



HAL
open science

Etude et développement de dépôts d'allylamine assistés par plasma basse pression spécifiques aux stents coronariens recouverts

Enrico Gallino

► **To cite this version:**

Enrico Gallino. Etude et développement de dépôts d'allylamine assistés par plasma basse pression spécifiques aux stents coronariens recouverts. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : . pastel-00594568

HAL Id: pastel-00594568

<https://pastel.hal.science/pastel-00594568>

Submitted on 20 May 2011

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

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



**THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Génie des Procédés et Technologies Avancées
(ED 390)

Et

UNIVERSITE LAVAL

Programme de doctorat en génie de la métallurgie

Présentée par

M. Enrico Gallino

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ET

PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.) de l'UNIVERSITE LAVAL

***ÉTUDE ET DÉVELOPPEMENT DE DÉPÔTS
D'ALLYLAMINE ASSISTÉS PAR PLASMA BASSE
PRESSION SPECIFIQUES AUX STENTS CORONARIENS
RECOUVERTS***

soutenue le **24 Septembre 2010**

devant le jury composé de : (préciser la qualité de chacun des membres).

M.	M. Tatoulian	<i>Professeur de Chimie ParisTech</i>	Directeur de thèse
M.	D. Mantovani	<i>Professeur de l'Université Laval</i>	Co-directeur de thèse
M.	D. Léonard	<i>Professeur de l'Université Claude Bernard-Lyon I</i>	Rapporteur
Mme	E. Dufour-Gergam	<i>Professeur de l'Université Paris Sud</i>	Rapporteur
M.	G. Laroche	<i>Professeur de l'Université Laval</i>	Examinateur
M.	R. Portier	<i>Professeur de Chimie ParisTech</i>	Examinateur
M.	D. Morvan	<i>Professeur de Chimie ParisTech</i>	Invité
M.	F. Prima	<i>Maitre de conferences, HDR de Chimie ParisTech</i>	Invité

These préparée à Chimie ParisTech

Etude et développement de dépôts d'allylamine assistés par plasma basse pression spécifiques aux stents coronariens recouverts

Les stents coronariens sont des dispositifs médicaux, généralement fabriqués en acier inoxydable 316L, utilisés pour traiter des maladies cardiovasculaires comme l'athérosclérose. Les stents recouverts ou à relargage contrôlé de médicaments sont des solutions prometteuses pour réduire les phénomènes de resténose. Ce travail a pour objectif le développement d'un procédé plasma basse pression capable de déposer une couche de polymère permettant de protéger la surface des stents contre l'agressivité du milieu physiologique. L'allylamine est choisie comme précurseur moléculaire pour assurer un taux élevé de fonctions amines primaires. Ces fonctions pourront être utilisées, successivement, pour l'immobilisation de molécules bioactives afin d'augmenter la biocompatibilité des stents. Les dépôts sont effectués sur des substrats d'acier inoxydable 316L en utilisant un réacteur plasma basse pression (70 kHz). Les différentes techniques d'analyse de surface utilisées (angle de contact, XPS, FTIR-ATR) montrent que les variations de puissance de la décharge et du temps de traitement ne modifient pas significativement la composition chimique de surface des dépôts. Cependant, grâce à une technique de dérivation chimique nous avons mis en évidence une meilleure sélectivité vis-à-vis des fonctions amines primaires pour les couches déposées à faibles valeurs de puissance. En effet, des analyses *in-situ* de la phase plasmagène (spectrométrie de masse, spectroscopie d'émission optique) révèlent qu'une augmentation de la puissance de la décharge conduit à l'augmentation de son caractère énergétique et, ainsi, à l'augmentation du taux de fragmentation du précurseur. La stabilité des revêtements au lavage dans l'eau de-ionisée a été aussi évaluée. Les dépôts obtenus pour une puissance de la décharge de 2W présentent le meilleur compromis entre rétention des fonctions amines primaires et stabilité. Enfin, nous avons évalué les propriétés d'adhérence des couches après déformation plastique en utilisant le « small punch test », permettant de reproduire les conditions qu'on retrouve lorsque les stents sont déployés dans les artères. Les dépôts présentent des adéquates propriétés de cohésion et d'adhérence au substrat pour répondre à la déformation sans se fissurer et/ou délaminer. Ces résultats montrent que les couches d'allylamine déposées par procédé plasma basse pression présentent des caractéristiques prometteuses afin d'être utilisées comme revêtement performant pour les stents coronariens.

Plasma Polymerized allylamine films deposited on 316L stainless steel for cardiovascular stent coating

Coronary stents are metallic devices, mainly made of 316L stainless steel (316L SS) used for the treatment of cardiovascular disease such as atherosclerosis. In order to reduce the restenosis rate of bare metal stents, coated stents and drug eluting stents were developed. The aim of this study is to develop a process to isolate metallic surface from the biological environment by depositing a thin plasma polymerized allylamine (PPAA) film on the metallic surface. Allylamine has been chosen as molecular precursor to insure high retention of primary amino groups which can be used, afterwards, to graft biomolecules to improve the biocompatibility of the devices. PPAA films were deposited on flat electropolished 316L SS samples in a low pressure plasma reactor (70 kHz). The different surface analytical methods (water contact angle, XPS, FTIR-ATR) showed that surface chemical composition of the coatings was not significantly influenced by variation of plasma power discharge and treatment time. However, chemical derivatization has shown that high selectivity towards primary amino-groups could be obtained using low discharge power values. In fact, *in-situ* diagnostic analysis of the plasma discharge, performed by mass spectrometry and optical emission spectroscopy, revealed the increase of the energetic character of the discharge as a function of discharge power that leads to higher fragmentation of the precursor. The coating stability in de-ionised (D.I.) water has been also investigated. We have found an optimum of stability for films deposited at a power of 2 W. For this optimized condition, we have the best trade-off between selectivity and stability upon immersion in D.I. water. In order to mimic stent expansion conditions, a "small punch test" has been used to investigate the adhesive properties of the coating. According to XPS analysis, no significative modification of the chemical composition of the coating was induced by plastic deformation. No cracks, delamination or failures of the coating were observed by FE-SEM indicating that the coating presents sufficient interfacial adhesion and cohesion to resist to plastic deformation. For these reasons, PPAA films presents promising features to be applied as a coating for coronary stents.

Mots clés: PECVD, allylamine, adhérence, biomatériaux, stents coronariens

Keywords: PECVD, allylamine, adhesion, biomaterials, coronary stents

Table des matières

TABLE DES MATIERES	3
LISTE DES TABLEAUX	7
LISTE DES FIGURES	10
LISTE DES ABBREVIATIONS	13
INTRODUCTION GENERALE	14
1. Mise en contexte.....	15
2. Historique du projet.....	16
3. Pertinence et objectifs du projet.....	17
4. Organisation du projet.....	19
5. Structure de la thèse.....	19
6. Bibliographie.....	21
CHAPITRE I – PROBLEMATIQUE	23
1. Introduction.....	24
2. Les maladies cardiovasculaires.....	24
2.1 Généralités et statistiques.....	24
2.2 Methodes de traitement.....	25
3. Les stents coronariens.....	27
3.1 Généralités.....	27
3.2 Matériaux pour la fabrication des stents.....	28
3.3 Matériau utilisé pour l'étude : l'acier inoxydable 316L.....	31
3.3.1 Propriétés physico-chimiques.....	31
3.3.2 Performances biologiques.....	32
3.4 Stents avec revêtement.....	35
3.4.1 Types de revêtement.....	35
3.4.2 Problématique des stents recouverts.....	39
4. Conclusion.....	40
5. Bibliographie.....	42
CHAPITRE II -STRATEGIE	47
1. Introduction.....	48
2. Les plasmas.....	51
2.1 Généralités.....	51
2.2 Interactions plasma/surface.....	54
2.3 Polymérisation par plasma basse pression (PECVD).....	55
2.3.1 Procédé de polymerisation.....	55
2.3.2 Dépôt par plasma de polymères à haute teneur en fonctions amines.....	58
2.3.3 Influence des paramètres opératoires sur les propriétés des dépôts d'allylamine.....	61
2.3.3.1 Influence de la puissance de la décharge.....	61
2.3.3.2 Influence du cycle de pulsation.....	64
2.3.3.3 Influence de la pression dans le réacteur.....	67
2.3.3.4 Influence du temps de traitement.....	68
3. Techniques de diagnostic de la décharge plasma.....	69
3.1 Généralités.....	69
3.2 Spectroscopie optique d'émission.....	71
3.2.1 Principe.....	71

3.2.2	Analyse d'une décharge plasma d'allylamine par spectroscopie optique d'émission.....	74
3.3	Spectrométrie de masse.....	76
3.3.1	Principe.....	76
3.3.2	Analyse d'une décharge plasma d'allylamine par spectrométrie de masse.....	79
4.	Techniques de caractérisation des dépôts.....	83
4.1	Composition chimique et topographie.....	83
4.2	Quantification des fonctions amines primaires.....	83
5.	Stabilité en milieu liquide des couches polymères déposées par PECVD.....	87
5.1	Généralités.....	87
5.2	Choix du milieu de vieillissement.....	90
6.	Adhérence des couches polymères déposées par PECVD.....	92
6.1	Généralités.....	92
6.2	Méthodes de mesure de l'adhérence des couches minces.....	94
6.2.1	Essai de quadrillage.....	94
6.2.2	Essai de pelage.....	94
6.2.3	Essai de pliage.....	95
6.2.4	Pull-off test.....	96
6.2.5	Essai de cisaillement (lap-shear test).....	96
6.2.6	Essai de traction.....	97
6.2.7	Nanoindentation.....	97
6.2.8	Essai par rayure (scratch test).....	98
6.2.9	Limitations des techniques d'évaluation de l'adhérence.....	99
6.3	Technique d'évaluation de l'adhérence utilisée pour l'étude : le small-punch test.....	99
7.	Conclusion.....	100
8.	Bibliographie.....	102
	CHAPITRE III – MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.....	107
1.	Introduction.....	108
2.	Réacteur plasma basse pression à configuration asymétrique d'électrode.....	108
3.	Matériaux utilisés.....	114
3.1	Précurseur : allylamine.....	114
3.2	Substrat : acier inoxydable 316L.....	117
5.	Diagnostic de la décharge plasma.....	119
5.1	Spectroscopie optique d'émission.....	119
5.1.1	Appareil et paramètres de mesure.....	119
5.1.2	Caractérisation énergétique de la décharge : détermination de la température électronique.....	120
5.2	Spectrométrie de masse.....	122
6.	Caractérisation des dépôts.....	123
6.1	Angle de contact.....	123
6.1.1	Principe de la technique.....	123
6.1.2	Appareil et paramètres de mesure.....	124
6.2	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	125
6.2.1	Principe de la technique.....	125
6.2.2	Appareil et paramètres de mesure.....	126
6.3	Ellipsométrie.....	128
6.3.1	Principe de la technique.....	128
6.3.2	Appareil et paramètres de mesure.....	129

6.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	130
6.4.1	Principe de la technique.....	130
6.4.2	Appareil et paramètres de mesure.....	131
6.5	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	133
6.5.1	Principe de la technique.....	133
6.5.2	Appareil et paramètres de mesure.....	133
6.6	Microscopie à force atomique (AFM).....	133
6.6.1	Principe de la technique.....	133
6.6.2	Appareil et paramètres de mesure.....	135
7.	Dérivation chimique des fonctions amines primaires.....	135
8.	Protocole de lavage des échantillons dans l'eau déionisée.....	137
9.	Protocole de déformation plastique des échantillons : le small-punch test.....	138
10.	Conclusion.....	139
11.	Bibliographie.....	141
CHAPITRE IV –CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES COUCHES MINCES D'ALLYLAMINE DEPOSÉES A LA SURFACE D'UN SUBSTRAT D'ACIER 316L PAR PLASMA BASSE PRESSION.....		142
1.	Introduction.....	143
2.	Mise en évidence de la polymérisation de l'allylamine à la surface de l'acier inoxydable 316L.....	143
3.	Homogénéité du traitement plasma.....	145
4.	Caractérisation des propriétés physico-chimiques des dépôts.....	147
4.1	Rôle de la puissance de la décharge.....	147
4.2	Rôle du temps de traitement.....	156
5.	Contrôle de la sélectivité du procédé : quantification des amines primaires en fonction de la puissance de la décharge.....	158
6.	Vieillessement à l'air des surfaces traitées par PECVD.....	160
6.1	Généralités.....	160
6.2	Vieillessement des couches d'allylamine.....	161
7.	Conclusion.....	163
8.	Bibliographie.....	165
CHAPITRE V–ETUDE DE LA STABILITÉ AU LAVAGE ET DES PROPRIÉTÉS D'ADHERENCE DES COUCHES MINCES D'ALLYLAMINE DEPOSÉES A LA SURFACE D'UN SUBSTRAT D'ACIER 316L PAR PLASMA BASSE PRESSION.....		167
1.	Introduction.....	168
2.	Vieillessement dans l'eau déionisée des couches d'allylamine.....	168
2.1	Rôle de la puissance de la décharge.....	168
2.2	Rôle d'un pré-traitement du substrat d'acier 316L avant le dépôt d'allylamine.....	177
2.3	Rôle d'un post-traitement par plasma basse pression des couches d'allylamine.....	180
2.4	Conclusions sur les propriétés de stabilité en milieu liquide des couches d'allylamine.....	183
3.	Etude de l'adhérence des couches d'allylamine après déformation plastique..	184
3.1	Propriétés d'adhérence des couches d'allylamine.....	184
4.	Conclusion.....	188
5.	Bibliographie.....	189

CHAPITRE VI – CARACTERISATION DE LA DECHARGE PLASMA BASSE PRESSION D’ALLYLAMINE PAR SPECTROSCOPIE D’EMISSION OPTIQUE ET SPECTROMETRIE DE MASSE.....	190
1. Introduction.....	191
2. Caractérisation de la décharge plasma par spectroscopie optique d’émission..	191
2.1 Identification des états excités d’une décharge plasma Ar/allylamine..	191
2.2 Caractérisation énergétique de la décharge plasma en fonction de la puissance de la décharge.....	198
3. Caractérisation de la décharge plasma par spectrométrie de masse.....	203
3.1 Identification des espèces stables au sein d’une décharge plasma Ar/allylamine.....	203
3.2 Rôle de la puissance sur les espèces stables.....	207
3.2.1 Etude qualitative de l’influence de la puissance.....	207
3.2.2 Evolution temporelle de l’abondance des espèces présentes au sein de la décharge.....	211
4. Conclusion.....	216
5. Bibliographie.....	217
CONCLUSION GENERALE.....	218
1. Conclusion générale.....	219
2. Bibliographie.....	225
ANNEXE.....	226
1. Publications avec comité de lecture.....	226
2. Conférences internationales.....	226

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition massique de l'acier inoxydable 316L.....	32
Tableau I.2 : Propriétés volumiques de l'acier inoxydable 316L	32
Tableau I.3 : Effets des éléments constituant l'acier inoxydable 316L sur le milieu biologique.....	34
Tableau I.4 : Matériaux utilisés pour le recouvrement des stents.....	36
Tableau I.5 : Différents types de stents coronariens approuvés par la FDA.....	38
Tableau II.1 : Présentation de différents précurseurs potentiels pour le dépôt de polymères par plasma à haute teneur en fonctions aminées	50
Tableau II.2 : Attribution des bandes d'absorbance pour un spectre FTIR d'allylamine déposé par PECVD	63
Tableau II.3 : Processus réactionnels au sein d'une décharge plasma basse pression	73
Tableau II.4 : Attribution des pics des spectres de masse présentés en Figure II.15 (b-e).....	81
Tableau II.5 : Taux de fonctions amines déterminé en utilisant des techniques de dérivation chimique en phase gazeuse pour des dépôts d'allylamine effectués par plasma basse pression	85
Tableau II.6 : Densité de fonctions amines déterminée en utilisant des techniques de dérivation chimique en phase liquide pour des dépôts d'allylamine effectués par plasma basse pression	85
Tableau II.7 : Composition d'une solution saline de type Hanks et concentration de différents espèces ioniques dans le sang.....	91
Tableau II.8 : Composition d'une solution saline de type SBF	92
Tableau III.1 : Puissances effectives correspondantes aux différentes positions sur le variateur de puissance du générateur	113
Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de l'allylamine.....	114
Tableau III.3 : Risques chimiques et mesures de sécurité à suivre dans les cas d'un accident lors de la manipulation de l'allylamine	115
Tableau III.4 : Valeurs du coefficient de correction à différentes pressions utilisées pour le calcul de la température électronique	122
Tableau III.5 : Résultats des analyses XPS après procédure de dérivation chimique des fonctions amines primaires avec le 5-bromo-salicylaldéhyde sur les deux surfaces de référence	137
Tableau IV.1 : Pourcentages atomiques des différents éléments sur les spectres XPS en survol et angles de contact mesurés sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli traité par plasma basse pression d'allylamine/Ar en fonction de la puissance de la décharge	147
Tableau IV.2 : Pourcentage relatif des différentes contributions qui composent la structure du pic de carbone C 1s d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction de la puissance de la décharge	150
Tableau IV.3 : Attribution des différents m/z détectés sur les spectres ToF-SIMS (polarité négative) d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli	150
Tableau IV.4 : Attribution des différents m/z détectés sur les spectres ToF-SIMS (polarité positive) d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli	151

