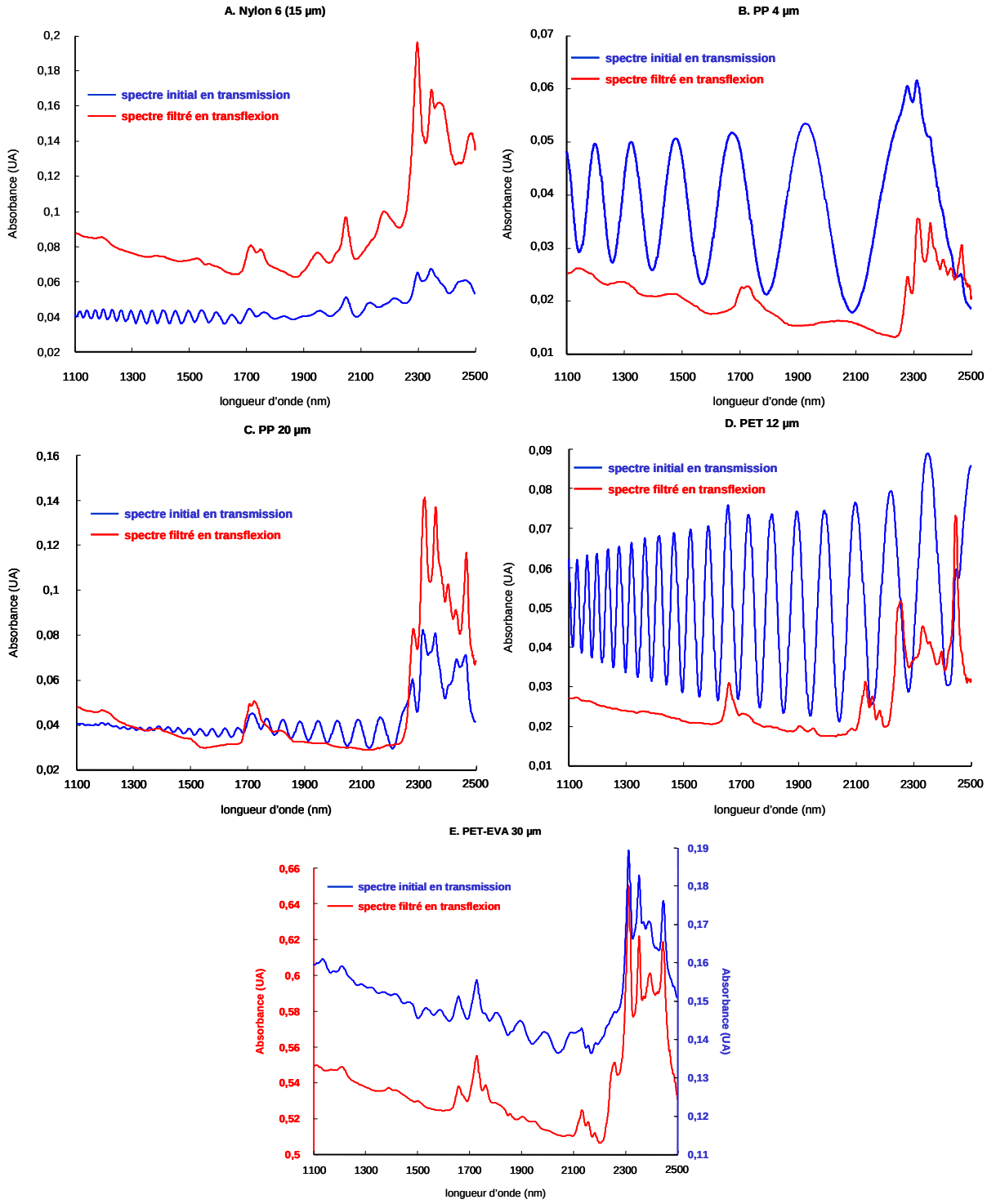


Figure 94 : Efficacité spectrale du banc optique

D'un point de vue spectral, les résultats sont très satisfaisants. En effet, les spectres présentent beaucoup moins, voire quasiment plus, d'oscillations. Si on compare les spectres en transmission et en transflexion, on peut remarquer que l'absorbance globale n'est pas toujours doublée. Ceci est du au fait qu'en transmission et à des épaisseurs aussi faibles, les spectres sont perturbés par le phénomène

d'interférences. Des oscillations viennent s'ajouter à l'absorption et l'amplitude de celles-ci varie avec l'épaisseur. Par contre, dans le cas d'un film épais (Figure 95), l'absorbance est deux fois plus élevée en transflexion qu'en transmission.

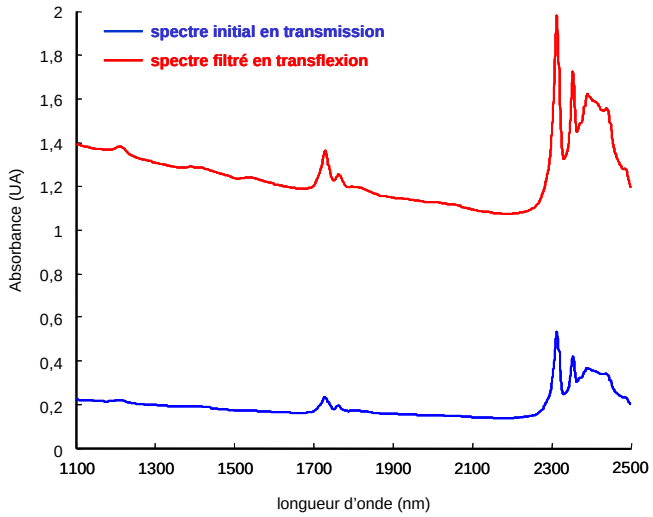


Figure 95 : Spectres PIR d'un film de PE 100 µm en transmission et en transflexion

La transflexion devient donc un réel avantage puisqu'elle permet le passage du faisceau lumineux deux fois à travers l'échantillon. Puisque l'absorbance est faible même pour des films de 200 µm d'épaisseur, les modèles chimiométriques construits seront probablement plus sensibles aux variations d'absorbance et donc plus précis.

Il reste désormais à comparer les trois méthodes (FFT, ondelettes et montage optique) à l'aide des résultats des modèles prédictifs construits à partir des spectres PIR filtrés suivant chacune des méthodes.

5. Comparaison des trois méthodes

Nous avons choisi d'appliquer les trois méthodes de filtrage des spectres PIR sur un lot de données commun, c'est-à-dire les 247 échantillons de PP issus d'une bobine unique (cf. paragraphe 2). L'épaisseur de ces échantillons varie entre 19 et 20,79 µm. La première partie de ce paragraphe permet de constater visuellement l'efficacité de chacune des méthodes sur les spectres PIR et la seconde regroupe les résultats des modèles prédictifs construits à partir des spectres bruts et des spectres filtrés.

5.1. Allure des spectres

Dans le cheminement d'une analyse quantitative, la première étape consiste à visualiser les données brutes afin de repérer les éléments aberrants ou différents (diffusion, aspect physique de l'échantillon…) et de constater les disparités spectrales. Ainsi, les figures suivantes présentent les spectres bruts, les spectres filtrés et quelques exemples pour mieux évaluer les performances de la méthode de filtrage. Il est à noter qu'aucun prétraitement chimiométrique n'a été appliqué avant le filtrage.

✓ ***Données brutes***

Les spectres PIR des données brutes sont présentés dans la Figure 96. Comme il a déjà été expliqué au début de ce chapitre, les spectres sont perturbés par des oscillations avec un certain décalage en longueur d'onde. Ainsi les oscillations de chaque spectre coïncident rarement avec celles des autres spectres.

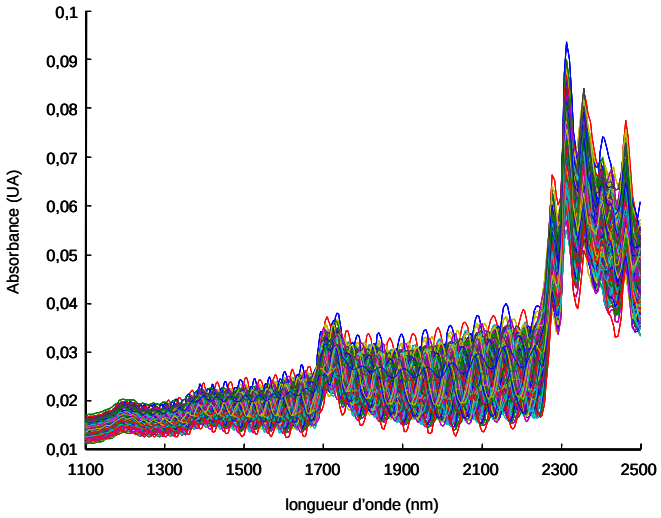


Figure 96 : Spectres PIR initiaux

La Figure 97 représente le spectre PIR d'un film de PP qui sera considéré comme une base pour la comparaison des spectres.

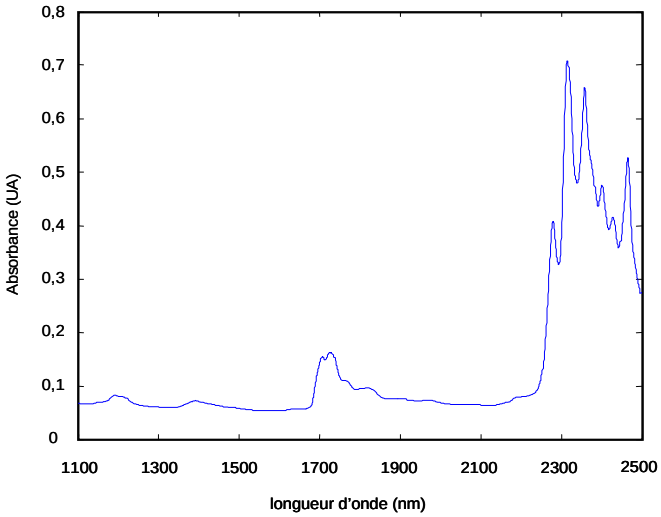


Figure 97 : Spectre PIR de référence d'un film de PP

✓ *Filtrage par FFT*

Le module de la transformée de Fourier rapide de chaque spectre (Figure 98 A.) comporte deux pics caractéristiques des oscillations : le premier entre les points 30 et 36 et le second entre les points 478 et 484.

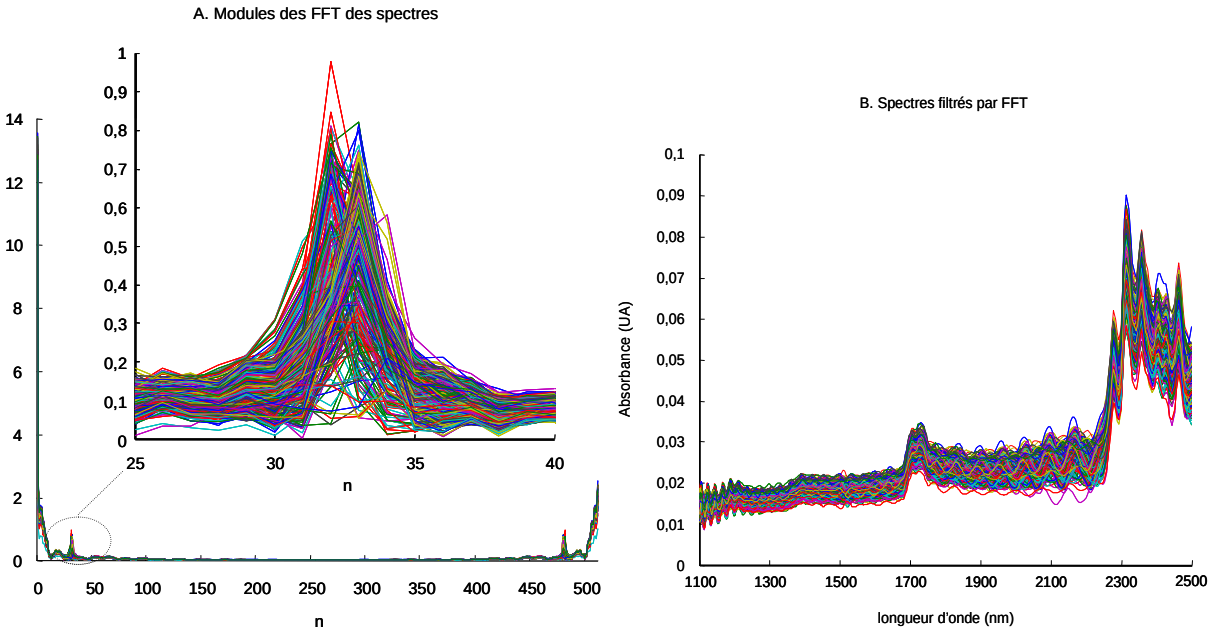


Figure 98 : Filtrage par FFT

Les spectres filtrés par FFT (Figure 98 B) restent, dans l'ensemble, parasités par des oscillations d'amplitude plus faible qu'à l'origine. Cependant, les pics entre 2300 et

2500 nm et autour de 1700 nm sont moins perturbés par ces dernières. L'exemple présenté dans la Figure 99 confirme ceci.

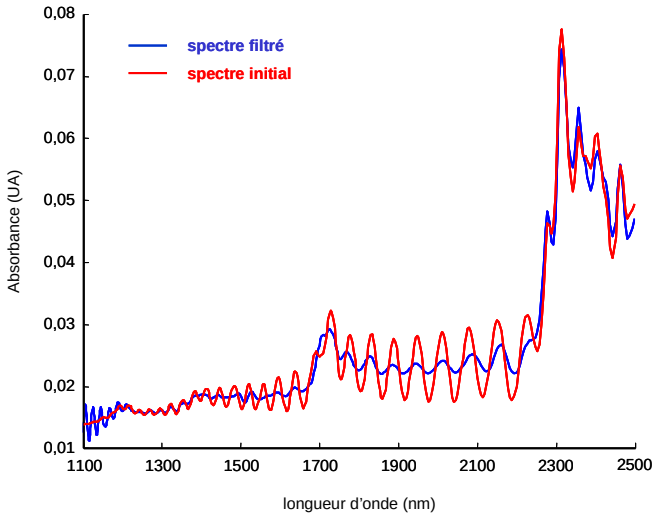


Figure 99 : Exemple de spectre filtré

Si une transformée de Fourier rapide est de nouveau effectuée sur les spectres filtrés, les pics caractéristiques des oscillations restantes sont confondus avec les coefficients de Fourier utiles (Figure 100). La méthode de filtrage s'arrête à ce niveau.

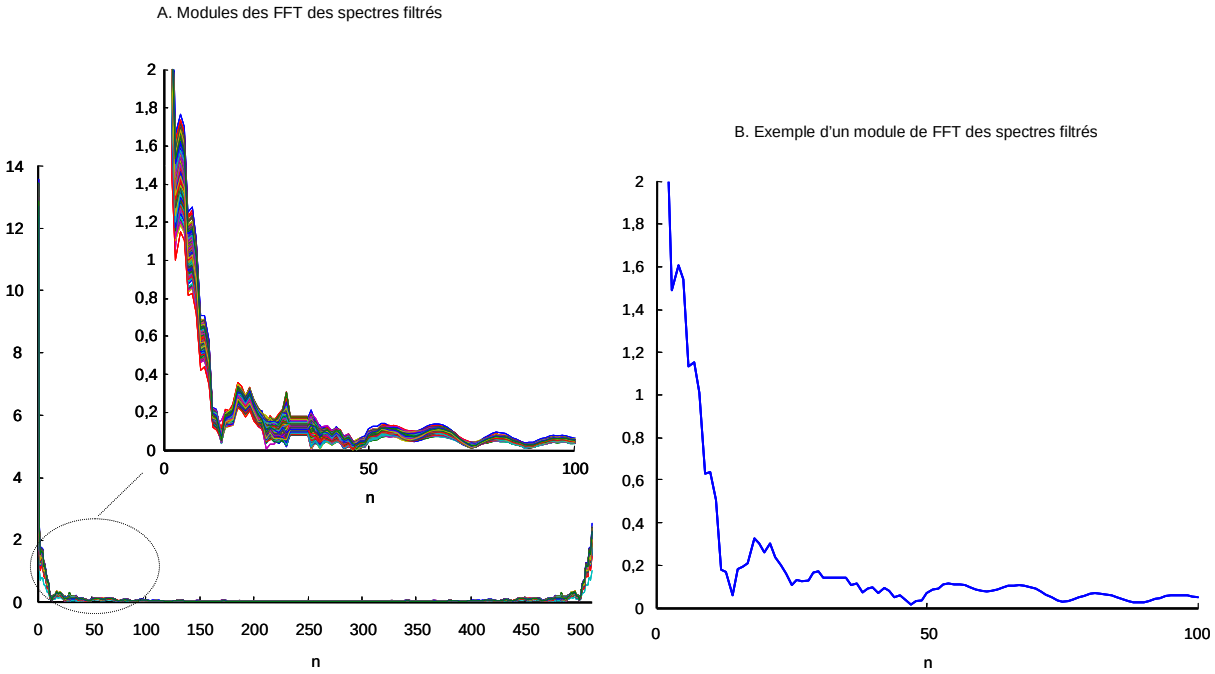


Figure 100 : Module de la transformée de Fourier des spectres filtrés

✓ *Filtrage par ondelettes*

Les spectres bruts ont été traités par une décomposition en paquets d'ondelettes grâce à l'ondelette de Daubechies avec sept moments nuls et au niveau j=4. Les spectres filtrés (Figure 101) sont complètement affranchis des oscillations entre 1100 et 1700 nm.

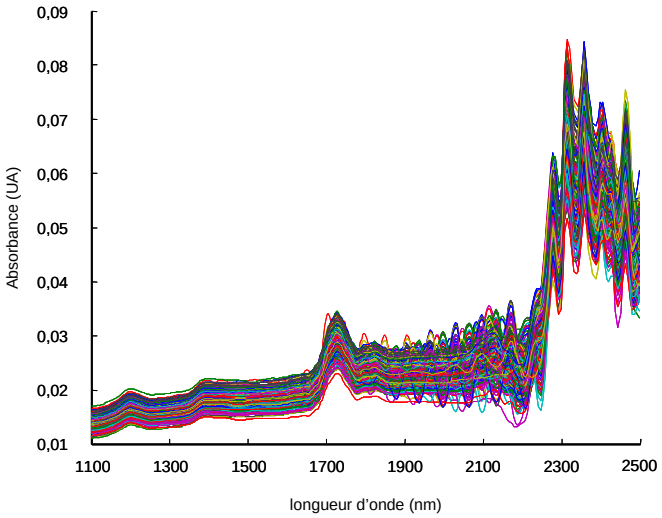


Figure 101 : Spectres PIR filtrés par ondelettes

Par contre, les résultats du filtrage diffèrent pour chaque spectre entre 1900 et 2500 nm (Figure 102). Tout d'abord, entre 1900 et 2200 nm, soit les oscillations sont toujours présentes (n°1 et n°100), soit remplacées par un pic à 2100 nm qui n'est absolument pas caractéristique du PP (n°16). De plus, entre 2300 et 2500 nm, les pics d'absorption sont totalement déformés d'un spectre filtré à l'autre (Figure 102).

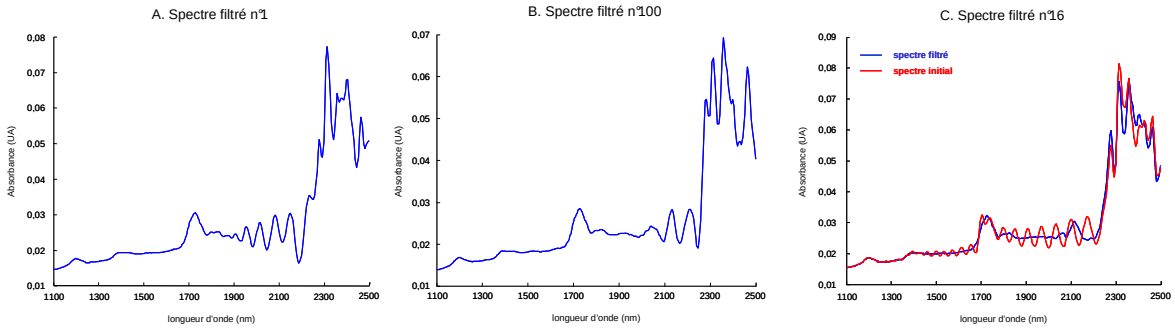


Figure 102 : Exemples particuliers de spectres filtrés

Le filtrage par paquets d'ondelettes semble moins efficace que la transformée de Fourier dans la mesure où il introduit une variabilité supplémentaire. La confirmation de ceci sera apportée par les résultats des modèles PLS.

✓ *Filtrage par montage optique*

Les spectres PIR (Figure 103) acquis grâce au montage défini dans le paragraphe 4.3.3 ne présentent plus d'oscillations caractéristiques des interférences. Il y a par contre les conséquences de la diffusion (ligne de base). Ceci sera corrigé à l'aide d'un prétraitement du type « detrending » ou « dérivée » avant la construction des modèles PLS.

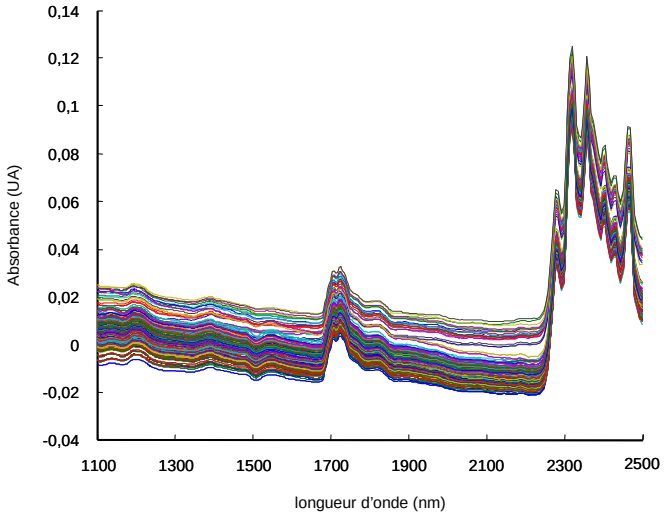


Figure 103 : Spectres PIR filtrés grâce au montage optique

Il est à noter également que l'absorbance globale est deux fois plus importante pour ces spectres par rapport au spectre de référence (Figure 97) puisque l'échantillon est traversé deux fois. Cette différence est particulièrement visible dans la Figure 104.

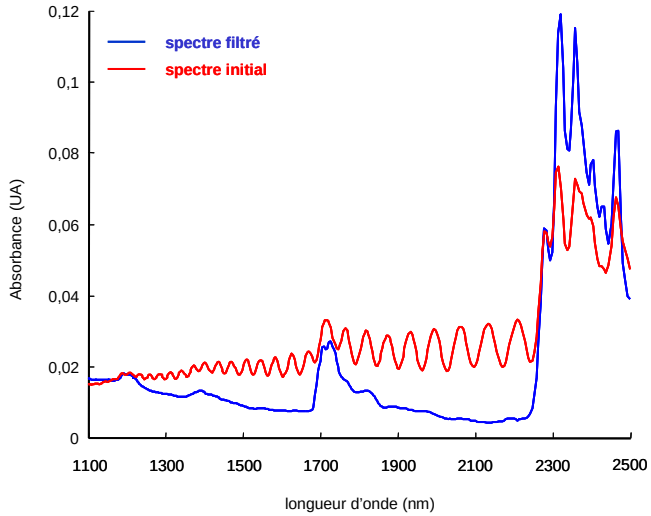


Figure 104 : Exemple d'un spectre filtré par le montage optique

Pour confirmer les premières constatations faites sur les spectres et apporter de nouveaux éléments de comparaison, des modèles PLS ont été construits à partir des données brutes et filtrées.

5.2. Modèles PLS

Afin de comparer, le nombre de points par spectre a été fixé à 512. En effet, les filtrages par FFT et par paquets d'ondelettes nécessitent un nombre de points puissance de 2. Les spectres initiaux comportant 700 points ont été interpolés de façon à en obtenir 512, mais également les spectres acquis par l'intermédiaire du montage optique (2800 points à l'origine).

Les lots d'étalonnage et de prédiction ont été constitués grâce à l'algorithme de Kennard et Stone suivant les proportions : 170 échantillons contre 77. Compte tenu du nombre d'échantillons, la méthode de validation croisée choisie est la méthode « venetian blinds ».

Le Tableau 11 regroupe les résultats des modèles PLS construits à partir des spectres bruts et des spectres filtrés. Pour chacune des catégories, le choix du prétraitement et du nombre de composantes a été optimisé.

Filtrage	**sans**	**FFT**	**ondelettes**	**banc optique**
Prétraitement	detrending	SNV	dérivée première	centrage
R^2	0,604	0,645	0,485	0,888
Composantes	15	17	18	15
SEC (µm)	0,20	0,19	0,22	0,06
SECV (µm)	0,25	0,24	0,30	0,18
SEP (µm)	0,27	0,26	0,31	0,19
Biais	0,01	0,01	-0,08	0,01
SEP(C) (µm)	0,27	0,26	0,31	0,19

Tableau 11 : Performances des modèles PLS construits avec et sans filtrage

Tout d'abord, pour chaque méthode de filtrage, les valeurs de SEP obtenues suivant le prétraitement choisi ont été comparées suivant le test de Fisher : il n'y a pas de différences significatives. Par contre, le nombre de composantes varient en fonction du prétraitement : en effet, certains prétraitements exaltent les oscillations ou amplifient les déformations spectrales engendrées par la méthode de filtrage (cas des ondelettes entre 2300 et 2500 nm notamment).

Le Tableau 11 montre que le filtrage par FFT ne modifie quasiment pas les résultats obtenus sur les spectres bruts. La faible amélioration du coefficient de détermination (0,645 contre 0,604) et du SEP (0,26 µm contre 0,27 µm) est due au fait que les oscillations soient toujours présentes sur les spectres mais avec une amplitude moins importante. Par contre, le filtrage par ondelettes augmente le nombre de facteurs et le SEP. Ceci vient surtout du fait que cette méthode introduit de nouvelles sources de variabilité (notamment entre 2300 et 2500 nm) pour un film monocouche simple et pur. Finalement, le montage optique permet une nette amélioration de R^2 et du SEP. Les variations du SEP ont des répercussions directes sur l'intervalle de confiance (à 95 %, il est égal au double du SEP [195, 80]). Il est donc important d'obtenir le SEP minimal.

Globalement, la construction des modèles PLS pour une gamme d'épaisseur aussi étroite [19,79 - 20 µm] met en évidence deux problèmes : la faible variabilité des échantillons et la méthode de référence dont la répétabilité est de 0,05 µm.

Un test de Fisher a été effectué pour les quatre méthodes comparées deux à deux. Le Tableau 12 regroupe les résultats. Puisque le nombre d'échantillons pour valider chaque modèle PLS est égal à 77, le $F_{critique}$ a été calculé avec 76 degrés de liberté.

$F_{critique}$	**1,4619**
	$F_{calculé}$
Brutes / FFT	1,1026
Brutes / ondelettes	1,3162
Brutes / Brewster	1,9819
FFT / ondelettes	1,4513
FFT / Brewster	1,7975
Ondelettes / Brewster	2,6086

Tableau 12 : Test de Fisher pour comparer les quatre méthodes

Ainsi, on peut constater qu'effectivement les SEP des méthodes de filtrage mathématique (FFT et ondelettes) et des données brutes ne sont pas significativement différents avec un risque α de 5 %. Par contre, le SEP de la méthode de filtrage instrumental diffère significativement.

En ce qui concerne l'erreur aléatoire, la limite de confiance SEP(C) vaut 0,2297 µm ($SEP(C)_{min}$ = 0,19 µm). Puisque le SEP(C) correspondant aux données brutes et aux données filtrées mathématiquement est supérieur à la limite de confiance SEP(C), les modèles sont tous significativement différents du « modèle Brewster ».

Tous les éléments comparatifs permettent de conclure que le montage optique atténue fortement les oscillations perturbant les spectres PIR. Pour la suite de l'étude, nous avons donc décidé d'acquérir les spectres uniquement dans la configuration d'une source polarisée sous incidence de Brewster.

Chapitre 4

Mesure d’épaisseur par spectroscopie proche infrarouge

Le problème d'interférences optiques ayant été traité dans le précédent chapitre, la construction de modèles prédictifs d'épaisseur semble désormais possible. Avant de présenter les résultats, il est nécessaire de préciser quelques points importants concernant les échantillons. En effet, les échantillons de films plastiques qui ont été recueillis proviennent de lignes de fabrication différentes. Ceci implique donc des modes de fabrication variés : à plat ou par soufflage, rouleaux d'étirement, conditions environnementales, traitement des charges statiques avant enroulement... Les additifs, les méthodes de conditionnement, les lieux de stockage et surtout les aspects physiques sont également divers. Le nombre d'échantillons par polymère est assez peu élevé par rapport aux lots d'échantillons habituels (37 au maximum pour notre étude). Compte tenu des réglages très contraignants et des demandes courantes de la clientèle, chaque ligne de production est dédiée à un film particulier. Certains échantillons, comme les films de nylon (nylon 6 et nylon 4,6) exploités pour l'analyse des multicouches, ont été fournis par un grossiste spécialisé (Goodfellow SARL, France). Ceux-ci sont disponibles en faible quantité mais surtout dans une gamme d'épaisseur très restreinte (ici 15 et 25 µm seulement). De même, l'EVA et l'EVOH ne sont pas produits purs, car ce sont des polymères dédiés aux films multicouches. Nous avons donc eu recours à des échantillons d'EVA qui étaient à disposition au sein du LASIR. Par contre, l'EVOH n'a pas été inclus dans l'étude faute d'échantillons. Cependant, tous les films caractérisés dans ce mémoire sont représentatifs des disponibilités industrielles.

La première partie de ce chapitre concerne les films monocouches purs pour lesquels des modèles prédictifs d'épaisseur ont été construits. La seconde partie est dédiée à la prédiction des couches d'intérêt au sein des films multicouches, objectif principal qui constitue toute l'originalité de la thèse. Il est à noter que seuls les résultats des modèles combinés aux prétraitements les plus performants sont présentés dans ce mémoire. L'étude et le choix d'une méthode de référence ont également été traités.

Partie A : les films monocouches purs

Les films monocouches purs sont globalement constitués de polymères standard comme le PE, le PP ou encore le PET. Nous avons donc construit des modèles prédictifs pour chacun de ces trois polymères. Pour le PE, nous avons également comparé l'efficacité des modèles PLS et celle d'une régression linéaire simple. La méthode de référence pour l'épaisseur des films monocouches est la mesure par rayons X qui est décrite dans le chapitre 3, paragraphe intitulé « Conséquences sur la variabilité des spectres ».

1. Polyéthylène (PE)

Pour un produit pur, la régression linéaire simple semble être la plus adaptée. Celle-ci a donc été appliquée à un lot de 37 échantillons de films de PE pur avec une gamme d'épaisseur variant de 11,8 à 199,7 µm. Leurs spectres PIR sont présentés dans la Figure 105.