Tableau IV.5 : Pourcentages atomiques des principaux éléments sur les spectres XPS en survol et pourcentages relatifs des différentes contributions qui composent la structure du pic de carbone C 1s d'un dépôt d'allylamine sur substrats d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction du temps de traitement.....	156
Tableau IV.6 : Rugosité de surface moyenne pour un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli avant et après traitement par un plasma d'allylamine pour deux différents temps de dépôt	157
Tableau V.1 : Evolution en fonction de la puissance de la décharge de la composition chimique de surface avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) de couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS en survol	169
Tableau V.2 : Evolution en fonction de la puissance de la décharge de la composition chimique de surface après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS	172
Tableau V.3 : Variations de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures)	175
Tableau V.4 : Evolution en fonction du temps d'immersion de la composition chimique de surface après immersion dans l'eau déionisée des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS (survol).....	176
Tableau V.5 : Evolution en fonction du temps d'immersion de la composition chimique de surface après immersion dans l'eau déionisée des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyse XPS (haute résolution du pic C 1s).....	177
Tableau V.6 : Conditions de prétraitement de la surface des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction du gaz plasmagène utilisé.....	179
Tableau V.7 : Evolution en fonction du type de prétraitement des substrats de la composition chimique de surface avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) de couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L évaluée par analyses XPS en survol	180
Tableau V.8 : Rôle d'un post-traitement par plasma d'Ar sur l'évolution de la composition chimique de surface avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) de couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS en survol	181
Tableau V.9 : Rôle du post-traitement par plasma d'Ar sur les variations de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches déposées d'allylamine sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures)	183
Tableau V.10 : Paramètres opératoires utilisés pour obtenir un dépôt d'allylamine sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli présentant le meilleur compromis entre sélectivité vis-à-vis des fonctions amines et stabilité en milieu aqueux.....	185
Tableau V.11 : Evolution de la composition chimique de surface avant et après déformation plastique (taux de déformation = 25%) des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS en survol	185
Tableau VI.1 : Attribution des raies observées dans un spectre d'émission d'une décharge plasma d'Ar/allylamine	196
Tableau VI.2 : Raies relatives aux espèces excitées d'argon.....	197
Tableau VI.3 : Raies relatives aux espèces excitées d'ions Ar ⁺	197

Tableau VI.4 : Abondance relative des différentes espèces détectées	204
Tableau VI.5 : Autres fragments identifiés au sein d'un spectre de masse d'un mélange Ar/allylamine sans ou avec décharge plasma et leurs molécules parentes	206
Tableau VI.6: Méthode de calcul de l'intensité des différentes espèces produites par la fragmentation de la molécule d'allylamine	209
Tableau VI.7 : Temps caractéristiques τ en fonction de la puissance de la décharge pour $m/z = 17$ et $m/z = 56$	214
Tableau VI.8 : Temps nécessaires à l'établissement du palier d'intensité (T) en fonction de la puissance de la décharge pour les rapports $m/z = 17$ et $m/z = 56$	215

Liste des figures

Figure I.1 : Artère saine (a) et artère atteinte d'athérosclérose (b).....	25
Figure I.2 : Stent coronarien.....	27
Figure I.3 : Procédure d'implantation d'un stent.....	28
Figure I.4 : Modélisation numérique par la méthode des éléments finis de la déformation d'un stent.....	29
Figure I.5 : Modélisation numérique par la méthode des éléments finis de la déformation d'un stent (grossissement de la Figure I.4).....	29
Figure I.6 : Phénomènes de corrosion à la surface d'un stent fabriqué en acier inoxydable 316L.....	33
Figure I.7 : Délamination et fissuration d'un revêtement dans le cas d'un stent recouvert.....	40
Figure II.1 : Stratégie de recherche du projet doctoral.....	50
Figure II.2 : Température électronique (T_e) et température du gaz (T_g) en fonction de la pression au sein du réacteur.....	53
Figure II.3 : Comparaison entre un polymère obtenu par un procédé de polymérisation classique et un polymère obtenu par polymérisation par plasma basse pression.....	57
Figure II.4 : Mécanisme de polymérisation rapide par étapes par plasma.....	58
Figure II.5 : Spectres FTIR d'une couche d'allylamine déposée par PECVD en fonction de la puissance de la décharge.....	63
Figure II.6 : Variation d'épaisseur des couches d'allylamine déposées par plasma après extraction dans l'éthanol.....	64
Figure II.7 : Evolution de la vitesse de dépôt des couches d'allylamine en fonction de la puissance de la décharge.....	65
Figure II.8 : Représentation schématique d'une décharge plasma continue et pulsée.....	65
Figure II.9 : Courbes de Paschen pour différents gaz.....	67
Figure II.10 : Spectre d'émission d'une décharge plasma d'allylamine.....	75
Figure II.11 : Diagramme des énergies de transition pour différentes raies observées par spectroscopie optique d'émission.....	76
Figure II.12 : Spectres de masse de vapeurs d'allylamine sans décharge plasma (a) et avec une décharge plasma d'allylamine pour différentes valeurs de la puissance de la décharge (b-e).....	80
Figure II.13 : Spectres de masse obtenus en analysant les ions positifs présents dans la décharge plasma pour des valeurs de puissance de 1W (a) et de 15W (b).....	82
Figure II.14 : Représentation schématique du comportement en solution aqueuse d'un polymère déposée par plasma basse pression en fonction de la puissance de la décharge utilisée.....	89
Figure II.15 : Essai de pelage.....	94
Figure II.16 : Essai de flexion à trois points.....	94
Figure II.17 : Pull-off test.....	95
Figure II.18 : Essai de cisaillement.....	96
Figure II.19 : Essai de traction.....	96
Figure II.20 : Nanoindentation.....	97

Figure III.1 : Dispositif expérimental du procédé plasma basse pression utilisé pour le dépôt de couches minces d'allylamine à la surface des substrats d'acier inoxydable 316L. Le réacteur plasma basse pression à configuration asymétrique d'électrodes est montré en (a), et schématisé en (b) avec ses composantes	109
Figure III.2 : Circuit électrique utilisé pour la mesure de la puissance de la décharge plasma	113
Figure III.3 : Schéma de la cellule d'électropolissage	117
Figure III.4 : Images AFM 20x20 μm^2 d'acier inoxydable 316L tel que reçu(a) et d'acier inoxydable 316L prétraité (b)	118
Figure III.5 : Analyses XPS (survol) d'un échantillon d'acier inoxydable 316L tel que reçu et d'un acier inoxydable 316L prétraité (bain à ultra-sons + électropolissage + rinçage acide)	119
Figure III.6 : Bandes d'émission utilisées pour le calcul de la température électronique	
Figure III.7 : Evolution de la température électronique en fonction du rapport $I(\text{N}_2^+)/I(\text{N}_2)$	122
Figure III.8 : Forces régissant l'équilibre d'une goutte liquide posée sur une surface	124
Figure III.9 : Exemple de surface hydrophile (gauche) et hydrophobe (droite)	124
Figure III.10 : Schéma du dispositif de mesure de l'angle de contact	125
Figure III.11 : Effet photoélectrique	125
Figure III.12 : Schéma de fonctionnement de l'ellipsomètre	129
Figure III.13 : Schéma de fonctionnement de l'AFM	134
Figure III.14 : Schéma réactionnel de la procédure de dérivation chimique des fonctions amines primaires à la surface des dépôts d'allylamine	135
Figure III.15 : Schéma de la procédure de dérivation chimique des fonctions amines avec du 5-bromo-salicylaldéhyde	136
Figure III.16 : Schéma de la procédure de lavage statique dans l'eau déionisée	138
Figure III.17 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le small-punch test (a), échantillon non déformé (b) et déformé (c) (taux de déformation plastique = 25%)	139
Figure IV.1 : Spectres XPS en survol d'un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli non traité (a) et traité par plasma basse pression d'allylamine/Ar (b)	145
Figure IV.2 : Position des échantillons sur la bande centrale du film de PEBD (a), et contrôle de l'homogénéité des dépôts d'allylamine sur des substrats d'acier 316 L par mesures d'angle de contact, d'ellipsométrie et de spectroscopie XPS (b)	146
Figure IV.3 : Spectre XPS haute résolution du pic de carbone C 1s d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316 L électropoli	149
Figure IV.4 : Spectre FTIR-ATR d'un dépôt d'allylamine sur substrat d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction de la puissance de la décharge	152
Figure IV.5 : Evolution de la vitesse de dépôt et de l'indice de réfraction des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropolis en fonction de la puissance de la décharge	154
Figure IV.6 : Régimes de dépôt dans le cas des procédés de dépôt par polymérisation assistée par plasma basse pression	155
Figure IV.7 : Images AFM 20x20 μm^2 d'acier inoxydable 316L électropoli (a), et d'acier inoxydable 316L électropoli recouvert d'un dépôt d'allylamine avec un temps réel de traitement de 27 s (b) et de 54 s (c)	157
Figure IV.8 : Evolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches d'allylamine déposées sur substrats d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction du temps de traitement	158

Figure IV.9 : Evolution du taux de fonctions amines primaires en fonction de la puissance de la décharge d'un dépôt d'allylamine sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli	159
Figure IV.10 : Evolution du caractère hydrophile en fonction du temps de vieillissement à l'air d'un dépôt d'allylamine sur substrat d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction de la puissance de la décharge	162
Figure IV.11 : Evolution avec le temps de vieillissement du nombre de fonctions amines primaires présentes à la surface d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction de la puissance de la décharge.....	163
Figure V.1 : Images AFM 5x5 μm^2 d'acier inoxydable 316L électropoli recouvert d'un dépôt d'allylamine avant immersion (a) et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) (b).....	171
Figure V.2 : Spectres FTIR de dépôts d'allylamine sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli effectués pour une puissance de la décharge de 1 W (a), 2 W (b) et 10 W (c) avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures).....	174
Figure V.3 : Spectres FTIR d'un dépôt d'allylamine sur substrat d'acier inoxydable 316L électropoli avec un post-traitement par plasma d'Ar avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures)	182
Figure V.4 : Images FEG-MEB d'un acier inoxydable 316L électropoli recouvert d'un dépôt d'allylamine avant déformation (a) et après déformation plastique (25%) (b et c).....	187
Figure VI.1 (a) : Spectre d'émission d'un plasma Ar/allylamine dans le domaine spectral 330-400 nm.....	192
Figure VI.1 (b) : Spectre d'émission d'une décharge plasma Ar/allylamine dans le domaine spectral 400-500 nm.....	193
Figure VI.1 (c) : Spectre d'émission d'une décharge plasma Ar/allylamine dans le domaine spectral 600-750 nm.....	194
Figure VI.1 (d) : Spectre d'émission d'une décharge plasma Ar/allylamine dans le domaine spectral 750-900 nm.....	195
Figure VI.2 : Evolution des rapports d'intensité d'émission $I(\text{N}_2^+)/I(\text{N}_2)$ en fonction de la puissance d'une décharge Ar/allylamine	199
Figure VI.3 : Evolution de la température électronique en fonction du rapport $I(\text{N}_2^+)/I(\text{N}_2)$	200
Figure VI.4 : Evolution des intensités des raies d'émission des espèces NH, CN et H_α en fonction de la puissance de la décharge	201
Figure VI.5 : Mécanismes de polymérisation par procédé plasma basse pression de l'allylamine	202
Figure VI.6: Spectre de masse d'un mélange Ar/allylamine dans le domaine de masse 0-60 uma sans et avec décharge plasma.....	203
Figure VI.7 : Evolution de l'intensité des espèces produites dans un plasma Ar/allylamine en fonction de la puissance de la décharge	209
Figure VI.8 : Evolution de l'intensité du pic $m/z = 17$ en fonction du temps pour différentes valeurs de puissance de la décharge plasma.....	212
Figure VI.9 : Evolution de l'intensité du pic $m/z = 56$ en fonction du temps pour différentes valeurs de puissance de la décharge plasma.....	213
Figure VI.10 : Courbe représentative de l'évolution du rapport dI/dt au cours du temps pour le pic $m/z = 17$	214
Figure 1 : Images MEB mettant en évidence l'électrodéposition du bismuth (zones claires) sur des substrats d'acier 316L électropoli recouverts par un dépôt fluorocarboné après déformation plastique de 25%	222

Liste des abréviations

WHO: World Health Organisation

FDA: Food and Drug Administration

LBB: Laboratoire de Biomatériaux et Bioingénierie

AFM: Atomic Force Microscopy

LGPPTS: Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface

FFC: Fédération Française de Cardiologie

RMN: Résonance magnétique nucléaire

ISI: American Iron and Steel Institute

DLC: Diamond-like Carbon

CASING: Cross-linking via Activated Species of Inert Gases

PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

XPS: X-Ray Photoemission Spectroscopy

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

TFMBA: Trifluorométhylbenzaldéhyde

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

NEXAFS: Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure

CDD: Charged-Coupled Device

RGA: Residual Gas Analyzer

SPR: Surface Plasmon Resonance

WaMS: Waveguide Mode Spectroscopy

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

SBF: Simulated Body Fluid

ToF-SIMS: Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry

PEBD : Poly(éthylène) Basse Densité

LES: Limite Supérieure d'Explosivité

PFPE: Perfluoropolyéthers

FWHM: Full Width at Half Maximum

ATR: Attenuated Total Reflectance

DTGS: Deuterated TriGlycine Sulfate

LISE: Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques

TFAA : Anhydride Trifluoroacétique

SAM : Self-Assembled Monolayers

Introduction générale

1. Mise en contexte

L'Organisation Mondiale de la Santé (*World Health Organisation*, WHO) estime que les maladies cardiovasculaires sont l'une des principales causes de décès (7,1 million de décès par an) dans le monde [1,2]. Les principales causes de ces maladies sont imputables à des phénomènes d'athérosclérose, c'est-à-dire à la perte des propriétés structurales de la paroi artérielle liée à la formation d'une plaque composée par des substances lipidiques, des débris cellulaires, des cristaux de cholestérol ou de calcium, qui obstruent partiellement ou totalement la circulation sanguine. L'athérosclérose peut être aussi causée par des phénomènes de coagulation locale du sang (thrombose).

À l'heure actuelle, une des techniques les plus communément utilisées pour faire face à cette problématique consiste à implanter une prothèse endovasculaire métallique permanente, communément appelée *stent*. Un *stent* est un treillis métallique, réalisé généralement en acier inoxydable 316L, utilisé pour dilater la plaque athérosclérotique, rétablir un flux sanguin normal et apporter un soutien mécanique aux parois artérielles. Bien que ces dispositifs soient couramment utilisés à l'heure actuelle (plus d'un million d'implantations par an dans le monde), certaines complications cliniques sont observées après l'implantation. En particulier, la resténose (reblocage de l'artère) est responsable de 30% des échecs après seulement trois mois d'implantation [3]. De plus, en raison de l'agressivité du milieu physiologique, la surface métallique des *stents* peut être soumise à des phénomènes de corrosion qui peuvent conduire au relargage, dans le corps du patient, d'éléments métalliques potentiellement toxiques et cancérogènes comme le chrome et le nickel, ainsi qu'à la fracture du dispositif [4,5]. Afin de remédier à ces problématiques, une stratégie prometteuse est représentée par le dépôt d'un revêtement protecteur à la surface des *stents*. L'utilisation d'un revêtement permet de modifier les propriétés de surface (composition chimique, rugosité, etc.) du dispositif en permettant un meilleur contrôle des interactions *stent*/milieu physiologique. De plus, les recouvrements peuvent être utilisés comme support pour l'incorporation de médicaments qui peuvent être, par la suite, relargués dans le corps afin de réduire le taux de complication clinique (*stents* à relargage de médicaments).

Dans ce contexte, la *Food and Drug Administration* (FDA), organisme qui autorise la commercialisation des médicaments et des dispositifs médicaux sur le territoire des Etats-Unis, a publié un guide, destiné aux industries fabriquant de *stents*,

qui établit le cahier de charges à respecter pour un revêtement d'un *stent* cardiovasculaire [6,7]. En particulier, les revêtements doivent présenter des propriétés optimales de stabilité, d'adhérence, de durabilité et de résistance à la corrosion. De plus, ces propriétés doivent être préservées même après le déploiement du dispositif au sein de l'artère. Par conséquent, l'élaboration d'un procédé de dépôt permettant d'obtenir des couches fortement adhérentes et stables en milieu physiologique est donc essentielle, ainsi que le développement des méthodes d'évaluation de ces propriétés pour certifier la fiabilité et la sécurité des dispositifs médicaux ainsi développés.

2. Historique du projet

Malgré son expertise dans le domaine des dépôts de couches minces par procédé plasma, aucun travail de recherche portant sur le dépôt d'un revêtement polymère spécifique au recouvrement des *stents* coronariens n'a été effectué précédemment au Laboratoire de Génie de Procédés Plasmas et Traitements de Surface (LGPPTS, Chimie ParisTech, Paris, France). Par contre, le Laboratoire de Biomatériaux et Bioingénierie (LBB) de l'Université Laval (Québec, Canada), qui est le laboratoire partenaire de ce projet, a mis au point au cours des dernières années (2000-2010) un procédé de recouvrement de l'acier inoxydable 316L avec une couche ultra-mince (de quelques dizaines de nanomètres) de simili-*Teflon* déposée par procédé plasma froid en utilisant comme gaz plasmagène un mélange C_2F_6/H_2 . Ces travaux ont permis en premier lieu d'établir une procédure de prétraitement de l'acier inoxydable 316L. Ensuite, les couches fluorocarbonées obtenues à partir du plasma C_2F_6/H_2 ont été caractérisées en portant attention à l'étude de l'interface entre l'acier prétraité et le revêtement [8-10].

Suite à ces travaux, des études d'adhérence ont permis d'établir que la structure chimique ainsi que les propriétés mécaniques de la couche restent inchangées après une déformation plastique de l'ordre de 25%. Cette valeur est comparable à la déformation subie par les *stents* lors de leur déploiement dans les artères [11, 12]. Des analyses par microscopie électronique à balayage à effet de champ (FEG-MEB) et de microscopie à force atomique (AFM) ont permis de mettre en évidence la présence de zones de délamination de la couche au niveau des sites soumis à haute déformation. Cependant, la présence de ces zones semble être limitée à une faible partie de la surface (moins de 1%) [12]. Après l'évaluation des propriétés d'adhérence des revêtements, l'évaluation de la résistance à la corrosion et à la dégradation en milieu liquide (eau déionisée) des

échantillons recouverts avec ou sans déformation a été étudiée. Ces travaux ont permis de mettre en évidence que la couche n'est pas parfaitement résistante à la corrosion et perméable à l'eau déionisée [13]. Des travaux sont en cours afin d'améliorer la cohésion des couches déposées. En particulier, l'utilisation d'un post-traitement par exposition aux rayons UV ou par recuit thermique améliore la stabilité des revêtements fluorés en milieu aqueux [14].

Le procédé initialement développé sur les échantillons plats a été transposé à des échantillons cylindriques similaires aux *stents* avant usinage [15]. L'introduction d'une polarisation négative (*bias*) de l'échantillon a permis de déposer sur environ 5 mm à l'intérieur des cylindres. Les propriétés des dépôts à l'intérieur des cylindres étaient également similaires à celles des dépôts effectués sur les échantillons plats.

L'objectif final du projet développé au sein du LBB, une fois les propriétés d'adhérence et de stabilité optimisées, est de greffer à la surface du polymère fluorocarboné des molécules bioactives (par exemple : la phosphorylcholine). Pour ce faire, une deuxième étape de fonctionnalisation de la surface faisant intervenir, par exemple, un traitement par plasma basse pression d'ammoniac est nécessaire afin d'introduire des fonctions amines à la surface, comme déjà effectué sur des prothèses cardiovasculaires en *Teflon* [16] ; les amines primaires (NH_2) servant à lier les biomolécules de manière covalente à la surface du polymère.

3. Pertinence et objectifs du projet

L'utilisation d'une étape supplémentaire de fonctionnalisation par traitement plasma de la surface des dépôts fluorocarbonés présente cependant plusieurs inconvénients. Le premier inconvénient de ce type de traitement est la faible sélectivité vis-à-vis des fonctions amines. [17] De plus, les fonctions ainsi greffées à la surface des dépôts sont affectées par des phénomènes de vieillissement à l'air qui conduisent à une rapide réduction des fonctions réactives présentes à la surface au cours du temps [18,19]. Les travaux effectués par Massey *et al.* [20] ont également montré que ce type de fluoropolymères est affecté par des phénomènes de dégradation, principalement par perte de fluor, lorsque ces dépôts sont soumis à une irradiation par rayons X ou électronique à basse énergie (0-100 eV). Par conséquent, lorsque des couches minces de fluoropolymère déposés à la surface de *stents* sont soumises à une irradiation biomédicale (par exemple, les rayons X), il est possible d'assister au relargage de fluor

dans le corps du patient. Cela peut représenter un facteur de risque pour le patient selon la quantité de fluor relargué au cours de ces procédures.

Afin de pallier aux inconvénients de ce procédé, l'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'un procédé innovateur et alternatif de dépôt d'un revêtement protecteur à la surface de l'acier inoxydable 316L par polymérisation d'allylamine assistée par plasma basse pression. Le principal avantage de l'allylamine comme précurseur est de pouvoir déposer, en une seule étape, une couche polymère protectrice présentant dans sa structure chimique des fonctions amines. De plus, ce procédé permet d'avoir un meilleur contrôle de la sélectivité du procédé vis-à-vis des fonctions amines primaires. Contrairement aux dépôts fluorés, la composition chimique des dépôts d'allylamine est stable à l'irradiation par rayons X et aux électrons de basse énergie [21].

Le principal défi de ce travail est non seulement la compréhension du rôle des paramètres opératoires contrôlant le réacteur plasma (puissance de la décharge, pression au sein du réacteur, temps de traitement, débit gazeux, géométrie du réacteur, etc.) sur les propriétés physico-chimiques des dépôts, mais également l'optimisation de ces paramètres afin d'obtenir une couche polymère à la fois adhérente, cohésive, capable d'empêcher ou de diminuer la corrosion du substrat métallique, et présentant un maximum de fonctions amines sur la surface. Afin d'avoir une meilleure compréhension du procédé, un autre aspect original de ce projet est la possibilité d'effectuer une analyse *in situ* de la décharge plasma à l'aide de techniques de diagnostic telles que la spectroscopie d'émission optique (SEO) et la spectrométrie de masse (SM). En effet, les seuls travaux répertoriés dans la littérature qui se sont penchés sur la corrélation entre les propriétés d'une décharge plasma d'allylamine et les propriétés physico-chimiques des dépôts d'allylamine, ont porté uniquement sur l'analyse de la décharge plasma par spectrométrie de masse [22, 23]. La plupart des travaux répertoriés dans la littérature portent sur la caractérisation physico-chimiques des dépôts, tout en utilisant le plasma comme une « boîte noire ». De plus, aucune caractérisation d'une décharge plasma d'allylamine a été effectuée précédemment au sein du réacteur utilisé au cours de l'étude.

Le couplage des deux techniques SEO et SM permettra d'étudier :

- 1) le caractère énergétique de la décharge,
- 2) le pourcentage de fragmentation du monomère et

3) l'ensemble des produits formés lors de l'interaction plasma/monomère.

Il sera alors intéressant de corrélérer les propriétés physico-chimiques des dépôts aux propriétés de la phase plasmagène. Cela pourra se révéler un outil très puissant pour prédire et contrôler les propriétés de surface des dépôts uniquement à partir de la caractérisation *in situ* de la phase plasmagène sans avoir besoin d'utiliser des techniques d'analyse de surface souvent longues et coûteuses.

4. Organisation du projet

Ce projet doctoral s'est déroulé dans le cadre d'une cotutelle entre le Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surfaces (LGPPTS, Université Pierre et Marie Curie/Chimie ParisTech, Paris, France) et le Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie (LBB, Université Laval, Québec, Canada). Le travail en synergie entre ces deux laboratoires possédant des expertises différentes et complémentaires a permis le développement de ce projet novateur qui n'aurait pas été réalisable dans un seul de ces laboratoires. En effet, le LGPPTS possède une expertise dans le domaine des procédés plasmas pour le traitement des matériaux et du diagnostic des plasmas. En revanche, les activités de recherche du LBB portent, depuis le début des années 2000, sur la problématique du traitement des maladies cardiovasculaires.

Au niveau scientifique, le travail de recherche dans le laboratoire d'accueil en France (LGPPTS) a été consacré à l'optimisation des paramètres de traitement de surface par plasma, à la caractérisation *in situ* de la phase plasmagène par SEO et par SM, ainsi qu'à une première caractérisation des propriétés de surface des couches déposées (angle de contact). En revanche, l'apport du laboratoire d'accueil canadien (LBB) a été essentiel pour compléter la caractérisation physico-chimique des dépôts (analyses XPS, FTIR-ATR, AFM), ainsi que pour évaluer l'adhérence et la stabilité des couches (*small punch test*).

5. Structure de la thèse

Le premier chapitre introduit la problématique du sujet. L'attention sera portée sur les maladies cardiovasculaires et les techniques chirurgicales utilisées pour leur traitement. Puis, il sera question des *stents* coronariens, en précisant les matériaux avec lesquels ils sont fabriqués pour se concentrer ensuite sur l'acier inoxydable 316L, le

matériau le plus couramment utilisé actuellement pour leur fabrication. Pour cette raison, il sera le substrat utilisé pour les dépôts.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la stratégie de recherche proposée pour atteindre les objectifs du projet. Tout d'abord, les traitements de surface par procédés plasmas seront présentés, en se focalisant plus particulièrement sur les procédés de polymérisation assistée par plasma basse pression permettant le dépôt de couches minces aminées. Après justification du choix de la molécule d'allylamine comme précurseur pour les dépôts, le rôle des différents paramètres de marche du réacteur sur les propriétés physico-chimiques des dépôts sera discuté. Une description des principales techniques de diagnostic *in situ* des décharges plasmas ainsi que leur application à l'analyse d'un plasma d'allylamine sera également discutée. Ce chapitre présente finalement une revue de la littérature sur la stabilité en milieu aqueux et l'évaluation de l'adhérence des couches minces de polymère.

Le troisième chapitre présente le réacteur plasma basse pression ainsi que le protocole expérimental utilisé pour effectuer les dépôts. Par la suite, les appareils utilisés pour la caractérisation *in situ* de la décharge et des dépôts seront décrits.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique des couches minces d'allylamine. Il s'agira de mettre en évidence le rôle des paramètres opératoires du procédé plasma (puissance et temps de traitement) sur la sélectivité du procédé vis-à-vis de la formation des fonctions amines primaires.

Au cours du chapitre V, la résistance des dépôts à l'immersion dans l'eau déionisée sera dans un premier temps étudiée. Puis, l'attention sera portée sur les propriétés d'adhérence des couches d'allylamine après déformation plastique. Ces deux études démontreront la pertinence de l'utilisation des dépôts aminés dans le cadre des *stents* coronariens.

Enfin, le chapitre VI est dédié à la caractérisation *in situ* de la phase plasmagène du point de vue énergétique et de sa composition chimique. La spectroscopie d'émission optique a été utilisée afin d'identifier l'évolution de la proportion des espèces excitées au sein du plasma et du caractère énergétique de la décharge en fonction des paramètres opératoires du réacteur. La spectrométrie de masse a été utilisée pour identifier les espèces stables issues de la fragmentation du précurseur au sein de la décharge et comprendre le rôle des paramètres opératoires sur la sélectivité du procédé.

Une conclusion générale resumerá les principaux résultats de ces travaux et dégagerá les perspectives ouvertes par cette étude.

6. Bibliographie

- [1] Site Internet de l'Organisation Mondiale de la Santé (World Health Organisation), www.who.int/mediacentre/factsheets/fs317/fr/index.html (2009)
- [2] American Heart Association, "Heart and Strokes Facts", Source: www.americanheart.org/downloadable/heart/1056719919740HSFacts2003text.pdf (2009)
- [3] Wieneke H., Sawitowski T., Wendt S., Fischer A., Dirsch O., Karoussos Ira A., Erbel R., *Herz* **27**, 518 (2002)
- [4] Riepe G., Heintz C., Kaiser E., Chafke N., Morlock M., Gross-Fengels W., Imig H., *Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg.* **24**, 117 (2002)
- [5] Boffetta P., *Scand. J. Work Environ. Health* **19**, 67 (1993)
- [6] Food and Drug Administration, "Guidance for Industry and FDA Staff, Non-Clinical Tests and Recommended Labeling for Intravascular Stents and Associated Delivery Systems" Source: <http://www.fda.gov/cdrh/ode/guidance/1545.pdf> (2009)
- [7] Food and Drug Administration, "Guidance for Industry – Coronary Drug-Eluting Stents – Non Clinical and Clinical Tests", Source: <http://www.fda.gov/cdrh/ode/guidance/6255.pdf> (2009)
- [8] Haidopoulos M., Turgeon S., Laroche G., Mantovani D., *Surf. Coat. Technol.* **197**, 278 (2005)
- [9] Haidopoulos M., Turgeon S., Sarra-Bournet C., Laroche G., Mantovani D., *J. Mater. Sci– Mater. Med.* **17**, 647 (2006)
- [10] Haidopoulos M., Turgeon S., Laroche G., Mantovani D., *Plasma Process. Polym* **2**, 424 (2005)
- [11] Lewis F., Maheux-Lacroix B., Turgeon S., Mantovani D., « Adhesion assesment of ultra-thin plasma polymerized coatings on stainless steel using the small-punch test », *Adhesion Aspects of Thin Films* (Vol 3.), p. 71, Editions K.L. Mittal, V.S.P. Intl Science, Leiden (2007)
- [12] Lewis F., Horny P., Hale P., Turgeon S., Tatoulian M., Mantovani D., *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **41**, 045310 (2008)
- [13] Touzin M., Chevallier P., Lewis F., Turgeon S., Holvoet S., Laroche G., Mantovani D., *Surf. Coat. Technol.* **202**, 4884 (2008)
- [14] Chevallier P., Lepelletier C., Hale P., Horny P., Turgeon S., Pireaux J-J., Mantovani D., *27th Annual Conference of The Canadian Biomaterials Society – Book of Abstract*, Quebec City, 20-23 Mai 2009, p. 93
- [15] Nelea V., Holvoet S., Turgeon S., Mantovani D., *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **42**, 225208 (2008)
- [16] Chevallier P., Janvier R., Mantovani D., Laroche G., *Macromol. Biosci* **5**, 829 (2005)
- [17] Meyer-Plath A.A., Finke B. Schroeder K., Ohl A., *Surf. Coat. Technol.* **174**, 877 (2003)
- [18] Chatelier R.C., Xie X., Gengenbach T.R., Griesser H.J., *Langmuir* **11**, 2576 (1995)
- [19] Truica-Marasescu F., Jedrzejowski P., Wertheimer M.R., *Plasma Process. Polym* **1**, 153 (2004)
- [20] Massey S., Cloutier P., Hale P., Bazin M., Sanche L., Mantovani D., Roy D., *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 383 (2008)
- [21] Massey S., Gallino E., Cloutier P., Tatoulian M., Sanche L., Mantovani D., Roy D., *Polym. Degrad. Stabil.* **95**, 153 (2010)
- [22] Denis L., Cossement D., Godfroid T., Renaux F., Bittencourt C., Snyders R., Hecq M., *Plasma Process. Polym.* **6**, 199 (2009)

[23] Beck A.J., Candan S., Short R., D., Goodyear A., Braithwaite N.S.J., *J. Phys. Chem. B* **105**, 5730 (2001)

Chapitre I

Problématique

1. Introduction

Ce chapitre présente la problématique du sujet. L'attention sera portée sur les maladies cardiovasculaires et les techniques chirurgicales utilisées pour leur traitement. Par la suite, les endoprothèses vasculaires de type *stent* et les matériaux avec lesquels elles sont fabriquées seront décrites. En particulier, le cas de l'acier inoxydable 316L, le matériau le plus couramment utilisé pour leur fabrication, sera analysé. Pour cette raison, il sera le substrat utilisé au cours de ces travaux. Les performances biologiques d'un tel matériau seront aussi discutées. Le chapitre se terminera avec la description des problématiques liées aux *stents* recouverts.

2. Les maladies cardiovasculaires

2.1. Généralités et statistiques

Les décès liés aux maladies cardiovasculaires touchent une partie importante de la population mondiale. Selon les statistiques fournies par l'Organisation Mondiale de la Santé, les maladies cardiovasculaires sont la première cause de décès dans le monde (17,5 millions de décès/an) [1, 2]. Le taux de décès varie d'un pays à l'autre selon les habitudes de vie et des soins de santé disponibles. Cependant, plus de 80% des décès ont lieu dans des pays à revenu moyen ou faible, et touchent presque dans les mêmes proportions les hommes et les femmes [1]. En Europe, elles sont à l'origine de 40% des décès, soit environ 2 millions chaque année [3]. Cela a comme conséquence une augmentation des coûts pour les systèmes de santé. Par exemple, le coût associé aux pathologies liées aux maladies cardiovasculaires en Europe a été près de 110 milliards d'euros en 2006 [3]. En ce qui concerne la situation en France, selon la Fédération Française de Cardiologie (FFC), 180 000 décès par an sont provoqués par les maladies cardiovasculaires [4]. La situation est très similaire en Amérique du Nord où les maladies cardiovasculaires représentent près du tiers des décès (35% aux Etats-Unis et 33% au Canada) [5].

Parmi les différentes pathologies touchant le système cardiovasculaire, les problèmes d'athérosclérose représentent une partie très importante. L'athérosclérose, dont le mot prend son origine du mot grecque « *athéré* » (caillot) et « *skleros* » (dur), est une maladie évolutive du système cardiovasculaire caractérisée par la formation d'une plaque, dite athérosclérotique, sur les parois internes des artères (Figure I.1). Cette plaque, composée entre autres de substances grasses, de cholestérol et de calcium,

peut obstruer partiellement ou totalement la circulation sanguine, diminuant ainsi l'apport d'oxygène dans le corps. Ces plaques peuvent également devenir instables et se casser en donnant naissance à des agrégats de sang (thrombus) qui peuvent bloquer complètement le flux sanguin. Bien qu'elle soit une maladie très fréquente et largement étudiée, ses origines sont encore mal définies. Cependant, plusieurs facteurs de risque peuvent être identifiés [2] :

- 1) l'endommagement de l'endothélium, la couche la plus interne du tissu artériel.
- 2) la sédentarité.
- 3) l'hypertension.
- 4) le tabagisme.
- 5) une alimentation trop riche en graisse.
- 6) les facteurs génétiques.

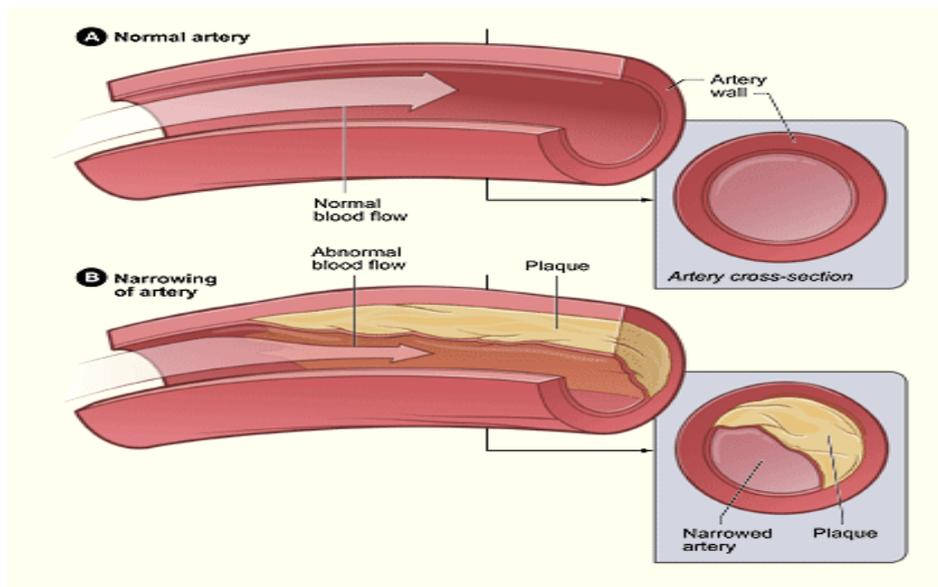


Figure I.1 : Artère saine (a) et artère atteinte d'athérosclérose (b) ¹

2.2. Méthodes de traitement

Pour pallier aux problèmes d'athérosclérose, plusieurs méthodes de soin peuvent être utilisées selon l'état d'avancement et la gravité de la maladie [6,7]. Si la maladie n'est pas encore à un stade trop avancé, des médicaments (nitrates, bêta bloquantes, aspirine, statines) ainsi qu'un régime alimentaire équilibré peuvent suffire pour contrôler ou ralentir son état d'avancement. Cependant, les traitements médicamenteux

¹ Source : http://www.nhlbi.nih.gov/health/dci/Diseases/Hbc/HBC_WhatIs.html (2010).

ne sont pas toujours efficaces pour soulager les symptômes de ces maladies. Il devient alors nécessaire d'utiliser des méthodes cliniques pour traiter les artères bloquées. En particulier, les approches chirurgicales envisageables sont de deux types : la chirurgie classique et la chirurgie endovasculaire. Dans le premier cas, il s'agit d'exclure la partie malade de l'artère et la remplacer par un conduit cylindrique, généralement fabriqué en polymère (par exemple, *Dacron* ou *Teflon*), qui sera capable de rétablir l'architecture artérielle [8]. Ce type de technique, bien maîtrisée par les chirurgiens, est encore très utilisé bien qu'elle nécessite des interventions chirurgicales lourdes et invasives.