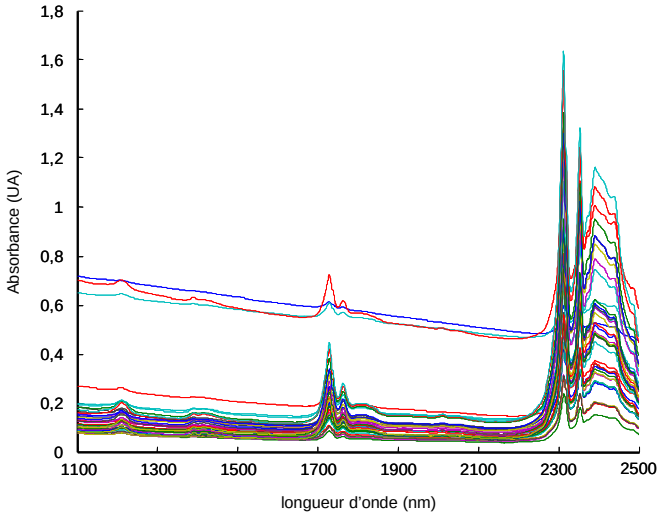


Figure 105 : Spectres PIR bruts des 37 échantillons de PE pur

On peut remarquer une dérive de la ligne de base des spectres due à l'aspect physique des échantillons, mais également un décalage en absorbance pour trois

spectres. Ceci s'explique par le fait que les échantillons correspondants sont beaucoup moins transparents que les autres et présentent une certaine rugosité.
Dans cette partie, tous les spectres PIR ont été prétraités par une dérivée première après lissage suivant la méthode de Savitzky et Golay avec les paramètres suivants : 15 points pour la taille de la fenêtre et un polynôme de degré 2 (Figure 106).

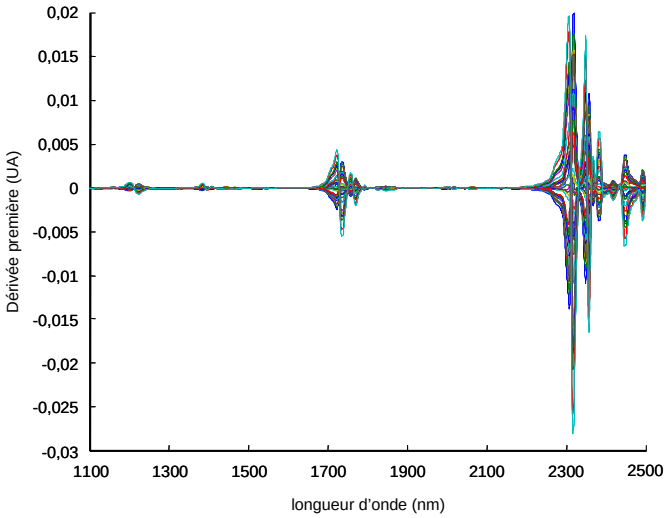


Figure 106 : Dérivée première des spectres PIR

Les lots d'étalonnage et de prédiction ont été constitués suivant la méthode de Kennard et Stone. Ceux-ci comportent respectivement 28 et 9 échantillons.

1.1. Régression linéaire simple

Le principe de la construction du modèle prédictif est le suivant :

- étape 1 : déduction du coefficient de détermination R^2 de la régression linéaire simple liant l'absorbance à l'épaisseur de référence, pour chaque longueur d'onde comprise en 1100 et 2500 nm,
- étape 2 : détermination de la longueur d'onde idéale, notée λ_{max}, pour laquelle R^2 est le plus élevé (ce qui revient au choix de la meilleure régression linéaire simple parmi toutes les longueurs d'onde),
- étape 3 : calcul de l'équation de la droite de régression liant l'absorbance à λ_{max} et l'épaisseur de référence,
- étape 4 : prédiction de l'épaisseur par cette équation.

La Figure 107 présente le coefficient de détermination en fonction de la longueur d'onde (étape 1).

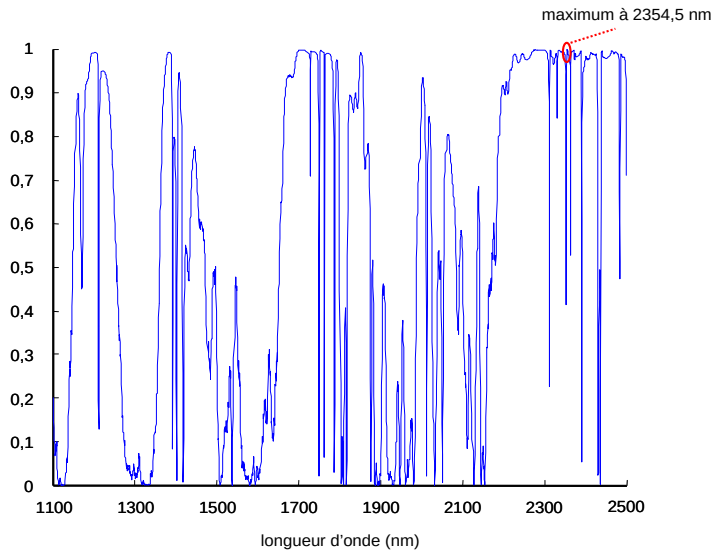


Figure 107 : Recherche de la longueur d'onde la plus pertinente

La position des R^2 les plus élevés correspond à la position des pics caractéristiques du PE. Le maximum est situé à λ_{max} = 2354,5 nm (étape 2). Il s'agit de la position du pic d'absorption le plus intense caractéristique de la combinaison de l'élongation C-H et de la déformation C-H. La Figure 108 présente la dérivée première de l'absorbance à λ_{max} en fonction de l'épaisseur de référence pour les échantillons du lot d'étalonnage (étape 3). Ceci nous permet d'obtenir les coefficients de régression, c'est-à-dire la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression.

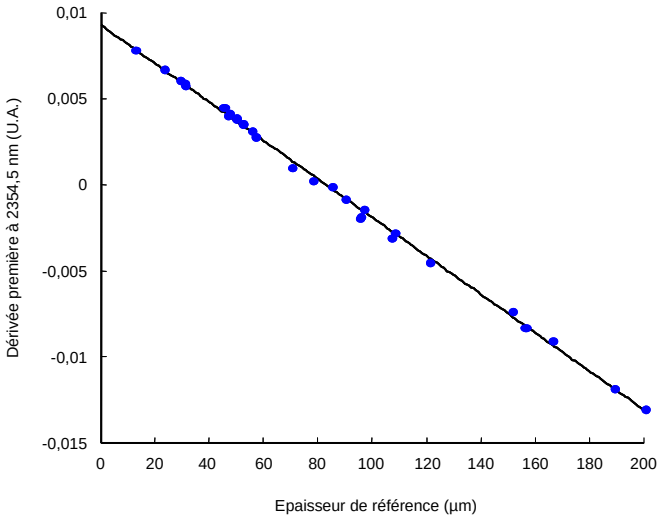


Figure 108 : Régression linéaire simple

La dérivée première de l'absorbance à λ_{max} = 2354,5 nm, notée $D_{2354,5}$, et l'épaisseur e sont liées par la relation :

Équation 103 : $e = -8938{,}64 \cdot D_{2354,5} + 83{,}01$ (µm)

La corrélation entre l'épaisseur mesurée et l'épaisseur prédite est présentée dans la Figure 109. Le coefficient de détermination R^2 vaut 0,999. L'erreur standard de prédiction (SEP) est égale à 10,80 µm.

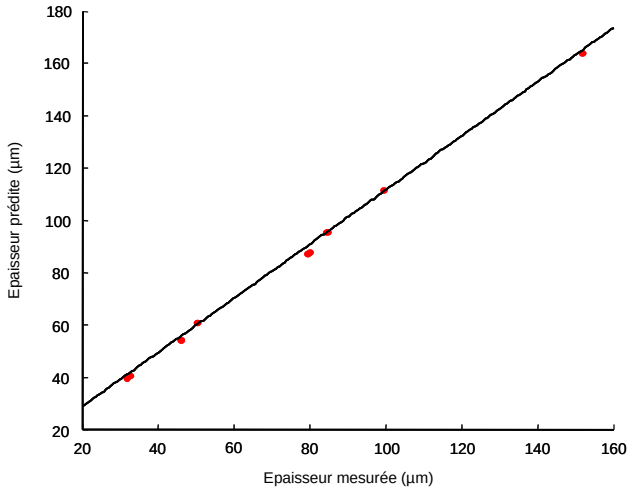


Figure 109 : Corrélation épaisseur mesurée - épaisseur prédite

La régression PLS est un outil puissant pour l'analyse quantitative. Elle offre la possibilité de corriger les interférences entre plusieurs constituants. Cette méthode de régression est notamment la plus adaptée à la problématique. Ainsi, les performances de la régression PLS et de la régression linéaire simple appliquées à ce lot de données sont comparées dans le paragraphe suivant.

1.2. Régression PLS

Les calculs ont été effectués dans les mêmes conditions que pour la régression linéaire simple. La validation croisée a été faite suivant la méthode « leave-one-out ». Les deux premières composantes de la PLS qui représentent 99,82 % de la variance totale sur X permettent d'obtenir l'erreur de validation croisée la plus faible. La première composante représente à elle seule 99,26 % de la variance totale sur X et 99,05 % de la variance totale sur Y et la deuxième composante représente 0,56 % de la variance totale sur X et 0,84 % de la variance totale sur Y. L'analyse des deux

vecteurs propres (Figure 110) montre que la première composante ressemble fortement à la dérivée première des spectres (Figure 111) et que la seconde diffère principalement entre 2300 et 2500 nm (ce qui correspond à une correction aux grandes longueurs d'onde).

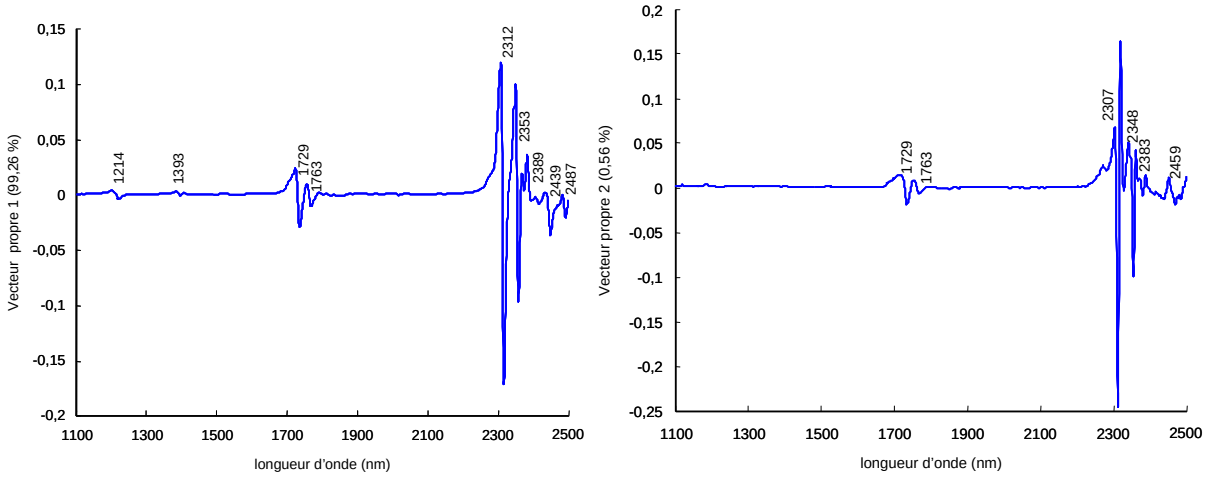


Figure 110 : Deux premiers vecteurs propres de la PLS

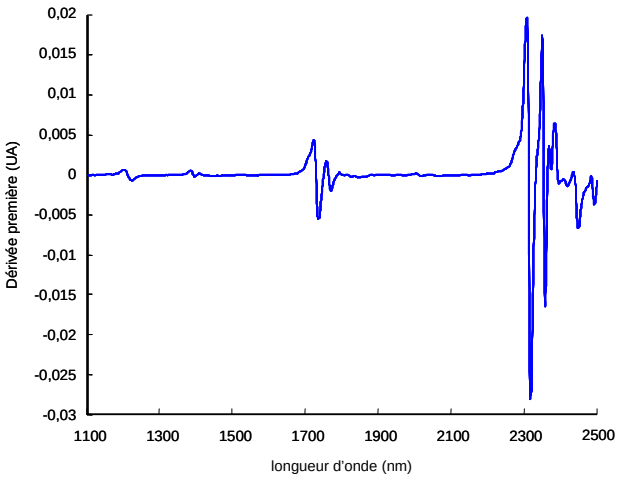


Figure 111 : Dérivée première d'un des spectres PIR

Les coefficients de régression sont représentés dans la Figure 112. Les bandes caractéristiques du PE sont indiquées.

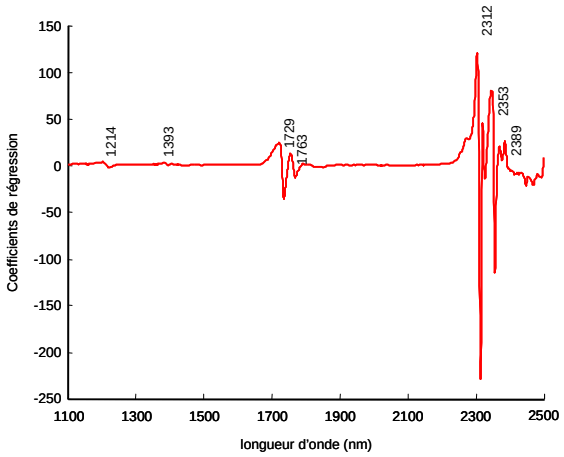


Figure 112 : Coefficients de régression du modèle PLS

On peut constater que, jusqu'à 2389 nm, les pics d'absorption du PE sont pris en compte pour la prédiction de l'épaisseur. Par contre les deux bandes à 2439 et 2484 nm n'ont aucune influence sur le modèle. De même, à λ_{max} (= 2354,5 nm) de la régression linéaire simple, les poids ne sont pas les plus importants. La PLS intègre d'autres contributions, notamment celle à 2312 nm. La justesse du modèle et les critères statistiques d'évaluation de ce modèle sont présentés dans la Figure 113 et le Tableau 13.

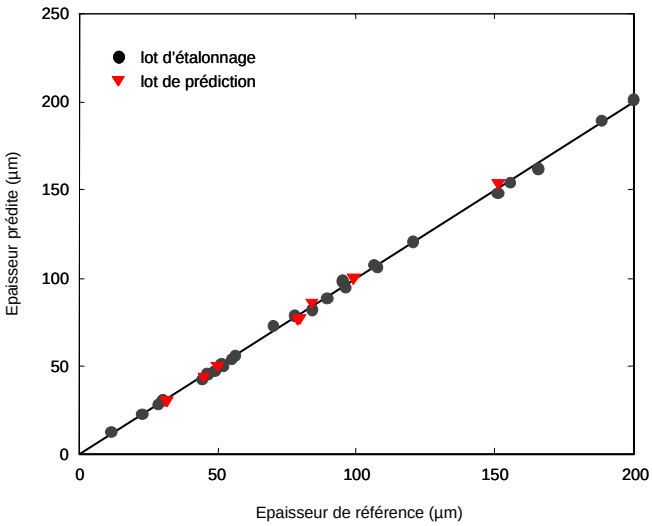


Figure 113 : Vérification de la justesse du modèle

R^2	0,999
Nombre de facteurs	2
SEC (µm)	1,67
SECV (µm)	1,70
SEP (µm)	1,73
Biais (µm)	0,34
SEP(C) (µm)	1,70
RER	108,61

Tableau 13 : Caractéristiques du modèle prédictif du PE

Deux composantes suffisent pour décrire pratiquement toute la variabilité, R^2 est grand et le SEP (1,73 µm) est faible surtout par rapport à la gamme d'épaisseur (187,9 µm). D'où la valeur de RER élevée. De plus, d'après la Figure 113, la justesse du modèle est bien vérifiée. L'erreur de prédiction est pratiquement six fois moins élevée qu'avec la régression linéaire simple. Les résultats de la PLS pour ce polymère sont très satisfaisants. La régression multivariée permet d'obtenir des résultats bien meilleurs par rapport à une régression linéaire simple même pour des composés purs tels que le PE. Toutes les différences entre les échantillons, comme les additifs, l'état de surface, la cristallinité… sont pris en compte. L'exploitation de la régression PLS est donc justifiée pour la prédiction de l'épaisseur des films monocouches.

2. Polypropylène (PP)

2.1. Régression PLS

Pour construire les modèles prédictifs de l'épaisseur des films de PP pur, 22 échantillons ont été étudiés avec une gamme d'épaisseur variant de 4,4 à 110,8 µm. Leurs spectres PIR sont présentés dans la Figure 114.

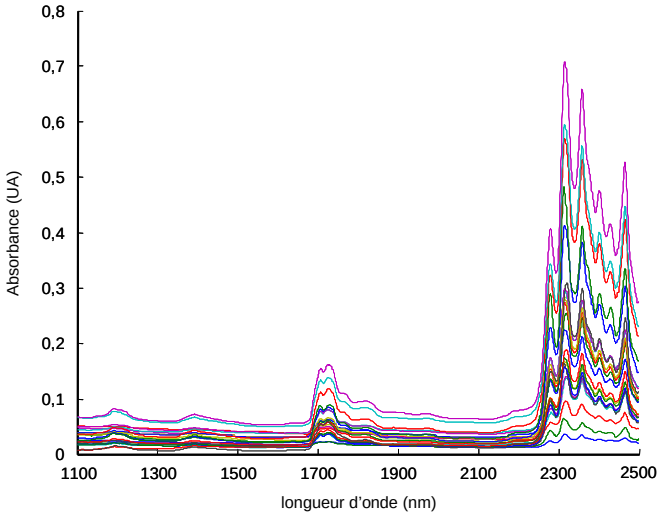


Figure 114 : Spectres PIR des échantillons de PP pur

L'épaisseur des 22 échantillons étudiés n'est pas répartie régulièrement sur la gamme 4,4 - 110,8 µm. Plusieurs échantillons ont une épaisseur proche de 12 µm. L'algorithme de Kennard et Stone a tendance à les sélectionner tous pour constituer le lot d'étalonnage au détriment des épaisseurs comprises entre 20 et 110,8 µm. Pour effectuer la régression PLS, les lots d'étalonnage et de prédiction ont donc été constitués manuellement de façon à ce que le lot d'étalonnage couvre au maximum toute la gamme d'épaisseur. Ainsi, les lots d'étalonnage et de prédiction comportent respectivement 14 et 8 échantillons. La validation croisée a été faite suivant la méthode « leave-one-out ». Les spectres ont été prétraités par la méthode detrending, la dérive de la ligne de base n'étant pas aussi forte que dans le cas du PE (Figure 115).

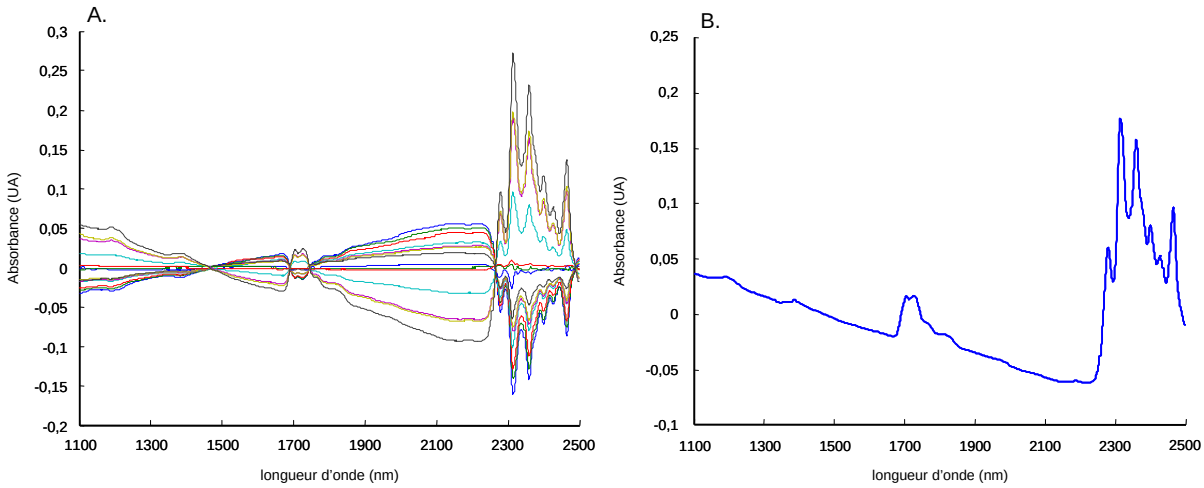


Figure 115 : Spectres du lot d'étalonnage prétraités (A.) et spectre moyen des spectres prétraités (B.)

Les caractéristiques du modèle prédictif construit par la régression PLS sont synthétisées dans le Tableau 14 :

Variance totale sur X exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 99,95 99,90 0,05
Variance totale sur Y exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 99,97 99,94 0,03
R^2	0,999
Nombre de facteurs	2
SEC (µm)	0,59
SECV (µm)	0,84
SEP (µm)	1,37
Biais (µm)	0,75
SEP(C) (µm)	1,23
RER	77,66

Tableau 14 : Caractéristiques du modèle prédictif du PP

Les coefficients de régression ainsi que la corrélation épaisseur de référence - épaisseur prédite sont présentés dans la Figure 116 et la Figure 117.

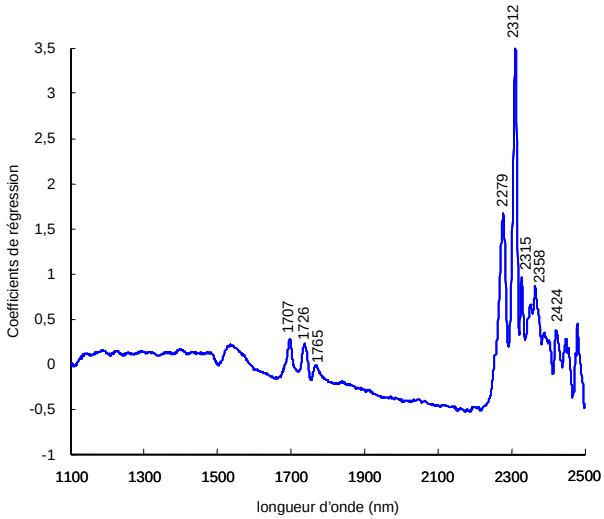


Figure 116 : Coefficients de régression du modèle PLS

On peut constater que les principaux pics d'absorption du PP sont pris en compte pour la prédiction de l'épaisseur jusqu'à 2300 nm.

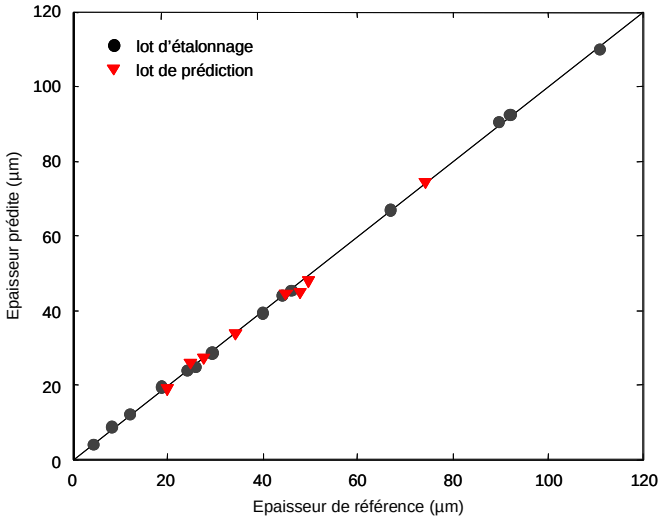


Figure 117 : Corrélation épaisseur de référence - épaisseur prédite

Deux composantes suffisent pour décrire pratiquement toute la variabilité, R^2 est grand et le SEP (1,37 µm) est faible surtout par rapport à la gamme d'épaisseur (106,4 µm). D'où la valeur de RER élevée. La Figure 117 montre que la justesse du modèle est vérifiée. Les résultats pour ce polymère sont également très satisfaisants.

2.2. Evaluation du modèle avec une bobine de film

L'objectif de ce paragraphe est de connaître les éventuelles différences entre deux modèles prédictifs, l'un étant construit à partir d'une gamme d'épaisseur étroite et l'autre à partir d'une gamme d'épaisseur large. Pour se rapprocher d'un cas réel typique d'une ligne de production, nous avons appliqué le modèle PLS précédemment construit à des échantillons ponctuels d'une bobine de PP. Cette dernière a été fourni par la société Sofilma située à Wormhout (59). 247 échantillons dont l'épaisseur varie entre 19 et 20,79 µm ont été prélevés. Leurs spectres qui, initialement, présentaient des oscillations ont été étudiés et filtrés dans le chapitre 3. Pour rappel, dans le chapitre 3, un modèle a été construit à partir de la gamme d'épaisseur 19 - 20,79 µm. Les critères statistiques d'évaluation du modèle étaient tels que : SEP = 0,19 µm, biais = 0,01 µm et SEP(C) = 0,19 µm.

Les résultats de la prédiction de ces mêmes échantillons avec le modèle construit dans le paragraphe 2.1 sont présentés dans la Figure 118.

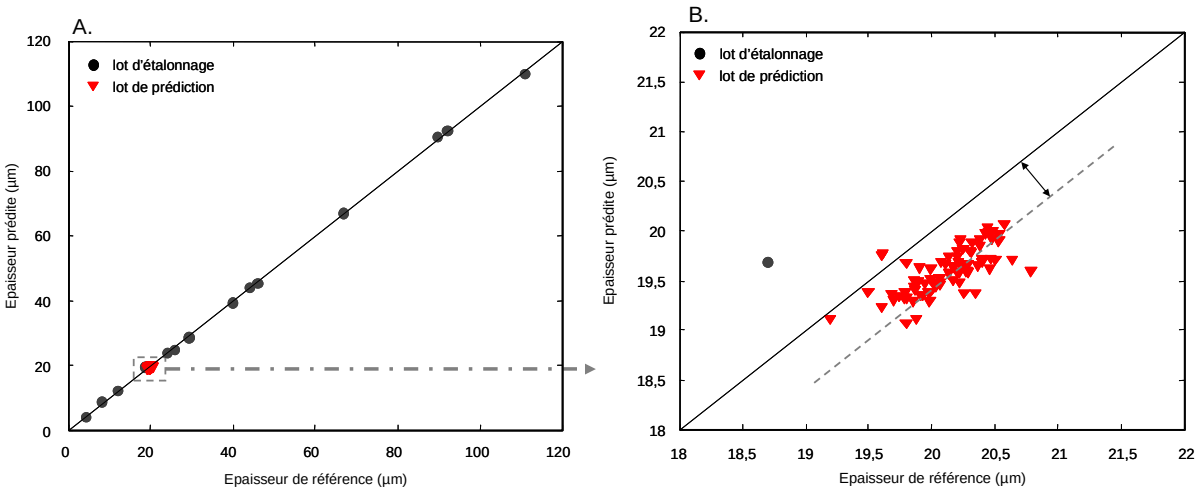


Figure 118 : Prédiction des échantillons de la bobine de PP (A. sur toute la gamme et B. zoom sur les échantillons de la bobine)

L'erreur standard de prédiction SEP est de 0,56 µm, le biais de 0,52 µm et le SEP corrigé du biais de 0,21 µm. Dans ce paragraphe, le modèle a été construit à partir d'une large gamme pour prédire une gamme restreinte, comme c'est le cas sur une ligne de production. Pour comparer les résultats obtenus par les deux méthodes, nous avons eu recours au test de Fisher. Ainsi, $F_{calculé}$ est égal à 1,22 et $F_{critique}$ à 1,46. Ceci implique que les deux méthodes de calcul ne sont pas significativement différentes. De plus, dans le cadre d'une application industrielle, il est plus simple techniquement de construire un modèle unique pour un polymère sur une large gamme d'épaisseur et de l'appliquer à une ligne de production particulière.

3. Polyéthylène téréphthalate (PET)

Pour construire les modèles prédictifs de l'épaisseur des films de PET pur, 16 échantillons ont été étudiés avec une gamme d'épaisseur variant de 1,4 à 344,9 µm. Leurs spectres PIR sont présentés dans la Figure 119.

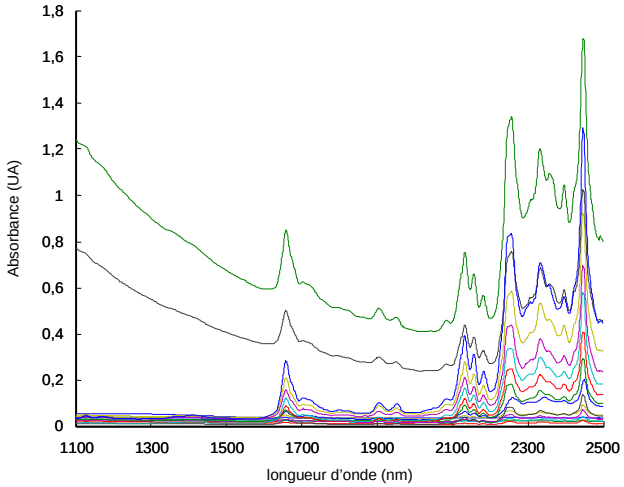


Figure 119 : Spectres PIR bruts des échantillons de PET pur

Les deux échantillons les plus épais (245,7 et 344,9 µm) sont opaques contrairement au reste du lot d'échantillons. Ceci explique l'allure de la ligne de base des deux spectres qui se distinguent des autres sur la Figure 119.

Les spectres ont été prétraités par la méthode detrending pour limiter les effets de la ligne de base. Les paramètres et critères statistiques sont regroupés dans le Tableau 15.

Méthode de constitution des lots d'étalonnage et de prédiction	Kennard et Stone
Nombre d'échantillons du lot : d'étalonnage de prédiction	 11 5
Prétraitement	detrending
Validation croisée	leave-one-out
Variance totale sur X exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 99,94 97,16 2,78
Variance totale sur Y exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 99,93 98,21 1,71
R^2	0,999
Nombre de facteurs	2
SEC (µm)	0,13
SECV (µm)	0,82
SEP (µm)	0,86
Biais (µm)	0,11
SEP(C) (µm)	0,85
RER	401,12

Tableau 15 : Caractéristiques du modèle prédictif du PET

Deux composantes sont nécessaires pour obtenir une erreur de validation croisée minimale. Le SEP est faible et le coefficient de détermination élevé.

Les coefficients de régression ainsi que les valeurs des pics caractéristiques du PET sont présentés dans la Figure 120.

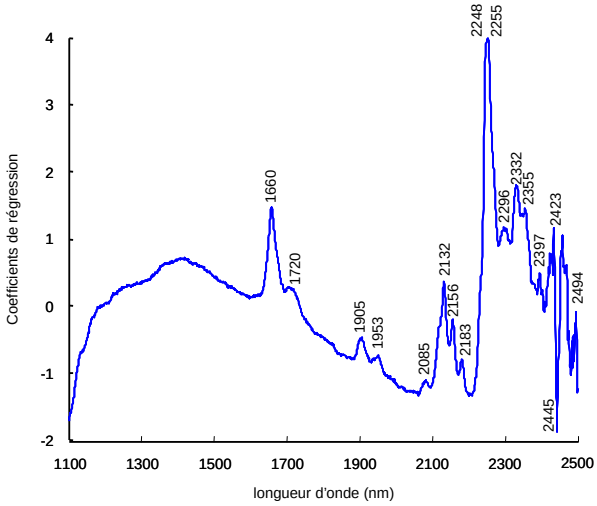


Figure 120 : Coefficients de régression du modèle prédictif

Comme pour le PE et le PP, les principales bandes du PET sont prises en compte dans la régression entre 1100 et 2400 nm. Entre 2400 et 2500 nm, il y a une perturbation, et notamment au niveau de la bande la plus intense des spectres à 2446 nm. L'allure des coefficients de régression s'explique par celle des spectres prétraités (Figure 121).

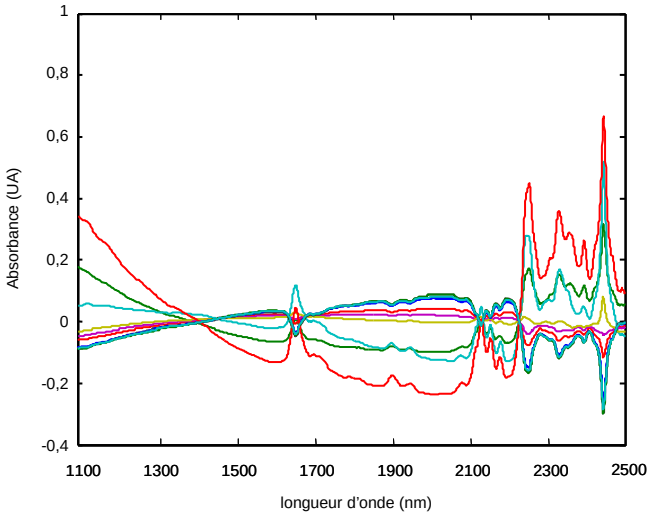


Figure 121 : Spectres PIR prétraités

La Figure 122 confirme que la justesse du modèle est vérifiée.

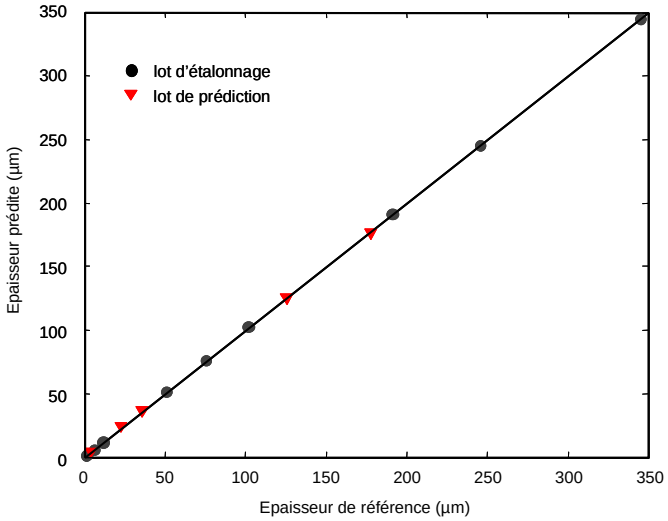


Figure 122 : Corrélation épaisseur de référence - épaisseur prédite

Les résultats obtenus pour le PET sont donc satisfaisants.

Ainsi, dans cette partie, nous avons montré tout le potentiel de la spectroscopie proche infrarouge couplée à la chimiométrie pour prédire l'épaisseur de films monocouches. La seconde partie du chapitre 4 s'attache à l'étude de systèmes plus complexes que sont les films multicouches.

Partie B : les films multicouches

Les films multicouches sont globalement constitués de couches de polymères standard comme le PE, le PP, ou le PET et d'une couche interne dite « barrière » en EVA ou en nylon. Tout l'intérêt de la spectroscopie proche infrarouge couplée à la chimiométrie est la mesure spécifique des couches barrières. Cela permet d'en limiter l'épaisseur à la valeur nécessaire, mais suffisante, pour assurer les propriétés requises et réduire les coûts de production.

Après avoir réglé le problème des interférences optiques présentes aussi pour les films multicouches, et après avoir fait l'étude et le développement de modèles prédictifs pour les films monocouches, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des films multicouches. Mais avant de commencer la construction des modèles, il fallait tout d'abord rechercher la méthode de référence la mieux adaptée à l'application. En effet, les performances du modèle dépendent non seulement de l'instrument de mesure et des échantillons, mais aussi des qualités métrologiques de la méthode de référence (justesse, précision…). Dans le cas des films plastiques, il n'y a pas de méthode de référence admise ni de contrôle précis dans la chaîne de fabrication. Par conséquent, nous avons du réfléchir quant au choix de la méthode de référence en tenant compte de la possibilité d'analyser des films fins, des qualités métrologiques, de la préparation des échantillons et de la durée de l'analyse.

4. Matériels et méthodes de référence

L'objectif de la méthode de référence est de permettre la discrimination des couches avec la précision la plus grande possible. Nous avons tout d'abord testé la microscopie électronique à balayage, puis l'ellipsométrie et enfin la réflectométrie optique à faible cohérence. Le principe et le protocole expérimental sont décrits pour chacune des techniques.

4.1. Microscopie électronique à balayage

4.1.1. Principe

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible. Aussi l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde permet d'augmenter le pouvoir séparateur. Le choix d'électrons accélérés, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde, est déterminé par plusieurs critères :

- la masse faible de ces particules qui peuvent être accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique,
- une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre,
- les électrons sont plus facilement focalisés que les particules plus lourdes,
- l'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

Il existe deux types de microscopes électroniques : à transmission et à réflexion. En transmission, ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (quelques centaines de nanomètres). En réflexion, ils opèrent à la surface d'objets massifs. Ces microscopes sont dits « à balayage » lorsque l'image est obtenue point par point. Ils sont nommés communément « MEB ».

Créée en 1930 en Allemagne, la microscopie électronique à balayage [196, 197] a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons, ainsi qu'aux recherches d'Oatley. Cette technologie a permis l'observation du relief d'échantillons massifs grâce à sa résolution importante ainsi qu'à ses grandes profondeurs de champ et de foyer. La microscopie électronique à balayage est surtout utilisée pour la topographie, la cristallographie, la détection de cassure des matériaux…

Un MEB fournit des informations sous forme d'images lumineuses résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. En effet, lorsque des électrons pénètrent dans une cible, ils subissent un certain nombre d'interactions avec les atomes de celle-ci dépendant des

caractéristiques relatives du faisceau électronique et de la nature du matériau analysé. Les interactions peuvent être (Figure 123) :

- des chocs élastiques qui affectent la trajectoire des électrons sans modifier leur énergie : ils engendrent des phénomènes de rétrodiffusion,
- des chocs inélastiques qui se traduisent par un transfert d'énergie au matériau : ils conduisent à l'émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de photons X caractéristiques, de rayonnements électromagnétiques dans les domaines de l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge.

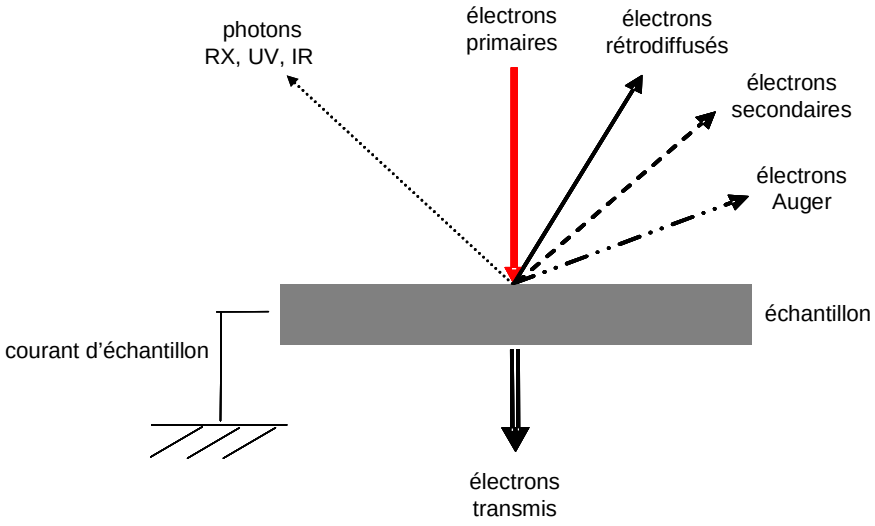


Figure 123 : Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon

La conséquence de cette suite de collisions est le changement progressif de direction et de vitesse des électrons le long de leur parcours dans la cible.

4.1.2. Fonctionnement du MEB

Un MEB est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne, d'une platine porte-objet pour déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs (Figure 124). En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

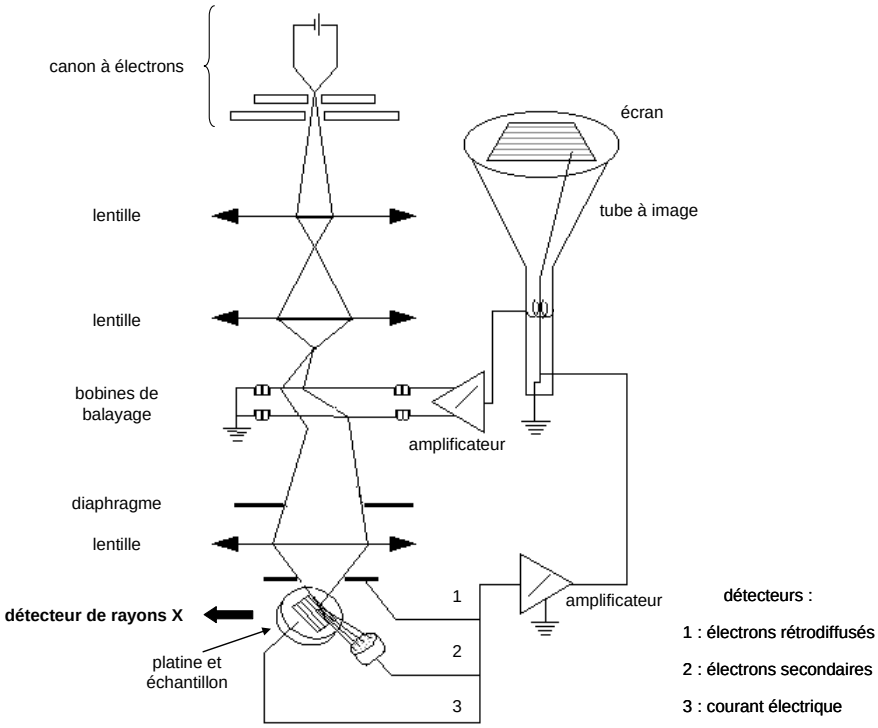


Figure 124 : Fonctionnement du MEB

Un faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons qui joue le rôle d'une source focalisée par des lentilles électroniques. Celles-ci agissent vis-à-vis du faisceau d'électrons comme des lentilles conventionnelles photoniques dans un microscope optique. Des bobines, disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau, sont parcourues par des courants synchronisés. Elles soumettent le faisceau d'électrons à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques, et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle « colonne ». Le faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère, entre autres, des électrons secondaires de basse énergie. Ces derniers sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon et de la topographie de l'échantillon au point d'impact. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur. Les électrons émis sont recueillis sélectivement à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. L'image de l'échantillon apparaît alors sur l'écran

phosphorescent du tube cathodique et peut être enregistrée sur un film photographique ou exportée numériquement vers un ordinateur.

4.1.3. Protocole expérimental

Le MEB utilisé est doté d'un détecteur à électrons secondaires, il s'agit du modèle Jeol JSM-5300. Le choix de cet instrument est dû au fait que les électrons secondaires sont très sensibles à la topographie de l'échantillon. En effet, ils ont une faible énergie cinétique et sont émis près de la surface de l'échantillon.

La préparation de l'échantillon constitue une étape prépondérante de l'analyse par microscopie électronique à balayage. Elle permet d'isoler la surface à analyser, d'améliorer le contraste et de minimiser les dommages causés par la radiation.

Les films plastiques étant très souples, ils ont d'abord été enrobés avec une résine époxy pour les figer. La polymérisation complète a été obtenue au bout de 24 heures à température ambiante. La surface de l'échantillon enrobé doit être la plus lisse possible afin de ne pas perturber l'analyse. L'interface entre chacune des couches d'un film multicouche doit être visible sur l'image. Les échantillons enrobés sont donc polis, dans un premier temps, de façon grossière avec des papiers abrasifs en carbure de silicium et, dans un second temps, avec des disques tissés diamantés. Les granulométries sont de plus en plus fines au fur et à mesure du polissage. De plus, entre chaque taille de grain, les échantillons enrobés ont été nettoyés par ultrasons dans un bain d'éthanol pendant environ deux minutes pour éliminer les déchets.

Les films plastiques n'étant pas des matériaux conducteurs, il s'est avéré nécessaire d'effectuer un dépôt de carbone et d'or avant l'analyse au MEB. Le carbone est déposé par arc électrique sous vide pour qu'il ne brûle pas. Son rôle consiste à dissiper la charge et permettre l'observation des contrastes de nombre atomique. L'or est déposé par sublimation sous vide. Il fournit beaucoup d'émission électronique contrairement au carbone. L'épaisseur du dépôt varie de 10 nm (dans le cas des échantillons métalliques par exemple) à 20 ou 30 nm (pour le cas des verres ou céramiques). Le dépôt a été fait dans les proportions suivantes : six couches de carbone pour une couche d'or. Au global, le temps nécessaire à l'obtention d'une image avoisine les deux heures.

4.1.4. Détermination de l'épaisseur

L'épaisseur a été déduite des images obtenues pour chaque échantillon avec une tension de 25 kV et un grossissement de 2000. Une grille d'étalonnage, modèle 604-G commercialisée par Ted Pella, Inc. (EU), comportant 2160 traits par mm soit 0,463 µm entre deux traits consécutifs, a servi de référence pour les mesures d'épaisseur (Figure 125). Compte tenu de la dimension de la grille, le grossissement a été fixé à 20 000 pour l'acquisition de son image.

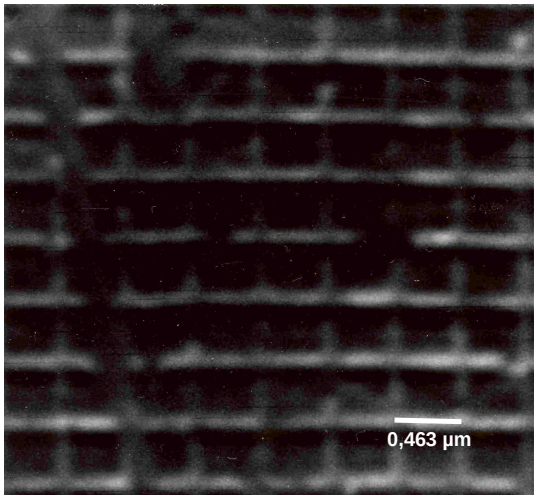


Figure 125 : Image de la grille d'étalonnage avec un grossissement de 20 000

La Figure 126 présente les images obtenues pour deux échantillons de film bicouche PET-EVA. On peut constater que l'interface entre les deux couches est très nette.

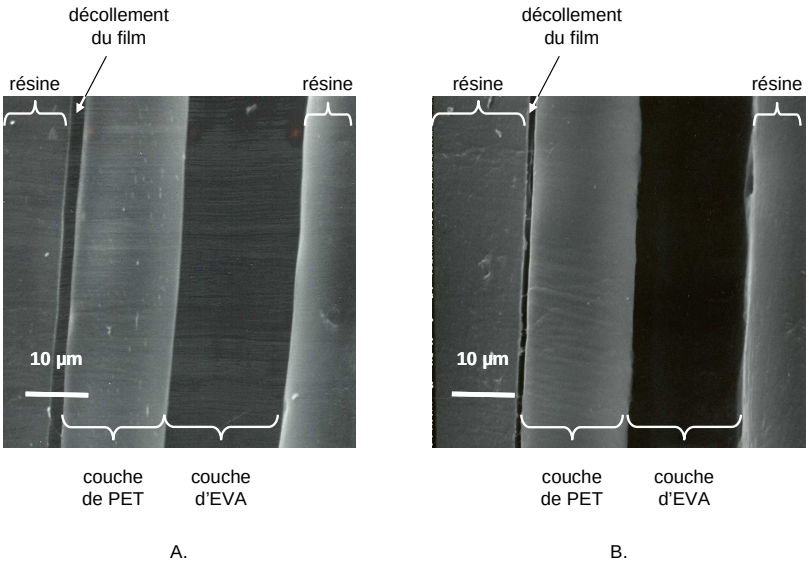


Figure 126 : Images MEB de deux échantillons PET-EVA

Les caractéristiques physiques de l'EVA rendent la zone d'EVA sombre sur les images, ce qui n'est pas le cas pour la couche de PET. L'observation par MEB de plusieurs films multicouches constitués de polymères différents de l'EVA n'a pas révélé de zones sombres comme dans le cas présent. On peut également remarquer un décollement du film par rapport à la résine, celui-ci est peut-être dû à la préparation de l'échantillon ou à la mauvaise adhérence avec le PET.

4.2. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie [198-205], dont le principe a été découvert il y a plus d'un siècle par Drude [206] connaît un grand essor depuis une vingtaine d'années grâce à l'utilisation de l'informatique et de la commande électronique des moteurs. Généralement, l'ellipsométrie est dédiée à la mesure des épaisseurs et des indices de réfraction de couches minces dans le domaine des semi-conducteurs ou des revêtements optiques.

4.2.1. Principe

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Le changement de l'état de polarisation a d'ailleurs été abordé dans le chapitre 3, et notamment par l'intermédiaire de la Figure 127.

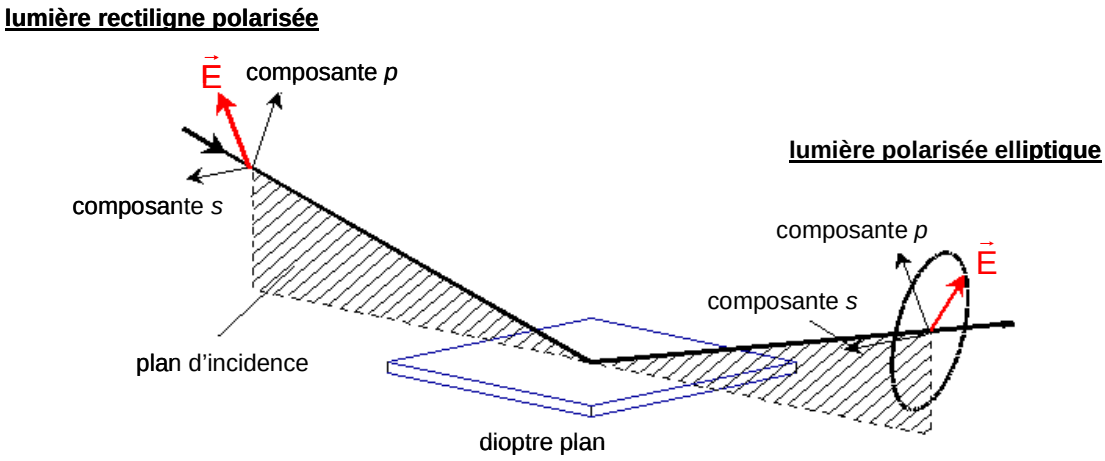


Figure 127 : Changement de l'état de polarisation après réflexion sur un dioptre plan

Le changement de polarisation est mesuré en analysant la lumière réfléchie par l'échantillon par le biais de deux valeurs Psi (Ψ) et Delta (Δ). Ces valeurs sont liées au ratio, noté ρ, des coefficients de réflexion de Fresnel appelés réflectances et notés R :

$$\text{Équation 104 : } \rho = \tan(\Psi).e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}$$

Avec $0° < \Psi < 90°$ et $0° < \Delta < 360°$

R_p = atténuation de *p* x $e^{i \text{ x phase de } p}$

R_s = atténuation de *s* x $e^{i \text{ x phase de } s}$

D'où :

$$\text{Équation 105 : } \tan(\Psi) = \frac{\text{atténuation de p}}{\text{atténuation de s}}$$

$$\text{Équation 106 : } \Delta = \text{phase de p} - \text{phase de s}$$

Δ est donc la différence de phase introduite par la réflexion entre la composante de polarisation *p* et la composante de polarisation *s*.

Les coefficients de Fresnel font intervenir, outre les angles d'incidence et de réfraction, les indices de réfraction et les coefficients d'extinction donc les fonctions diélectriques des matériaux. La modification de la polarisation est alors liée à la nature des matériaux. Inversement, l'analyse de la polarisation d'un faisceau réfléchi sur un matériau permet de remonter à la fonction diélectrique de celui-ci.

4.2.2. Détermination de l'épaisseur

La nature intrinsèque de la fonction diélectrique complexe ε fournit une empreinte du matériau à partir de laquelle on peut extraire un bon nombre d'informations utiles comme la dispersion de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction ou l'épaisseur. Pour les matériaux particulièrement transparents, on commence donc toujours par chercher la fonction diélectrique de l'échantillon ε :

$$\text{Équation 107 : } \varepsilon = \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2 = (n + i \cdot k)^2$$

Avec n : indice de réfraction du matériau,

k : coefficient d'extinction du matériau,

$\varepsilon_1 = n^2 - k^2$,

$\varepsilon_2 = 2nk$.

On déduit ε du couple (Ψ, Δ) par différentes méthodes comme la forme inverse des équations de Fresnel par exemple.

La détermination de l'épaisseur par ellipsométrie spectroscopique consiste à trouver un modèle d'ajustement aux données expérimentales ε_1 et ε_2. Elle se déroule en trois étapes :

- préparer un modèle optique suivant la structure de l'échantillon (couche anisotrope, rugosité, interface…),
- attribuer/définir les fonctions optiques de chaque couche : valeurs initiales de tous les paramètres du modèle comme l'épaisseur ou l'angle d'incidence,
- ajuster les données et modifier les paramètres du modèle en fonction des erreurs.

Les données calculées convergent vers les données expérimentales suivant des modèles mathématiques. Le plus connu est celui de Cauchy [207] :

$$\text{Équation 108 : } n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

$$\text{Équation 109 : } k(\lambda) = \alpha \cdot \exp\left[\beta \cdot 12400 \cdot \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma}\right)\right]$$

Avec n : indice de réfraction du matériau

λ : longueur d'onde (nm)

k : coefficient d'extinction

A, B, C : constantes

α : amplitude du coefficient d'extinction

β : facteur exponentiel

γ : épaisseur maximale possible (nm)

Le but est de trouver les paramètres du modèle pour permettre la convergence.
Le paramètre principal d'estimation du modèle est χ^2 [208, 209] :

$$\text{Équation 110 : } \chi^2 = \frac{1}{N-m-1} \cdot \sum_{j=1}^{N} \frac{\left[\rho_{exp}(\lambda_j) - \rho_{calc}(\lambda_j)\right]^2}{\sigma(\lambda_j)^2}$$

Avec N : nombre de points d'un spectre

m : nombre de paramètres utilisés pour l'ajustement

$\rho_{exp}(\lambda_j)$: ρ mesuré à la longueur d'onde λ_j

$\rho_{calc}(\lambda_j)$: ρ calculé à λ_j pour un lot de paramètres variables m

$\sigma(\lambda_j)$: écart-type moyen de Ψ et Δ

On recherche donc les paramètres qui rendent χ^2 minimal. En pratique, si χ^2 est proche de l'unité, le modèle s'ajuste très bien aux données.

4.2.3. Instrumentation

D'un point de vue instrumental, un ellipsomètre est généralement constitué d'une source, d'un polariseur d'entrée qui impose l'état de polarisation à l'entrée, d'un polariseur de sortie appelé « analyseur » qui mesure l'état de polarisation en sortie et d'un détecteur. Cependant, il existe diverses stratégies de mesure :

- mesure par annulation ou méthode de zéro : l'état de polarisation de chaque élément de l'ellipsomètre est fixé, seule une lame quart d'onde utilisée comme inducteur de phase effectue une rotation de façon à ce qu'il y ait extinction du faisceau atteignant le détecteur,
- méthode de modulation par élément tournant : le faisceau est modulé en polarisation par la rotation du polariseur ou de l'analyseur,
- méthode à modulation de phase : l'ellipsomètre comporte une lame biréfringente qui oscille à une fréquence de 50 kHz, ce qui engendre un déphasage périodique entre deux composantes orthogonales du faisceau. Cette lame est généralement située juste avant l'analyseur.

De même, certains ellipsomètres sont équipés d'un goniomètre permettant de travailler à des angles d'incidence différents ou encore d'un système polychromatique, dans ce cas on parle d'ellipsométrie spectroscopique.
Les avantages de l'ellipsométrie spectroscopique sont les suivants :

- la précision des mesures est de l'ordre de 10^{-3} µm,
- c'est une analyse non destructive,
- elle ne nécessite pas de préparation de l'échantillon.

Les principaux inconvénients proviennent du fait que les résultats finaux dépendent :

- de l'adéquation du modèle optique créé,
- des points de départ de la procédure d'ajustement de la courbe théorique aux données expérimentales,
- de la corrélation statistique entre les paramètres d'ajustement,
- mais surtout des propriétés optiques des matériaux analysés.

4.2.4. Historique dans la mesure d'épaisseur de films fins

L'ellipsométrie spectroscopique est l'une des méthodes de mesure de constantes optiques de matériaux liquides et solides les plus connues, polyvalentes et d'une grande sensibilité. Les matériaux étudiés sont très variés, mais la caractérisation des polymères est l'une des applications les plus courantes actuellement. En effet, de nombreux projets industriels portent sur le développement de composants pour les réseaux de communication optique : l'analyse des polymères, des composites à base de polymères, des cristaux liquides et des films fins en fait partie [210]. Ainsi l'ellipsométrie spectroscopique est employée pour :

- la mesure d'épaisseur de films fins transparents utilisés pour les semi-conducteurs [211],
- l'anisotropie des propriétés optiques des films fins transparents par variation de l'angle d'incidence et en lumière monochromatique : films de Benzocyclobutène [212], de poly(arylènephenylène) [213], de SiO_2 [214],
- la caractérisation de mélanges de polymères [215],
- la mesure d'épaisseur de films de PET d'une dizaine de microns [216-220].

4.2.5. Protocole expérimental

Dans notre étude, l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase Uvisel HR 460, commercialisé par la société Jobin Yvon, a été utilisé. Le schéma de cet ellipsomètre est présenté dans la Figure 128.

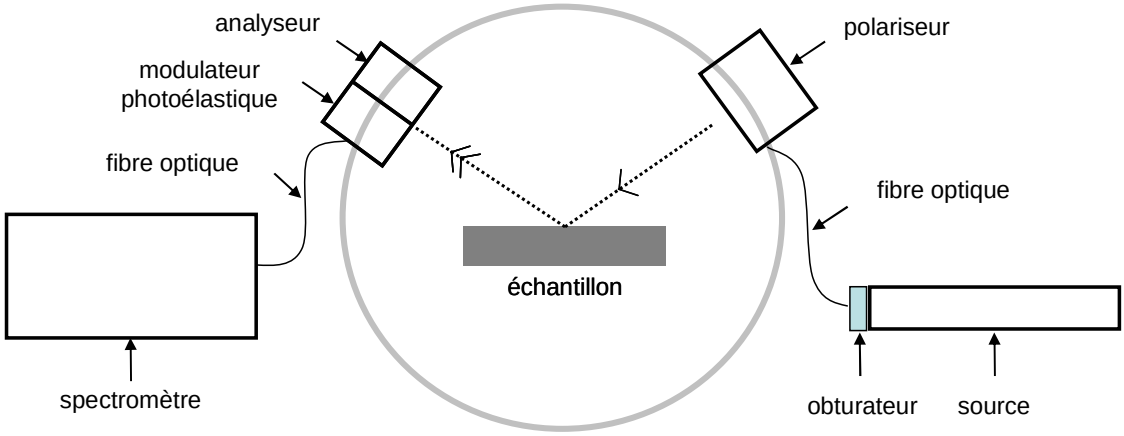


Figure 128 : Schéma de l'ellipsomètre spectroscopique Uvisel HR 460

Cet ellipsomètre comporte également un goniomètre qui repère la position du polariseur et de l'analyseur. Le logiciel de pilotage et d'exploitation des résultats, DeltaPsi2 fourni avec l'ellipsomètre Jobin Yvon, permet le traitement de l'intensité détectée par le photodétecteur. Dans le cas de la modulation de phase, l'expression de l'intensité I(t) est :

$$\text{Équation 111 : } I(t) = I_0 + I_s.\sin(\omega t) + I_c.\cos(2\omega t)$$

où I_0 est la fondamentale, ω la pulsation de modulation, I_s et I_c les première et seconde harmoniques qui sont des fonctions de Ψ et de Δ .

Dans l'exploitation du signal, seules la fondamentale et les harmoniques d'ordre 1 et 2 sont exploitées. Les autres n'apportent pas d'informations supplémentaires. Le signal détecté subit une transformée de Fourier pour déterminer les paramètres I_s et I_c .

Dans la configuration de cet instrument, on définit :

$$\text{Équation 112 : } I_0 = 1$$

$$\text{Équation 113 : } I_S = \sin(2\Psi)\cdot\sin(\Delta)$$

$$\text{Équation 114 : } I_c = \sin(2\Psi)\cdot\cos(\Delta)$$

Les caractéristiques générales de l'instrument sont regroupées dans le tableau suivant :

Gamme spectrale	400 - 1500 nm ou 0,8 - 3 eV
Source	Xénon
Détecteur	photomultiplicateur Hamamatsu R928S
Monochromateur	configuration Czerny-Turner dispersion : 12 Å/mm réseau : 1200 traits/mm
Fibre optique	connexion SMA ON : 0,37 longueur : 2 m diamètre du cœur : 1 mm
Polariseur	type Glan, 2 prismes de calcite

Tableau 16 : Caractéristiques instrumentales de l'ellipsomètre spectroscopique

Les courbes d'intensité I_s et I_c ont été acquises dans le visible avec un pas de 0,5 nm et sont une moyenne de deux balayages.

Les milieux optiques peuvent être classés en deux grandes catégories [114, 177, 115, 221] :

- les milieux isotropes : milieux dont les propriétés optiques, et en particulier l'indice de réfraction, ne dépendent pas de la direction de propagation d'une onde électromagnétique plane,
- les milieux anisotropes : milieux dont les propriétés optiques, et en particulier l'indice de réfraction, dépendent de la direction de propagation d'une onde électromagnétique plane. Dans les milieux cristallins, à chaque direction d'onde plane correspondent deux directions de propagation effective donc

deux indices de réfraction. C'est l'existence de ces deux valeurs pour l'indice de réfraction qui est à l'origine du concept de biréfringence.

Un matériau anisotrope peut être soit uniaxe avec deux des trois indices de réfraction identiques, soit biaxe avec trois indices de réfraction différents et qui sont déterminés dans les trois principales directions cristallographiques, appelées axes optiques.
Pour fournir les caractéristiques principales des matériaux anisotropes analysés, la conoscopie est utilisée [222-226]. Elle permet notamment de savoir si l'échantillon est uniaxe ou biaxe et de connaître la position des axes optiques. La conoscopie est une technique optique basée les interférences de biréfringence en lumière convergente.

4.3. Réflectométrie optique à faible cohérence

La réflectométrie optique à faible cohérence (notée « OLCR » de l'anglais « optical low-coherence reflectometry) est une technique qui permet la localisation et la quantification des discontinuités ainsi que des défauts de fabrication [227-235]. Elle rend possible l'analyse structurelle du matériau. Non destructive, l'OLCR donne accès aux différentes propriétés avec une très bonne résolution et une grande sensibilité.

4.3.1. Principe

Le principe de base de la réflectométrie optique à faible cohérence repose sur l'interféromètre de Michelson décrit dans le chapitre 2 (paragraphe3.2.5). Le montage courant de l'OLCR est présenté dans la Figure 129.