À l'heure actuelle, les spécialistes ont, en revanche, de plus en plus tendance à s'orienter vers le domaine de la chirurgie dite « non invasive », dont le principe est d'intervenir par voie percutanée et intravasculaire sur les lésions artérielles [9]. L'angioplastie par ballonnet, qui consiste à introduire par cathéter un ballonnet dans une artère bloquée par une plaque, est la plus utilisée parmi ces techniques. L'introduction du cathéter peut se faire selon trois approches distinctes : inguinale/fémorale, brachiale ou transradiale². Une fois le cathéter sur le site malade, le ballonnet est gonflé afin d'agrandir la lumière artérielle et augmenter ainsi le débit sanguin. Cependant, l'utilisation de cette technique peut engendrer deux complications majeures lors de la période de post-implantation :

- 1) une brutale occlusion des artères traitées (5 à 8% des cas) [10,11] et,
- 2) une reformation de la plaque sténosante (resténose) dans au moins 35% des cas au cours des trois à six mois suivant l'intervention [12, 13].

Pour faire face aux problèmes de resténose et pour donner en plus un soutien mécanique aux parois artérielles, la pose d'une prothèse endovasculaire permanente, communément appelée *stent*, peut être rajoutée à la simple dilatation de l'artère par angioplastie par ballonnet.

² Approche inguinale/fémorale : le cathéter est introduit au niveau de l'aîne à travers une petite incision effectuée au niveau de la cuisse.

Approche brachiale : le cathéter est introduit dans le corps du patient au niveau du coude.

Approche transradiale : le cathéter est introduit dans le corps du patient au niveau du poignet.

3. Les stents coronariens

3.1. Généralités

Les *stents* coronariens (Figure I.2) sont des structures de renforcement déployées dans une zone lésée d'une artère. Les *stents* sont de forme variable et leur diamètre peut aller de quelques millimètres au centimètre selon le diamètre de l'artère à traiter et selon que le *stent* soit déployé ou pas. Les fonctions principales du *stent* sont :

- 1) de supporter mécaniquement l'artère et,
- 2) de comprimer la plaque sténosante contre les parois de l'artère afin de rétablir le flux sanguin.

Plusieurs types de géométrie (tube, anneau, spirale, grillage) de *stents* sont maintenant disponibles sur le marché selon les propriétés mécaniques recherchées et du diamètre du *stent* [14].

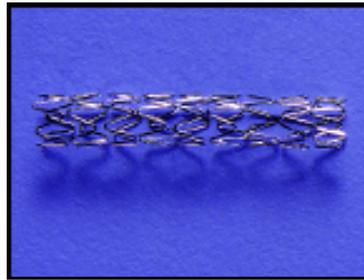


Figure I.2 : *Stent coronarien*³

L'implantation d'un *stent* dans le corps d'un patient s'effectue à l'aide d'un cathéter en utilisant la même procédure utilisée dans le cas de l'angioplastie par ballonnet décrite à la section 2.2 (chapitre I). Dans le cas de l'utilisation d'un *stent*, ce dernier est placé sur le cathéter à ballonnet. Par la suite, lorsque le cathéter est inséré dans le corps du patient, le médecin injecte dans l'artère un agent de contraste radiologique par le biais du cathéter afin d'observer déplacement du cathéter au sein des artères. Une fois que le site à traiter est atteint, le ballonnet est gonflé afin de permettre l'expansion du *stent* (Figure I.3). Lors du gonflement du ballonnet, le *stent* est déformé plastiquement (déformation élastique négligeable), c'est-à-dire de façon irréversible. Une fois que le *stent* est correctement positionné et déployé, le médecin retire le

³ Source : <http://stuff.mit.edu/people/vishal/cardiovascular.html> (2010).

cathéter et le *stent* reste en position dans l'artère, fournissant ainsi un support mécanique à l'artère et permettant aussi la compression de la plaque athérosclérotique

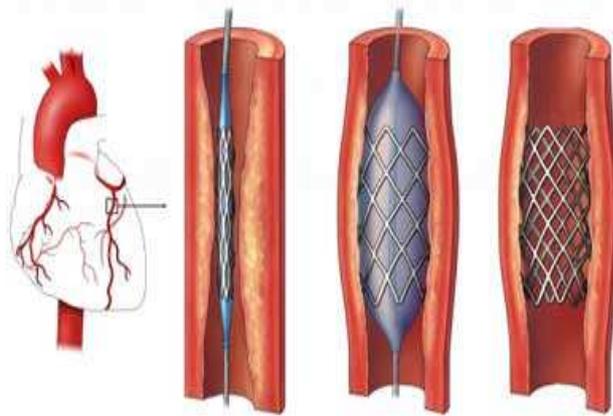


Figure I.3 : Procédure d'implantation d'un *stent*⁴

Le premier dispositif a été appliqué en 1969 par Dotter dans des artères périphériques de chien [15]. Après différentes améliorations apportées au cours des années, la première implantation chez l'être humain d'un *stent* coronarien a été effectuée par Puel et son équipe [16]. En 1994, le *stent Palmaz-Schatz*TM « *Balloon Expandable Stent* » (*Cordis Corporation*) a été approuvé par la *Food and Drug Administration* (FDA) [17]. Le marché mondial des *stents* a ainsi connu une croissance exponentielle. En effet, à chaque année, plus d'un million d'interventions percutanées sur les artères coronariennes (environ 80% du total des implantations) sont accompagnées de la pose d'un *stent*, pour un coût total d'environ 4 milliards d'euros [18].

3.2. Matériaux pour la fabrication des *stents*

Pour répondre au cahier des charges, les *stents*, une fois déployés dans l'artère, doivent posséder une plasticité et une élasticité suffisante pour soutenir la paroi artérielle. En effet, une fois mis en place et déployé, le *stent* doit être capable de résister à une déformation plastique, en particulier aux nœuds de jonction et dans les zones courbes qui représentent les parties les plus sollicitées (Figure I.4). Les travaux effectués sur des *stents* commerciaux de type *Cordis BX Velocity*[®] par le groupe de Migliavacca ont démontré que le niveau de déformation plastique du *stent* dépend de

⁴ Source : http://www.cheo.on.ca/francais/8000_cardio_8.shtml (2010).

plusieurs facteurs tels que la géométrie de la structure du *stent*, le diamètre d'expansion et l'épaisseur du treillis métallique [19, 20]. D'autres études par éléments finis sont en accord avec ces facteurs de dépendance [21, 22]. Dans les régions les plus sollicitées, la déformation plastique maximale peut atteindre 25% selon le degré d'expansion du *stent* (Figure I.5). Aussi, il est à noter que les *stents* doivent posséder une flexibilité suffisante pour pouvoir être acheminés au travers des vaisseaux de petit diamètre.

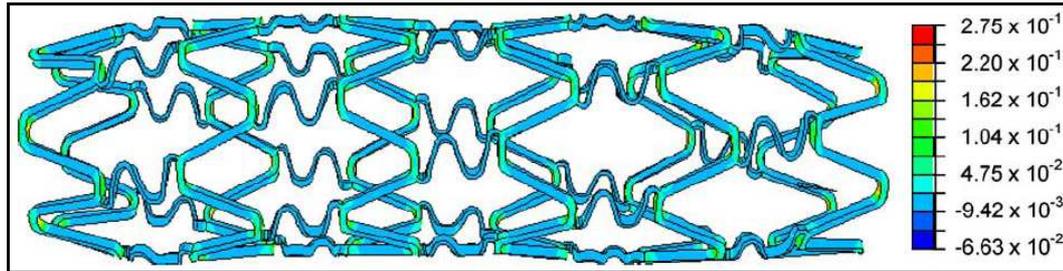


Figure I.4 : Modélisation numérique par la méthode des éléments finis de la déformation d'un *stent* [19]

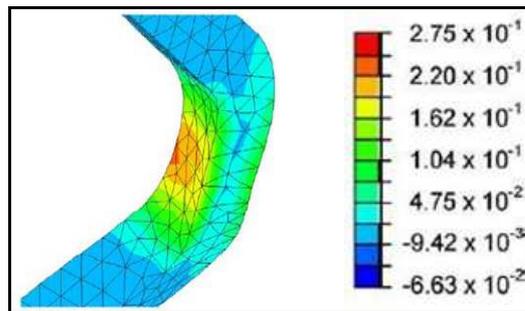


Figure I.5 : Modélisation numérique par la méthode des éléments finis de la déformation d'un *stent* (grossissement de la Figure I.4) [19]

Une bonne résistance à la corrosion est également requise, car le sang constitue un milieu chimique agressif pour tout matériau en contact avec ce dernier à cause de la présence d'ions chlore et de l'oxygène dissout dans le sang. De plus, leur surface doit être thrombo-résistante, c'est-à-dire qu'elle ne doit pas favoriser l'adhésion et le dépôt de plaquettes. Enfin, pour être acheminé jusqu'au site d'implantation, le parcours du *stent* à l'intérieur du corps est suivi à l'aide de différentes techniques d'imagerie basées sur les ultra-sons, les rayons X ou la résonance magnétique. Alors, les matériaux utilisés pour la fabrication des *stents* doivent être aussi visibles aux ultra-sons et à la résonance magnétique nucléaire (RMN) et opaques aux rayons X.

Les alliages métalliques présentent le meilleur compromis entre propriétés mécaniques et structurales, ce qui est un paramètre critique pour le choix du matériau de fabrication des *stents*. Actuellement, 70% des *stents* commercialisés sont fabriqués en acier inoxydable AISI 316L, un alliage métallique composé principalement de fer (entre 60 et 65%), de chrome (16-18%), de nickel (10-14%) et avec une faible teneur en carbone (0,03% en poids) [23]. Le contenu en chrome donne à ce type d'acier de bonnes propriétés mécaniques et surtout une bonne résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche de passivation d'oxyde (en général Cr_2O_3) en surface. Cette couche protège l'acier contre l'agressivité chimique du milieu sanguin.

Un autre matériau utilisé est le *Nitinol*, un alliage métallique équiatomique (50% nickel-50% titane) à mémoire de forme. Cette dernière propriété permet à ce type de *stent* de se dilater sous l'action de la chaleur corporelle, combinée ou non à l'action mécanique du gonflement du ballonnet [24]. Il possède aussi une bonne résistance à la corrosion, grâce à la présence d'une couche de passivation de TiO_2 sur la surface, même si certaines études ont montré la présence d'ions Ni dans le sang qui est associée aux phénomènes de corrosion en milieu physiologique de ce type de matériau [25, 26]. Cet alliage est caractérisé aussi par de bonnes propriétés physiques telles qu'une faible densité, une résistance élevée à la fatigue, et surtout une malléabilité et une ductilité excellentes qui permettent différentes mises en forme. Cependant, son coût de production plus élevé par rapport à l'acier 316L constitue le facteur limitant pour son utilisation comme matériau de fabrication des *stents* à l'échelle industrielle.

Une autre famille d'alliages utilisés pour la fabrication des *stents* est les alliages chrome-cobalt [27, 28]. Cette famille d'alliages est caractérisée par de bonnes propriétés de biocompatibilité, ce qui justifie leur utilisation depuis plusieurs années dans le domaine orthopédique et dentaire [29]. Par ailleurs, ces alliages présentent une excellente flexibilité associée à une bonne radio-opacité. Cependant, la possibilité d'assister au relargage d'ions de chrome et de cobalt dans le corps du patient suite à des phénomènes de corrosion représente leur majeur inconvénient, car ces éléments peuvent entraîner des réactions allergiques chez certains sujets.

Grâce à ses bonnes propriétés de résistance à la corrosion due à la présence d'un oxyde très stable en surface, le tantale a été utilisé pour la fabrication des *stents* [30]. Le tantale présente une radio-opacité optimale qui permet un positionnement exact du *stent* à l'intérieur du corps. Cependant, ses faibles propriétés mécaniques et sa tendance à

donner naissance à des thrombus ont causé son abandon progressif pour la fabrication des *stents* [31].

Enfin, les alliages platine-iridium sont caractérisés par de bonnes propriétés mécaniques et une bonne biocompatibilité (faible réponse inflammatoire) associées à une bonne radio-opacité [32]. Leur utilisation est limitée à cause de leur coût de production élevé par rapport aux autres matériaux.

En plus des problèmes de resténose, l'implantation permanente d'un *stent* peut générer des complications additionnelles à long terme telles que la formation d'un thrombus, des irritations permanentes et des réponses inflammatoires. Ces dernières complications sont à la base d'études pour développer des *stents* biodégradables, fabriqués en polymère (par exemple : poly-L acide lactique) ou en métal (par exemple : fer, alliages à base de magnésium). Ces *stents* sont capables de remplir leur fonction de soutien mécanique à court terme et de prévenir les complications à long terme en étant fabriqués avec des matériaux bio-résorbables par le corps humain [23, 33, 34].

3.3. Matériau utilisé pour l'étude : l'acier inoxydable 316L

Compte tenu de l'importante commercialisation des *stents* fabriqués en acier inoxydable 316L, une attention particulière sera portée sur ce matériau. Pour cette même raison, l'acier 316L a été choisi comme substrat pour cette étude.

3.3.1. Propriétés physico-chimiques

L'acier inoxydable 316L fait partie de la famille des aciers austénitiques qui sont caractérisés par une structure cubique à faces centrées. La composition chimique de ce type d'acier est resumée au Tableau I.1. L'acier 316L est caractérisé par un faible taux de carbone, ce qui permet d'augmenter sa résistance à la corrosion en milieu chloré en limitant la précipitation de carbures métalliques aux joints de grain. Outre le fer, le principal composant de cet alliage est le chrome qui confère lui aussi une augmentation de la résistance à la corrosion grâce à la formation en surface d'une couche de passivation à base d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). L'épaisseur de cette couche est généralement comprise entre 1 et 10 nm [36]. La présence de nickel sert également à augmenter la résistance à la corrosion et aussi à stabiliser la phase austénitique à température ambiante [36]. Finalement, le molybdène et l'azote sont présents afin

d'augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et crevasses, qui sont des types de corrosion [36].

<u>Eléments</u>	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
<u>Composition</u>	< 0,03	2,0	1,0	0,04	0,03	16,0-	2,00-	10,0-	Balance
<u>(% massique)</u>						18,0	3,00	14,0	

Tableau I.1 : Composition massique de l'acier inoxydable 316L [35]

Les propriétés mécaniques de l'acier inoxydable 316L varient en fonction du procédé de fabrication (à chaud ou à froid). Généralement, l'acier est durci à froid avec des étapes intermédiaires de chauffage thermique afin d'éviter toute formation de carbure de chrome aux joints de grain. Ces zones sont, en effet, des sites préférentiels pour le début des phénomènes de corrosion [37]. Ses principales caractéristiques, en plus d'une bonne résistance à la corrosion, sont une excellente formabilité, une bonne résistance à la traction et à la rupture à haute température, ainsi qu'une haute résistance au fluage (Tableau I.2).

<u>Propriété</u>	<u>Valeur</u>
Densité	7,9 g/cm ³
Module élastique	190-210 GPa
Résistance à la traction	460-860 MPa
Allongement à la rupture	<60%
Dureté (Brinell)	160-190

Tableau I.2: Propriétés volumiques de l'acier inoxydable 316L [37]

3.3.2. Performances biologiques

La biocompatibilité, définie comme la capacité d'un matériau à être utilisé avec une réponse appropriée de l'hôte pour une application spécifique, est une caractéristique fondamentale pour un *stent* [38]. Une autre caractéristique importante qu'un *stent* doit satisfaire est l'hémocompatibilité, c'est-à-dire la biocompatibilité vis-à-vis du milieu sanguin.

Bien que les *stents* permettent de réduire le taux de resténose par rapport à l'angioplastie, plusieurs complications peuvent survenir à la suite de leur implantation

[12, 13]. Certaines complications cliniques peuvent se manifester à court terme. Par exemple, suite à l'endommagement des parois artérielles lors de l'implantation du dispositif, l'inflammation, qui peut avoir lieu à partir de la zone endommagée, peut être suivie par la formation d'un thrombus qui peut obstruer totalement le flux sanguin. D'autres complications, comme la resténose, peuvent également survenir [39]. Le taux de resténose peut atteindre 30% après trois mois d'implantation, même si les causes responsables de ce type de complication demeurent encore incomprises dans leur totalité et parfois les études se révèlent contradictoires [40-42]. Le travail de Köster *et al.* [41] démontre que les patients possédant une hypersensibilité aux métaux, plus particulièrement au nickel, sont plus susceptibles de développer une resténose, tandis que trois ans plus tard, les études d'Iijima concluent que les allergies aux métaux ne sont pas corrélées au taux de resténose survenant immédiatement après l'implantation, mais qu'elles sont corrélées avec la resténose qui survient de manière récurrente [42].