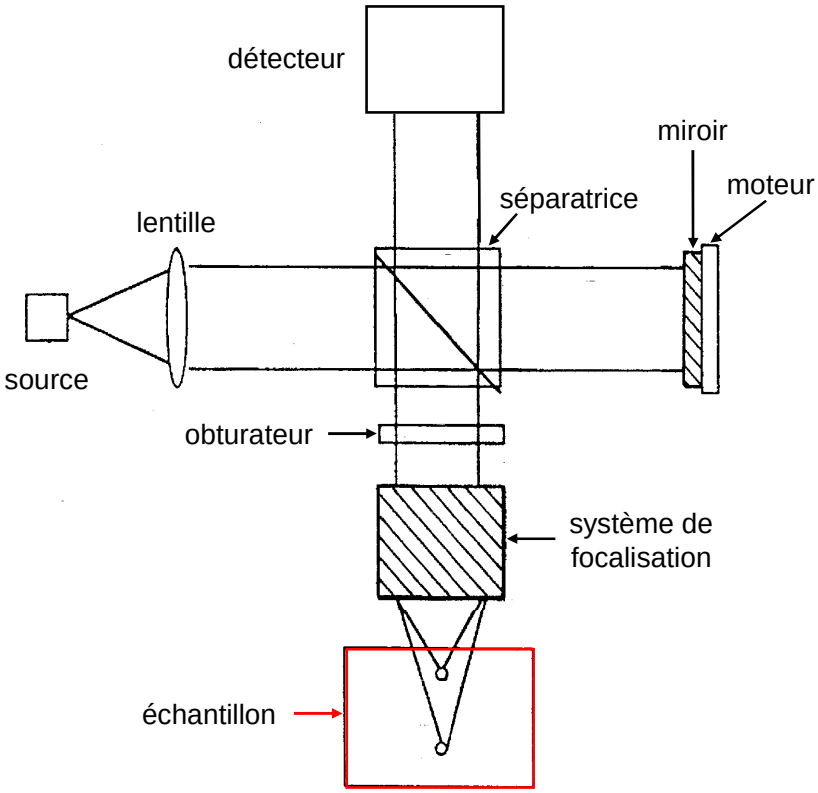


Figure 129 : Configuration d'un OLCR

Le faisceau lumineux issu de la source est divisé en deux par la séparatrice : une partie est réfléchie vers l'échantillon et l'autre transmise vers le miroir mobile. Après réflexion sur l'échantillon et le miroir, les deux faisceaux créés interférent sur le détecteur. Les bras du réflectomètre sont qualifiés *de référence* (partie avec le miroir) et *de mesure* (partie avec l'échantillon). On enregistre un réflectogramme en faisant varier la position du miroir à vitesse constante (Figure 130). C'est en fait la disposition des interférences en fonction de la différence de marche.

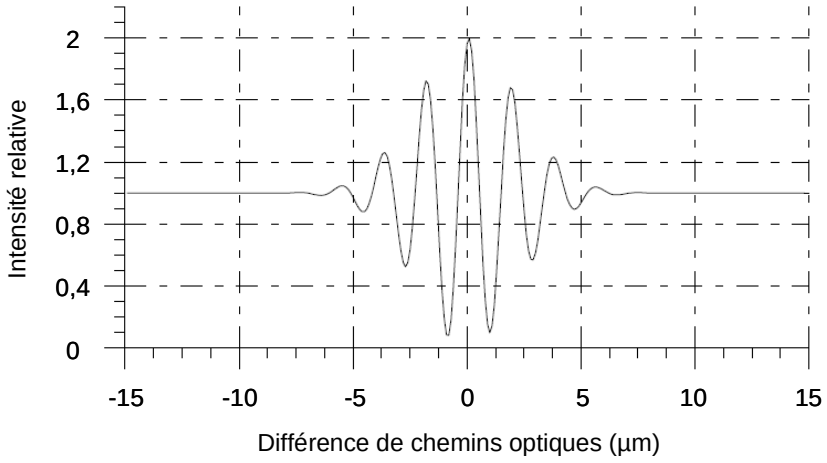


Figure 130 : Exemple d'un réflectogramme

4.3.2. Détermination de l'épaisseur

Le réflectogramme présente des franges d'interférences modulées par une enveloppe liée à la cohérence de la source. La position de l'échantillon est déterminée par le centre de cette enveloppe. Dans le cas d'échantillons multicouches, une enveloppe est enregistrée pour chaque interface. La position de chaque interface peut être déterminée plus précisément en localisant la position exacte du maximum de l'enveloppe. Les franges d'interférences sont observables tant que la différence de marche entre les deux faisceaux est inférieure à la longueur d'onde de cohérence de la source. Cette longueur est inversement proportionnelle à la largeur spectrale du rayonnement émis par la source. Les longueurs de cohérence typiques sont comprises entre 10 et 50 µm. Le système de focalisation détermine la taille du spot d'analyse.

Les mouvements du miroir permettent de scruter un échantillon dans sa profondeur. Les faces et interfaces de l'échantillon produisent des pics à partir desquels l'épaisseur optique $e_{optique}$ est obtenue. Celle-ci est directement liée à l'épaisseur géométrique e et l'indice de réfraction n :

$$\text{Équation 115 : } e_{optique} = n.e$$

Si l'indice de réfraction n'est pas connu, l'épaisseur réelle peut être obtenue en mesurant la position de la surface de référence (du miroir en l'occurrence) avec et sans le film. La largeur du film est obtenue en déplaçant le faisceau d'un côté à l'autre de l'échantillon avec le miroir, en localisant les positions extrêmes auxquelles les réflexions du film ont lieu.

4.3.3. Instrumentation

L'acquisition des valeurs de référence a été réalisée avec un réflectomètre IsisSentronics (Allemagne), modèle StraDex f-2, dont les paramètres sont les suivantes :

Longueur d'onde de la source (nm)	1300
Taille du spot	10 µm
Fréquence de mesure	62,5 Hz
Vitesse du miroir	6 mm/sec
Répétabilité	0,15 µm
Reproductibilité	0,3 µm
Epaisseur maximale mesurable	300 µm
Epaisseur minimale mesurable	10 µm
Surface de l'échantillon analysée	2,5 cm x 2,5 cm

Tableau 17 : Paramètres d'acquisition du réflectomètre IsisSentronics

Cependant, le réflectomètre IsisSentronics présente plusieurs inconvénients. D'une part, l'épaisseur minimale mesurable est fixée à 10 µm à cause des limites de mobilité du miroir. D'autre part, deux couches d'indices de réfraction très proches ne peuvent être distinguées. C'est le cas, par exemple, du PP et du PE.

5. Résultats

Dans cette partie, nous avons travaillé sur la caractérisation d'un film bicouche constitué d'une couche de PET et d'une couche d'EVA. L'épaisseur totale nominale de ce film est de 30 µm avec 12 µm de PET et 18 µm d'EVA. Les échantillons étudiés proviennent d'une ligne de production unique.

5.1. Microscopie électronique

10 échantillons du film bicouche PET-EVA ont été analysés par MEB suivant le protocole expérimental décrit dans le paragraphe 4.1.3. L'épaisseur de chaque couche est une moyenne de 10 mesures par image. L'analyse des images obtenues par MEB (Figure 131) montre que les échantillons ont été déformés lors de la préparation, surtout pendant le polissage. Bien que les images présentées dans le paragraphe 4.1.4 soient correctes, il subsiste un caractère variable dans leur qualité.

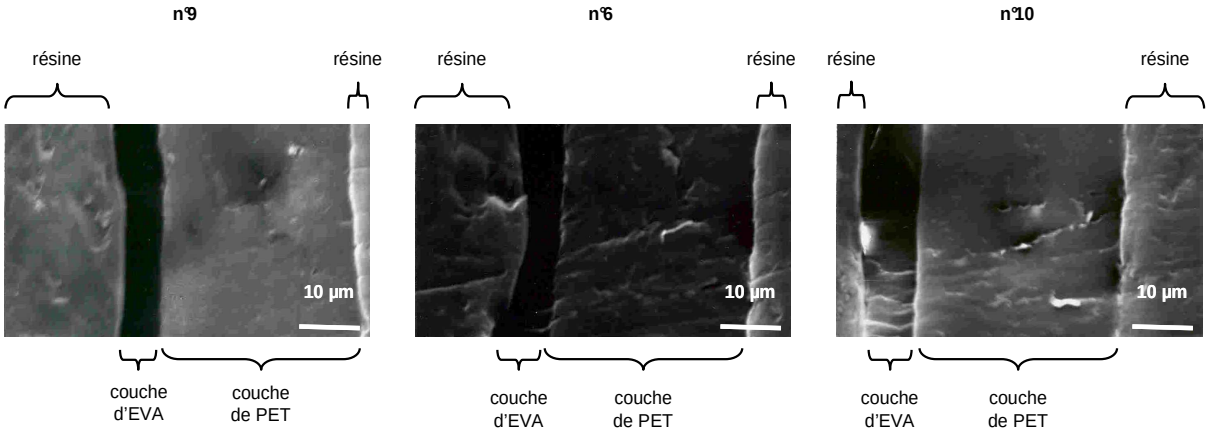


Figure 131 : Images MEB de trois échantillons particuliers

La position des films par rapport à la surface d'analyse doit également être un facteur contribuant à l'erreur sur la mesure d'épaisseur. De plus, le faisceau d'électrons finit par brûler la zone scrutée.

A partir des valeurs de référence, des modèles prédictifs de chaque couche ont été construits. Les spectres PIR de ces échantillons sont présentés dans la Figure 132 et les spectres prétraités dans la Figure 133.

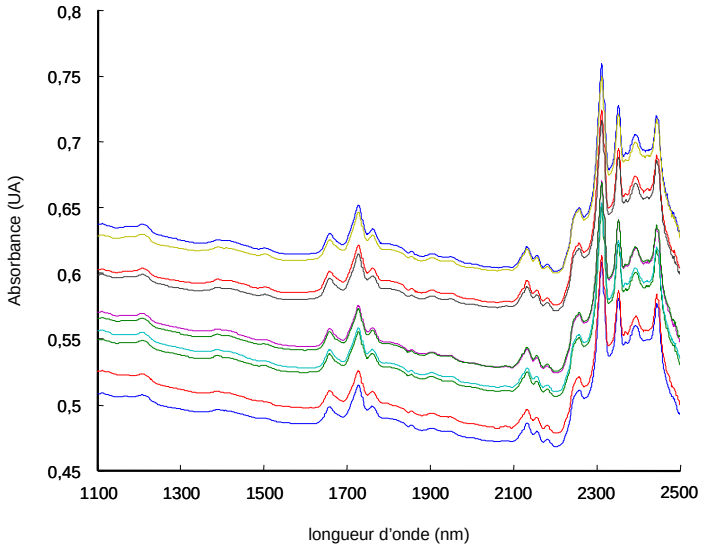


Figure 132 : Spectres PIR des 10 échantillons de PET-EVA

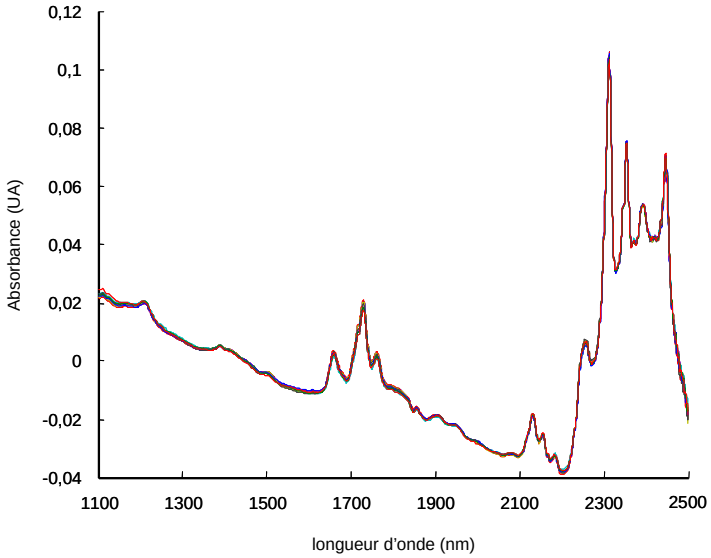


Figure 133 : Spectres PIR prétraités par detrending et MSC

Les paramètres et résultats de la PLS sont regroupés dans le Tableau 18.

	couche 1 : PET	couche 2 : EVA
Méthode de constitution des lots d'étalonnage et de prédiction	Kennard et Stone	
Nombre d'échantillons du lot : d'étalonnage de prédiction	 7 3	
Prétraitement	detrending + MSC	
Validation croisée	leave-one-out	
R^2	0,388	0,052
Nombre de facteurs	3	4
SEC (µm)	0,07	0,01
SECV (µm)	0,63	1,08
SEP (µm)	1,48	1,70
Biais (µm)	0,41	-0,53
SEP(C) (µm)	1,42	1,62
RER	2,38	1,67

Tableau 18 : Caractéristiques des modèles PLS pour chaque couche

Tout d'abord, la première composante représente moins de 70 % de la variance totale sur X et 46 et 31 % de la variance totale sur Y respectivement pour la couche

1 et la couche 2. Les trois premières composantes représentent à peine 90 % de la variance totale sur X et 99 % de la variance totale sur Y pour chaque couche, alors que les principales sources de variation sont l'épaisseur de la couche 1 et l'épaisseur de la couche 2. De plus, les valeurs du coefficient de détermination montrent que la justesse du modèle pour chaque couche n'est pas vérifiée.

Les valeurs de référence obtenues par microscopie électronique sont donc biaisées à cause de la déformation des échantillons. La préparation des échantillons ne peut être rigoureusement identique pour chaque lot. En effet, trop de paramètres entrent en jeu : la polymérisation de la résine, la force exercée par l'opérateur, l'usure des feuilles de polissage… Certaines images peuvent être exploitables, comme c'est le cas dans le paragraphe 4.1.4, et d'autres pas.

Par conséquent, la microscopie électronique à balayage n'a pas pu être retenue comme méthode de référence. Il a donc fallu trouver une autre méthode mais qui ne nécessitait pas de préparation d'échantillon et qui n'engendrait pas de déformation.

5.2. Ellipsométrie

Les films multicouches analysés dans la partie B de ce chapitre sont des bicouches PET-EVA. Cependant, pour tester le potentiel de l'ellipsométrie spectroscopique, nous avons commencé par l'étude de films monocouches constitués de PET pur. La première étape consiste à regrouper un maximum d'informations sur les échantillons en question : les propriétés optiques, la structure des échantillons…

Les films de PET étudiés sont des matériaux biréfringents, anisotropes et biaxes. Ils sont rendus généralement biaxes par le procédé de fabrication et les traitements post-fabrication, par exemple lors de l'étirement pour atteindre l'épaisseur et les propriétés souhaitées. Les molécules sont donc arrangées de façon préférentielle. La Figure 134 présente les directions des axes optiques d'un échantillon analysé par conoscopie. Les trois indices de réfraction suivant les directions X,Y,Z sont notés n_X, n_Y et n_Z.

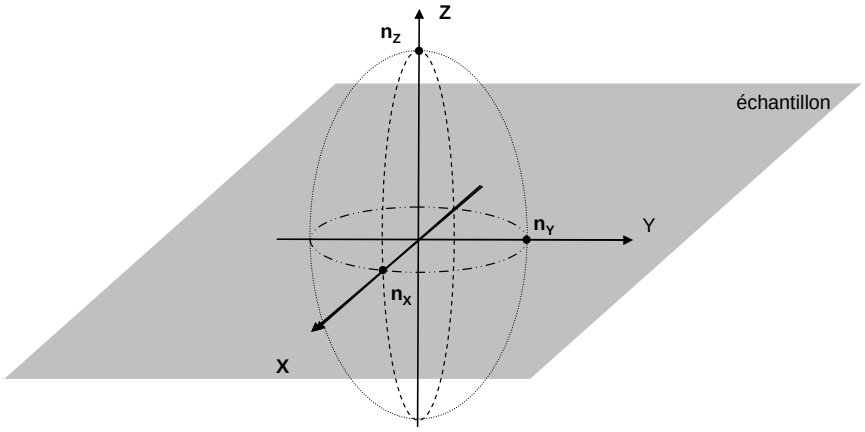


Figure 134 : Direction des axes optiques (X, Y, Z) obtenues par conoscopie

A partir du moment où les axes optiques du matériau sont repérés, on peut procéder à l'analyse par ellipsométrie spectroscopique. Dans les travaux sur la mesure d'épaisseur de film de PET par ellipsométrie (cf. paragraphe 4.2.4), l'interprétation des données est réalisée avec des modèles très simples qui considèrent le film comme une couche homogène. En réalité, le procédé de fabrication des films crée des couches superficielles inconnues et très complexes (Figure 135).

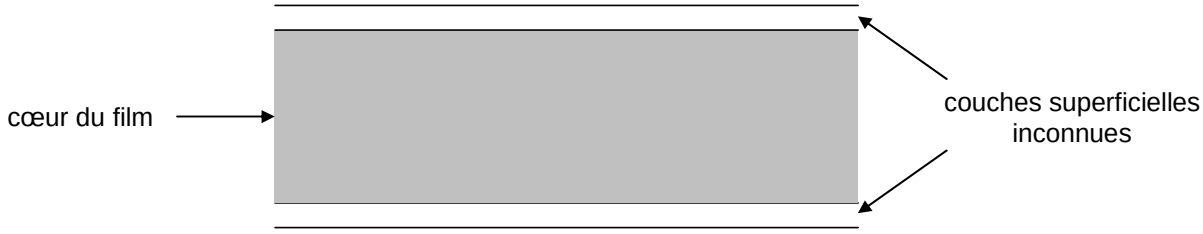


Figure 135 : Structure réelle des films de PET

L'acquisition des intensités I_s et I_c a été faite en transmission. Dans ce cas, les couches superficielles sont moins influentes. Les informations fournies par l'ellipsométrie ne concerne pratiquement que le cœur du film, si celui-ci est suffisamment épais vis-à-vis des couches superficielles. Les résultats de l'ajustement du modèle aux courbes expérimentales pour un film de PET de 50 µm sont présentés dans la Figure 136. Dans un premier temps, on choisit un angle d'incidence θ_i nul pour que le faisceau se propage parallèlement à la direction Z. Les indices n_X et n_Y sont les seules inconnues. Les courbes sont acquises suivant l'axe X

(noté axe horizontal), Figure 136 A., puis suivant l'axe Y (noté axe vertical), Figure 136 B.

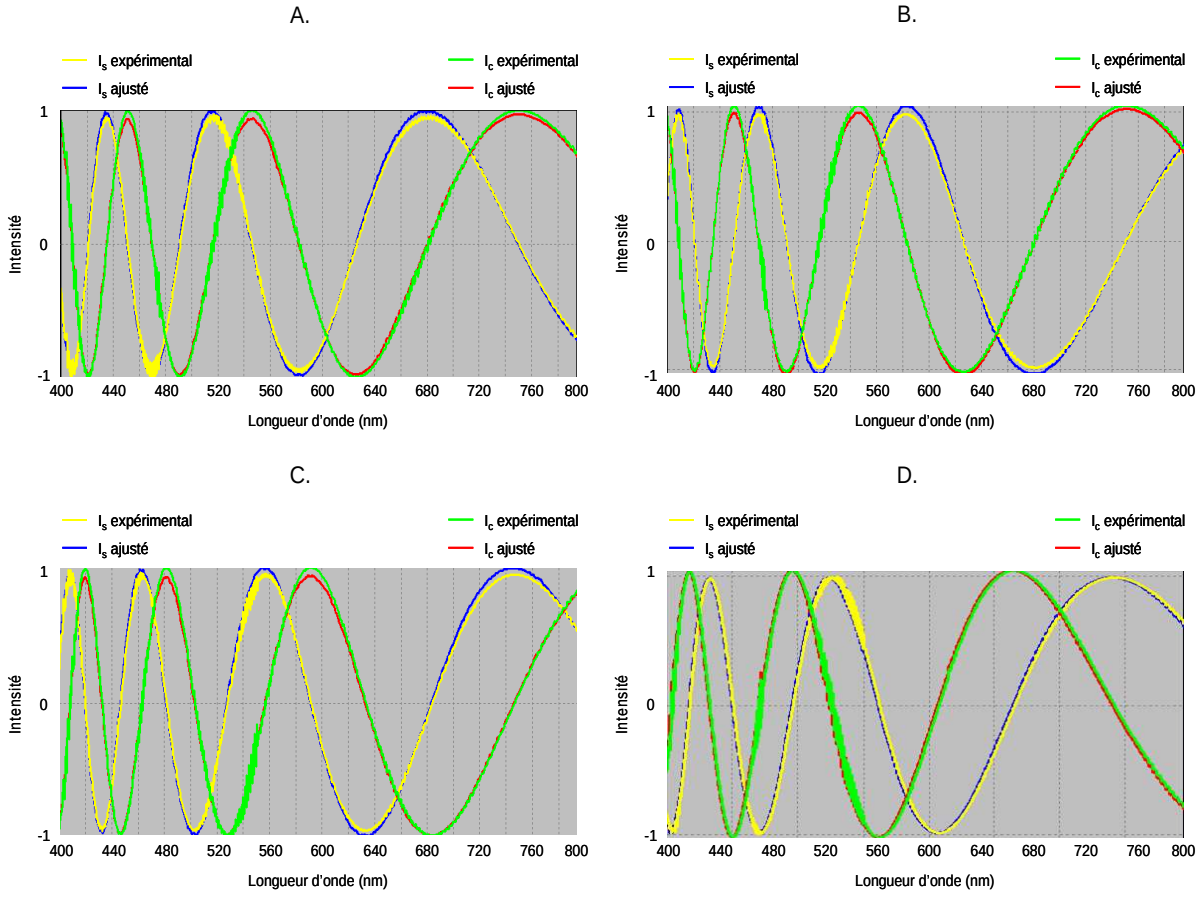


Figure 136 : Résultats de l'ajustement du modèle aux courbes expérimentales : A. axe horizontal et $\theta_i = 0°$, B. axe vertical $\theta_i = 0°$, C. axe horizontal et $\theta_i = 15°$, D. axe vertical $\theta_i = 15°$.

Dans un second temps, on choisit un angle d'incidence θ_i de 15° et on ajuste uniquement n_Z en utilisant les valeurs de n_X et n_Y déterminées précédemment. Les courbes sont acquises de la même manière pour les axes (Figure 136 C. et D.).

On constate que, d'après ces courbes, l'ajustement est satisfaisant dans les quatre cas. Ceci est également confirmé par la valeur de χ^2, égal à 11. Cependant, la justesse de l'épaisseur totale n'est pas vérifiée. En effet, si on insère, dans le modèle, une valeur nominale de l'épaisseur différente, les résultats de l'ajustement sont les mêmes. Il y a en fait une compensation des angles.

Pour tenir compte des couches superficielles, il faudrait également travailler en réflexion. Or, ces couches sont complexes mais surtout inconnues. Leur

incorporation dans un modèle d'ajustement impliquerait de nombreux paramètres supplémentaires sans pour autant fournir l'épaisseur totale du film immédiatement. De plus, le modèle créé pour cet échantillon de PET de 50 µm ne serait pas universel pour le polymère compte tenu des propriétés optiques différentes pour chaque film. Cela signifie qu'il faudrait développer un modèle pour chaque polymère et pour chaque épaisseur, donc un modèle par échantillon. L'acquisition des échantillons opaques n'est pas possible à cause de la diffusion de la lumière. La mesure d'épaisseur par ellipsométrie spectroscopique semble complexe mais possible avec de meilleures connaissances des matériaux étudiés. Tous les problèmes liés à la polarisation et l'absorption pourraient être mieux connus et traités. L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode riche en informations mais à l'état de recherche pour les films plastiques. Elle nécessiterait d'être approfondie. Elle pourrait certainement devenir une méthode permettant la distinction des couches constituées d'un polymère unique. Cependant, dans le cadre de cette thèse, l'ellipsométrie spectroscopique n'a pas pu être retenue comme méthode de référence pour les échantillons multicouches.

6. Constitution de multicouches couche par couche

La microscopie électronique à balayage et l'ellipsométrie spectroscopique n'ont pas fourni de résultats satisfaisants. De ce fait, nous avons constitué manuellement des échantillons multicouches en superposant des échantillons monocouches d'épaisseur connue. Nous avons ensuite, par étape, essayé de construire des modèles pour prédire l'épaisseur de chaque couche. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur le cas d'un film bicouche constitué de PET et de nylon. Seule la couche de PET variait en terme d'épaisseur. Puis dans un second temps, nous avons analysé un bicouche PET-PP, mais en faisant varier l'épaisseur de chaque couche en même temps. Et finalement, nous avons constitué des échantillons tricouches PP-nylon-PE dans le but d'appliquer les modèles PLS construits à des échantillons PP-nylon-PE réels.

6.1. PET-nylon

L'étude du bicouche PET-nylon a mis en jeu 10 échantillons de PET pur et 1 échantillon de nylon de 25 µm. La gamme d'épaisseur des échantillons de PET varie entre 4,1 et 250,2 µm. Les films sont restés superposés sous l'effet de l'électricité statique. Les spectres bruts de ces échantillons sont présentés dans la Figure 137 A.. Les spectres de films de PET et de nylon purs (Figure 137 B.) permettent l'identification des bandes caractéristiques du PET qui évoluent nettement. Celles-ci sont précisées par les flèches. Les spectres des échantillons de PET-nylon ont été prétraités par la méthode detrending, comme c'était le cas pour les échantillons PET purs.

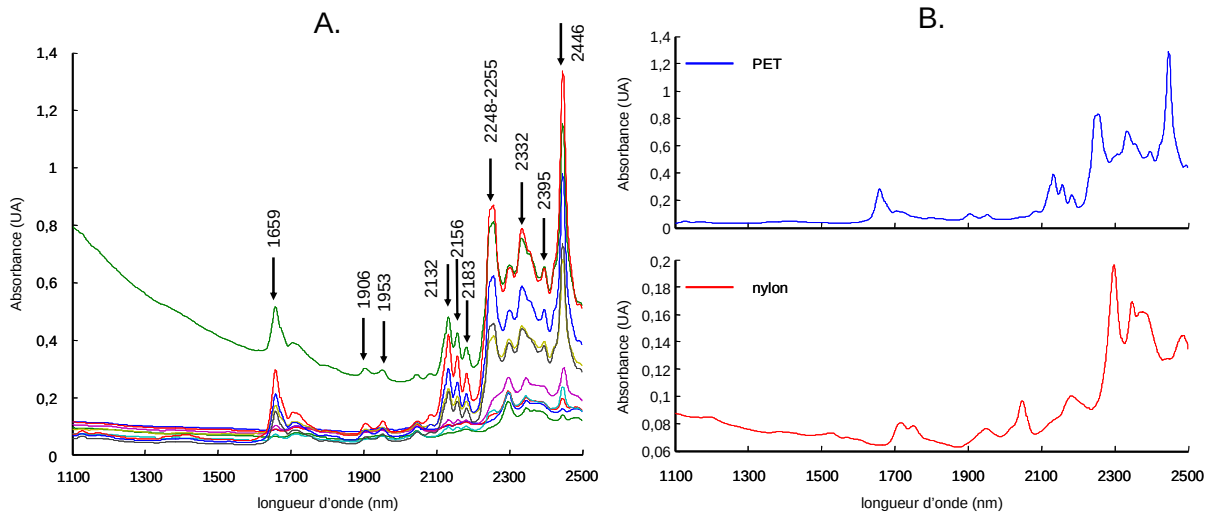


Figure 137 : Spectres bruts des bicouches PET-nylon (A.) et de films de PET et de nylon purs (B.)

Les caractéristiques du modèle construit sont présentées dans le Tableau 19.

Méthode de constitution des lots d'étalonnage et de prédiction	Kennard et Stone
Nombre d'échantillons du lot : d'étalonnage de prédiction	 6 4
Prétraitement	detrending
Validation croisée	leave-one-out
Variance totale sur X exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 99,98 99,95 0,03
Variance totale sur Y exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 99,99 99,98 0,01
R^2	0,999
Nombre de facteurs	2
SEC (µm)	0,40
SECV (µm)	2,20
SEP (µm)	2,86
Biais (µm)	-1,04
SEP(C) (µm)	2,66
RER	92,52

Tableau 19 : Caractéristiques du modèle PLS pour le PET

L'étude des coefficients de régression de ce modèle montre que des poids sont accordés à des longueurs d'onde correspondant au PET et au nylon (en gris clair sur la Figure 138), au nylon pur (en rouge sur la Figure 138) ou au PET pur (en noir sur la Figure 138).

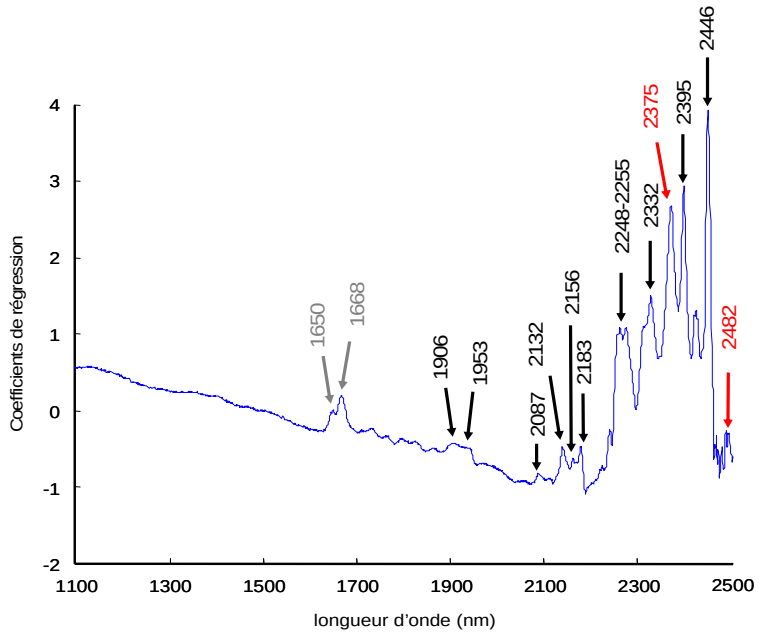


Figure 138 : Coefficients de régression du modèle PLS

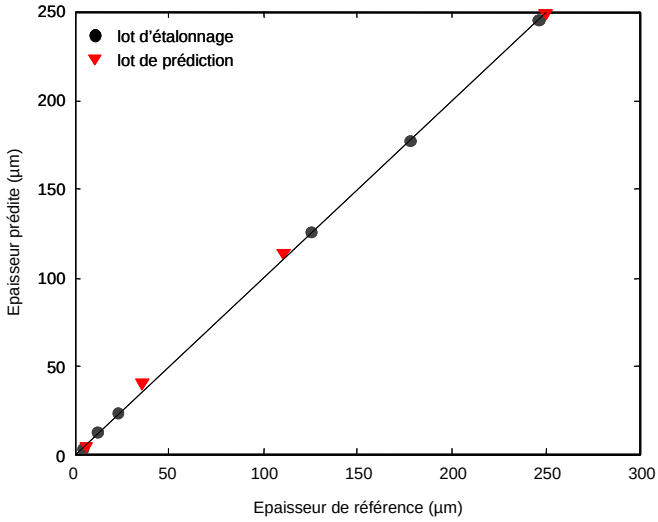


Figure 139 : Corrélation épaisseur de référence - épaisseur prédite pour la prédiction du PET

La justesse du modèle est vérifiée (Figure 139), le coefficient de détermination est très grand. L'erreur de prédiction corrigée du biais (SEP(C)=2,66 µm) est plus élevée que pour un monocouche de PET pur (SEP(C)=0,85 µm). Ceci est du à la prise en compte des contributions du nylon par la régression PLS. De plus, le nombre d'échantillons est assez faible et la gamme d'épaisseur est étroite. Par conséquent, d'après les résultats obtenus, le modèle construit est satisfaisant, avec seulement deux composantes. Puisque la couche de nylon ne varie pas en terme d'épaisseur,

ses contributions spectrales à chaque longueur d'onde jouent le rôle de constantes sur les spectres des bicouches créés. Par conséquent, nous avons poursuivi l'étude des bicouches créés en faisant varier cette fois les deux couches simultanément.