D'autres complications cliniques se manifestent à plus long terme, en général plusieurs mois après l'implantation du dispositif, principalement à cause d'une dégradation des propriétés de surface de l'acier 316L. En effet, malgré les bonnes propriétés de résistance à la corrosion de ce matériau, le sang peut déstabiliser la couche de passivation de Cr_2O_3 [43, 44]. De plus, des hétérogénéités locales (introduites lors du processus de fabrication) ou des fissurations (provoquées lors du déploiement dans l'artère) peuvent rendre la surface de l'acier plus sensible aux phénomènes de corrosion [45]. Des études ont montré que des phénomènes de corrosion localisée sur les *stents* métalliques peuvent entraîner le relargage d'ions potentiellement toxiques (nickel, chrome, fer) ou, moins fréquemment, des fractures du dispositif (Figure I.6) [41, 43, 46].

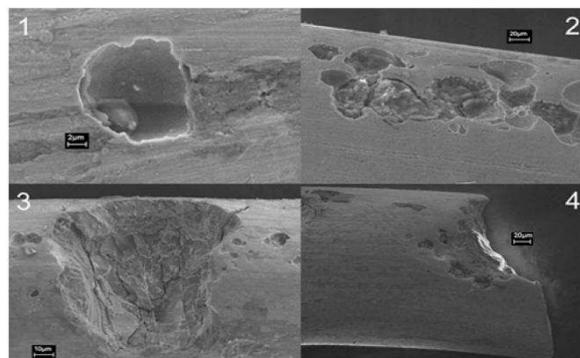


Figure I.6: Phénomènes de corrosion à la surface d'un stent fabriqué en acier inoxydable 316L [45]

Les produits de corrosion peuvent réagir avec l'organisme, donnant naissance à des réponses défavorables dans la plupart des cas. En s'accumulant sur le site d'implantation, les ions de nickel et de fer peuvent endommager les tissus environnants et entraîner la formation d'un tissu fibreux [44, 47]. De plus, ces éléments, transportés par le sang, peuvent migrer et s'accumuler sous forme de complexes organométalliques, d'ions métalliques libres, de sels ou d'oxydes métalliques dans des organes comme la rate, les poumons, le foie et les reins. Plusieurs études *in vitro* et *in vivo* ont été réalisées pour comprendre les effets d'une telle accumulation sur le milieu biologique [42, 48-53]. Les résultats obtenus pour chaque élément sont résumés au Tableau I.3.

<u>Elément</u>	<u>Effet</u>	<u>Conséquences</u>	<u>Références</u>
Fe	Accumulation en grande quantité dans la rate	Modification du métabolisme des cellules (chez les souris)	[42]
Cr	1. Liaison aux protéines du plasma sanguin (ions Cr ³⁺) 2. Liaison aux globules rouges et blancs (ions Cr ⁶⁺) 3. Accumulation dans la rate, les poumons, le foie et les reins	Réactions allergiques, cytotoxicité, mutagenicité, cancérinogénicité	[48-52]
Ni	Faible accumulation dans la rate	Réactions allergiques, cytotoxicité, mutagenicité, cancérinogénicité	[49, 50]
Mo	Rejeté dans les urines	-	[53]

Tableau I.3: Effets des éléments constituant l'acier inoxydable 316L sur le milieu biologique

Le nickel et le chrome (sous ses formes oxydées Cr³⁺ et Cr⁶⁺) peuvent provoquer des réactions allergiques, c'est-à-dire une augmentation de la réponse immunitaire de l'organisme [54]. En particulier, entre 13 et 17% de la population est allergique au nickel. Cela fait du nickel l'élément le plus allergène qui existe [55]. Le fer par contre

n'a pas d'effets allergiques répertoriés. Le pouvoir cytotoxique (capacité d'une substance à détruire une cellule) du nickel, sous sa forme oxydée Ni^{2+} , est directement proportionnel à sa concentration [56]. En ce qui concerne le chrome, sa forme oxydée Cr^{6+} est reconnue pour être cytotoxique vis-à-vis de nombreux types de cellules tandis que sa forme Cr^{3+} est 10 à 100 fois moins cytotoxique [54, 57]. De plus, le chrome et le nickel, sous leur forme Cr^{6+} et Ni^{2+} , sont identifiés comme deux éléments mutagènes, c'est-à-dire capables d'induire des modifications de la molécule d'ADN [58]. Enfin, les formes oxydées Cr^{6+} et Ni^{2+} sont aussi classées comme cancérigènes lorsque leurs poussières sont inhalées.

En conclusion, même si l'acier inoxydable 316L présente des bonnes propriétés de résistance à la corrosion, des phénomènes de corrosion localisée peuvent avoir lieu à la surface des *stents* après exposition à long terme en milieu biologique. En général, les ions largués dans l'organisme ont généralement un caractère toxique. Le dépôt d'un revêtement protecteur à la surface des *stents* représente une solution prometteuse afin de limiter les complications cliniques associées aux phénomènes de corrosion.

3.4. *Stents avec revêtement*

L'utilisation d'un revêtement protecteur permet de modifier les propriétés de surface (composition chimique, rugosité, etc.) d'un *stent* en permettant un meilleur contrôle des interactions *stent*/milieu physiologique tout en conservant les propriétés de cœur du matériau. Afin d'effectuer le dépôt des revêtements, différentes techniques sont utilisées: les procédés de galvanisation [59], le trempage (*dipping*) [60, 61], la pulvérisation (*sputtering*) simple ou suivie par un bombardement ionique [59, 62, 63], ou encore les procédés plasma [64-68].

3.4.1. Types de revêtement

Les revêtements utilisés dans le cadre du recouvrement des *stents* peuvent être de quatre types (Tableau I.4) : inorganiques, polymères, matériaux poreux ou cellules endothéliales.

<u>Catégorie de revêtement</u>	<u>Type de revêtement</u>	<u>Références</u>
Inorganique	Nitride de titane (TiN)	[69]
	Carbone pyrolytique	[70]
	Carbone diamant	[71-73]
	Carbure de silicium (SiC)	[74-76]
	Or	[77-81]
	Oxyde d'iridium	[82-84]
Polymères	Polymères fluorocarbonés	[85-86]
	Polyuréthane (PU)	[87-89]
	Copolymères (ex : PLGA ⁵ , PEVA ⁶ /PBMA ⁷ , styrène/ <i>b</i> -isobutylène/ <i>b</i> -styrène, etc.)	[14, 23, 90, 91]
	Polymères naturels (phosphorylcholine, acide hyaluronique, fibrine)	[96-101]
Matériaux poreux	Polyuréthane (PU)	[103]
	Oxyde d'aluminium	[104]
Cellules endothéliales	-	[106]

Tableau I.4: Matériaux utilisés pour le recouvrement des stents

Les céramiques, comme le nitride de titane (TiN), ont une biocompatibilité limitée et ont tendance à se fissurer lors du déploiement du *stent* [69]. Le carbone pyrolytique [70], le carbone diamant (*diamond-like carbon*, DLC) dopé avec azote et oxygène [71-73] et les semi-conducteurs (par exemple : SiC:H) [74-76] sont caractérisés par une bonne biocompatibilité mais, comme dans le cas des céramiques, n'ont pas une élasticité suffisante pour suivre la déformation plastique du *stent*. Des recouvrements à base d'or ont également été testés. Ils présentent de bonnes propriétés de biocompatibilité et de radio-visibilité mais, en revanche, plusieurs études ont montré qu'ils ont tendance à augmenter les risques de thrombose et de resténose [77-81]. En ce qui concerne les revêtements à base d'oxyde d'iridium, leur majeur inconvénient est lié

⁵ PLGA : poly(acide lactique/acide glycolique).

⁶ PEVA : poly(éthylène/vinyl acétate).

⁷ PBMA : poly(*n*-butyl méthacrylate).

à leur tendance à former, lors des phénomènes de corrosion, du peroxyde d'oxygène, un produit qui peut être à la base de réponses inflammatoires de l'organisme [82-84].

Les revêtements polymères, en plus d'assurer une bonne protection contre la corrosion, présentent, par rapport aux revêtements cités précédemment, l'avantage de pouvoir être utilisés comme support pour le relargage de médicaments dans le corps afin de réduire le taux de complication clinique. C'est le cas des *stents* à relargage de médicaments (*Drug Eluting Stents*) [92-95]. Une diminution drastique des risques de resténose a été obtenue en utilisant des agents anti-proliférants, comme le *Sirolimus* et le *Paclitaxel*. Le premier est capable de prévenir la reproduction cellulaire sans causer la mort des cellules et, en plus, il possède des propriétés anti-inflammatoires [92,93]. Le *Paclitaxel*, en revanche, est capable d'inhiber l'hyperplasie néointimale⁸ [94]. Les anticoagulants, tels que l'héparine, peuvent également être utilisés afin de diminuer le risque de formation d'un thrombus [95]. Cependant, à l'heure actuelle, les effets à long terme de leur implantation ne sont pas encore répertoriés, principalement à cause de leur récente commercialisation. Un autre inconvénient est la possibilité que des fragments du polymère utilisé comme support pour les médicaments soient relargués dans l'organisme. Cela peut induire une réponse inflammatoire du système immunitaire [23]. Il est alors fondamental de développer des polymères présentant une stabilité optimale en milieu physiologique et d'excellentes propriétés de biocompatibilité et d'hémocompatibilité.

L'utilisation de recouvrements à base de polymères naturels, tels que la phosphorylcholine (phospholipide présent dans la composition de la membrane extérieure des globules rouges) [96,97], l'acide hyaluronique (glycosaminoglycane faisant partie des principaux composants de la matrice extracellulaire) [98, 99] ou la fibrine (protéine produite lors de la coagulation du sang) [100, 101], est une autre solution prometteuse. En effet, ces polymères facilitent l'endothélisation du dispositif et présentent un taux de réaction inflammatoire négligeable. L'ensemble de ces recherches a amené la FDA à approuver plusieurs types de *stents* (Tableau I.5) recouverts ou non [91, 102].

⁸ L'hyperplasie néointimale est un processus complexe qui entraîne le dysfonctionnement des cellules endothéliales, une surprolifération des cellules musculaires lisses et la diminution progressive de la lumière des vaisseaux sanguins au sein d'une zone dilatée suite à une angioplastie par ballonnet.

<u>Dispositif</u>	<u>Fabricant</u>	<u>Matériau de fabrication</u>	<u>Type de revêtement</u>	<u>Médicament relargué</u>
Stents métalliques non recouverts				
<i>ACT-One</i> [®]	<i>Progressive Angioplasty Systems (USA)</i>	<i>Nitinol</i>	-	-
<i>GFX</i> [®]	<i>Applied Vascular Engineering (USA)</i>	Acier inoxydable 316	-	-
<i>InFlow</i> [™]	<i>InFlow Dynamics (Allemagne)</i>	Acier inoxydable 316	-	-
<i>Multi-Link Vision</i> [™]	<i>Guidant (USA)</i>	Alliage Cr-Co (L-605)	-	-
<i>NIRFLEX</i> [™]	<i>Medinol (Israël)</i>	Acier inoxydable 316L/or	-	-
<i>Palmaz-Schatz</i>	<i>Cordis (USA)</i>	Acier inoxydable 316	-	-
<i>BeStent</i> [™] 2	<i>Medtronic (USA)</i>	Acier inoxydable 316L		
Stents métalliques recouverts (sans relargage de médicaments)				
<i>Liberté</i> [™] <i>Monorail</i> [™]	<i>Boston Scientific (USA)</i>	Acier inoxydable 316		
<i>Biodiv Ysio</i> [™] AS	<i>Biocompatible Cardiovascular (USA)</i>	Acier inoxydable 316	Phosphorylcholine	-
<i>Rithron-XR</i> [™]	<i>Biotronik GmbH (Allemagne)</i>	Acier inoxydable 316	SiC amorphe	-
Stents métalliques recouverts (avec relargage de médicaments)				
<i>CYPHER</i> [™]	<i>Cordis (USA)</i>	Acier inoxydable 316L	3 couches : 1) Parylène, 2) PEVA/PBMA + médicament, 3) PEVA/PBMA	<i>Sirolimus</i>
<i>TAXUS</i> [™] <i>Express</i> [™]	<i>Boston Scientific (USA)</i>	Acier inoxydable 316L	Styrène- <i>b</i> -isobutylène- <i>b</i> -styrène	<i>Paclitaxel</i>
<i>Endeavor</i> [®]	<i>Medtronic (USA)</i>	Alliage Co-Cr	Phosphorylcholine	<i>Zotalimus</i>
<i>Dexamet</i> [™]	<i>Abbott Laboratories (USA)</i>	Acier inoxydable 316L	Phosphorylcholine	<i>Dexamethasone</i>

Tableau I.5 : Différents types de stents coronariens approuvés par la FDA [91,102]

D'autres stratégies prometteuses prévoient l'utilisation de revêtements poreux ou le recouvrement de la surface des *stents* avec des cellules endothéliales. Dans le premier cas, la présence des pores dans le revêtement permet une meilleure endothélisation du dispositif ainsi que le stockage de médicaments à relarguer progressivement dans le corps [103-105]. Les résultats obtenus par Kollum ont montré l'importance du contrôle de la taille des pores afin de mieux contrôler le relargage des médicaments au cours du temps [105]. En particulier, en réduisant la taille de pores, il est possible d'augmenter le temps de relargage des médicaments jusqu'à 30 jours après l'implantation du *stent*. Les travaux effectués par Van der Giessen ont été les premiers à envisager le recouvrement de la surface d'un *stent* avec des cellules endothéliales avant son implantation [106]. Les auteurs espèrent ainsi favoriser la prolifération et la différenciation des cellules ainsi que la production de facteurs de croissance afin de limiter les phénomènes de thrombose et d'hyperplasie néointimale. Cependant, une des limites actuelles de cette stratégie est la perte ou l'endommagement d'une partie des cellules lors de la procédure d'implantation et de déploiement du *stent* ou à cause des contraintes imposées par l'écoulement du flux sanguin.

3.4.2. Problématique des *stents* recouverts

Bien que les *stents* recouverts permettent une réduction du taux de resténose, des problèmes au niveau de l'adhérence à l'interface substrat/revêtement et de la cohésion des couches ont été mis en évidence après le déploiement d'un *stent* [40, 45, 107-110]. En particulier, des phénomènes de délamination ou la formation de fissures dans le dépôt peuvent avoir lieu (Figure I.7). Dans la plupart des cas, ces défaillances surviennent aux endroits courbés du *stent* à cause du taux élevé de déformation plastique à ces endroits. Ces défaillances peuvent avoir de graves conséquences pour le patient comme l'augmentation du risque de thrombose ou d'embolie, ou encore l'augmentation du risque de corrosion de la surface métallique.

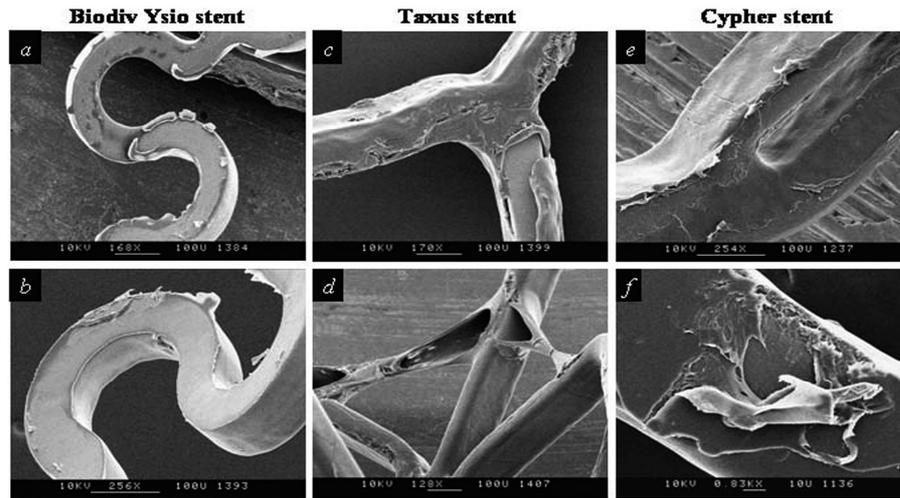


Figure I.7: *Délamination et fissuration d'un revêtement dans le cas d'un stent recouvert [107]*

Dans ce contexte, la FDA a publié un guide destiné aux industries productrices de *stents* dans lequel est établi le cahier des charges à respecter pour un revêtement d'un *stent* cardiovasculaire [111, 112]. Afin d'être efficace, le revêtement doit conserver toute son intégrité après les différentes phases de mise en place du *stent* et pendant toute sa durée d'utilisation. En effet, outre les contraintes et les déformations subies lors de son déploiement dans l'artère, le revêtement est également soumis au frottement sur le cathéter et sur les parois vasculaires lors du transport du *stent* du point d'insertion dans le corps jusqu'au site d'implantation, ainsi qu'à une contrainte de cisaillement imposée par l'écoulement pulsé du flux sanguin. Pour répondre à ces besoins, les revêtements doivent présenter, en plus d'une biocompatibilité élevée, des propriétés optimales de stabilité, d'adhérence, de durabilité et de résistance à la corrosion.

4. Conclusion

À l'heure actuelle, la méthode la plus couramment utilisée pour traiter les patients dont les artères sont affectées par de problèmes d'athérosclérose est l'angioplastie par ballonnet associée à la pose d'un petit grillage métallique appelé *stent*. Ce dernier est déployé dans l'artère lors du gonflement du ballonnet et, par la suite, reste en place sur la paroi artérielle en permettant de rétablir un flux sanguin normal. Cependant, dans 20 à 40% des cas, il se produit, suite à la pose d'un *stent*, un réocclusion de l'artère communément appelée resténose. Afin de réduire ce type de complication, les *stents* métalliques nus ont été progressivement remplacés par des

stents recouverts contenant ou non des médicaments favorisant l'endothélisation du dispositif. Cette approche a permis de réduire les complications dues à des problèmes de resténose. Cependant, plusieurs études ont mis en évidence des problèmes au niveau de l'adhérence à l'interface substrat/revêtement et de la cohésion des couches, principalement suite au déploiement du *stent*. L'apparition de défaillances comme la délamination ou la fissuration du revêtement polymère peuvent avoir de graves conséquences pour le patient (thrombose, embolie, risque de corrosion de la surface métallique du *stent*).

Afin de répondre d'une part au cahier de charges des revêtements spécifiques aux *stents* coronariens et, d'autre part, aux exigences imposées par les directives de la FDA, l'élaboration d'un procédé de dépôt permettant d'obtenir des couches biocompatibles, fortement adhérentes et stables en milieu physiologique est donc primordiale. De plus, le développement des méthodes d'évaluation de ces propriétés pour s'assurer de la fiabilité et de la sécurité des dispositifs médicaux ainsi développés représente un défi scientifique.

5. Bibliographie

- [1] Source : www.who.int/mediacentre/factsheets/fs317/fr/index.html (2009)
- [2] American Heart Association, “*Heart and Strokes Facts*”, Source: www.americanheart.org/downloadable/heart/1056719919740HSFacts2003text.pdf (2009)
- [3] Source: www.ec.europa.eu/health/health_problems/cardiovascular_diseases (2009)
- [4] Source: www.fedecardio.com/ewb_pages/m/maladie.php (2009)
- [5] American Heart Association, “*Heart Disease and Stroke Statistics–2009 Update*”, Source: www.americanheart.org/downloadable/heart/123783441267009Heart%20and%20Stroke%20Update.pdf (2009)
- [6] Source : www.sjm.com (2009)
- [7] Source : www.intelihealth.com/IH/ihtIH/WSIHW000/939/9767.html (2009)
- [8] Leon L., Greisler H.P., *Expert Rev. Cardiovasc. Ther.* **1**, 581 (2003)
- [9] Gershlick A., Baron J., *Heart* **79**, 319 (1998)
- [10] Serruys P.W., Jaegere P., Kiemeneji F., Macaya C., Rutsch W., *Eng. J. Med.* **331**, 489 (1994)
- [11] Jan F., Lancelin B., *La presse medicale* **26**, 525 (1997)
- [12] Serruys P.W., De Jaegere P., Kiemeneij F., Macaya C., Rutsch W., Heyndrickx G., Emanuelsson H., Marco J., Legrand V., Materne P., Belardi J., Sigwart U., Colombo A., Goy J.J., Van de Heuvel P., Delcan J., Morel M.-A., *New Engl. J. Med.* **331**, 489 (1994)
- [13] Fischman D.L., Leon M.B., Baim D.S., Schatz R.A., Savage M.P., Penn I., Detre K., Veltri L., Ricci D., Nobuyoshi M., Cleman M., Heuser R., Almond D., Teirstein P.S., Fish R.D., Colombo A., Brinker J., Moses J., Shaknovich A., Hirshfeld J., Bailey S., Ellis S., Rake R., Goldberg S., *New Engl. J. Med.* **331**, 496 (1994)
- [14] Hara H., Nakamura M., Palmaz J., Schwartz R.S., *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **58**, 377 (2006)
- [15] Dotter C.T., *Invest. Radiol.* **4**, 329 (1969)
- [16] Sigwart U., Puel J., Mirkovitch V., Joffre F., Kappenberger L., *New Engl. J. Med.* **316**, 701 (1987)
- [17] Source: www.fda.gov/MedicalDevices/ProductsandMedicalProcedures (2009)
- [18] Source: www.cdc.gov/nchs/ (2009)
- [19] Migliavacca F., Petrini L., Montanari V., Quagliana I., Auricchio F., Dubini G., *Med. Eng. Phys.* **27**, 13 (2005)
- [20] Migliavacca F., Petrini L., Colombo M., Auricchio F., Pietrabissa R., *J. Biomech.* **35**, 803 (2002)
- [21] Etave F., Finet G., Boivin M., Boyer J.-C., Rioufol G., Thollet G., *J. Biomech.* **34**, 1065 (2001)
- [22] Dumoulin C., Cochelin B., *J. Biomech.* **33**, 1461 (2000)
- [23] Mani G., Feldman M.D., Patel D., Agrawal C.M., *Biomaterials* **28**, 1689 (2007)
- [24] Stoeckl D., Pelton A., Duerig T., *Eur. Radiol.* **14**, 292 (2004)
- [25] Heintz C., Riepe G., Birken L., Kaiser E., Chakfe E., Morlock M., Delling G., Imig H., *J. Endovasc. Ther.* **8**, 248 (2001)
- [26] Berger-Gorbet M., Broxup B., Rivard C., Yahia L., *J. Biomed. Mater. Res.* **32**, 243 (1996)
- [27] Food and Drug Administration, “*MULTI-LINK VISION™ RX & OTW Coronary Stent System - P020047*”, Source: <http://www.fda.gov/MedicalDevices/ProductsandMedicalProcedures/DeviceApprovalsandClearances/Recently-ApprovedDevices/ucm082409.htm> (2009)
- [28] Babapulle M.N., Eisenberg M.J., *Circulation* **106**, 2859 (2002)

- [29] Rahaman M.N., Yao A.H., Bal B.S., Garino J.P., Ries M.D., *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 1965 (2007)
- [30] Ozaki Y., Keane D., Nobuyoshi M., Hamasaki N., Popma J.J., Serruys P.W., *Am. J. Cardiol.* **76**, 1103 (1995)
- [31] Lau K.W., Mak K.H., Hung J.S., *Am. Heart J.* **147**, 76 (2004)
- [32] Bhargava B., De Scheerder I., Ping Q., Yanming H., Chan R., Kim H.S., Kollum M., Cottin Y., Leon M.B., *Cathet. Cardiovasc. Interv.* **51**, 364 (2000)
- [33] Colombo A., Karvouni E., *Circulation* **102**, 371 (2000)
- [34] Di Mario C., Griffiths H., Goktekin O., *J. Interv. Cardiol.* **17**, 391 (2004)
- [35] *Metals Handbook Desk Edition*, Source: <http://products.asminternational.org/asm/servlet/Navigate> (2009)
- [36] Qiu J.H., *Surf. Interface Anal* **33**, 830 (2002)
- [37] Source: www.azom.com/details.asp?ArticleID=2382 (2009)
- [38] Williams D. F., Black J., Doherty P.J., *Consensus report of second conference on definitions in Biomaterial-tissue interfaces* **10**, Elsevier, Amsterdam, 525 (1992)
- [39] Lowe H.C., Oesterle S.N., Khachigian L.M., *J. Am. Coll. Cardiol.* **39**, 183 (2002)
- [40] Wieneke H., Sawitowski T., Wendt S., Fischer A., Dirsch O., Karoussos Ira A., Erbel R., *Herz* **27**, 518 (2002)
- [41] Koster R., Vieluf D., Kiehn M., Sommerauer M., Kahler J., Baldus S., Meinertz T., Hamm C.W., *Lancet* **356**, 1895 (2000)
- [42] Iijima R., Ikari Y., Amiya E., Tanimoto S., Nakazawa G., Kyono H., Hatori M., Miyazawa A., Nakayama T., Aoki J., Nakajima H., Hara K., *Int. J. Cardiol.* **104**, 319 (2005)
- [43] Bertrand O.F., Sipehia R., Mongrain R., Rodés J., Tardif J.-C., Bilodeau L., Côté G., Bourassa M., *J. Am. Coll. Cardiol.* **32**, 562 (1998)
- [44] Uo, M., Watari F., Yokoyama A., Matsuno H., Kawasaki T., *Biomaterials* **22**, 677 (2001)
- [45] Riepe G., Heintz C., Kaiser E., Chafke N., Morlock M., Gross-Fengels W., Imig H., *Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg.* **24**, 117 (2002)
- [46] Boffetta P., *Scand. J. Work Environ. Health* **19**, 67 (1993)
- [47] Rÿhanen J., Niemi E., Serlo W., Niemela E., Sandvik P., Pernu H., Salo T., *J. Biomed. Mater. Res.* **35**, 451 (1997)
- [48] Tracana R.B., Pereira M.L., Abreu A.M., Sousa J.P., Carvalho G.S., *J. Mater. Sci-Mater. Med.* **6**, 56 (1995)
- [49] Merrit K., Brown S.A., Sharkey N.A., *J. Biomed Mater Res.* **18**, 991 (1984)
- [50] Merrit K., Brown S.A., Sharkey N.A., *J. Biomed Mater Res.* **18**, 1005 (1984)
- [51] Bartolozzi A., Black J., *Biomaterials* **6**, 2 (1985)
- [52] Black J., Maitin E.C., Gelman H., Morris D. M., *Biomaterials* **4**, 160 (1983)
- [53] Brown S.A., Zhang K., Merrit K., Payer J.H., *J. Biomed Mater Res.* **27**, 1007 (1993)
- [54] Shrivastava R., Upreti R.K., Seth P.K., Chaturvedi U.C., *FEMS Imm. Med. Microbio* **34**, 1 (2002)
- [55] Hillen U., Haude M., Erbel R., Goos M., *Mat.-Wiss. U. Werkstofftech.* **33**, 747 (2002)
- [56] Shih C.C., Shih C.M., Chen Y.L., Su Y.Y., Shih J.S., *J. Biomed. Mater. Res.* **57**, 200 (2001)
- [57] Katz S.A., Salem H., *J. Appl. Toxic.* **13**, 217-224 (1993)
- [58] Beyersmann D., *Toxicol. Lett.* **127**, 63-68 (2002)
- [59] Hehrlein C., Zimmermann M., Metz J., Ensinger W., Kubler W., *Coron. Artery Dis.* **6**, 581 (1995)

- [60] Heldman A., Cheng L., Jenkins G., Heller P., Kim D., Ware M., Nater C., Hruban R.H., Rezai B., Abella B.S., Bunge K.E., Kinsella J.L., Sollot S.J., Lakatta E.G., Brinker J.A., Hunter W.L., Froehlich J.P., *Circulation* **103**, 2289 (2001)
- [61] Nakayama Y., Ji-Youn K., Nishi S., Ueno H., Matsuda T., *J. Biomed. Mater. Res.* **57**, 559 (2001)
- [62] Chen M., Liang H., Chiu Y., Chang Y., Wei H., Sung H., *J. Control. Release* **108**, 178 (2005)
- [63] Huang Y., Wang L., Verweire I., Qiang B., Liu X., Verbeken E., *J. Invasive Cardiol.* **14**, 505 (2002)
- [64] Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P., Huang N., *Mat. Sci. Engin.* **36**, 143 (2002)
- [65] Huang N., Leng Y.X., Yang P., Chen J.Y., Sun H., Wang J., *Nucl Instrum Methods Phys Res Sec B: Beam Interact Mater Atoms* **242**, 18 (2006)
- [66] Thierry B., Winnik F.M., Merhi Y., Silver J., Tabrizian M., *Biomaterials* **25**, 3895 (2004)
- [67] Yuan Y., Liu C.S., Yin M., *J. Mater Sci-Mater M.* **19**, 2187 (2008)
- [68] Song S.J., Kim K.S., Kim K.H., Li H.J., Kim J.H., Jeong M.H., Kim B.H., Ko Y.M., Cho D.L., *J. Mater. Chem.* **19**, 3248 (2009)
- [69] Windecker S., Mayer I., De Pasquale G., Maier W., Dirsch O., *Circulation* **104**, 928 (2001)
- [70] Bartorelli A., Trabattoni D., Montorsi P., Fabbiochi F., Galli S., *Cathet. Cardiovasc. Interv.* **55**, 150 (2002)
- [71] Vasilets V.N., Hirose A., Yang Q., Singh A., Sammynaiken R., Yu M.S., Kuznetsov A.V., Sevastianov V.I., *Appl Phys A-Mater* **79**, 2079 (2004)
- [72] Gutenshon K., Beythien C., Bau J., Fenner T., Grewe P., Koester R., Padmanaban K., Kuehnl P., *Thromb. Res.* **99**, 577 (2000)
- [73] Linder S., Pinkowski W., Aepfelbacher M., *Biomaterials* **23**, 767 (2002)
- [74] Monnick S.H., Van Boven A.J., Peels H.O., *J. Investig. Med.* **47**, 304-310 (1999)
- [75] Bolz A., Schaldach M., *Artif. Organs* **14**, 260 (1990)
- [76] Unverdorben M., Sippel B., Degenhardt R., Sattler K., Fries R., Aht B., Wagner E., Koehler H., Daemgen G., Scholz M., Ibrahim H., Tews K.H., Hennen B., Berthold H.K., Vallbracht C., *Am. Heart J.* **145**, E17 (2003)
- [77] Tanigawa N., Sawada S., Kobayashi M., *Acad. Radiol.* **2**, 379 (1995)
- [78] Reifart N., Morice M.C., Silber S., *Catheter. Cardiovasc. Interv.* **62**, 18 (2004)
- [79] Herman R.A., Rybnikar A., Resch A., Marki B., Alt E., Stemberger A., *J. Am. Coll. Cardiol. Suppl. (Feb)*, 413A (1998)
- [80] Edelman E., Seifert P., Groothuis A., Morss A., Bornstein D., Rogers C., *Circulation* **103**, 429 (2001)
- [81] Vom Dahl J., Haager P.K., Grube E., Gross M., Beythien C., Kromer E.P., Cattalaens N., Hamm C.W., Hoffmann R., Reineke T., Klues H.G., *Am. J. Cardiol.* **89**, 801 (2002)
- [82] Seliger C., Schwennicke K., Schaffar C., *Eur. Heart J.* **21**, 286 (2000)
- [83] Sgura F., Di Mario C., Liistro F., Montorfano M., Colombo A., Grube E., *Herz* **27**, 514 (2002)
- [84] Di Mario C., Grube E., Nisanci Y., Reifart N., Colombo A., Rodermann J., Muller R., Umman S., Liistro F., Montorfano M., Alt E., *Int. J. Cardiol.* **95**, 329 (2004)
- [85] Kiaei D., Hoffman A.S., Horbett T.A., Lew K.R., *J. Biomed. Mater. Res.* **29**, 729 (1995)
- [86] Grunkemeier J.M., Tsai W.B., Alexander M.R., Castner D.G., Horbett T.A., *J. Biomed. Mater. Res.* **51**, 669 (2000)

- [87] Fontaine A., Koelling K., Clay J., Spigos D., Dos Passos S., Christoforids G., Hinkle G., Hill T., Cearlock J., Pozderac R., *J. Vasc. Interv. Radiol.* **5**, 567 (1994)
- [88] Mazumder M., Trigwell S., Ali N., Mehta J., *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **14**, 1351 (2003)
- [89] Severini A., Mantero S., Tanzi M.C., Cigada A., Addis F., Cozzi G., Salvetti M., Andreola S., Motta A., Regalia E., Pulvirenti A., De Pedri E., Doci R., *Cardiovasc. Intervent. Radiol.* **22**, 510 (1999)
- [90] Banai S., Gertz S.D., Gavish L., Chorny M., Perez L.S., Lazarovichi G., Ianculovich M., Hoffmann M., Orłowski M., Golomb G., Levitzki A., *Cardiovasc. Res.* **64**, 165 (2004)
- [91] Lewis G., *J. Biomed. Mater. Res B.* **86B**, 569 (2008)
- [92] Morice M.C., Serruys P.W., Sousa J.E., Fajadet J., Hayashi E.B., Perin M., Colombo A., Schueler G., Barragan P., Guagliumi G., Molnar F., Falotico R., *New Engl. J. Med.* **346**, 1773 (2002)
- [93] Moses J.W., Leon M.B., Popma J.J., Fitzgerald P.J., Holmes D.R., O'Shaughnessy C., Caputo R.P., Kereiakes D.J., Williams D.O., Teirstein P.S., Jaeger J.L., Kuntz R.E., *New Engl. J. Med.* **349**, 1315 (2003)
- [94] Stone G.W., Ellis S.G., Cox D.A., Hermiller J., O'Shaughnessy C., Mann J.T., Turco M., Caputo R.P., Bergin P., Greenberg J., Popma J.J., Russell M.E., *New Engl. J. Med.* **350**, 221 (2004)
- [95] Day J.R.S., Landis R.C., Taylor K.M., *J. Cardiothor. Vascul. Anesth.* **18**, 93 (2004)
- [96] Whelan D.M., Van der Giessen W.J., Krabbendam S.C., Van Vliet E.A., Verdouw P.D., Serruys P.W., Van Beusekom H.M.M., *Heart* **83**, 338 (2000)
- [97] Moses J.W., Buller C.E.H., Nukta E.D., Aluka A.O., Farhart N., Barbeau G.R., Popma J.J., Moussa I., New G.S., Feit F., *Circulation* **101**, 664 (2000)
- [98] Verheye S., Markou C.P., Salame M.Y., Wan B., King S.B., Robinson K.A., Chronos N.A.F., Hanson S.R., *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* **20**, 1168 (2000)
- [99] Heublein B., Evagorou E.G., Rohde R., Ohse S., Meliss R.R., Barlach S., Haverich A., *Int. J. Artif. Organs* **25**, 1166 (2002)
- [100] Mc Kenna C.J., Camrud A.R., Sangiorgi G., Kwon H.M., Edwards W.D., Holmes D.R., Schwartz R.S., *J. Am. Coll. Cardiol.* **31**, 1434 (1998)
- [101] Byer A., Peters S., Settepani F., pagliaro M., Galletti G., *J. Cardiovasc. Surg.* **42**, 543 (2001)
- [102] Site internet de la Food and Drug Administration, www.fda.gov (2009)
- [103] Nakayama Y., Nishi S., Ishibashi-Ueda H., Okamoto Y., Nemoto Y., *Int. J. Artif. Organs* **28**, 600 (2005)
- [104] Wieneke H., Dirsch O., Sawitowski T., Gu Y.L., Brauer H., Dahmen U., Fischer A., Wnendt S., Erbel S., *Catheter Cardiovasc. Interv.* **60**, 399 (2003)
- [105] Kollum M., Farb A., Schreiber R., Terfera K., Arab A., Geist A., Haberstroh J., Wnendt S., Virmani R., Hehrlein C., *Catheter Cardiovasc. Interv.* **64**, 85 (2005)
- [106] Van der Giessen W., Serruys P., Visser W., *J. Interv. Cardiol.* **1**, 109 (1988)
- [107] Otsuka Y., Chronos N., Apkarian R., Robinson K. *J. Invasive Cardiol.* **19**, 71 (2007)
- [108] Lahann J., Klee D., Thelen H., Bienert H., Vorwerk D., Hoecker H., *J. Mater Sci-Mater M.* **10**, 443 (1999)
- [109] Hanefeld P., Westedt U., Wombacher R., Kissel T., Schaper A., Wendorff J., Greiner A., *Biomacromolecules* **7**, 2086 (2006)
- [110] Regar E., Sianos G., Serruys P.W., *Brit. Med. Bull.* **59**, 227 (2001)

[111] Food and Drug Administration, “*Guidance for Industry and FDA Staff, Non-Clinical Tests and Recommended Labeling for Intravascular Stents and Associated Delivery Systems*” Source: <http://www.fda.gov/cdrh/ode/guidance/1545.pdf> (2009)

[112] Food and Drug Administration, “*Guidance for Industry – Coronary Drug-Eluting Stents – Non Clinical and Clinical Tests*”, Source: <http://www.fda.gov/cdrh/ode/guidance/6255.pdf> (2009)

Chapitre II

Stratégie

1. Introduction

Dans le but de modifier les propriétés de surface d'un *stent* coronarien afin d'en améliorer les performances biologiques, la stratégie de recherche proposée vise à développer un procédé de recouvrement de la surface des *stents* avec une couche polymère déposée par procédé de polymérisation par plasma basse pression. Afin de répondre au cahier des charges imposé pour les revêtements des *stents* métalliques, le dépôt devra répondre aux exigences suivantes :

- 1) protéger l'acier des phénomènes de corrosion : le dépôt doit être stable et imperméable aux ions en milieu liquide afin d'être capable de résister aux attaques chimiques de l'environnement biologique,
- 2) assurer la compatibilité mécanique du dispositif : le dépôt devra être fortement adhérent au substrat afin de pouvoir suivre la déformation plastique du *stent* lors de son déploiement dans les artères. En plus, le revêtement doit présenter une forte cohésion capable d'assurer une surface homogène et sans défaut, et il doit être capable de résister au déploiement ainsi qu'aux contraintes de cisaillement en milieu physiologique imposés par l'écoulement pulsé du flux sanguin sans être affecté par des phénomènes de fissuration et/ou de délamination,
- 3) présenter dans sa structure chimique des fonctionnalités chimiques (amines primaires : NH_2) sur lesquelles il sera possible par la suite d'envisager l'immobilisation de molécules bioactives permettant l'amélioration des propriétés de biocompatibilité et d'hémocompatibilité du dispositif.