6.2. PET-PP

L'étude de 30 échantillons bicouches PET-PP a mis en jeu 7 échantillons de PET pur et 7 échantillons de PP pur. La gamme d'épaisseur des échantillons de PET varie entre 4,1 et 102,1 µm et celle des échantillons de PP entre 4,4 et 110,8 µm. Les combinaisons des bicouches ont été réalisées de façon aléatoire. Les films sont restés superposés grâce à l'électricité statique. Les spectres bruts sont présentés dans la Figure 140.

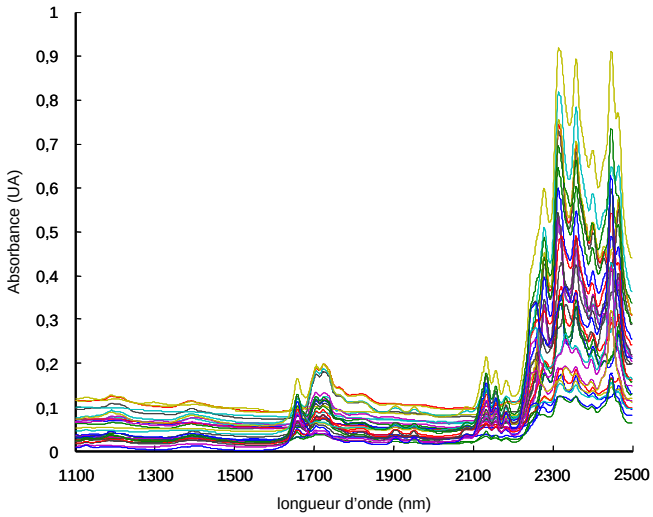


Figure 140 : Spectres PIR bruts des bicouches PET-PP

La Figure 141 regroupe les spectres de trois échantillons particuliers : le premier (A.) est un bicouche PET(4,1 µm) - PP(110,8 µm), le second (B.) un bicouche PET(102,1 µm) - PP(8,2 µm) et le troisième (C.) un bicouche PET(51,2 µm) - PP(49,8 µm). Le spectre C. comporte l'attribution des bandes du PET (flèches pleines) et du PP (flèches en pointillés). Ces spectres seront une aide pour l'interprétation des résultats suivants.

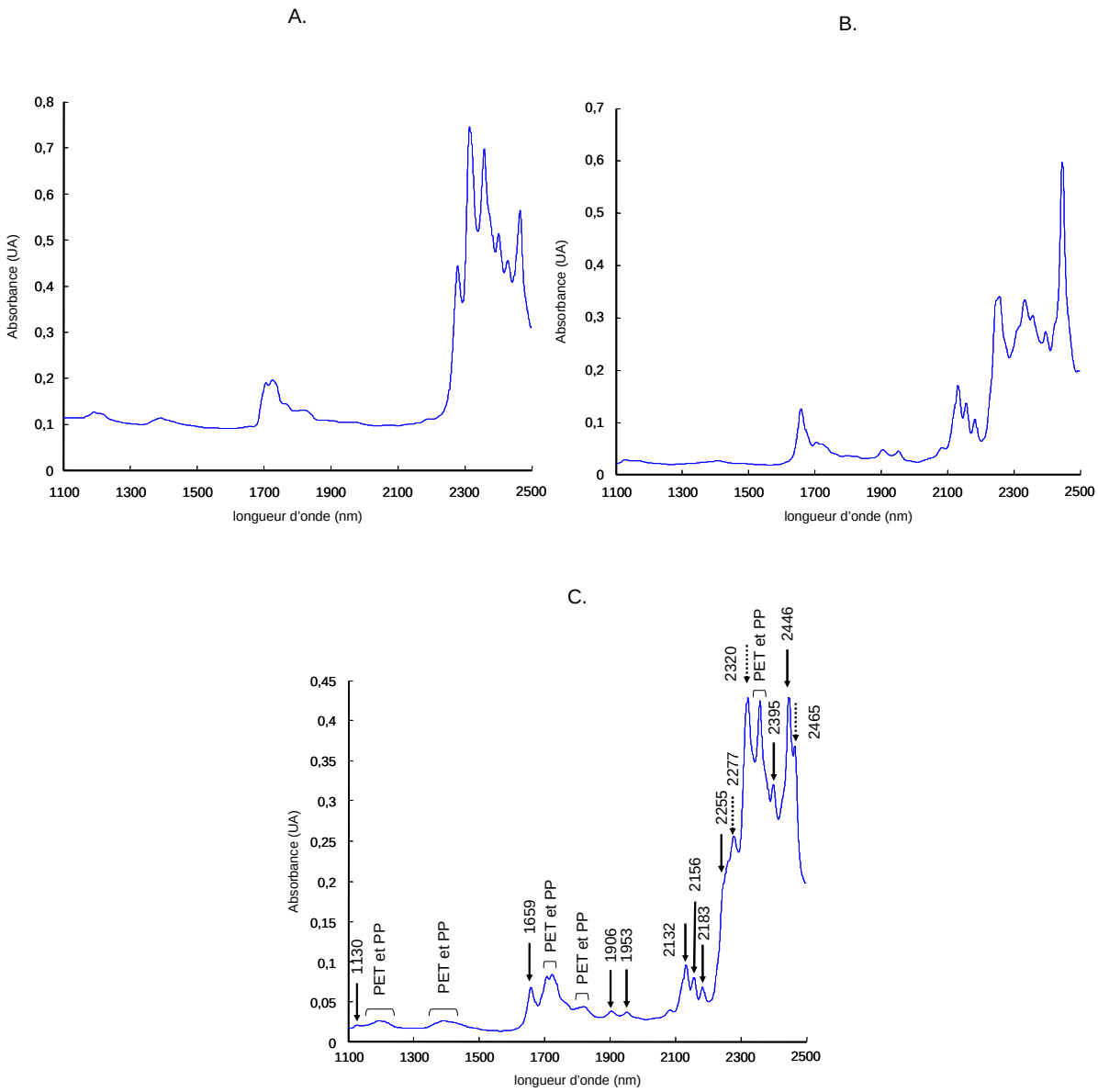


Figure 141 : Spectres du bicouche pour A : e_{PET}=4,1 µm, e_{PP}=110,8 µm ; B : e_{PET}=102,1 µm, e_{PP}=8,2 µm ; C : e_{PET}=51,2 µm, e_{PP}=49,8 µm

Nous avons procédé à une analyse en composantes principales pour visualiser les données de façon plus simple, pour avoir une indication sur la complexité du système en terme de composantes et pour déceler les échantillons aberrants. L'ACP a été réalisée sur ce lot de données prétraitées par une dérivée première après lissage suivant la méthode de Savitzky et Golay (21 points pour la taille de la fenêtre et un polynôme de degré 2), notée SG(15,2). Les deux premières composantes représentent 96,26 % de la variance totale sur X : la première composante 67,12 % et la seconde 29,14 %. La visualisation des données dans le plan composante 1 - composante 2 (Figure 142) montre une répartition des échantillons particulière.

L'épaisseur de la couche de PP est notée e_{PP} et celle de PET e_{PET}. Sur cette figure les échantillons A, B, C de la Figure 141 sont indiqués. L'inclinaison des groupes d'échantillons indique que les composantes ne décrivent pas une couche précise mais possèdent des contributions des deux polymères.

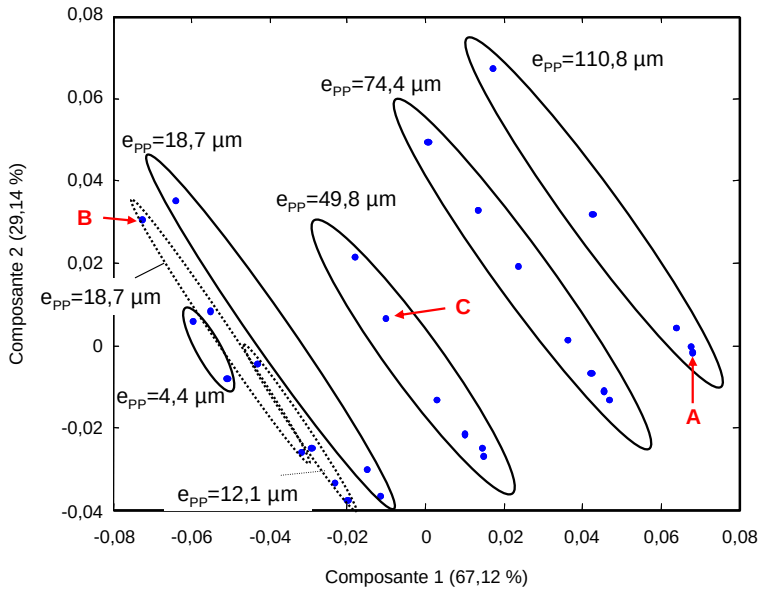


Figure 142 : Plan composante 1 - composante 2 de l'ACP

La Figure 143 représente les deux premiers vecteurs propres de l'ACP. Leur analyse montre que le premier vecteur propre comporte majoritairement des contributions des bandes du PP et le second des contributions aux bandes de PET.

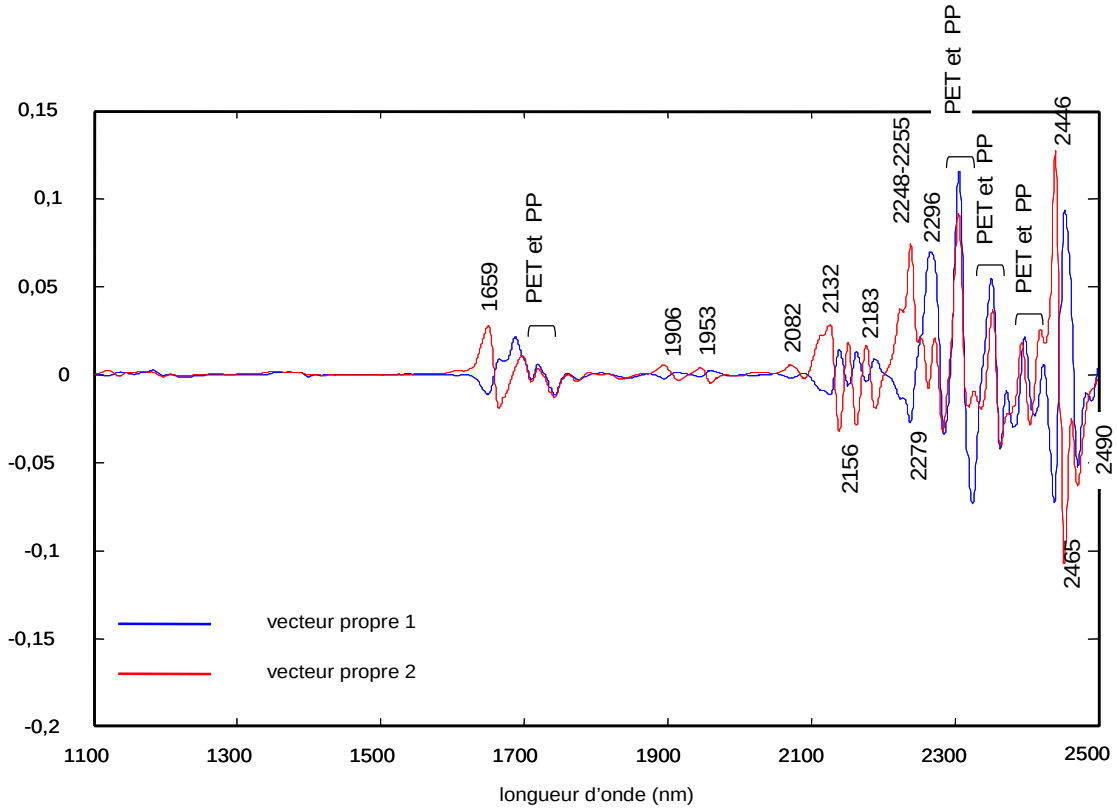


Figure 143 : Deux premiers vecteurs propres de l'ACP

On peut noter également qu'il y a une compensation des poids pour certaines longueurs d'onde. Par exemple, la bande à 1659 nm est caractéristique du PET. Dans le premier vecteur propre, les poids sont négatifs, alors qu'ils sont positifs dans le second.

D'après ces premiers résultats, il semblerait que la discrimination des deux couches soit possible. Nous avons alors construit deux modèles PLS, l'un pour prédire la couche de PET et le second pour prédire la couche de PP. Les spectres ont été prétraités par la même méthode que pour l'ACP et avec des paramètres identiques.

✓ ***Modèle pour la couche de PET***

Méthode de constitution des lots d'étalonnage et de prédiction	Kennard et Stone
Nombre d'échantillons du lot : d'étalonnage de prédiction	 20 10
Prétraitement	dérivée première SG(15,2)
Validation croisée	leave-one-out
Variance totale sur X exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 95,98 46,01 49,96
Variance totale sur Y exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 99,05 91,10 7,95
R^2	0,999
Nombre de facteurs	6
SEC (µm)	0,55
SECV (µm)	0,62
SEP (µm)	0,75
Biais (µm)	0,02
SEP(C) (µm)	0,75
RER	130

Tableau 20 : Caractéristiques du modèle prédictif du PET dans PET-PP

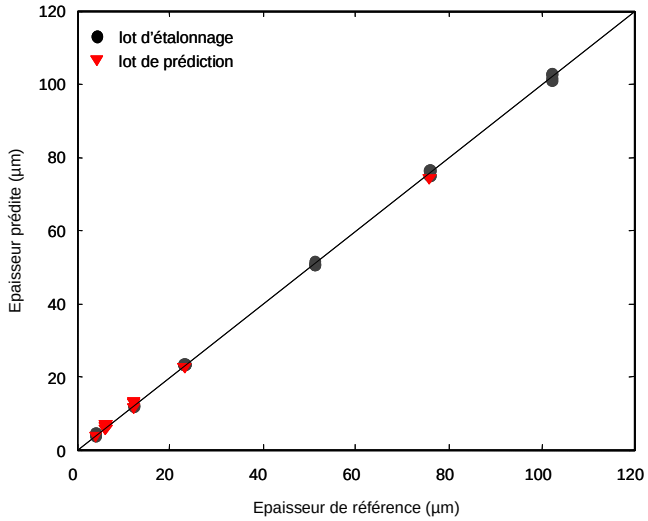


Figure 144 : Justesse du modèle pour le PET dans le bicouche PET-PP

✓ ***Modèle pour la couche de PP***

Méthode de constitution des lots d'étalonnage et de prédiction	Kennard et Stone
Nombre d'échantillons du lot : d'étalonnage de prédiction	 20 10
Prétraitement	dérivée première SG(15,2)
Validation croisée	leave-one-out
Variance totale sur X exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 95,89 61,22 34,67
Variance totale sur Y exprimée (%) par : les deux premières composantes la composante 1 la composante 2	 98,90 95,06 3,84
R^2	0,999
Nombre de facteurs	4
SEC (µm)	0,51
SECV (µm)	0,68
SEP (µm)	0,86
Biais (µm)	-0,39
SEP(C) (µm)	0,81
RER	123

Tableau 21 : Caractéristiques du modèle prédictif du PP dans PET-PP

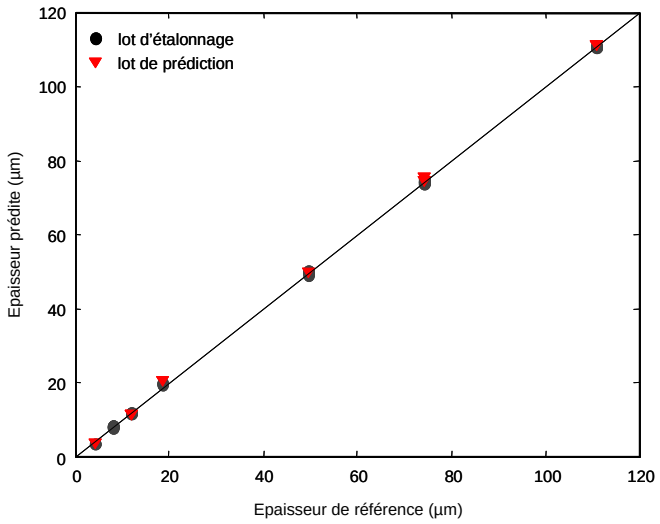


Figure 145 : Justesse du modèle pour le PP dans le bicouche PET-PP

Les deux modèles présentent un coefficient de détermination très élevé. Les erreurs de prédiction sont sensiblement proches et faibles. La justesse des modèles est également vérifiée. Par contre, le nombre de composantes est plus élevé pour le PET que pour le PP. D'une part, à épaisseur égale, l'absorbance des bandes du PP entre 2300 et 2500 nm est plus grande que celle des bandes du PET. D'autre part, pour 67% des échantillons, la couche de PP représente plus de 50% de l'épaisseur totale. Ceci rend plus complexe la recherche des contributions du PET pour la régression PLS.

On peut donc conclure que les résultats sont satisfaisants pour un bicouche dont les couches varient en même temps. L'étape suivante est d'analyser des échantillons tricouches créés qui peuvent être assimilés à une production réelle.

6.3. PP-nylon-PE

Les échantillons étudiés dans ce paragraphe sont des films tricouches constitués de PP, de nylon et de PE. Les 30 échantillons ont été obtenus à partir de 7 échantillons purs de chacun des trois polymères. La gamme d'épaisseur des échantillons de PP varie entre 4,4 et 110,8 µm, celle des échantillons de nylon entre 15,76 et 112,69 µm et celle des échantillons de PE entre 11,8 et 98,9 µm. Les combinaisons des tricouches ont été réalisées de façon aléatoire. Les films sont restés superposés sous l'effet de l'électricité statique. Les spectres bruts sont présentés dans la Figure 146.

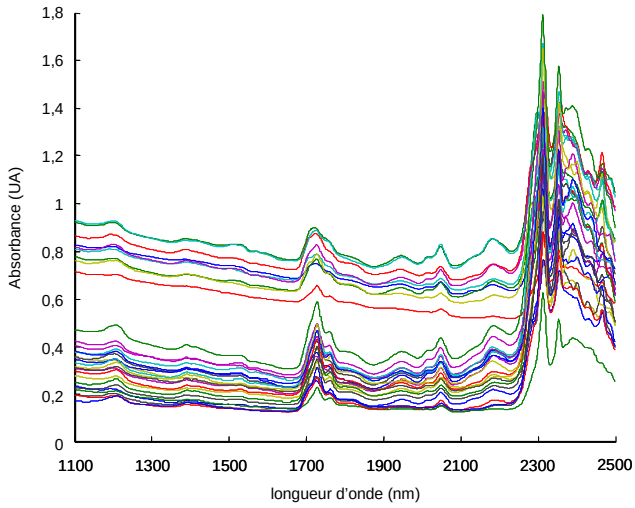


Figure 146 : Spectres bruts des échantillons tricouches PP-nylon-PE

Le décalage en absorbance de certains spectres est du à la présence de couches de PE opaques dans les multicouches. Dans le but d'interpréter les résultats, les spectres de chaque polymère pur sont regroupés dans la Figure 147.

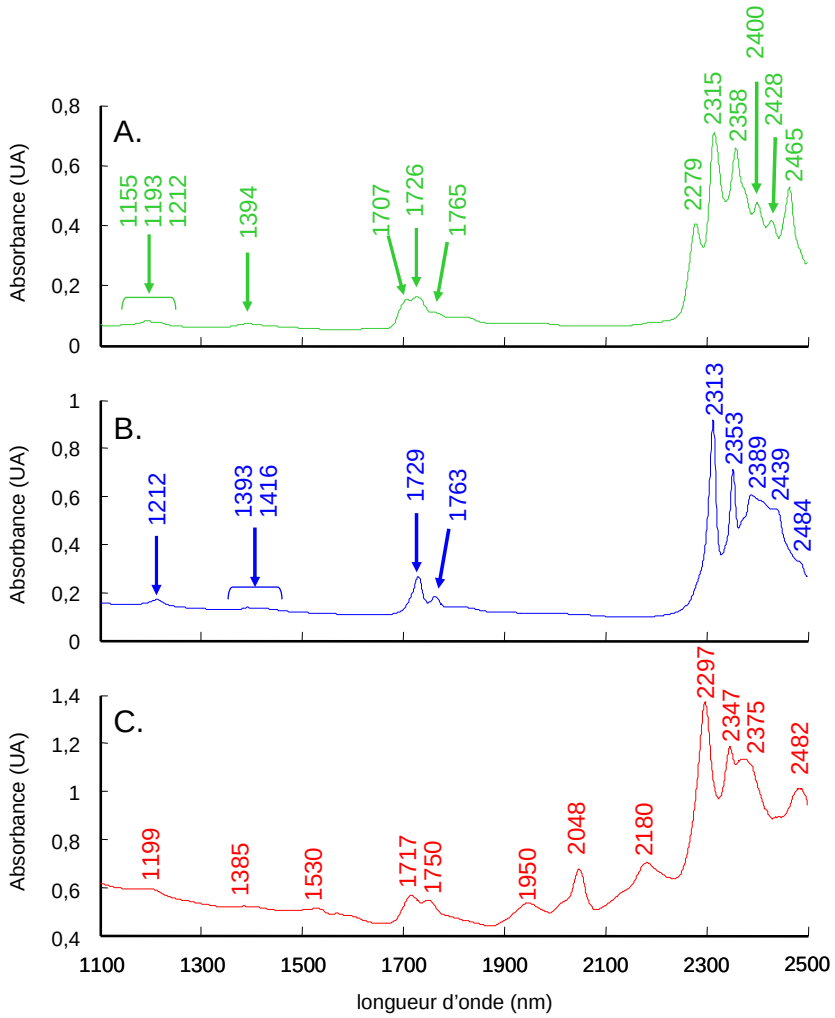


Figure 147 : Spectres bruts des échantillons de PP 110,8 µm (A.), de PE 98,9 µm (B.) et de nylon 110,3 µm (C.)

Une analyse en composantes principales, dont les vecteurs propres sont présentés dans la Figure 148, a été faite sur les spectres prétraités par une dérivée première après lissage suivant la méthode de Savitzky et Golay (21 points pour la taille de la fenêtre et un polynôme de degré 3). Les contributions liées au PE sont indiquées en bleu, au PP en vert, au nylon en rouge, au PE et au PP en noir, au PE et au nylon en gris.

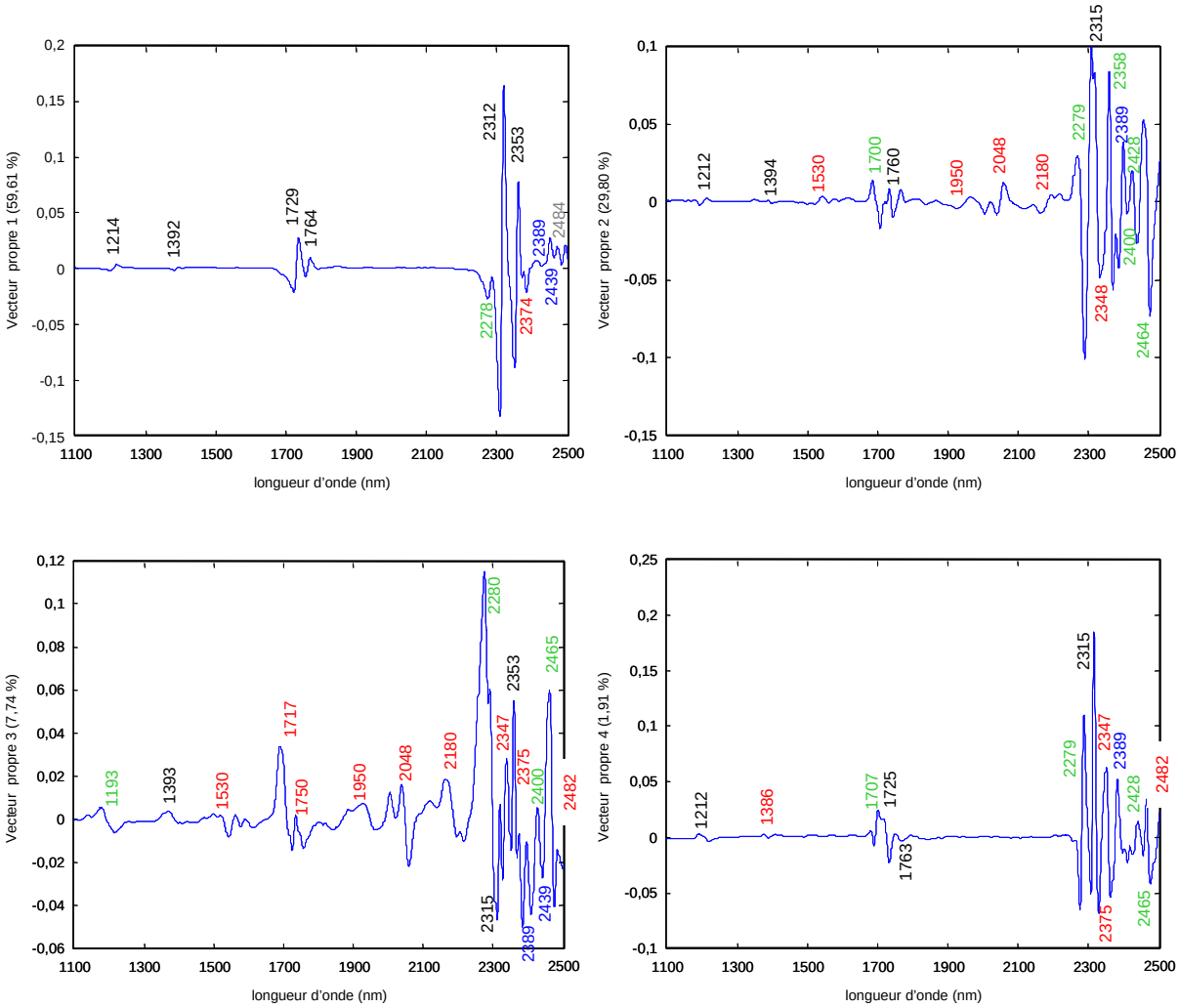


Figure 148 : Vecteurs propres de l'ACP

Une analyse détaillée des vecteurs propres (Figure 148) montre que chaque composante ne correspond pas à l'épaisseur d'une couche particulière. Contrairement au cas du bicouche PET-PP étudié précédemment, le système semble plus complexe. La combinaison aléatoire des multicouches n'entraîne pas de regroupement d'échantillons.

Nous avons ensuite construit des modèles chimiométriques pour chaque couche. Les résultats des trois modèles sont présentés en quatre points : les critères statistiques, la vérification de la justesse du modèle, les coefficients de régression et l'interprétation. La répartition des échantillons disponibles pour cette étude n'est pas régulière en terme d'épaisseur. La méthode duplex s'est avérée être la plus appropriée pour ce lot d'échantillons. En fait, dans l'algorithme, le point le plus éloigné des lots d'étalonnage et de prédiction est attribué alternativement à l'un ou à l'autre groupe.

✓ *Critères statistiques d'évaluation des modèles*

Couche	PP	nylon	PE
Méthode de constitution des lots d'étalonnage et de prédiction	duplex		
Nombre d'échantillons du lot : d'étalonnage de prédiction	 22 8		
Prétraitement	dérivée première SG(21,3)		
Validation croisée	leave-one-out		
R^2	0,998	0,997	0,999
Nombre de facteurs	6	5	8
SEC (µm)	1,26	1,38	1,71
SECV (µm)	2,57	2,23	2,25
SEP (µm)	2,71	2,61	2,34
Biais (µm)	0,07	0,40	-0,43
SEP(C) (µm)	2,71	2,58	2,27

Tableau 22 : Critères statistiques des modèles du tricouche PP-nylon-PE

✓ *Justesse des modèles*

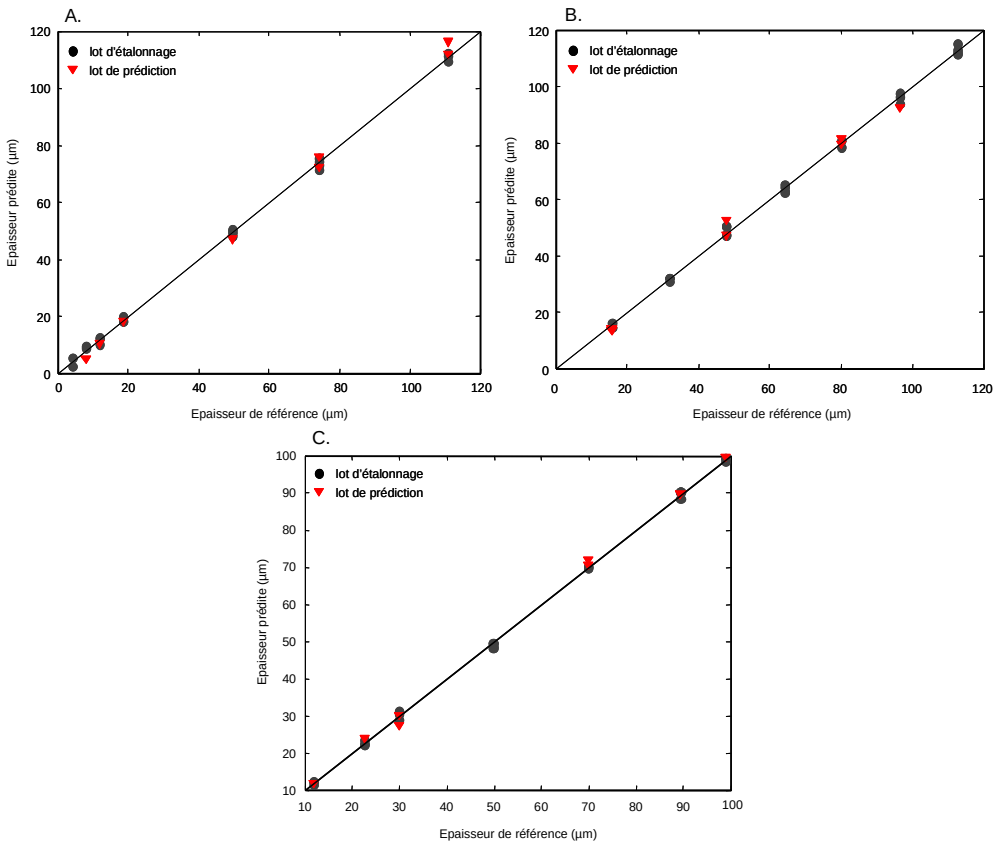


Figure 149 : Justesse du modèle pour le PP (A.), le nylon (B.) et le PE (C.)