Le choix des molécules à greffer peut être effectué selon deux différentes stratégies :

- 1) des molécules, comme la phosphorylcholine, le poly(éthylène glycol), le dextrane ou le chitosane, peuvent être utilisées pour empêcher l'adsorption non spécifique des protéines lors des premiers instants après l'implantation du dispositif (effet Vroman) [1-5]. Ces protéines peuvent être à la base d'interactions matériau/milieu physiologique conduisant à l'apparition de phénomènes de thrombose [6,7]. Jusqu'à maintenant, une complète inhibition de l'adsorption des protéines n'a pas été obtenue,
- 2) le greffage de molécules choisies pour leur bioactivité peut être également envisagé. Ces molécules peuvent favoriser l'adhérence cellulaire (fibronectine, laminine, vitronectine) [8-10], la migration et la prolifération des cellules

(facteur de croissance de l'endothélium vasculaire, facteur de croissance des fibroblastes) [11-13] ou encore empêcher les phénomènes de coagulation (héparine) [14-16].

Quelle que soit la stratégie choisie, le greffage de ces biomolécules requiert la présence de fonctions sélectives comme des amines primaires. L'objectif de ce travail consiste à proposer un procédé en voie sèche (sans utilisation de solvant) permettant de contrôler, entre autre, le greffage sélectif de fonctions réactives.

L'organigramme présenté en Figure II.1 résume la stratégie proposée pour cette étude. La suite du chapitre portera sur la description et la justification des principales étapes du projet.

Il sera question tout d'abord de fournir les principaux rappels relatifs aux traitements de surface par procédé plasma basse pression. En particulier, le choix s'est orienté sur le dépôt d'une couche mince de polymère présentant dans sa structure chimique des fonctions amines primaires. Par la suite, le choix du précurseur utilisé (allylamine) pour effectuer les dépôts sera justifié. L'influence des différents paramètres opératoires du réacteur sur les propriétés physico-chimiques des dépôts sera également discutée. Afin d'avoir une meilleure compréhension du procédé et de l'influence des différents paramètres opératoires sur les propriétés de la décharge, une analyse *in situ* de la décharge plasma sera également effectuée durant cette étude. Pour cette raison, les techniques les plus couramment utilisées pour caractériser les décharges plasma seront donc décrites dans ce chapitre (spectroscopie d'émission optique et spectrométrie de masse) avec une revue de la littérature associée aux décharges plasmas du précurseur choisi pour cette étude.

Parmi les différentes propriétés requises pour répondre au cahier de charges d'un revêtement polymère spécifique aux *stents* coronariens, l'attention est portée principalement, au cours de cette étude, sur deux de ces propriétés : la stabilité des couches en milieu liquide et l'étude des propriétés d'adhérence après déformation plastique. C'est pourquoi les phénomènes de vieillissement en milieu liquide des polymères déposés par plasma basse pression et le raisonnement qui a conduit à choisir l'eau déionisée comme milieu liquide de vieillissement seront décrits dans ce chapitre.

Le chapitre se termine en donnant des notions relatives à l'origine de l'adhérence des couches minces de polymère sur un substrat. La méthode du *small punch test* a été retenue afin de reproduire la déformation plastique d'un *stent* sur des

échantillons plats. Le principe de la technique est décrit ainsi que les raisons qui ont conduit à choisir le *small punch test* parmi les différentes méthodes d'évaluation de l'adhérence des couches minces de polymère.

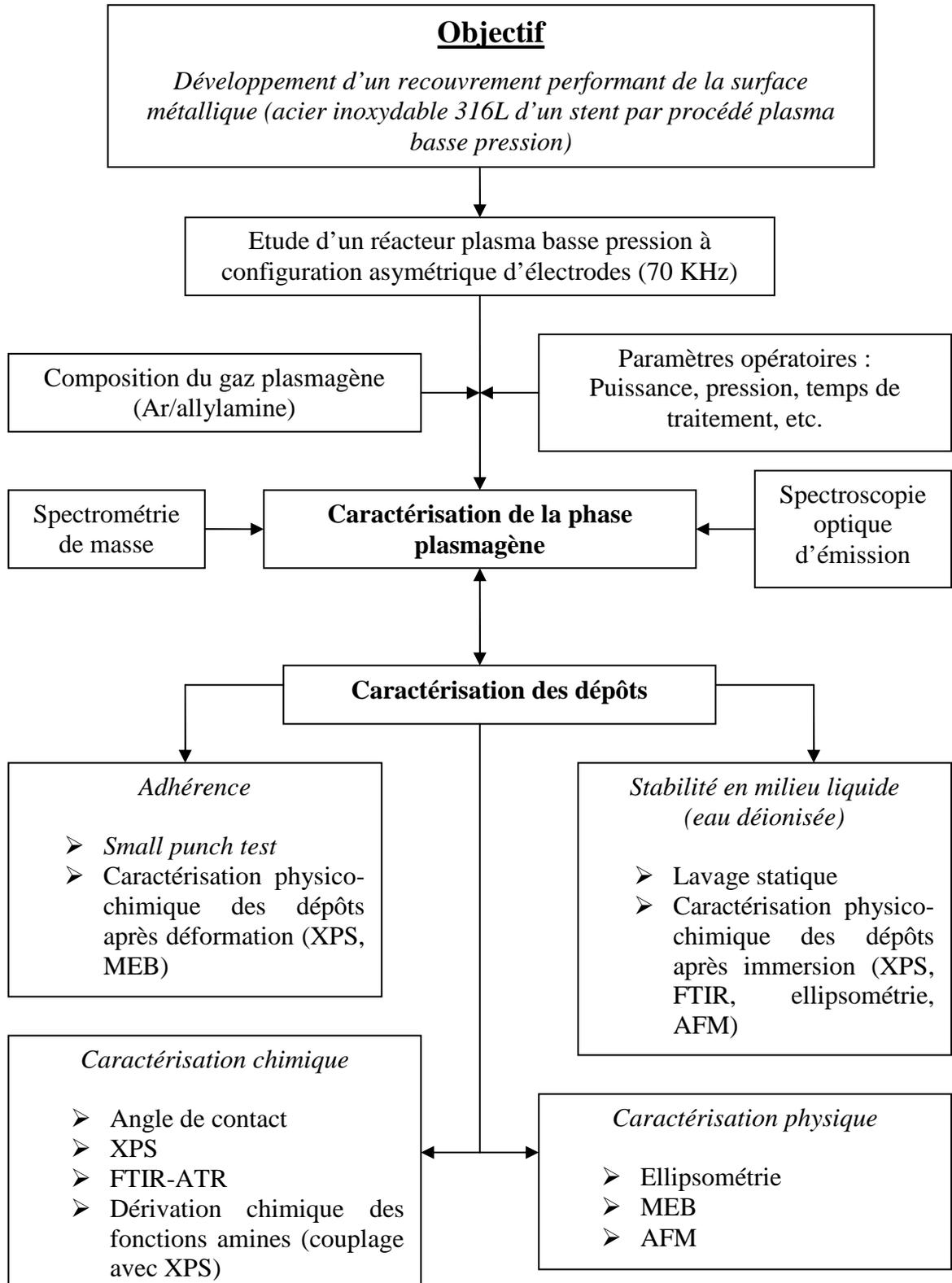


Figure II. 1: Stratégie de recherche du projet doctoral

2. Les plasmas

2.1. Généralités

Le terme *plasma* a été utilisé pour la première fois en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir. En tenant compte de l'énergie des particules qui le constituent, un plasma peut être considéré comme le quatrième état de la matière [17]. Il s'agit d'un gaz partiellement ou totalement ionisé, électriquement neutre, dans lequel on trouve : des molécules de gaz neutres, des fragments de molécules, des électrons libres et des cations. Ces deux derniers composants rendent le gaz conducteur. De plus, un grand nombre de molécules excitées dans différents états électroniques, vibrationnels et rotationnels sont présents dans le plasma. Ces molécules excitées peuvent retourner à leur état fondamental en émettant un rayonnement électromagnétique.

Techniquement, pour générer un plasma, il est nécessaire d'exciter une molécule ou un atome par un électron libre accéléré par une force (généralement un champ électrique). La plupart du temps, à l'échelle du laboratoire, un plasma est généré en appliquant une différence de potentiel croissante entre deux électrodes séparées d'une distance d placées dans un réacteur en phase gazeuse à une pression donnée. À partir d'un potentiel seuil V_s , une décharge électrique, appelée avalanche électronique ou décharge de Townsend, a lieu [18]. Cette décharge est stabilisée pour un potentiel appliqué légèrement supérieur à V_s . Les phénomènes de désexcitation radiative, qui émettent un rayonnement dans le domaine spectral du visible, rendent la décharge luminescente.

Comme les électrons sont plus légers que les ions (approximativement 1800 fois plus légers), les électrons absorbent la majeure partie de l'énergie électrique sous forme d'énergie cinétique. Lors de leur déplacement à l'intérieur du plasma, les électrons heurtent les molécules neutres en provoquant leur excitation ou leur ionisation. Deux types de collisions entre les électrons libres et les différentes particules constituant le plasma sont possibles : les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Les premières conduisent à un changement de direction de l'électron incident sans modification de l'énergie interne de la molécule ; elles sont responsables de l'échauffement du gaz. En revanche, les collisions inélastiques changent l'état énergétique de la molécule par excitation (électronique, vibrationnelle ou rotationnelle) ou par ionisation.

On peut distinguer trois grandes familles de plasmas selon leur température et l'énergie cinétique des électrons et des ions : les plasmas chauds, les plasmas thermiques et les plasmas froids.

Plasmas chauds :

Leur température est de l'ordre de quelques millions de degrés. Les plasmas stellaires (soleil, étoiles, nébuleuses) font partie de cette catégorie. La caractéristique principale de ces plasmas est un taux d'ionisation très élevé, de même que la température et la densité électronique. Dès lors, il n'y a quasiment plus d'espèces neutres. La température des ions et des électrons est souvent la même, et le plasma est en équilibre thermodynamique local.

Plasmas thermiques :

Ces plasmas sont obtenus à des pressions relativement élevées ($P > 10^5$ Pa), ce qui diminue le libre parcours moyen des électrons libres. Le libre parcours moyen (λ_r) est en effet lié à la pression selon la relation suivante :

$$\lambda_r = \frac{1}{n_i \cdot \sigma} = \frac{k \cdot T_i}{1,41 \cdot \sigma^2 \cdot P} \quad (\text{Equation 2.1})$$

Dans cette relation, les différents termes représentent :

- λ_r : libre parcours moyen d'une particule entre deux collisions (à titre d'exemple:

$$\lambda(\text{air}, 25^\circ\text{C}) = \frac{0,67}{P(\text{Pascal})} \text{ cm),}$$

- n_i : densité des particules i ,
- σ : section efficace de collision entre deux particules ($\sigma^2 = 4\pi r^2$),
- k : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K),
- T_i : température de la particule i ,
- P : pression au sein du réacteur.

Dans ces conditions, le nombre de collisions entre les particules augmente, favorisant ainsi la transmission de l'énergie. Il en résulte un plasma dans lequel les particules du gaz et les électrons libres ont pratiquement la même grande quantité d'énergie ; il s'agit donc d'un plasma à l'équilibre thermodynamique. Ces plasmas sont principalement utilisés pour fondre ou chauffer des matériaux à traiter, car des températures d'environ 15 000 K peuvent être atteintes au sein du réacteur. Les plasmas

thermiques trouvent leur application, par exemple, dans les torches à plasma pour l'analyse chimique, pour la purification du silicium dans le domaine de l'électronique [19], pour les procédés de fission dans le *Tokamak* [20] ou pour le traitement des déchets [21].

Plasmas froids :

Ces plasmas sont obtenus à des pressions de travail comprises entre $0.1-10^4$ Pa. Dans ce cas, le libre parcours moyen des électrons est supérieur au cas des plasmas thermiques et, par conséquent, ils ont une énergie cinétique plus élevée. Ces plasmas sont dits « froids », car ce sont des milieux hors équilibre thermodynamique où l'énergie fournie pour la décharge est captée essentiellement par les électrons (la température des électrons (T_e) est de l'ordre de 10^4-10^5 K). Cependant, la température « macroscopique » du gaz reste voisine de la température ambiante ($T_g \approx 300-350$ K) à cause d'une faible dissociation du gaz pour ces valeurs de pression (Figure II.2) et du faible nombre de collisions particulières.

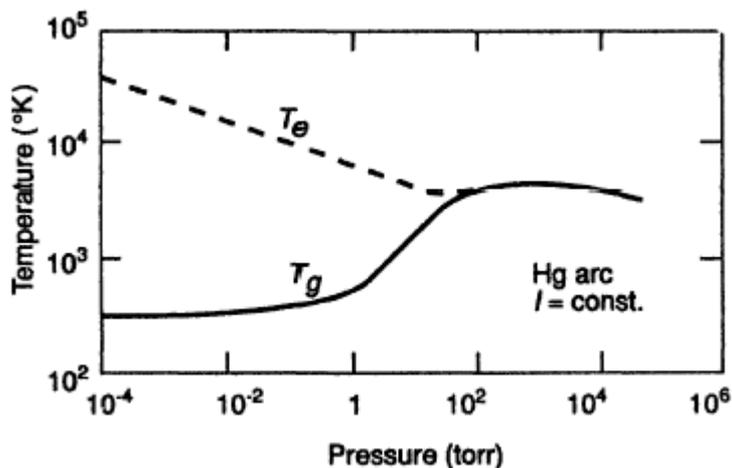


Figure II.2: Température électronique (T_e) et température du gaz (T_g) en fonction de la pression au sein du réacteur [18]

Les procédés plasmas représentent une méthode largement utilisée afin de modifier les propriétés de surface d'un matériau (d'une épaisseur de quelques nanomètres) sans affecter ses propriétés de cœur. Cette technique permet d'obtenir, en voie sèche (sans utilisation de solvant organique) et avec une consommation d'énergie relativement faible (environ 1 kW/m^2 suffit pour activer la surface), une chimie de surface très spécifique contrôlée par le choix du gaz plasmagène. Un autre avantage de cette

technique est lié à l'applicabilité du procédé à différentes géométries de la surface à traiter ainsi qu'à différents types de matériaux (polymères, métaux, céramiques, composites). Ces techniques trouvent des applications dans différents domaines : ils peuvent être utilisés, d'une part, comme source de photons (lampes, écrans plasma) ou bien comme source d'espèces actives (traitement de surface, dépollution, analyse des matériaux, stérilisation, etc.).

2.2. Interactions plasma/surface

Si le gaz plasmagène utilisé est un gaz non polymérisable, l'effet obtenu suite à un traitement plasma est une modification de la surface du substrat traité, par substitution atomique. En particulier, il est possible d'effectuer plusieurs types de traitements.

Décapage :

Le décapage est utilisé pour nettoyer une surface. Les gaz précurseurs les plus utilisés pour le décapage sont l'oxygène, l'hydrogène et l'argon, seuls ou mélangés les uns aux autres. Dans le cas d'un plasma d'hydrogène, l'hydrogène atomique est capable de se lier à l'oxygène pour former des éléments volatils (par exemple : H_2O) qui sont évacués par le système de pompage. En revanche, dans le cas d'un plasma d'argon, l'action principale des ions argon est d'entrer en collision avec la surface en arrachant des atomes par collisions élastiques. Finalement, le plasma d'oxygène est efficace pour enlever les contaminants organiques de la surface des matériaux. Le processus impliqué dans ce type de décapage consiste à couper les chaînes des molécules adsorbées jusqu'au point d'obtenir des fragments de faible poids moléculaire, volatils, et à obtenir, grâce au pouvoir oxydant du gaz de traitement l'oxydation complète des résidus de pollution jusqu'au stade CO_2 .