✓ *Coefficients de régression*

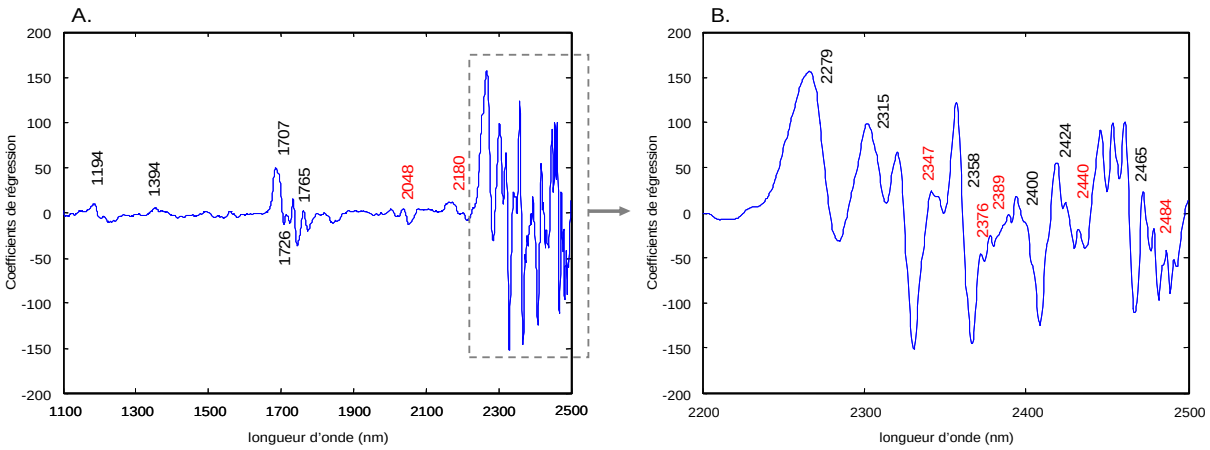


Figure 150 : Coefficients de régression du modèle prédictif du PP dans le tricouche PP-nylon-PE : A. entre 1100 et 2500 nm et B. entre 2200 et 2500 nm

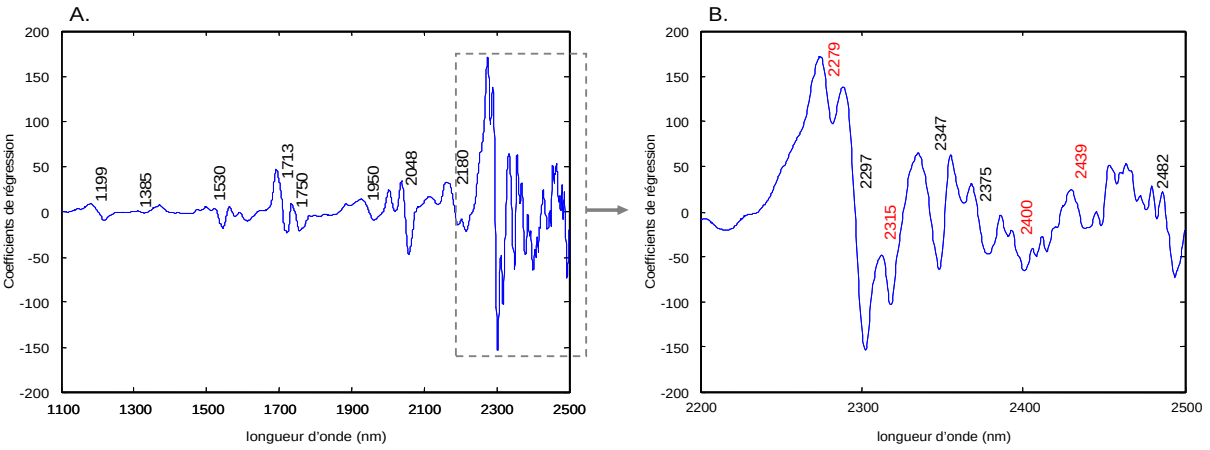


Figure 151 : Coefficients de régression du modèle prédictif du nylon dans le tricouche PP-nylon-PE : A. entre 1100 et 2500 nm et B. entre 2200 et 2500 nm

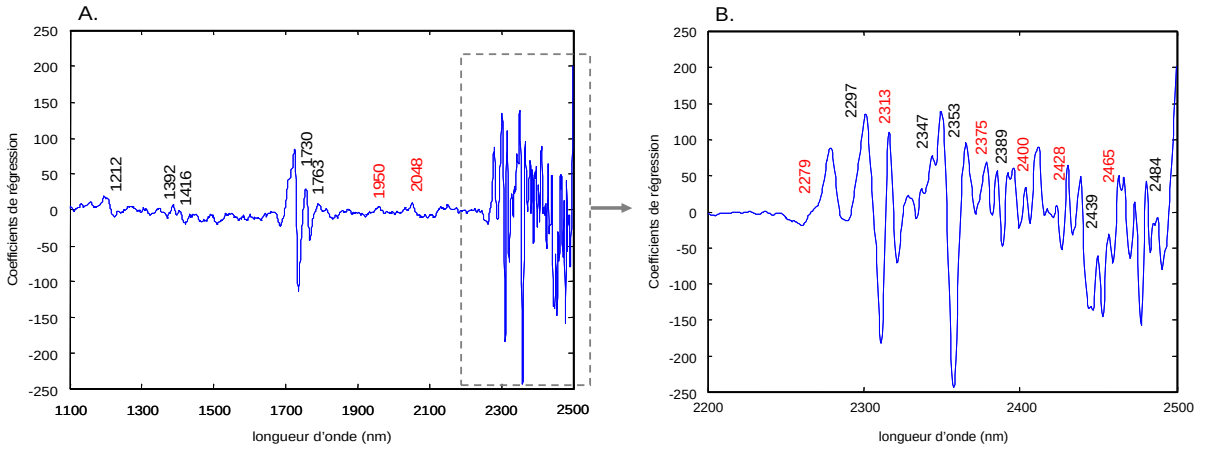


Figure 152 : Coefficients de régression du modèle prédictif du PE dans le tricouche PP-nylon-PE : A. entre 1100 et 2500 nm et B. entre 2200 et 2500 nm

Les correspondances des pics caractéristiques du polymère de la couche sont indiquées en noir, et celles de pics caractéristiques des deux autres polymères en rouge.

- ✓ ***Conclusion***

Pour les trois modèles, le coefficient de détermination est très élevé et la linéarité des données est vérifiée. Compte tenu du nombre de sources de variabilité et de la complexité des échantillons, le nombre de facteurs qui rendent l'erreur de validation croisée minimale est très satisfaisant. La couche de nylon représente : plus de 33% de l'épaisseur totale pour 57% des échantillons, et plus de 50% de l'épaisseur totale pour 30% des échantillons. La couche de PE représente plus de 50 % l'épaisseur totale pour seulement 7% des échantillons. Le PP et le PE ont beaucoup de bandes communes, seules les bandes à 2389 et 2439 nm sont uniquement caractéristiques du PE pour ce tricouche précis. La gamme d'épaisseur est plus élevée pour le PP (106,4 µm) et pour le nylon (96,93 µm) que pour le PE (87,1 µm), ceci implique une plus faible variabilité. Le nombre de composantes nécessaires pour la prédiction de chaque couche dans ce multicouche est plus grand que pour la prédiction des monocouches. Il valait deux pour les trois polymères. Ceci est du au fait que les mélanges différents augmentent la complexité des spectres. Les SEP et SEP(C) sont du même ordre de grandeur pour les trois couches. Ces résultats sont très convenables pour l'application.

Nous avons donc démontré que la discrimination d'une couche particulière dans un film multicouche était possible. Il reste à vérifier que cette procédure de construction des modèles reste valable pour des échantillons multicouches réels.

6.4. Prédiction d'échantillons multicouches réels

9 échantillons tricouches constitués de PP, de nylon et de PE ont été fournis par la société Wipak située à Bousbecque (59). Les spectres PIR de ces films sont présentés dans la Figure 153.

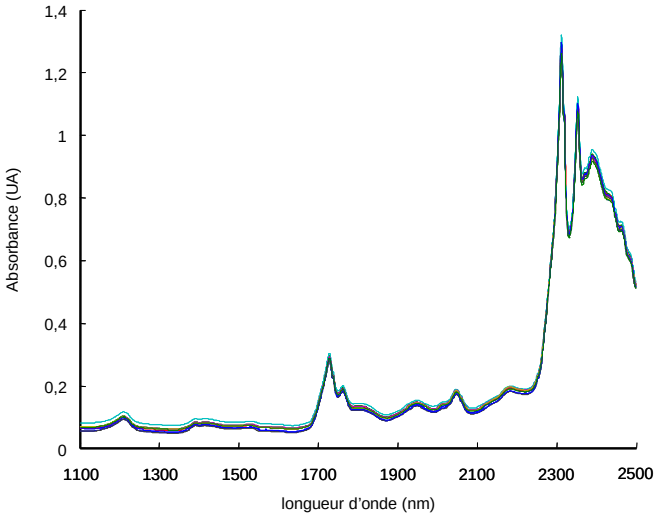


Figure 153 : Spectres PIR des 9 échantillons PP-nylon-PE réels

Les valeurs de référence ont été obtenues par réflectométrie optique à faible cohérence. L'épaisseur globale avoisine 200 µm avec la répartition suivante : 40, 60, 100 µm pour les couches de PP, nylon et PE respectivement. Les trois modèles PLS construits dans le paragraphe précédent ont été appliqués. Les résultats de la prédiction sont synthétisés dans le Tableau 23.

Couche	PP	nylon	PE
SEP (µm)	1,77	10,31	2,77
Biais (µm)	-1,17	10,28	2,69
SEP(C) (µm)	1,41	0,83	0,74

Tableau 23 : Résultats statistiques de la prédiction des trois couches

Tout d'abord, pour les trois modèles, le biais n'est pas négligeable, notamment dans le cas du nylon. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour l'expliquer. La première hypothèse porte sur le type de nylon. En effet, dans le multicouche réel le type de nylon est inconnu contrairement à celui ayant permis la construction du modèle prédictif (nylon 6,6). L'intensité de certaines bandes est plus intense suivant le type de nylon analysé. Les coefficients de régression ne seraient donc plus adaptés. Ceci se traduirait par une erreur de prédiction corrigée du biais importante. Dans notre cas, le SEP(C) est faible, il n'y a qu'une erreur systématique. Par conséquent, des questions se sont tournées vers les performances de la réflectométrie, d'où la seconde hypothèse. En effet, cette technique inclut un indice de réfraction moyen n pour prédire l'épaisseur. Or toute erreur sur n peut induire un biais. D'après les

caractéristiques indiquées par le fabricant du réflectomètre utilisé, l'erreur sur la mesure d'épaisseur du nylon varie entre 5 et 10 %. La Figure 154 indique que la couche de nylon est prédite à environ 50 µm alors qu'elle devrait l'être à 60 µm. L'hypothèse de la réflectométrie est donc retenue.

Le SEP(C) est très satisfaisant pour les trois couches. L'intervalle de confiance à 95% moyen est donc estimé à ± 2 µm. La justesse des modèles est également vérifiée, comme le montre la Figure 154.

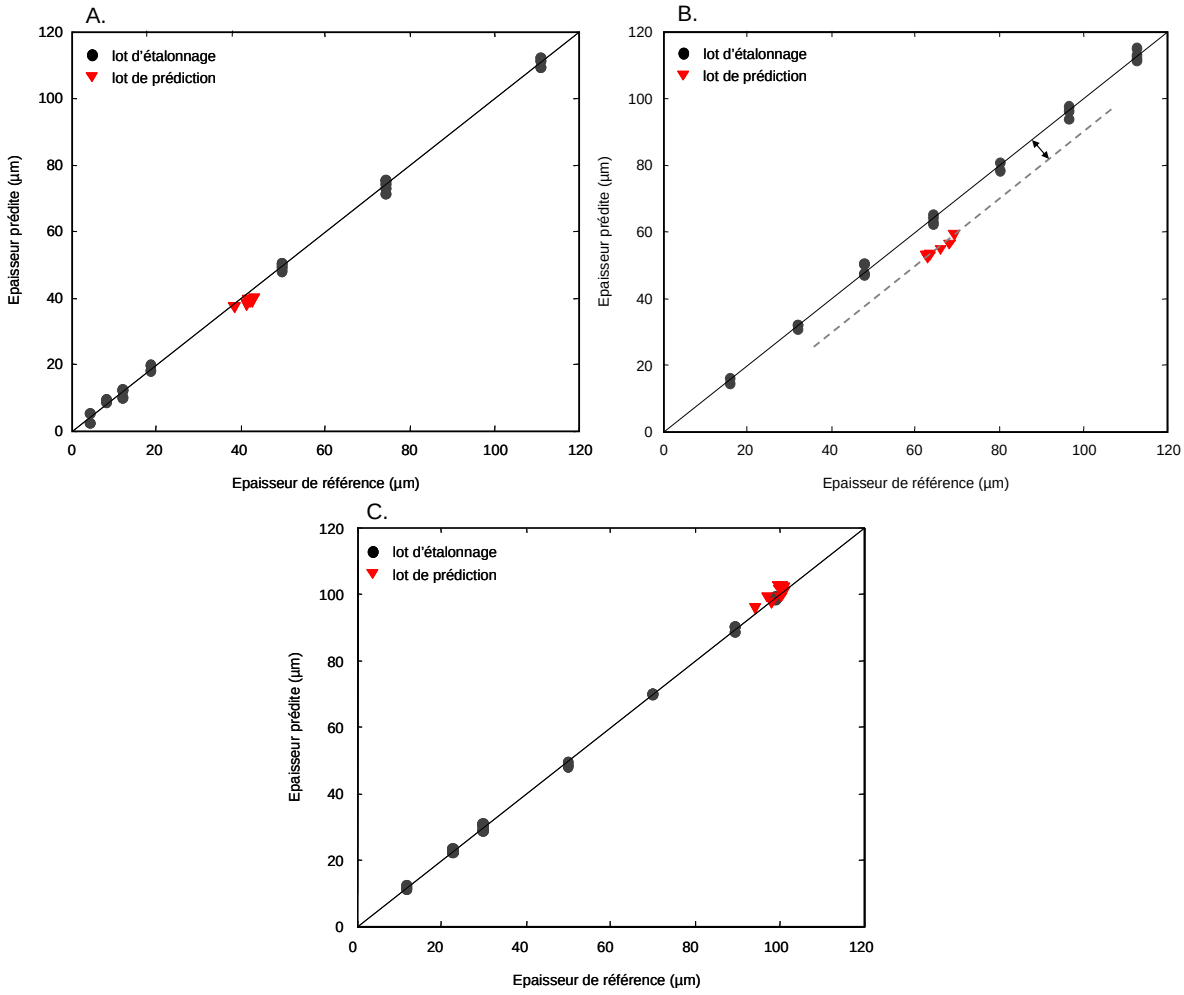


Figure 154 : Justesse des modèles pour le PP (A.), le nylon (B.) et le PE (C.)

Au cours de ce chapitre, des modèles prédictifs d'épaisseur, pour les films monocouches, ont été construits à partir des valeurs de référence obtenues par les RX. Leurs résultats satisfaisants ont encouragé l'étude de films multicouches, objectif principal de la thèse. Différentes techniques susceptibles d'être employée comme méthode de référence ont été testées. La microscopie électronique à balayage et l'ellipsométrie spectroscopique n'ont malheureusement pas fourni de résultats

encourageants ou immédiats. Cependant, les modèles chimiométriques développés pour des films monocouches empilés ont montré la faisabilité de la prédiction de couche sélective dans des échantillons multicouches. La réflectométrie optique à faible cohérence, étudiée plus tardivement pendant la thèse, a permis de confirmer tout le potentiel de la spectroscopie proche infrarouge couplée à la chimiométrie pour l'étude des films plastiques.

Conclusion

Plusieurs objectifs étaient fixés au début de cette thèse. En effet, ce projet de recherche avait pour but de mettre en œuvre une méthodologie capable, d'une part d'acquérir un spectre complet dans une large gamme de longueurs d'onde, et, d'autre part, de mesurer sélectivement une ou plusieurs couche(s) au sein de films plastiques multicouches. La spectroscopie proche infrarouge couplée à la chimiométrie semblait être la technique idéale de par son principe, son instrumentation et son transfert pour l'analyse en ligne. L'étude bibliographique montre qu'aucune application de la SPIR n'a été publiée dans la littérature concernant la caractérisation de films plastiques en cours de fabrication en terme d'épaisseur. Toute l'originalité de ce travail repose donc sur la détermination d'une configuration instrumentale la plus simple possible, peu contraignante et souple, et sur le développement de modèles quantitatifs adaptés aux spectres proche infrarouge.

Diverses thématiques ont été abordées dans ce mémoire. Un bilan sur l'instrumentation embarquée de la spectroscopie proche infrarouge a permis d'orienter le choix d'un analyseur de rayonnement pour l'application concernée. Le proche infrarouge est une région des harmoniques caractérisée par des absorptions beaucoup moins intenses que dans l'infrarouge moyen, mais plus robuste à la mise en œuvre technique et bien couverte par les composants informatiques les plus efficaces. Des méthodes chimiométriques ont également été rappelées.

Le caractère brillant et très réfléchissant de certains films a engendré la présence d'oscillations caractéristiques des interférences optiques qui perturbent leur spectre proche infrarouge. Ce problème a été décrit à l'aide d'outils classiques de l'optique ondulatoire. La structure physique des échantillons engendre également d'autres phénomènes spectraux, tels que l'enveloppe ou encore le décalage en longueur d'onde. Ceci vient du fait qu'elle soit inconnue et dépendante du procédé de fabrication. La construction de modèles prédictifs à partir de spectres perturbés s'est avérée complexe. Trois méthodologies différentes ont donc été étudiées afin de limiter, voire même de supprimer, le phénomène d'interférences. D'une part, le problème a été abordé de façon mathématique par : la transformée de Fourier, très répandue et courante dans de nombreux domaines ; ainsi que la transformée en ondelettes, outil moins courant dans le domaine du traitement du signal, mais usuel de la chimiométrie. D'autre part, la théorie de la polarisation de la lumière à angle de Brewster a été utilisée comme base de la méthode instrumentale. Les résultats

obtenus pour la prédiction d'échantillons de PP, polymère standard, ont permis de comparer ces trois méthodes de filtrage de spectres. Ainsi, la solution instrumentale, c'est-à-dire la polarisation de la source sous incidence Brewstérienne, s'est avérée être la méthode la plus efficace à ce jour. La technique d'échantillonnage pour l'analyse en ligne a, par conséquent, été imposée par la configuration du montage optique développé.

La troisième partie de ce travail concerne le développement de modèles quantitatifs pour la prédiction de l'épaisseur des films monocouches. Les performances obtenues pour des polymères standard, comme le PE, le PP et le PET, sont très satisfaisantes. Elles le sont d'autant plus que les échantillons exploités par la régression PLS sont représentatifs des lignes production courantes.
Les résultats ont également encouragé l'étude des films multicouches qui font l'objet de la dernière partie du mémoire. Il a tout d'abord été nécessaire de déterminer une méthode de référence, puisque aucune n'est actuellement admise pour le contrôle en ligne. Ainsi, la microscopie électronique à balayage et l'ellipsométrie spectroscopique ont été étudiées et appliquées aux films multicouches. Elles n'ont malheureusement pas donné accès à des épaisseurs justes ou immédiates. Pour s'approcher le plus possible d'échantillons réels, des films monocouches d'épaisseur connue ont été superposés et maintenus ensemble sous l'effet de l'électricité statique. Les modèles chimiométriques développés pour chaque couche d'échantillons bicouches et tricouches ont présenté de très bons résultats. Ils ont été également interprétés d'un point de vue spectroscopique. Pour le dernier exemple traité (PP-nylon-PE), l'une des couches barrière typiques, en l'occurrence le nylon, a été caractérisée. Cependant, il restait à démontrer que ces modèles restaient valables et performants pour des échantillons multicouches réels. La réflectométrie optique à faible cohérence a été étudiée dans ce but mais plus tardivement. C'est une méthode de validation présentant de très bonnes répétabilité et reproductibilité. Elle a permis de démontrer que la spectroscopie proche infrarouge couplée à la chimiométrie convient à l'analyse quantitative des films plastiques issus de lignes de fabrication variées.

L'étude de faisabilité a bien été menée. L'automatisation de la méthode est parfaitement envisageable. Il resterait maintenant à mettre en place l'instrumentation robuste et fiable, c'est-à-dire probablement un spectromètre doté d'un réseau fixe et d'une barrette de photodiodes. L'aptitude de tels analyseurs de spectres a

notamment déjà été prouvée dans de nombreuses applications industrielles. La configuration comportant des fibres optiques, un polariseur et sous incidence de Brewster peut être facilement mise en œuvre par un jeu de miroirs dans la tête de mesure d'une jauge. Ce système pourrait également être intégré aux jauges RX déjà commercialisées par l'entreprise partenaire. Ce couplage permettrait ainsi d'obtenir un profil global des échantillons par RX et de caractériser particulièrement certaines couches par le proche infrarouge.

Annexes : Communications par affiche

Chimiométrie 2005

Analyse de films plastiques par spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie

S. TRUPIN, L. DUPONCHEL, J.P. HUVENNE

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) – CNRS UMR 8516

Bâtiment C5, USTL - 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

Email : severine.trupin@ed.univ-lille1.fr

Résumé :

La mesure d'épaisseur de films plastiques transparents en cours de fabrication impose de nombreuses contraintes industrielles : méthode d'analyse rapide, non destructive et à distance ; coût, robustesse et fiabilité du détecteur ; conditions d'utilisation… La spectroscopie proche infrarouge (SPIR) et les méthodes de régression multivariées se sont imposées pour cette étude.

Un modèle PLS avec quatre composantes et une erreur standard de prédiction (RMSEP) de 0,97 µm a été construit pour un cas de film pur non brillant, le polyéthylène (PE), avec une épaisseur variant de 11,8 à 199,7 µm. Cependant, la présence d'interférences provoquées par de multiples réflexions au sein même d'un film pur fin ou d'un multicouche rend la construction de modèles prédictifs très difficile sans traitement du signal au préalable. Enfin, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a répondu à la question du choix de la méthode de référence pour les films multicouches, puisque les différentes couches et l'interface entre celles-ci sont aisément discernables.

Introduction :

Les films plastiques transparents sont de plus en plus utilisés pour le conditionnement des aliments. Des propriétés « barrières » d'étanchéité sont donc requises. Les films barrières sont généralement constitués de plusieurs couches : les couches externes sont faites en polymère standard comme le polyéthylène (PE) et les couches internes en polymère barrière comme l'éthylène vinyle acétate (EVA) ou certains polyamides. L'efficacité de la barrière dépend de son épaisseur.

Le but est donc de mesurer l'épaisseur d'un film monocouche ou d'une couche particulière d'un multicouche par spectroscopie proche infrarouge (SPIR) et chimiométrie.

Matériels et méthodes :

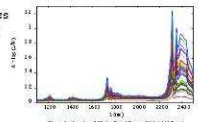
- L'acquisition des spectres a été réalisée avec le spectromètre FOSS 6500 couvrant la zone 1100 - 2500 nm, en réflexion avec un support en téflon.
- Les calculs ont été faits avec le logiciel Matlab® (The Mathworks Inc., version 7) et la PLS Toolbox (Eigenvector Research Inc., version 3.5).
- Pour les films monocouches, la technique par rayons X de faible énergie en transmission (jauge Scantech) a été utilisée comme méthode de référence.
- Pour les films multicouches, les images par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été effectuées sur un microscope JEOL JSM-5300.

Résultats et discussion :

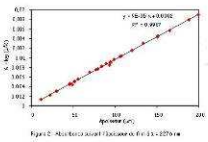
- objectif final : mesurer l'épaisseur en temps réel et à distance sur une ligne de fabrication, d'où les choix suivants :
  - ✓ domaine spectral : proche infrarouge (PIR),
  - ✓ spectre complet : 1100 - 2500 nm,
  - ✓ mode d'échantillonnage : transmission ou réflexion.
- gamme d'épaisseur des échantillons : de 1 µm à quelques millimètres

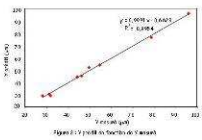
I. Films monocouches opaques ou d'épaisseur supérieure à 50 µm

- Construction de modèles prédictifs à partir des spectres PIR de films purs de PE (Figure 1), sans connaître l'indice de réfraction du polymère [1]
- Régression PLS [2] sur les données centrées après une dérivée première selon Savitsky-Golay (15,3,1)
- Lot de 39 échantillons avec une épaisseur variant de 11,8 à 199,7 µm : 30 échantillons en calibration et 9 en prédiction



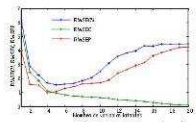
- Vérification de l'utilité de la PLS pour ce type de spectres :
  - ✓ utilisation d'une seule longueur d'onde et régression linéaire simple

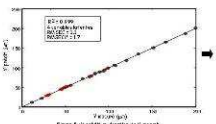




➡ RMSEP = 1,62 µm

  - ✓ Résultats de la PLS



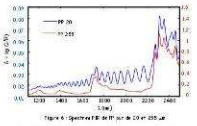


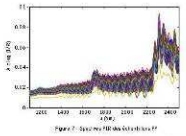
➡ RMSEP = 0,97 µm

La dérivée première est le prétraitement qui permet d'obtenir le modèle prédictif le plus satisfaisant, compte tenu de l'allure des spectres PIR du PE et surtout de la ligne de base. Le modèle construit comporte 4 composantes et permet d'obtenir un RMSEP de 0,97 µm.

II. Films monocouches brillants d'épaisseur inférieure à 50 µm

- Spectre PIR perturbé par le phénomène d'interférences [3] (Figure 6),
- Présence d'une sinusoïde dont la fréquence d'oscillation est liée à l'épaisseur du film,
- Bandes d'absorption bien souvent moins intenses que l'amplitude des interférences.





- PLS sur 252 échantillons de film de polypropylène (PP)
  - ✓ spectres avec interférences (Figure 7) et décalage de phase,
  - ✓ lot de calibration et lot de prédiction : 126 échantillons chacun,
  - ✓ gamme d'épaisseur : 19,6 à 21,7 µm,
  - ✓ prétraitement : spectres centrés.

⇒ Résultats : R^2 = 0,263, RMSEC = 0,29 µm, RMSECV = 0,31 µm

Le modèle construit décrit les changements de phase des spectres quelque soit le prétraitement classique utilisé, mais n'arrive pas à différencier les interférences du signal caractéristique de l'échantillon de l'information spectrale « classique ».

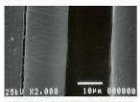
Solutions envisagées : recours aux outils du traitement du signal (FFT, changement de fenêtre spectrale, wavelet…) [4], afin de construire un modèle prédictif global pour un film monocouche et ceci quelque soit son épaisseur.

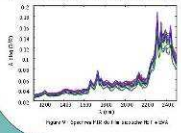
III. Films multicouches

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) s'avère être la méthode de référence la plus appropriée pour la mesure d'épaisseur des films multicouches. Il est en effet possible d'obtenir un grossissement jusqu'à 20 000 sur des couches d'une dizaine de microns d'épaisseur.

La préparation de l'échantillon souple est très minutieuse : enrobage avec une résine époxy, polissage fin et dépôt d'or et de carbone car les polymères ne sont pas conducteurs.

30 échantillons d'un film bicouche polyéthylènetéréphthalate PET (12 µm) et EVA (18 µm) ont été étudiés par MEB dans le but d'obtenir l'épaisseur et de construire des modèles PLS pour chacune des couches [5]. La figure 8 est l'image MEB de l'un des échantillons à un grossissement de 2000. L'interface entre les deux couches est observable au centre de la photo, les parties extérieures étant la résine. Le PET est présent sur la partie gauche de l'interface, et l'EVA sur la partie droite.





La Figure 9 présente les spectres PIR des échantillons. Le problème des interférences est encore présent, ce qui rend la construction des modèles chimiométriques très complexe à ce jour.

Conclusion :

Le présent travail a souligné le fait que trois cas de figure différents étaient possibles :

- La construction de modèles prédictifs pour des films monocouches purs, tels que le PE, est assez aisée.
- Les interférences présentes sur les spectres des films brillants et fins (<50 µm) rendent complexe l'utilisation des méthodes de régression multivariées classiques. Il s'avère donc nécessaire d'avoir recours aux outils du traitement du signal soit pour éliminer les interférences, soit pour les utiliser afin de déterminer directement l'épaisseur.
- Les films multicouches nécessitent une méthode de référence et un protocole de préparation très rigoureux. L'étape de construction de modèles prédictifs est actuellement en cours.

Références :

[1] : M. Laasonen et al., *Eur. J. Pharm. Sci.* 21 (2004) 493.
[2] : S. Wold et al., *SIAM j. sci. Statist. Comput.* 5 (1984) 735.
[3] : A. Larena et G. Pinto, *Spectr. Lett.* 25 (1992) 447.
[4] : E. Jeszenszky et al., *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 692.
[5] : C.E. Miller et al., *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 346.

2nd European User Meeting on Multivariate Analysis
Como, Italy: June 21st-23rd, 2006

Analysis of plastic films by near infrared spectroscopy and chemometrics

S. TRUPIN, L. DUPONCHEL, J.P. HUVENNE
Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) – CNRS UMR 8516
Bâtiment C5, USTL - 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France
Email : severine.trupin@ed.univ-lille1.fr

Polymer films for food packaging are required to have barrier qualities which mainly depend on their thickness. Furthest layers are made of standard polymers such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP) and internal layers of barrier polymers such as ethylene vinyl acetate (EVA). The latter are very expensive, so the measure of the thickness is essential.
The aim of this study is to measure the thickness of a single-layer film or a specific laminate in a multi-layer film by NIRS and chemometrics, the final aim being the on-line measurement in an industrial site.

MATERIALS AND METHODS:

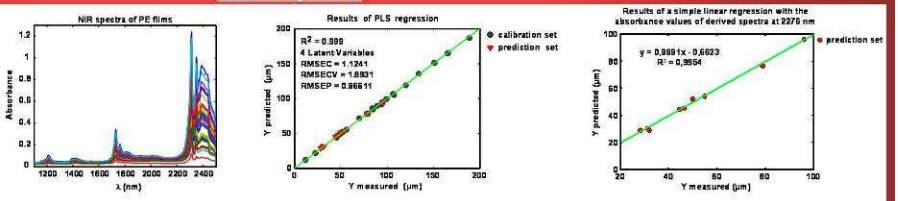
- NIR spectra acquisition: FOSS XDS spectrometer from 1100 to 2500 nm.
- Data analysis: Matlab® software program (The Mathworks Inc., version 7) and PLS Toolbox (Eigenvector Research Inc., version 3.5).
- Reference methods: low energy X-Ray transmission sensor for single-layer films and Scanning Electron Microscopy for laminated films.

RESULTS AND DISCUSSION:

1. Monolayer film:

First case: opaque monolayer films

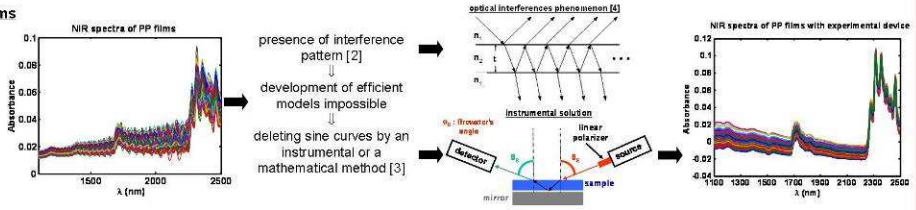
- 39 samples of PE
- thickness range: 11.8-199.8 µm
- PLS regression [1]:
  - pre-treatment: first derivative (SG, 15-3-1)
  - calibration set: 30 samples
  - prediction set: 9 samples
  - cross-validation: leave-one-out



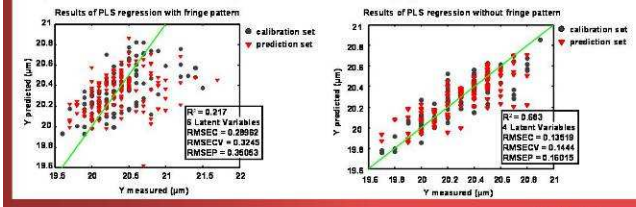
Conclusion: For this type of film (without optical interferences), the use of PLS regression is justified in comparison to simple linear regression. First derivative is the pre-treatment that permits to obtain the best predictive model with 4 PCs and a RMSEP of 0.97 µm.

Second case: thin bright monolayer films

- 226 samples of PP
- thickness range: 19.7-21.6 µm
- PLS regression:
  - pre-treatment: mean centering
  - calibration set: 113 samples
  - prediction set: 113 samples
  - cross-validation: venetian blinds



Comparison of results obtained for spectra with and without fringe pattern:

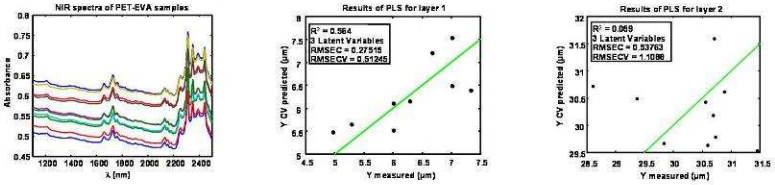


Conclusion:

- Results of PLS regression on denoised data are better.
- Regression coefficient goes from 0.217 to 0.683 and RMSEP is reduced by 2.
- But, this predictive model is not yet satisfactory.
- It underlines 2 different problems: the effect of thickness narrow range and the reference method.

2. Multilayer film:

- 10 samples of PET - EVA
- thickness range for PET layer (layer 1): 4.96 - 8.5 µm
- thickness range for EVA layer (layer 2): 28.61 - 31.45 µm
- NIR spectra initially perturbed by interference pattern
- Instrumental method of elimination used
- PLS regression:
  - pre-treatment for layer 1: SNV
  - pre-treatment for layer 2: detrending
  - calibration set: 10 samples
  - cross-validation: leave-one-out



Conclusion: Developed models are far from being outstanding for each layer of the laminated film, probably because of the effect of thickness narrow range and the reference method (Scanning Electron Microscopy) [5]. So, it is necessary to find a new reference method such as ellipsometry (with a very thin precision, without sample preparation and distortion before analysis).

CONCLUSION:

A calibration model with 4 PCs and a RMSEP of 0.97 µm has been generated with the PLS regression for a PE film, thickness varying from 11.8 to 199.7 µm.
The problem of the interference pattern observed in NIR spectra of thin bright films has been solved by an instrumental device. It has permitted the development of predictive models and underlined the effect of narrow range of thickness.
And finally, for multilayer films, reference values acquired by Scanning Electron Microscopy has been questioned considering the results of created PLS models.

REFERENCES:

[1] S. Wold, A. Ruhe, H. Wold, W.J. Dunn, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 5 (1984) 735.
[2] E. Jeszenszky, L. Kocsanyi, P. Richter, *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 692.
[3] T. Li, J. Kanicki, C. Mohler, *Thin solid films* 349 (1999) 283.
[4] J-P. Pérez, Optique géométrique et ondulatoire, Masson, 1994.
[5] C. E. Miller, S. A. Svendsen, T. Naes, *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 346.

Chimiométrie 2006
30 Nov. / 1er Déc. 2006, Paris

Caractérisation de films plastiques transparents par spectroscopie proche infrarouge et PLS

S. TRUPIN, L. DUPONCHEL, J.P. HUVENNE
Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) – CNRS UMR 8516
Bâtiment C5, USTL - 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France
Email : severine.trupin@ed.univ-lille1.fr

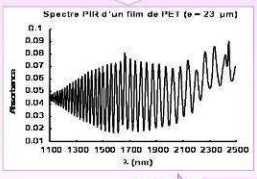
Les films plastiques transparents sont de plus en plus utilisés dans le domaine industriel. Lorsqu'il s'agit simplement d'assurer une protection aux objets, les films sont constitués d'une seule couche faite en polymère standard comme le polypropylène (PP) ou le polyéthylène téréphthalate (PET). La qualité du film est directement liée à son épaisseur. Les industriels souhaitent par conséquent contrôler avec la meilleure précision possible l'épaisseur en vue d'une rétroaction au niveau de la filière d'extrusion. Le but de cette étude est donc de mesurer l'épaisseur d'un film monocouche par spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie. Cependant, les spectres de certains films étant perturbés par le phénomène d'interférences optiques, il sera nécessaire de les traiter avant toute construction de modèle prédictif.

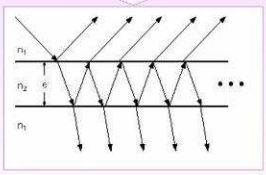
MATERIELS ET METHODES :

- Acquisition des spectres PIR : spectromètre FOSS XDS
- Domaine spectral d'étude : 1100 - 2500 nm
- Analyse de données : Matlab® (The Mathworks Inc., version 7) et PLS Toolbox (Eigenvector Research Inc., version 3.5)
- Méthode de référence : jauge Rayons X de faible énergie en transmission

RESULTATS ET DISCUSSION :

Les spectres proche infrarouge des films plastiques brillants et très fins (e < 50 µm) sont perturbés par le phénomène d'interférences optiques ➡ Multiples réflexions du faisceau lumineux au sein même de l'échantillon [1] ➡ Présence d'un signal quasi-sinusoïdal ➡ Construction de modèles PLS [2] très complexe : variance non corrélée à l'épaisseur mais aux fréquences et phases d'oscillation des spectres

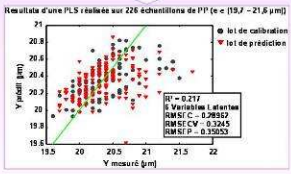




intensité de l'onde transmise :

$$I_t(P) - I_0 \cdot \frac{T^2}{(1-R)^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{4R}{(1-R^2)^2} \cdot \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)}$$

avec :
- R et T les facteurs de réflexion et de transmission en intensité
- $\phi = \frac{2\pi}{\lambda_i} \cdot \Delta ep$: Δep correspond à la différence de phase entre deux ondes successives

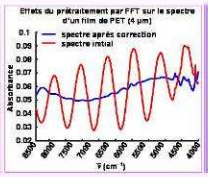


➡ **Nécessité d'éliminer ce problème par un prétraitement mathématique adapté ou par une méthode instrumentale**

A. Transformée de Fourier rapide (FFT : Fast Fourier Transform)

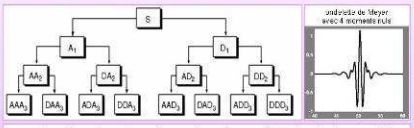
- ✓ décomposition du signal en somme de sinusoïdes
- ✓ représentation du signal dans le domaine des fréquences
- ✓ $X(k) = \sum_{j=1}^{N} x(j)\omega_N^{(j-1)(k-1)}$ avec $\omega_N = e^{(-2\pi i)/N}$
- ✓ FFT(sinusoïde) = pic de Dirac

Prétraitement des spectres [3] :
- FFT (spectre PIR)
- Densité Spectrale de Puissance (DSP)
- détermination de la position du pic
- suppression du pic caractéristique dans la FFT
- FFT inverse
- spectre PIR sans interférences



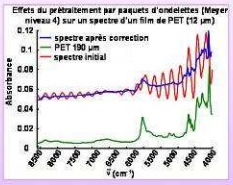
- ➢ amplitude de la sinusoïde amoindrie
- ➢ apparition de pics d'absorption
- ➢ phénomène ondulatoire persistant
- ➢ DSP à nouveau : pic résiduel confondu avec l'information spectrale

B. Ondelettes par paquets (wavelet packets)



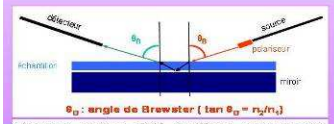
- ✓ exploration des données suivant une échelle de temps [4]
- ✓ 1filtre passe-bas → approximations
- ✓ 1filtre passe-haut → détails

Prétraitement des spectres suivant Xu [5] :
- choix de l'ondelette et du niveau de décomposition
- décomposition du spectre PIR
- suppression des oscillations pour chaque coefficient de détails et d'approximations
- reconstitution du spectre PIR

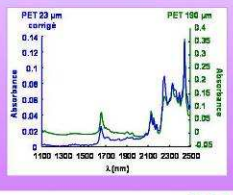


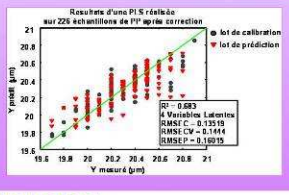
- ➢ forme sinusoïdale quasi-supprimée
- ➢ pics d'absorption entre 6500 et 8500 cm^{-1} non présents après correction
- ➢ contrainte : adaptation de l'ondelette et du niveau de décomposition à chaque spectre PIR

C. Dispositif expérimental



Montage optique doté de fibres optiques qui grâce à l'angle d'incidence et le polariseur évite les réflexions multiples du faisceau incident [6]





- ➢ meilleures performances du modèle PLS construit à partir des spectres "débruités"
- ➢ amélioration du coefficient de régression et de l'erreur de prédiction (RMSEP divisé par 2)
- ➢ mise en évidence de 2 autres problèmes : effet de la faible variabilité d'épaisseur du lot de données et fiabilité de la méthode de référence

CONCLUSION :

Le problème d'interférences optiques, gênant la construction de modèle prédictif de l'épaisseur, a été traité de façon mathématique et instrumentale. La FFT et les ondelettes ont été utilisées comme des prétraitements capables de réduire considérablement les oscillations, mais avec des contraintes non négligeables. Par contre, l'instrumentation et la technique d'échantillonnage proposées ici éliminent complètement le problème. Les résultats de la PLS sur un lot de spectres de PP ont ainsi pu être améliorés.

REFERENCES :

[1] J-P. Pérez, Optique géométrique et ondulatoire, Masson, 1994.
[2] S. Wold, A. Ruhe, H. Wold, W.J. Dunn, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 5 (1984) 735.
[3] E. Jeszenszky, L. Kocsanyi, P. Richter, *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 692.
[4] B. Walczak, D.L. Massart, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 36 (1997) 81
[5] L. Xu, *IEEE trans. signal process.*, 53 (2005) 222.
[6] T. Li, J. Kanicki, C. Mohler, *Thin solid films* 349 (1999) 283.

Index

ACP 66
algorithme en cascade 111
analyse multirésolution 111
analyseurs de rayonnement 43
Angle de Brewster 133
anisotrope 190
arbre de décomposition 116
At-line 40
attribution des bandes 61
barrette de photodiodes 50
barrière 16
biais 71
biaxe 191
biorienté 17
biréfringence 191
Cahier des charges 32
cannelures 88
cast 16
Centrage par la moyenne 72
coefficient de détermination 71
coefficients de réflexion de Fresnel 185
coextrusion 17
contraste 84, 137
détecteurs 59
detrending 73
dichroïsme 139
diodes électroluminescentes 49
duplex 76
éclairement 82
Ellipsométrie spectroscopique 184
étalonnage 69
EVA 11
EVOH 11
extrudeuse 16
extrusion à plat 16
fibres optiques 60
filtrage des spectres 151
filtre acoustico-optique modulable ... 56
filtres interférentiels 44
fonction diélectrique 185
franges d'interférences 84
In-line 40
interférences optiques 81
interféromètre à polarisation 54
interféromètre de Michelson 53
isotrope 190
jauges pneumatiques 20
Kennard et Stone 76
laminage 18
Ligne de fabrication 16
loi de Beer-Lambert 28
loi de Brewster 136
mesures par capacité 21
méthode de zéro 187
micromètre 19
Microscopie électronique à balayage 179
modulation de phase 187
modulation par élément tournant ... 187
monochromateurs 46
mono-orienté 16
MSC 73

nylon 14
Off-line 40
ondelettes 106
ondelettes de Daubechies 117
On-line 40
ordre d'interférences 84
OSC 74
paquets d'ondelettes 115
photodiodes en InGaAs 51
photodiodes en PbS 51
Polarisation 129
polariseur 137
polyamide 14
polyéthylène 10
polyéthylène térephthalate 13
polypropylène 12
prédiction 70
Prétraitements 71
Problématique 30
rayons β 24, 28
rayons X 26
Réflectométrie optique à faible cohérence 191
réflexions multiples 84
régression linéaire simple 164
régression PLS 68
RER 71
réseau gravé 47
réseaux holographiques 48
réseaux holographiques en transmission 48
revêtement 18
roue à filtres 27
Savitzky et Golay 74
SEC 70
SECV 70
SEP 70
SEP(C) 71
seuil de Donoho 125
SNV 72
sources 43
sphère d'intégration 61
taux d'extinction 137
test de Fisher 77
transformée de Fourier 96
transformée en ondelettes 107
triangulation de faisceaux laser 29
triangulation laser 29
ultrasons 22
uniaxe 191
validation croisée 69

Liste des figures

Figure 1 : Formule chimique du PE 10
Figure 2 : Ramification suivant la densité du polyéthylène 10
Figure 3 : Formule chimique de l'EVA 11
Figure 4 : Formule chimique de l'EVOH 12
Figure 5 : Formule chimique du PP 12
Figure 6 : Configurations relatives à la tacticité d'une unité -CHR-CH_2- 13
Figure 7 : Formule chimique du PET 13
Figure 8 : Formule chimique du PA 6 (a) et du PA 4,6 (b) 14
Figure 9 : Ligne de fabrication par extrusion à plat 16
Figure 10 : Coextrusion de 5 couches [7] 18
Figure 11 : Procédé de revêtement [7] 18
Figure 12 : Principe du micromètre [7] 20
Figure 13 : Principe des jauges pneumatiques [7] 21
Figure 14 : Condensateur formé par les plaques métalliques et le film analysé 21
Figure 15 : Principe de mesure d'épaisseur par ultrasons 22
Figure 16 : Principe de la mesure radiométrique 24
Figure 17 : Adaptation de l'énergie du flux β à la masse surfacique du matériau 25
Figure 18 : Adaptation de l'énergie du flux RX à la masse surfacique du matériau 27
Figure 19 : Capteur infrarouge avec roue à filtres [10] 27
Figure 20 : Principe de la triangulation laser
(a) tête de mesure à laser, (b) mesure avec deux têtes à laser [9] 30
Figure 21 : Jauge RX commercialisée par Aleph 31
Figure 22 : Spectres MIR (A.) et PIR (B.) d'un film de PE de 10 µm 35
Figure 23 : Spectre PIR d'un film de PE de 210 µm 37
Figure 24 : Spectres MIR (A.) et PIR (B.) d'un film de PET de 12 µm en transmission 37
Figure 25 : Spectres MIR (A. et B. zoom de la ligne de base de A.) et PIR (C.) d'un film bicouche PET-EVA de 30 µm 38
Figure 26 : Evolution de l'instrumentation proche infrarouge [12] 42
Figure 27 : Evolution de la diversité des techniques de la spectroscopie proche infrarouge [66] 44
Figure 28 : Diagramme d'un filtre interférentiel 45
Figure 29 : Monochromateur à géométrie de Czerny-Turner 46
Figure 30 : Principe d'un réseau de diffraction 46

Figure 31 : Principe d'un réseau de diffraction en transmission 48
Figure 32 : Configuration optique d'un spectromètre basé sur des DEL 49
Figure 33 : Principe d'un polychromateur classique A. (Avantes Inc. (EU)) et d'un polychromateur avec un réseau de diffraction en transmission B. et C. (Hamamatsu Photonics K.K. (Japon)) 50
Figure 34 : Spectromètre PIR à transformée de Fourier basé sur le principe de l'interféromètre de Michelson [65]..... 53
Figure 35 : Spectromètre PIR à transformée de Fourier basé sur la polarisation..... 55
Figure 36 : Représentation schématique d'un filtre acoustico-optique modulable.... 56
Figure 37 : Schéma d'un spectromètre AOTF type 57
Figure 38 : Détectivité spécifique des principaux détecteurs proche infrarouge [72] 59
Figure 39 : Cellule d'immersion de sonde en réflexion 60
Figure 40 : Exemple d'une sphère d'intégration 61
Figure 41 : Correspondance structure - bandes d'absorption..... 62
Figure 42 : Critères pour le choix du nombre de composantes d'après Martens et al. [82]..... 70
Figure 43 : Spectres PIR de films de PET 4 µm (A.), PET 12 µm (B.), PP 4 µm (C.) et PP 20 µm (D.) en transmission..... 81
Figure 44 : Intensité lumineuse en fonction du déphasage 83
Figure 45 : Interférences des ondes multiples..... 85
Figure 46 : Spectres PIR de deux échantillons différents de PET de 12 µm 88
Figure 47 : Calcul d'épaisseur par les franges d'interférence..... 90
Figure 48 : Spectres PIR de tous les échantillons de PP (A.)..... 93
Figure 49 : Représentation des données avec les composantes obtenues par l'ACP 93
Figure 50 : Quatre premiers vecteurs propres obtenus par ACP..... 94
Figure 51 : Corrélation entre valeurs prédites et valeurs de référence 95
Figure 52 : Interprétation de la transformée de Fourier [130] 97
Figure 53 : Cas d'une fonction sinusoïdale..... 99
Figure 54 : Transformée de Fourier du spectre PIR du PET 4 µm 100
Figure 55 : Module et phase de la FFT..... 101
Figure 56 : Efficacité du prétraitement sur un spectre PIR d'un film de PET (4 µm)101
Figure 57 : Module de la FFT en fonction de l'épaisseur réelle 103
Figure 58 : Fenêtre rectangulaire 103
Figure 59 : Effets du nombre de points de la FFT 104
Figure 60 : Spectres PIR du PET 12 µm (A.) et de l'EVA 12 µm (B.) 105

Figure 61 : Spectre PIR du bicouche PET-EVA (A.) et module de la transformée de Fourier du spectre (B.)..... 106
Figure 62 : Variation de la largeur de la fenêtre d'analyse [136]..... 107
Figure 63 : Comparaison entre la transformée de Fourier et la transformée en ondelettes sur deux signaux différents (A. et B.) 109
Figure 64 : Algorithme en cascade de Mallat..... 112
Figure 65 : Première étape de l'algorithme de la transformée discrète en ondelettes 112
Figure 66 : Passage du niveau j au niveau j+1..... 113
Figure 67 : Exemple d'analyse multirésolution avec l'ondelette de Haar..... 114
Figure 68 : Arbre de décomposition en paquets d'ondelettes (exemple de 4 niveaux) 116
Figure 69 : Caractéristiques des ondelettes de Daubechies 118
Figure 70 : Spectre PIR d'un film de PET 23 µm..... 121
Figure 71 : Décomposition en paquets d'ondelettes jusqu'au cinquième niveau.... 123
Figure 72 : Représentations graphiques des coefficients d'approximations et de détails du niveau j = 4..... 124
Figure 73 : Procédure de filtrage des coefficients sur la série $P_{4,1}$ 126
Figure 74 : Effets du filtrage sur la série $P_{4,1}$ 127
Figure 75 : Filtrage du spectre du PET 23 µm par paquets d'ondelettes..... 127
Figure 76 : Filtrage du spectre d'un film de PET 1,2 µm par paquets d'ondelettes 128
Figure 77 : Principe des interférences optiques pour un film fin et brillant..... 129
Figure 78 : Propagation de la lumière..... 130
Figure 79 : Formes de l'ellipse en fonction du déphasage [178]..... 131
Figure 80 : Réflexion sur un dioptre plan..... 132
Figure 81 : Réflectance des deux composantes en fonction de l'angle d'incidence [115] 134
Figure 82 : Réflexion sur un dioptre plan à angle de Brewster i_B..... 135
Figure 83 : Loi de Brewster..... 135
Figure 84 : Courbes de dispersion de l'indice de réfraction de l'air (A.) et du PET (B.) et variation de l'angle de Brewster entre 350 et 1025 nm (C.)..... 137
Figure 85 : Principe des interférences optiques pour un film fin et brillant..... 140
Figure 86 : Polarisation de la lumière sous incidence de Brewster..... 141
Figure 87 : Montage optique permettant le filtrage des spectres..... 141
Figure 88 : Transmittance et contraste des polariseurs IR1300 et IR2000..... 144
Figure 89 : Spectromètre FOSS NIRSystem XDS et ses modules..... 146
Figure 90 : Banc optique d'acquisition des spectres..... 146

Figure 91 : Absorbance des deux polariseurs suivant -p et -s 147
Figure 92 : Spectres PIR des films de nylon (A. et B.) et de PP (C. et D.) en fonction de l'angle d'incidence 148
Figure 93 : Montage optique 149
Figure 94 : Efficacité spectrale du banc optique 150
Figure 95 : Spectres PIR d'un film de PE 100 µm en transmission et en transflexion 151
Figure 96 : Spectres PIR initiaux 152
Figure 97 : Spectre PIR de référence d'un film de PP 153
Figure 98 : Filtrage par FFT 153
Figure 99 : Exemple de spectre filtré 154
Figure 100 : Module de la transformée de Fourier des spectres filtrés 154
Figure 101 : Spectres PIR filtrés par ondelettes 155
Figure 102 : Exemples particuliers de spectres filtrés 155
Figure 103 : Spectres PIR filtrés grâce au montage optique 156
Figure 104 : Exemple d'un spectre filtré par le montage optique 156
Figure 105 : Spectres PIR bruts des 37 échantillons de PE pur 164
Figure 106 : Dérivée première des spectres PIR 165
Figure 107 : Recherche de la longueur d'onde la plus pertinente 166
Figure 108 : Régression linéaire simple 166
Figure 109 : Corrélation épaisseur mesurée - épaisseur prédite 167
Figure 110 : Deux premiers vecteurs propres de la PLS 168
Figure 111 : Dérivée première d'un des spectres PIR 168
Figure 112 : Coefficients de régression du modèle PLS 169
Figure 113 : Vérification de la justesse du modèle 169
Figure 114 : Spectres PIR des échantillons de PP pur 171
Figure 115 : Spectres du lot d'étalonnage prétraités (A.) et spectre moyen des spectres prétraités (B.) 171
Figure 116 : Coefficients de régression du modèle PLS 172
Figure 117 : Corrélation épaisseur de référence - épaisseur prédite 173
Figure 118 : Prédiction des échantillons de la bobine de PP (A. sur toute la gamme et B. zoom sur les échantillons de la bobine) 174
Figure 119 : Spectres PIR bruts des échantillons de PET pur 175
Figure 120 : Coefficients de régression du modèle prédictif 176
Figure 121 : Spectres PIR prétraités 176
Figure 122 : Corrélation épaisseur de référence - épaisseur prédite 177

Figure 123 : Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon 180
Figure 124 : Fonctionnement du MEB 181
Figure 125 : Image de la grille d'étalonnage avec un grossissement de 20 000 183
Figure 126 : Images MEB de deux échantillons PET-EVA 183
Figure 127 : Changement de l'état de polarisation après réflexion sur un dioptre plan 184
Figure 128 : Schéma de l'ellipsomètre spectroscopique Uvisel HR 460..... 189
Figure 129 : Configuration d'un OLCR 192
Figure 130 : Exemple d'un réflectogramme 192
Figure 131 : Images MEB de trois échantillons particuliers 195
Figure 132 : Spectres PIR des 10 échantillons de PET-EVA 195
Figure 133 : Spectres PIR prétraités par detrending et MSC 196
Figure 134 : Direction des axes optiques (X, Y, Z) obtenues par conoscopie 198
Figure 135 : Structure réelle des films de PET 198
Figure 136 : Résultats de l'ajustement du modèle aux courbes expérimentales : A. axe horizontal et $\theta_i = 0°$, B. axe vertical $\theta_i = 0°$, C. axe horizontal et $\theta_i = 15°$, D. axe vertical $\theta_i = 15°$..... 199
Figure 137 : Spectres bruts des bicouches PET-nylon (A.) et de films de PET et de nylon purs (B.) 201
Figure 138 : Coefficients de régression du modèle PLS..... 203
Figure 139 : Corrélation épaisseur de référence - épaisseur prédite..... 203
Figure 140 : Spectres PIR bruts des bicouches PET-PP..... 204
Figure 141 : Spectres du bicouche pour A : e_{PET}=4,1 µm, e_{PP}=110,8 µm ; B : e_{PET}=102,1 µm, e_{PP}=8,2 µm ; C : e_{PET}=51,2 µm, e_{PP}=49,8 µm..... 205
Figure 142 : Plan composante 1 - composante 2 de l'ACP 206
Figure 143 : Deux premiers vecteurs propres de l'ACP..... 207
Figure 144 : Justesse du modèle pour le PET dans le bicouche PET-PP 208
Figure 145 : Justesse du modèle pour le PP dans le bicouche PET-PP 209
Figure 146 : Spectres bruts des échantillons tricouches PP-nylon-PE 210
Figure 147 : Spectres bruts des échantillons de PP 110,8 µm (A.), de PE 98,9 µm (B.) et de nylon 110,3 µm (C.) 211
Figure 148 : Vecteurs propres de l'ACP 212
Figure 149 : Justesse du modèle pour le PP (A.), le nylon (B.) et le PE (C.)..... 213
Figure 150 : Coefficients de régression du modèle prédictif du PP dans le tricouche PP-nylon-PE : A. entre 1100 et 2500 nm et B. entre 2200 et 2500 nm 214
Figure 151 : Coefficients de régression du modèle prédictif du nylon dans le tricouche PP-nylon-PE : A. entre 1100 et 2500 nm et B. entre 2200 et 2500 nm 214

Figure 152 : Coefficients de régression du modèle prédictif du PE dans le tricouche PP-nylon-PE : A. entre 1100 et 2500 nm et B. entre 2200 et 2500 nm 214

Figure 153 : Spectres PIR des 9 échantillons PP-nylon-PE réels..... 216

Figure 154 : Justesse des modèles pour le PP (A.), le nylon (B.) et le PE (C.) 217

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des polyéthylènes suivant la densité 11
Tableau 2 : Relation entre épaisseur et vitesse de la ligne de production..... 17
Tableau 3 : Caractéristiques techniques de quelques barrettes de..... 52
Tableau 4 : Caractéristiques techniques d'un spectromètre..... 54
Tableau 5 : Caractéristiques techniques d'un spectromètre..... 56
Tableau 6 : Caractéristiques d'un spectromètre AOTF..... 58
Tableau 7 : Exemple d'amplitudes des ondes transmises et réfléchies..... 86
Tableau 8 : Caractéristiques du modèle prédictif construit pour le lot de données... 95
Tableau 9 : Caractéristiques techniques de polariseurs pour le proche infrarouge 143
Tableau 10 : Caractéristiques du spectromètre Foss NIRSystem, modèle XDS 145
Tableau 11 : Performances des modèles PLS construits avec et sans filtrage 157
Tableau 12 : Test de Fisher pour comparer les quatre méthodes 158
Tableau 13 : Caractéristiques du modèle prédictif du PE..... 170
Tableau 14 : Caractéristiques du modèle prédictif du PP..... 172
Tableau 15 : Caractéristiques du modèle prédictif du PET..... 175
Tableau 16 : Caractéristiques instrumentales de l'ellipsomètre spectroscopique... 190
Tableau 17 : Paramètres d'acquisition du réflectomètre IsisSentronics 194
Tableau 18 : Caractéristiques des modèles PLS pour chaque couche 196
Tableau 19 : Caractéristiques du modèle PLS pour le PET 202
Tableau 20 : Caractéristiques du modèle prédictif du PET dans PET-PP..... 208
Tableau 21 : Caractéristiques du modèle prédictif du PP dans PET-PP 209
Tableau 22 : Critères statistiques des modèles du tricouche PP-nylon-PE..... 213
Tableau 23 : Résultats statistiques de la prédiction des trois couches..... 216

Bibliographie

1. Elias, H. G. *An introduction to Plastics*. Weinheim: Wiley-Vch, 2003, 387 p.
2. Van Krevelen, D. W. *Properties of polymers, correlation with chemical structure*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1972, 439 p.
3. Scott, G. *Polymers and the environment*. Cambridge: Paperbacks, R., 1999, 132 p.
4. Groupe Français d'études et d'applications des polymères, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires: Chimie des polymères*. Paris: 1980, Vol. 3, p.
5. Belofksy, H. *Plastics: Product Design and Process Engineering*. Munich: Hanser Publishers, 1995, 631 p.
6. Krause, A.; Lange, A.; Ezrin, M. *Plastics analysis guide. Part I*. Munich: Hanser Publishers, 1984, 358 p.
7. Rauwendaal, C. *Polymer extrusion*. Munich: Hanser Publishers, 1994, 568 p.
8. Reyne, M. *Les plastiques : Applications et transformations* Paris: Hermès Sciences Publications, 1990, 268 p.
9. Lévy, R. *Techniques de l'Ingénieur*, 2002, R1370, p.
10. Colin, D. NDC Infrared Engineering Limited. N° WO 01/65218 (A1). 07/09/2001.
11. Siesler, H. W.; Holland-Moritz, K. *Infrared and Raman Spectroscopy of polymers*. New York: Marcel Dekker ed., 1980, 389 p.
12. Siesler, H. W. Introduction. In: *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
13. Osborne, B. G.; Fearn, T. *Near Infrared spectroscopy in food analysis*. Avon: Longman Scientific & Technical, 1986, 200 p.
14. Workman Jr, J. J. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1993, 1, p 221-245.
15. Fischer, D.; Pigorsch, E. 3rd Annual UNESCO School & IUPAC Conference on Macromolecules & Materials Science. 2000, p.
16. Coates, P. D.; Barnes, S. E.; Sibley, M. G.; Brown, E. C.; Edwards, H. G. M.; Scowen, I. J. *Polymer*, 2003, 44 (19), p 5937-5949.
17. Fischer, D.; Eichhorn, K. J. *Analusis Magazine*, 1998, 26 (4), p M58-M61.
18. Siesler, H. W. *Polymer Process Control*, 1995, 6 (1), p 3-6.
19. Miller, C. E. *Applied Spectroscopy Reviews*, 1991, 26 (4), p 277-339.

20. Lachenal, G. *Analusis Magazine*, 1998, 26 (4), p M20-M29.

21. Furukawa, T.; Kita, Y.; Sasao, S.; Matsukawa, K.; Watari, M.; Sasic, S.; Siesler, H. W.; Ozaki, Y. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2002, 10 (3), p 195-202.

22. Mijovic, J.; Andjelic, S. *Polymer News*, 1995, 20 (10), p 317-321.

23. Khettry, A.; Hansen, M. G. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36 (9), p 1232-1243.

24. Sohl, C. H. Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings. 1991, p 846-849.

25. Hansen, M. G.; Khettry, A. *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34 (23), p 1758-1766.

26. Hansen, M. G.; Khettry, A.; Batra, J.; Steward, D. A. *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*. 1993, p 1437-1438.

27. Hansen, M. G.; Khettry, A. Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings. 1994, p 2220-2224.

28. Fischer, D.; Bayer, T.; Eichhorn, K. J.; Otto, M. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 359 (1), p 74-77.

29. Becker, W.; Eisenreich, N. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2005, 13 (3), p 147-154.

30. Barnes, S. E.; Sibley, M. G.; Edwards, H. G. M.; Coates, P. D.; Andrews, J.; Dallin, P. *Spectroscopy Europe*, 2003, 15 (5), p 22-24.

31. Rohe, T.; Becker, W.; Kölle, S.; Eisenreich, N.; Eyerer, P. *Talanta*, 1999, 50 (2), p 283-290.

32. Wienke, D.; Van den broek, W.; Melssen, W.; Buydens, L.; Feldhoff, R.; Huth-fehre, T.; Kantimm, T.; Winter, F.; Cammann, K. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 1996, 354 (7-8), p 823-828.

33. Van Den Broek, W.; Wienke, D.; Melssen, W.; Buydens, L. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 361 (1-2), p 161-176.

34. Wienke, D.; Van Den Broek, W.; Buydens, L. *Analytical Chemistry*, 1995, 67 (20), p 3760-3766.

35. Kulcke, A.; Gurschler, C.; Spöck, G.; Leitner, R.; Kraft, M. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2003, 11 (1), p 71-81.

36. Van Den Broek, W.; Derks, E.; Van De Ven, E.; Wienke, D.; Geladi, P.; Buydens, L. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1996, 35 (2), p 187-197.

37. Van Den Broek, W.; Wienke, D.; Melssen, W.; De Crom, C.; Buydens, L. *Analytical Chemistry*, 1995, 67 (20), p 3753-3759.

38. Huth-Fehre, T.; Feldhoff, R.; Kantimm, T.; Quick, L.; Winter, F.; Cammann, K.; Van Den Broek, W.; Wienke, D.; Melssen, W.; Buydens, L. *Journal of Molecular Structure*, 1995, 348, p 143-146.

39. Wienke, D.; Buydens, L. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1996, 32 (2), p 151-164.

40. Wienke, D.; Van Den Broek, W.; Buydens, L.; Huth-Fehre, T.; Feldhoff, R.; Kantimm, T.; Cammann, K. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1996, 32 (2), p 165-176.

41. Wienke, D.; Van den Broek, W.; Melssen, W.; Buydens, L.; Feldhoff, R.; Kantimm, T.; Huth-Fehre, T.; Quick, L.; Winter, F.; Cammann, K. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 317 (1-3), p 1-16.

42. Feldhoff, R.; Huth-Fehre, T.; Kantimm, T.; Quick, L.; Cammann, K.; Van Den Broek, W.; Wienke, D.; Fuchs, H. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1995, 3, p 3-9.

43. Saeki, K.; Funatsu, K.; Tanabe, K. *Analytical Sciences*, 2003, 19 (2), p 309-312.

44. Huth-Fehre, T.; Feldhoff, R.; Kowol, F.; Freitag, H.; Kuttler, S.; Lohwasser, B.; Oleimeulen, M. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1998, 6 (1-4), p A7-A11.

45. De Groot, P. J.; Postma, G. J.; Melssen, W. J.; Buydens, L. M. C. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 453 (1), p 117-124.

46. Schilling, D.; Ritzmann, H. Leaping Ahead with Near Infrared Spectroscopy, Proceedings of the 6th International Conference on NIR Spectroscopy. 1995, p 367-371.

47. Eisenreich, N.; Herz, J.; Kull, H.; Mayer, W.; Rohe, T. *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*. 1996, p 3131-3135.

48. Inada, K.; Matsuda, R.; Fujiwara, C.; Nomura, M.; Tamon, T.; Nishihara, I.; Takao, T.; Fujita, T. *Resources, Conservation and Recycling*, 2001, 33 (2), p 131-146.

49. Laasonen, M.; Rantanen, J.; Harmia-Pulkkinen, T.; Michiels, E.; Hiltunen, R.; Räsänen, M.; Vuorela, H. *Analyst*, 2001, 126 (7), p 1122-1128.

50. Sato, H.; Shimoyama, M.; Kamiya, T.; Amari, T.; Sasic, S.; Ninomiya, T.; Siesler, H. W.; Ozaki, Y. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2003, 11 (4), p 309-321.

51. Shimoyama, M.; Hayano, S.; Matsukawa, K.; Inoue, H.; Ninomiya, T.; Ozaki, Y. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1998, 36, p 1529-1537.

52. Watari, M.; Ozaki, Y. *Applied Spectroscopy*, 2005, 59 (7), p 912-919.

53. Allpress, K. N.; Cowell, B. J.; Herd, A. C. *Journal of Chemical Education*, 1981, 58 (9), p 741-742.

54. Meszlényi, G.; Körtvélyessy, G. *Polymer Testing*, 1999, 18, p 551-557.

55. Hansen, M. G.; Khettry, A. *Tappi Journal*, 1995, 78 (9), p 129-134.

56. Camacho, W.; Vallés-Lluch, A.; Ribes-Greus, A.; Karlsson, S. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87 (13), p 2165-2170.

57. Watari, M.; Higashiyama, H.; Mitsui, N.; Tomo, M.; Ozaki, Y. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58 (2), p 248-255.

58. Furukawa, T.; Watari, M.; Siesler, H. W.; Ozaki, Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87, p 616-625.

59. Kirsch, J. D.; Drennen, J. K. *Pharmaceutical Research*, 1996, 13 (2), p 234-237.

60. Van Uum, M.; Lammers, H. *Macromolecular chemistry and physics*, 1995, 196, p 2023-2028.

61. Lammers, H.; Van Uum, M.; De Kleijn, J. *Macromolecular chemistry and physics*, 1995, 196, p 2029-2034.

62. Hansen, M. G.; Vedula, S. In-line measurement of copolymer composition and melt index. In: *Polymer process engineering 97.* London: Institute of Materials, 1997.

63. Hansen, M. G.; Vedula, S. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68 (6), p 859-872.

64. McPeters, H. L.; Williams, S. O. *Process Control and Quality*, 1992, 3 (1-4), p 75-83.

65. Kawata, S. Instrumentation for Near-Infrared Spectroscopy. In: *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.

66. Stark, E.; Luchter, K., NIR instrumentation technology in "A Celebration of Near Infrared Spectroscopy". NIR News, 2005, 16, p 13-16.

67. Wetzel, D. L. Contemporary Near-Infrared Instrumentation. In: *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries.* St Paul: American Association of Cereal Chemists, 2001.

68. McClure, W. F. Near-Infrared Instrumentation. In: *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries.* Harlow: Prentice Hall, 2001.

69. Bertrand, D. *Analusis Magazine*, 1998, 26 (4), p 29-33.

70. Cogdill, R. P.; Anderson, C. A.; Delgado-Lopez, M.; Molseed, D.; Chisholm, R.; Bolton, R.; Herkert, T.; Afnan, A. M.; Drennen Iii, J. K. *AAPS PharmSciTech*, 2005, 6 (2), p E262-E272.

71. Huehne, M.; Eschenaure, U.; Siesler, H. W. Proceedings of SPIE - 8th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy. 1992, p 214-215.

72. Osborne, B. G.; Fearn, T.; Hindle, P. H. *Practical NIR Spectroscopy with applications in food and beverage analysis*. Harlow: Prentice Hall ed., 1993, 227 p.

73. Robert, P.; Dufour, E. Règles générales d'attribution des bandes spectrales. In: *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques, seconde edition.* Paris: Tec & Doc Lavoisier, 2006.

74. Workman Jr, J. J. Handbook of organic compounds : NIR, IR, Raman and UV-Vis spectra featuring polymers and surfactants. San Diego: Press, A., 2001, Vol. 2, 503 p.

75. Hummel, D. O.; Scholl, F. K. *Infrared analysis of polymers, resins and additives : an atlas*. München: Hanser, 1973, Vol. 1, 238 p.

76. Sadtler Research Laboratories*: The Atlas of Near Infrared Spectra*. Philadelphia: 1981, 1000 p.

77. Xu, Y.; Wu, P. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 833 (1-3), p 145-149.

78. Czarnecki, M. A.; Wu, P.; Siesler, H. W. *Chemical Physics Letters*, 1998, 283 (5-6), p 326-332.

79. Wu, P.; Yang, Y.; Siesler, H. W. *Polymer*, 2001, 42 (26), p 10181-10186.

80. Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; De Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Amsterdam: Elsevier, 1997, Vol. 20A, 1616 p.

81. Walczak, B.; Massart, D. L. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, 41 (1), p 1-15.

82. Martens, H.; Naes, T. *Multivariate calibration*. New York: John Wiley & Sons, 1989, 419 p.

83. Höskuldsson, A. *Journal of Chemometrics*, 1988, 2, p 211-228.

84. Wold, H. Research paper in statistics, festschrift for Jerzy Neyman, 1966, p 391-420.

85. Wold, S.; Geladi, P.; Esbensen, K.; Ohman, J. *Journal of Chemometrics*, 1987, 1, p 41-56.

86. Wold, S.; Sjostrom, M.; Eriksson, L. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2001, 58 (2), p 109-130.

87. Geladi, P.; Kowalski, B. R. *Analytica Chimica Acta*, 1986, 185, p 1-17.

88. Haaland, D. M.; Thomas, E. V. *Analytical Chemistry*, 1988, 60 (11), p 1202-1208.

89. Haaland, D. M.; Thomas, E. V. *Analytical Chemistry*, 1988, 60 (11), p 1193-1202.

90. Wold, S. *Technometrics*, 1978, 20, p 397-405.

91. Eastment, M.; Krzanowski, W. J. *Technometrics*, 1982, 24, p 73-77.

92. Candolfi, A.; De Maesschalck, R.; Jouan-Rimbaud, D.; Hailey, P. A.; Massart, D. L. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1999, 21 (1), p 115-132.

93. Faber, N. M. *Analytical Chemistry*, 1999, 71 (3), p 557-565.

94. Barnes, R. J.; Dhanoa, M. S.; Lister, S. J. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43 (5), p 772-777.

95. Geladi, P.; MacDougall, D.; Martens, H. *Applied Spectroscopy*, 1985, 39 (3), p 491-500.

96. Isaksson, T.; Tormod, N. *Applied Spectroscopy*, 1988, 42 (7), p 1273-1284.

97. Savitzky, A.; Golay, M. J. E. *Analytical Chemistry*, 1964, 36 (8), p 1627-1639.

98. Arakaki, L. S. L.; Burns, D. H. *Applied Spectroscopy*, 1992, 46, p 1919-1928.

99. Ozaki, Y.; Miura, T.; Sakurai, K.; Matsunaga, T. *Applied Spectroscopy*, 1992, 46, p 875-878.

100. Levillain, P.; Fompeydie, D. *Analusis Magazine*, 1986, 14, p 1-20.

101. Gorry, P. A. *Analytical Chemistry*, 1990, 62 (6), p 570-573.

102. Henrik, A. Multivariate Characterization of Wood Related Materials. Umeå University, 1999, 86 p.

103. Wold, S.; Antti, H.; Lindgren, F.; Ohman, J. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, 44 (1-2), p 175-185.

104. Blanco, M.; Coello, J.; Montoliu, I.; Romero, M. A. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 434 (1), p 125-132.

105. Sjöblom, J.; Svensson, O.; Josefson, M.; Kullberg, H.; Wold, S. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, 44 (1-2), p 229-244.

106. Daszykowski, M.; Walczak, B.; Massart, D. L. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 468 (1), p 91-103.

107. Galvao, R. K. H.; Araujo, M. C. U.; Jose, G. E.; Pontes, M. J. C.; Silva, E. C.; Saldanha, T. C. B. *Talanta*, 2005, 67 (4), p 736-740.

108. De Groot, P. J.; Postma, G. J.; Melssen, W. J.; Buydens, L. M. C. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 392 (1), p 67-75.

109. Jouan-Rimbaud, D.; Massart, D. L.; Saby, C. A.; Puel, C. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 350 (1-2), p 149-161.

110. Kennard, R. W.; Stone, L. A. *Technometrics*, 1969, 11, p 298–325.

111. Snee, R. D. *Technometrics*, 1977, 19, p 415-428.

112. Roggo, Y.; Duponchel, L.; Ruckebusch, C.; Huvenne, J. P. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 654 (1-3), p 253-262.

113. Henry, M. *Techniques de l'Ingénieur*, 1982, A191, p.

114. Bruhat, G. Cours de physique générale à l'usage de l'enseignement supérieur scientifique et technique : Optique. Paris: Masson ed., 1965, 1025 p.

115. Chartier, G. *Manuel d'optique*. Paris: Hermès ed., 1997, 683 p.

116. Pérez, J.-P. *Optique géométrique et Ondulatoire*. Paris: Masson ed., 1994, 551 p.

117. Larena, A.; Pinto, G. *Spectroscopy Letters*, 1992, 25 (4), p 447 - 461.

118. Plummer, B. F. *Journal of Chemical Education*, 1984, 61 (5), p 439.

119. Corl, E. A.; Kosanke, K. *Solid-State Electronics*, 1966, 9 (10), p 943-948.

120. Larena, A.; Millan, F.; Pinto, G. *Optical Materials*, 2006, 28 (8-9), p 1013-1019.

121. Nowak, M. *Thin Solid Films*, 1995, 254 (1-2), p 200-210.

122. Laaziz, Y.; Bennouna, A. *Thin Solid Films*, 1996, 277 (1-2), p 155-161.

123. Kubinyi, M.; Benko, N.; Grofcsik, A.; Jones, W. J. *Thin Solid Films*, 1996, 286 (1-2), p 164-169.

124. Adee, J. M.; Steinbrüchel, C. *Thin Solid Films*, 1997, 306 (1), p 171-173.

125. Tan, C. Z. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 249 (1), p 51-54.

126. Aqili, A. K. S.; Maqsood, A. *Applied Optics*, 2002, 41 (1), p 218-224.

127. Larena, A.; Millan, F.; Pérez, G.; Pinto, G. *Applied Surface Science*, 2002, 187 (3-4), p 339-346.
128. Gentleman, W. M.; Sande, G. Proceedings of AFIPS 1966 Fall Joint Computer Conference. 1966, p 563-578.
129. Bergland, G. D. *IEEE Spectrum*, 1969, 6, p 41-52.
130. Brigham, E. O. *The Fast Fourier Transform and its applications*. Englewood Cliffs: Oppenheim, A. V., Prentice Hall, 1988, 447 p.
131. Cooley, J. W.; Lewis, P. A. W.; Welch, P. D. *IEEE Trans. Education*, 1969, 12, p 27-34.
132. Duhamel, P.; Vetterli, M. *Signal Processing*, 1990, 19, p 259-299.
133. Cooley, J.; Tukey, J. *Mathematics of Computation*, 1965, 19 (90), p 297-301.
134. Jeszenszky, E.; Kocsanyi, L.; Richter, P. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58 (6), p 693-697.
135. Jeszenszky, E.; Kocsanyi, L.; Barocsi, A.; Richter, P. *Applied Spectroscopy*, 2006, 60 (2), p 162-167.
136. Trygg, J.; Wold, S. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, 42 (1-2), p 209-220.
137. Alsberg, B. K.; Woodward, A. M.; Kell, D. B. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 37 (2), p 215-239.
138. Misiti, M.; Misiti, Y.; Oppenheim, G.; Poggi, J. M. *Les ondelettes et leurs applications*. Paris: Lavoisier, H. S., 2003, 336 p.
139. Mallat, S. *Une exploration des signaux en ondelettes*. Palaiseau: Éditions de l'École Polytechnique ed., 2000, 637 p.
140. Graps, A. IEEE computational science & engineering, 1995, 2 (2), p 50-61.
141. Chen, D.; Shao, X.; Hu, B.; Su, Q. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 511 (1), p 37-45.
142. Lu, X.; Liu, H.; Kang, J.; Cheng, J. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 484 (2), p 201-210.
143. Kwon, S. H.; Kim, D. W.; Lee, H. S. *Ocean Engineering*, 2003, 30 (17), p 2167-2177.
144. Shao, X.; Ma, C. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2003, 69 (1-2), p 157-165.
145. Vidakovic, B.; Mueller, P. *Wavelets for Kids. A tutorial introduction.*; Institute of Statistics and decision sciences. Duke University, Durham, 1994.

146. Walczak, B.; Massart, D. L. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 38 (1), p 39-50.

147. Walczak, B.; Van den Bogaert, B.; Massart, D. L. *Analytical Chemistry*, 1996, 68 (10), p 1742-1747.

148. Van Den Bogaert, B. When frequencies change in time; towards the wavelet transform. In: *Wavelets in chemistry.* Amsterdam: Elsevier, 2000.

149. Chau, F. T.; Gao, J. B.; Shih, T. M.; Wang, J. *Applied Spectroscopy*, 1997, 51 (5), p 649-658.

150. Chau, F. T.; Shih, T. M.; Gao, J. B.; Chan, C. K. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50 (3), p 339-348.

151. Walczak, B.; Massart, D. L. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 36 (2), p 81-94.

152. Leung, A. K. M.; Chau, F. T.; Gao, J. B.; Shih, T. M. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, 43 (1-2), p 69-88.

153. Tchistiakov, V.; Ruckebusch, C.; Duponchel, L.; Huvenne, J. P.; Legrand, P. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2000, 54 (2), p 93-106.

154. Tian, G.; Yuan, H.; Lu, W.; Liu, H. Proceedings of the International Conference on Wavelet Analysis and Its Applications (WAA). 2003, p 91-96.

155. Leung, A. K. M.; Chau, F. T.; Gao, J. B. *Analytical Chemistry*, 1998, 70 (24), p 5222-5229.

156. Walczak, B.; Bouveresse, E.; Massart, D. L. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 36 (1), p 41-51.

157. Mallat, S. *A Wavelet Tour of Signal Processing*. Londres: Academic Press ed., 1998, 628 p.

158. Mallat, S. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1989, 11 (7), p 674-693.

159. Hubbard, B. B. *Ondes et ondelettes : la saga d'un outil mathématique*. Paris: Pour la science, 1996, 236 p.

160. Coifman, R. R.; Wickerhauser, M. V. *IEEE Transactions on Information Theory*, 1992, 38 (2), p 713-718.

161. Daubechies, I. Communications On Pure & Applied Mathematics, 1988, 41, p 909-996.

162. Daubechies, I. *Ten Lectures on Wavelets*. Philadelphie: SIAM, 1992, 357 p.

163. Xie, L.; Huang, H.; Ying, Y.; Lu, H.; Fu, X. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2006, p.
164. Svensson, O.; Abrahamsson, K.; Engelbrektsson, J.; Nicholas, M.; Wikström, H.; Josefson, M. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2006, 84 (1-2 SPEC. ISS.), p 3-8.
165. Liu, Y.; Ying, Y.; Lu, H.; Fu, X. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2005, p.
166. Fearn, T.; Davies, A. M. C. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2003, 11 (1), p 3-15.
167. Zhu, D.; Ji, B.; Meng, C.; Shi, B.; Tu, Z.; Qing, Z. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55 (14), p 5423-5428.
168. Donald, D.; Coomans, D.; Everingham, Y.; Cozzolino, D.; Gishen, M.; Hancock, T. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2006, 82 (1-2 SPEC. ISS), p 122-129.
169. Fu, X.; Yan, G.; Chen, B.; Li, H. *Journal of Food Engineering*, 2005, 69 (4), p 461-466.
170. Leger, M. N.; Wentzell, P. D. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58 (7), p 855-862.
171. Tan, H. W.; Brown, S. D. *Journal of Chemometrics*, 2002, 16 (5), p 228-240.
172. Jouan-Rimbaud, D.; Walczak, B.; Poppi, R. J.; De Noord, O. E.; Massart, D. L. *Analytical Chemistry*, 1997, 69 (21), p 4317-4323.
173. Xu, L. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 2005, 53 (1), p 222-230.
174. Bruce, A.; Gao, H. S+ Wavelets User's Manual.Seattle: Mathsoft, 1994.
175. Donoho, D. L. *IEEE Transactions on Information Theory*, 1995, 41 (3), p 613-627.
176. Xu, L.; Yan, Y. *Measurement Science and Technology*, 2004, 15 (9), p 1779-1786.
177. Cabannes, J. *Optique ondulatoire*. Paris: Société d'édition d'enseignement supérieur ed., 1954, 268 p.
178. Huard, S. *Polarisation de la lumière*. Paris: Masson ed., 1994, 339 p.
179. Harrick, N. J. *Applied Spectroscopy*, 1977, 31, p 548-549.
180. Carson, G.; Granick, S. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43 (3), p 473-476.
181. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Bokobza, L. *Polymer*, 1995, 36 (22), p 4339-4343.
182. Li, T.; Kanicki, J. *Applied Physics Letters*, 1998, 73 (26), p 3866-3868.
183. Li, T.; Kanicki, J. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85 (1), p 388-396.

184. Li, T.; Kanicki, J.; Kong, W.; Terry Jr, F. L. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88 (10), p 5764-5771.

185. Li, T.; Kanicki, J.; Mohler, C. *Thin Solid Films*, 1999, 349, p 283-288.

186. Merklin, G. T.; Griffiths, P. R. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101 (38), p 7408-7413.

187. Martinez-Anton, J. C. *Optical Materials*, 2002, 19 (3), p 335-341.

188. Van Nijnatten, P. A. *Thin Solid Films*, 2006, 502 (1-2), p 147-152.

189. Doyle, W. N° US 4,129,781. 12/12/1978.

190. Galyon, G. T. International Business Machines Corporation. N° GB1420298. 07/01/1976.

191. Juliana, A.; Leung, W. C.; Pan, V. T.; Rosen, H. J.; Strand, T. C. International Business Machines Corporation. N° US 4,873,430. 10/ 10/1989.

192. Kosanke, K.; Kulcke, W.; Max, E. International Business Machines Corporation. N° GB1220972. 27/01/1971.

193. Meeks, S. W.; Kudinar, R. Fenwick & West LLP. N° US 2004/0160604 A1. 19/08/2004.

194. Vurens, G. H. StorMedia, Inc. N° US 5,726,455. 10/03/1998.

195. Miller, J. N.; Miller, J. C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Harlow: Prentice Hall ed., 2005, 268 p.

196. Sawyer, L.; Grubb, D. *Polymer microscopy*. London: Chapman and Hall, 1987, 303 p.

197. Grillon, F. Préparation des échantillons et artéfacts associés. In: *Pratique du microscope électronique à balayage.* Paris: Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT),, 1985.

198. Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam: Paperback ed., 1987, 539 p.

199. Vedam, K. *Thin Solid Films*, 1998, 313-314, p 1-9.

200. Blach, J.-F. Caractérisation et manipulation de domaines de films minces ferroélectriques de titanate de baryum par microscopie à champ proche : application à la réorientation locale de molécules de cristal liquide. Université d'Artois, 2003, 149 p.

201. Rothen, A. *Review of Scientific Instruments*, 1945, 16 (2), p 26-30.

202. Bernoux, F.; Piel, J.-P.; Castellon, B.; Defranoux, C.; Boher, P.; Stehlé, J.-L. *Techniques de l'Ingénieur*, 2003, R6490, p.

203. Bernoux, F.; Piel, J.-P.; Castellon, B.; Defranoux, C.; Boher, P.; Stehlé, J.-L. *Techniques de l'Ingénieur*, 2003, R6491, p.

204. Aspnes, D. E. *Journal de Physique, Colloque*. 1983, p 3-12.

205. Tompkins, H. G.; Irene, E. A.*: Handbook of ellipsometry*. Norwich: William Andrew publishing,

Springer. 2005, 870 p.

206. Drude, P. *Annalen der Physik*, 1889, 272 (2), p 532-560.

207. Cauchy, A. L. *Bulletin des Sciences Mathématiques*, 1830, 14, p 6-10.

208. Draper, N. R.; Smith, H. *Applied regression analysis*. New York: John Wiley ed., 1981, 709 p.

209. Vetterling, W. T.; Teukolsky, S. A.; Press, W. H.; Flannery, B. P. *Numerical recipes example book (C)*. Cambridge: Cambridge university press ed., 1992, 336 p.

210. Tkachenko, V.; Marino, A.; Vita, F.; D'Amore, F.; De Stefano, L.; Malinconico, M.; Rippa, M.; Abbate, G. *European Physical Journal E*, 2004, 14 (2), p 185-192.

211. Jellison, G. E.; Boatner, L. A.; Lowndes, D. H.; McKee, R. A.; Godbole, M. *Applied Optics*, 1994, 33 (25), p 6053-6058.

212. Guo, S.; Gustafsson, G.; Hagel, O. J.; Arwin, H. *Applied Optics*, 1996, 35 (10), p 1693-1699.

213. Losurdo, M.; Bruno, G.; Irene, E. A. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94 (8), p 4923-4929.

214. Tolmachev, V. A. Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal), 2002, 69 (1), p 58-60.

215. Hinrichs, K.; Gensch, M.; Nikonenko, N.; Pionteck, J.; Eichhorn, K. J. *Macromolecular Symposia*, 2005, 230, p 26-32.

216. Charitidis, C.; Gioti, M.; Logothetidis, S. *Macromolecular Symposia*, 2004, 205, p 239-249.

217. Forcht, K.; Gombert, A.; Joerger, R.; Köhl, M. *Thin Solid Films*, 1998, 313-314, p 808-813.

218. Laskarakis, A.; Logothetidis, S. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99 (6), p.

219. Laskarakis, A.; Logothetidis, S.; Pavlopoulou, E.; Gioti, M. *Thin Solid Films*, 2004, 455-456, p 43-49.

220. Logothetidis, S.; Gioti, M.; Gravalidis, C. *Synthetic Metals*, 2003, 138 (1-2), p 369-374.

221. Claybourn, M. Infrared reflectance spectroscopy of polymers : analysis of films, surfaces and interfaces. Moorhead (EU): Global Press ed., 1998, 233 p.
222. Ayras, P. H.; Friberg, A. T.; Kaivola, M. A. J.; Salomaa, M. M. *Applied Optics*, 1999, 38 (25), p 5399-5407.
223. Chatterjee, S.; Kumar, Y. P. *Applied Optics*, 2007, 46 (9), p 1435-1445.
224. Jen, S.; Hartmann, C. S. *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, 1994, 1, p 397-401.
225. Zhou, X.; Xu, X. *Crystal Research and Technology*, 1996, 31 (1), p K9-K10.
226. Van Horn, B. L.; Winter, H. H. *Applied Optics*, 2001, 40 (13), p 2089-2094.
227. Dufour, M. L.; Lamouche, G.; Detalle, V.; Gauthier, B.; Sammut, P. *Insight: Non-Destructive Testing and Condition Monitoring*, 2005, 47 (4), p 216-219.
228. Knuttel, A. N°US2005/0190371 A1. 01/09/2005.
229. Knuttel, A.; Schmitt, J. M. *Optics Communications*, 1993, 102 (3-4), p 193-198.
230. Obaton, A. F.; Palavicini, C.; Jaouen, Y.; Kerrinckx, E.; Quiquempois, Y.; Lievre, M. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2006, 55 (5), p 1696-1703.
231. Palavicini, C. Analyse de composants photoniques par réflectométrie optique à faible cohérence sensible à la phase. Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications, 2004, 268 p.
232. Palavicini, C.; Jaouen, Y.; Debarge, G.; Kerrinckx, E.; Quiquempois, Y.; Douay, M.; Lepers, C.; Obaton, A. F.; Melin, G. *Optics Letters*, 2005, 30 (4), p 361-363.
233. Schmitt, J. M.; Knuttel, A. Journal of the Optical Society of America A: Optics and Image Science, and Vision, 1997, 14 (6), p 1231-1242.
234. Knuttel, A. N°US 5,565,986. 15/10/1996.
235. Knuttel, A. N°US 5,491,552. 13/02/1996.

FAISABILITE D'UN CAPTEUR SPECTROSCOPIQUE PROCHE INFRAROUGE POUR LA DETERMINATION CHIMIOMETRIQUE DE CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE MATERIAUX PLATS EN COURS DE FABRICATION

Résumé :
Les industries de fabrication de matériaux plats sont utilisatrices de systèmes de mesure en ligne qui permettent de contrôler certaines caractéristiques. Les films plastiques constitués de plusieurs couches sont particulièrement employés pour le conditionnement des aliments grâce à leurs propriétés d'étanchéité. Une mesure spécifique de l'épaisseur des couches barrières est de grand intérêt. Les techniques actuelles de contrôle ne peuvent pas les discriminer. L'objectif est donc de développer un capteur spectroscopique infrarouge capable de mesurer une ou plusieurs couches par adaptation de modèles chimiométriques.
Le proche infrarouge permet l'analyse d'une plus large gamme d'épaisseur par rapport à l'infrarouge moyen, mais exalte les interférences optiques à cause des faibles absorbances. Ce problème est traité mathématiquement par la transformée de Fourier rapide et les ondelettes. Une méthode instrumentale basée sur la polarisation de la lumière à angle de Brewster s'avère être la plus efficace.
Des modèles prédictifs performants ont été développés par la méthode PLS pour les films monocouches. L'étude des films multicouches a nécessité la recherche d'une méthode de référence, aucune n'étant admise actuellement. Différentes techniques comme la microscopie électronique à balayage ou l'ellipsométrie spectroscopique ont été testées. Finalement, la superposition d'échantillons monocouches d'épaisseur connue a fourni de meilleurs résultats. Ceux-ci ont été confirmés par réflectométrique optique à faible cohérence. L'analyse quantitative des films plastiques est donc possible par spectroscopie proche infrarouge couplée à la chimiométrie.

Mots-clés : spectroscopie proche infrarouge, chimiométrie, films plastiques, mesure d'épaisseur, analyse en ligne, interférences optiques, transformée de Fourier, ondelettes, polarisation.

FEASIBILITY OF A NEAR INFRARED SPECTROSCOPIC SENSOR FOR CHEMOMETRICS DETERMINATION OF PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF FLAT MATERIALS DURING PROCESS

Summary :
Flat materials manufacturing industries need on-line measurement systems which make features control possible. Multilayer plastic films are particularly used for food packaging thanks to their tightness properties. Measurement of barrier layers thickness is the most interesting part, but current on-line analysis techniques do not enable discrimination. So, the aim is to develop an infrared spectroscopic sensor able to measure one or several layers by adapting chemometrical models.
Near infrared compared to mid infrared allows the analysis of a larger range of thickness, but increases interference fringes because of low absorbances. This problem is treated by mathematical methods such as Fast Fourier Transform and wavelets. An instrumental configuration based on polarization theory and Brewster's angle was found to be the most efficient.
Highly capable predictive models for monolayer films have been developed by PLS regression. Study of multilayer films required reference method, because none is established nowadays. Different methods such as scanning electron microscopy and spectroscopic ellipsometry have been tested. Finally, stack of monolayer samples of known thickness has supplied better results. These have been confirmed by low coherence optical reflectometry. So, near infrared spectroscopy coupled with chemometrics is a powerful tool for quantitative analysis of plastic films.

Keywords : near infrared spectroscopy, chemometrics, plastic films, thickness measurement, on-line analysis, interference fringes, Fourier transform, wavelets, polarization.

Auteur : Séverine Trupin
Ecole doctorale : Sciences pour l'Ingénieur
Discipline : Instrumentation et Analyses Avancées
Laboratoire : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), CNRS UMR 8516, USTL, bât. C5, 59655 Villeneuve d'Ascq, France