Réticulation :

La réticulation est la recombinaison des radicaux polymères conduisant à divers pontages à la surface du polymère. Le processus de réticulation par plasma est favorisé par l'utilisation de gaz inertes comme l'argon ou l'hélium (*Cross-linking via Activated Species of Inert Gases, CASING*) [22, 23]. En effet, à cause du bombardement de la surface par des atomes de gaz inertes activés, des radicaux se forment à la surface du polymère. Par la suite, de réactions de pontage entre les chaînes de polymères via un mécanisme radicalaire

peuvent se produire. Ces réactions peuvent avoir lieu pendant la décharge lorsque les radicaux formés sont instables, ou après la décharge lorsque des radicaux stables ont été formés. Ces réactions assurent une meilleure cohésion et une plus grande rigidité du matériau, et peuvent être mises à profit pour limiter les phénomènes de réorganisation superficielle des chaînes responsables des processus de vieillissement des matériaux traités.

Fonctionnalisation :

La fonctionnalisation résulte de l'introduction de groupements chimiques à l'extrême surface du matériau. En effet, les espèces excitées, ionisées ou bien fragmentées présentes au sein de la décharge plasma interagissent avec la surface du substrat, brisent des liaisons chimiques et activent la surface pour permettre le greffage des groupes fonctionnels. Un second mécanisme est également présent : il repose sur la formation de radicaux, de trous, de liaisons chimiquement réactives ou d'autres défauts sur la surface capables de réagir avec les espèces neutres du plasma contenant les groupes fonctionnels désirés. La chimie de surface est contrôlée par le choix du gaz plasmagène. Des plasmas oxydants (O_2) conduiront à l'introduction de fonctions type alcools, cétones, acides carboxyliques ou esters, alors que l'utilisation de plasmas nitrurants (NH_3 , N_2) conduiront à la formation de composés type amines, amides ou imines [23]. Il est à noter que les réactions de fonctionnalisation ne présentent pas de grande sélectivité vis-à-vis du greffage de molécules, contrairement aux réactions de polymérisation assistées par plasma [23]. De plus, les fonctions greffées à la surface des substrats sont affectées par des phénomènes de vieillissement à l'air qui conduisent à une réduction progressive des fonctions réactives présentes à la surface au cours du temps. En effet, pour des raisons thermodynamiques, le système aura tendance à minimiser son énergie interfaciale par orientation des fonctions polaires greffées vers le cœur du matériau [24-25]. A ce phénomène, s'ajoutent les réactions de surface avec des contaminants atmosphériques tels que les contaminants organiques, le dioxyde de carbone ou l'humidité de l'air [26].

2.3. Polymérisation par plasma basse pression (PECVD)

2.3.1. Procédé de polymérisation

Grâce aux procédés plasma froids (Section 2.1), il est également possible de déposer des couches minces de polymère à la surface d'un substrat. En effet, lorsque le

gaz plasmagène utilisé est constitué d'une vapeur organique polymérisable, les molécules présentes au sein du gaz vont s'exciter, se dissocier et finalement se recombinaison selon différents mécanismes pour conduire à la formation d'un dépôt. Ce type de procédé est couramment appelé dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) ou PECVD. Le polymère déposé correspond à un réseau tridimensionnel, normalement très réticulé, pouvant posséder d'importantes propriétés barrière.

Toutefois, il existe une différence significative entre le mécanisme de polymérisation conventionnelle en voie liquide et le mécanisme de polymérisation assisté par plasma (Figure II.3). En effet, les réactions chimiques ayant lieu lors de la polymérisation conventionnelle, comme la polymérisation radicalaire ou ionique, sont très spécifiques. Dans la plupart des cas, les réactions sont prévisibles, le degré de réticulation du polymère dépend du choix du monomère (bivalent, trivalent ou tétravalent), et le polymère correspond à une répétition de motifs de base. En revanche, dans le cas de la polymérisation assistée par plasma, les réactions sont généralement très complexes et peuvent conduire à la formation de produits qui ne sont pas caractérisés par la présence de motifs répétitifs (Figure II.3). Les caractéristiques typiques des polymères obtenus par procédé plasma sont :

- 1) des couches très minces (épaisseur comprise entre 10 nm et quelques μm) entraînant une modification de la chimie de surface des matériaux sans affecter leurs propriétés intrinsèques,
- 2) des films souvent très cohérents et adhérents,
- 3) un degré de réticulation élevé qui donne naissance à une faible perméabilité et à une faible solubilité des couches,
- 4) une porosité très faible,
- 5) une stabilité relativement importante à haute température.

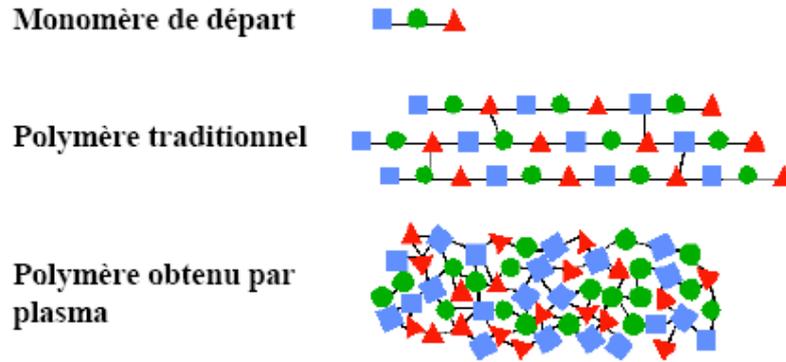


Figure II.3 : Comparaison entre un polymère obtenu par un procédé de polymérisation classique et un polymère obtenu par polymérisation par plasma basse pression [27]

Malgré les nombreux travaux répertoriés dans la littérature, les réactions de polymérisation sont généralement très complexes et pas encore comprises dans leur totalité. Elles peuvent être généralement divisées selon le mécanisme impliqué pendant la formation du polymère. Le premier mécanisme de polymérisation, proposé par Yasuda et connu sous le nom de mécanisme de polymérisation rapide par étapes (*Rapide Step Growth Polymerization*), fait appel à un mécanisme multi-étapes (Figure II.4) [28] :

1) *Initiation* :

Lors de cette phase, des radicaux libres et des atomes sont produits par collision d'électrons et/ou d'ions avec des molécules de monomère, ou par dissociation du monomère adsorbé sur la surface du substrat.

2) *Propagation* :

Cette phase se déroule par réaction entre les espèces excitées en phase gazeuse ou sur la surface du substrat.

3) *Terminaison* :

Cette phase se produit lors de la formation d'espèces stables par recombinaison radicalaire ou par cyclisation de chaîne.

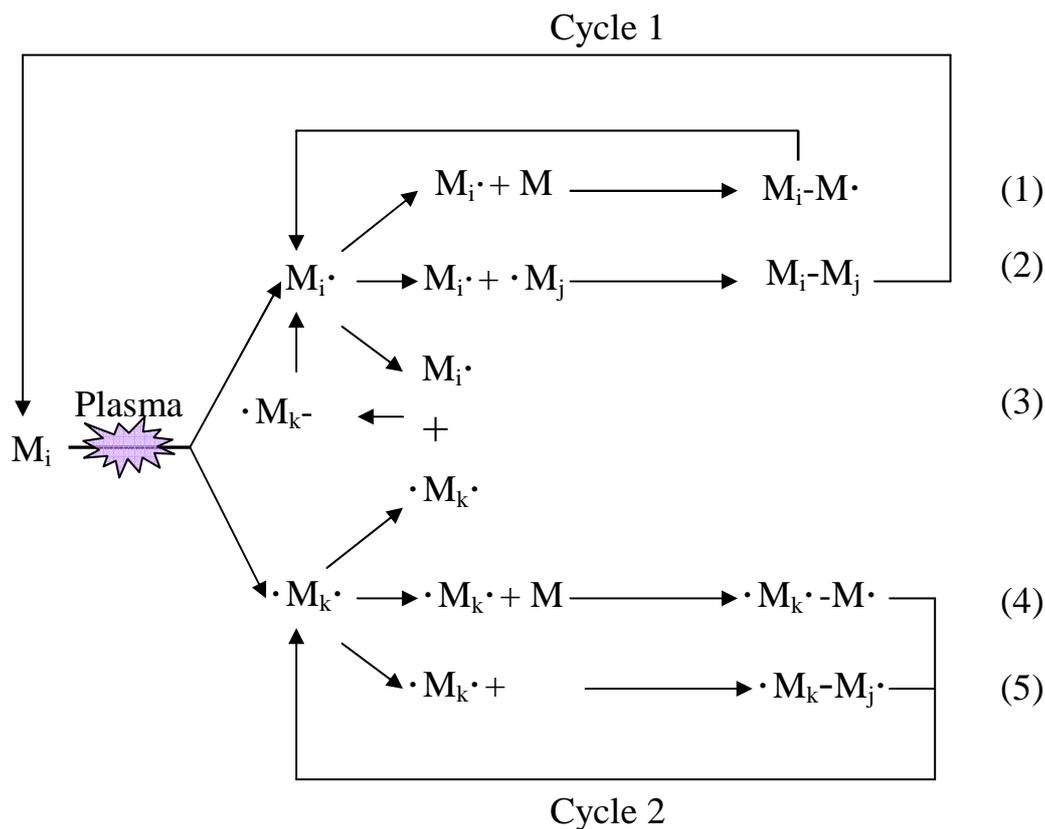


Figure II.4 : Mécanisme de polymérisation rapide par étapes par plasma

Cependant, d'autres modèles de polymérisation par plasma ont été proposés. Selon le modèle à croissance activée (*Activated Growth Model*), proposé au début des années 1990 par D'Agostino dans le cas des radicaux CF_x , la polymérisation est produite grâce à l'interaction des radicaux présents dans le plasma avec des sites actifs sur la surface [29]. Un autre modèle proposé pendant les années 1990 est lié à la formation de macromolécules en phase gazeuse. Dans ce cas, il y aurait formation d'espèces à haut poids moléculaire au sein du plasma qui se déposeraient par la suite en bloc sur la surface du substrat [30].

2.3.2. Dépôt par plasma de polymères à haute teneur en fonctions amines

Dans le cadre de ce projet doctoral, le choix s'est porté sur le dépôt de couches minces de polymère présentant dans leur structure des fonctions amine primaires. En effet, la seule fonctionnalisation de la surface à l'aide d'un plasma d'un gaz non polymérisable, comme par exemple l'azote ou l'ammoniac, n'est pas suffisante. Les fonctions amines ainsi obtenues peuvent être instables à cause d'une rapide restructuration des fonctions pendant la période qui suit le traitement [24]. En revanche, la polymérisation assistée par plasma permet d'obtenir en une seule étape des couches

adhésives, uniformes, stables et résistantes vis-à-vis des traitements chimiques et physiques ultérieurs, comme l'extraction dans un solvant (par exemple : éthanol) ou la stérilisation [31-34]. Par la suite, les fonctions amines primaires, grâce à leur caractère nucléophile, permettent d'effectuer un grand nombre de réactions chimiques conduisant à la fixation de différents types de biomolécules (protéines, enzymes, anticorps) [35-37].

Les applications actuelles des polymères obtenus par polymérisation assistée par plasma, contenant dans leur structure des fonctions amines, sont très variées. Par exemple, ils sont utiles dans des domaines très variés comme le recouvrement de membranes pour la purification de l'eau [38-39] et de microsphères de polymère [40], et pour le traitement de textiles [41]. De plus, ils sont utilisés dans le domaine des biomatériaux avec les substrats dédiés à la culture cellulaire [42-44], à l'immobilisation de molécules (par exemple l'ADN) [45], à l'amélioration ou à la prévention de l'adsorption de protéines [36, 46-47], ou pour des applications *in vivo* avec des revêtements pour implants biocompatibles [48-49]. Le dépôt par plasma d'une couche polymère comportant dans son motif de base des fonctions amines primaires, indispensables pour l'immobilisation de biomolécules, peut s'effectuer à l'aide d'un grand nombre de monomères (Tableau II.1).

Toutefois, l'utilisation des monomères saturés pour le dépôt de fonctions amines conduit préférentiellement à la formation d'imines ou de nitriles. L'absence d'insaturation provoque une rupture préférentielle sur la fonction amine ou sur le carbone en position α , conduisant ainsi à la perte de l'amine sous sa forme primaire [88]. L'emploi de la mélamine, précurseur comportant un grand nombre de fonctions amines primaires, n'est pas envisageable, car cette molécule est peu volatile (Tableau II.1) même à basse pression, et requiert des températures élevées pour être acheminée vers le réacteur [86]. Ces valeurs élevées de température causent sa dégradation avant qu'elle ne soit en contact avec le plasma. Dans le cas des monomères insaturés, une énergie inférieure est demandée par rapport aux autres précurseurs pour initier les réactions de polymérisation.

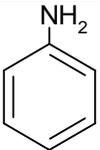
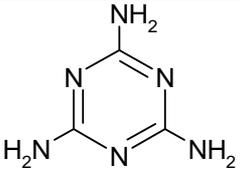
<u>Monomère</u>	<u>Structure</u>	<u>Tension de vapeur à 20°C (kPa)</u>	<u>Références</u>
Allylamine	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	26,4	[31, 32, 38-71]
Propargylamine	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	-	[65]
Heptylamine	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	0,4	[72-75]
Propylamine	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	33,3	[57, 65]
Diaminopropane	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	1,0	[76, 77]
Aniline		0,08	[78-80]
Ethylènediamine	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1,4	[81-84]
Diaminocyclohexane		-	[81, 85]
Mélatamine		6,6 (à 315°C)	[86]
Acétonitrile	CH_3-CN	9,7	[87]

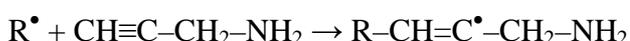
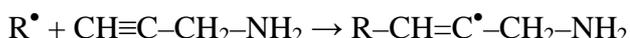
Tableau II.1: Présentation de différents précurseurs potentiels pour le dépôt de polymères par plasma à haute teneur en fonctions aminées

Ces réactions, comme montré par le schéma réactionnel proposé par Krishnamurthy, prennent origine à partir de la rupture de la double ou triple liaison carbone-carbone, ce qui permet de conserver un taux élevé de fonctions aminées dans le polymère [88] :

Monomères saturés :



Monomères insaturés :



Pour conclure, en analysant les caractéristiques des différents précurseurs comportant dans leur structure des fonctions amines, l'allylamine, pour sa volatilité élevée à température ambiante et pour la présence d'une double liaison C=C à partir de laquelle les réactions de polymérisation peuvent prendre naissance, représente le meilleur monomère envisageable pour donner naissance à des couches homogènes avec un taux élevé de fonctions amines primaires sur la surface du substrat à traiter.

2.3.3. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés des dépôts d'allylamine

Les propriétés des dépôts (composition chimique, épaisseur, structure) obtenus par polymérisation par plasma dépendent fortement des paramètres opératoires du procédé. En s'appuyant sur les résultats répertoriés dans la littérature scientifique, les effets des différents paramètres opératoires sur les propriétés des dépôts d'allylamine sont discutés dans cette section.

2.3.3.1. Influence de la puissance de la décharge

Plusieurs auteurs ont focalisé leur attention sur le rôle de la puissance de la décharge sur la composition chimique des dépôts, la sélectivité vis-à-vis des fonctions amines primaires, ainsi que sur les propriétés structurales des dépôts [31, 32, 45, 43, 56, 62, 65-66]. Par exemple, Chokourou *et al.* [66] ont évalué l'évolution de la composition chimique de surface et de la sélectivité du procédé en faisant varier la puissance de la décharge entre 2 W et 20 W en mode continu en utilisant un générateur

radiofréquence (RF) de 13,56 MHz. Les auteurs ont observé, par analyse XPS, la diminution du pourcentage d'azote dans la composition chimique des dépôts en fonction de la puissance. Ce résultat peut être directement corrélé avec le taux d'amines primaires à la surface des dépôts, qui est déterminé en utilisant une technique de dérivation chimique couplée aux analyses XPS. Cette technique consiste à effectuer une réaction chimique entre l'espèce créée par plasma à mettre en évidence (ici les fonctions amines primaires) et une molécule « sonde », clairement identifiable par XPS. La dérivation est effectuée en utilisant comme molécule sonde le trifluorométhylbenzaldéhyde (TFBA) qui réagit spécifiquement avec les amines primaires, en donnant naissance à des groupements CF_3 , mesurables par XPS.

Les résultats montrent que les couches déposées à une puissance de 2 W présentent une concentration en fonctions amines primaires et secondaires (21%) deux fois supérieure à celle obtenue à 20 W (10%). Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux répertoriés dans la littérature qui ont montré une meilleure rétention des fonctions amines primaires pour des faibles valeurs de puissance [31, 53, 65, 66, 71]. La puissance joue donc un rôle clé dans la conservation de la structure du monomère à l'intérieur du polymère obtenu par plasma. En particulier, une augmentation de la puissance de la décharge entraîne une augmentation de l'énergie des électrons et, par conséquent, une augmentation de l'énergie du plasma. Le résultat de cette augmentation de l'énergie est une augmentation du taux de fragmentation du précurseur et une plus faible rétention de la structure du monomère.

En utilisant des mesures de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR), il est également possible d'évaluer les variations structurales des couches déposées (Figure II.5). Les différentes bandes d'absorbance présentes dans les différents spectres de la Figure II.5 peuvent être associées aux différentes liaisons chimiques à l'aide du Tableau II.2. Une augmentation des liaisons doubles ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$) et triples ($\text{C}\equiv\text{N}$) en fonction de l'augmentation de la puissance de la décharge est mise en évidence. Ce résultat est en accord avec des résultats de NEXAFS (*Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*) ayant démontré une augmentation du degré d'insaturation des couches d'allylamine en fonction de la puissance, due principalement à la formation de fonctions nitriles ($\text{C}\equiv\text{N}$) [54, 55, 57]. Ces résultats permettent d'apprécier l'augmentation du taux de réticulation des couches en fonction de la puissance.

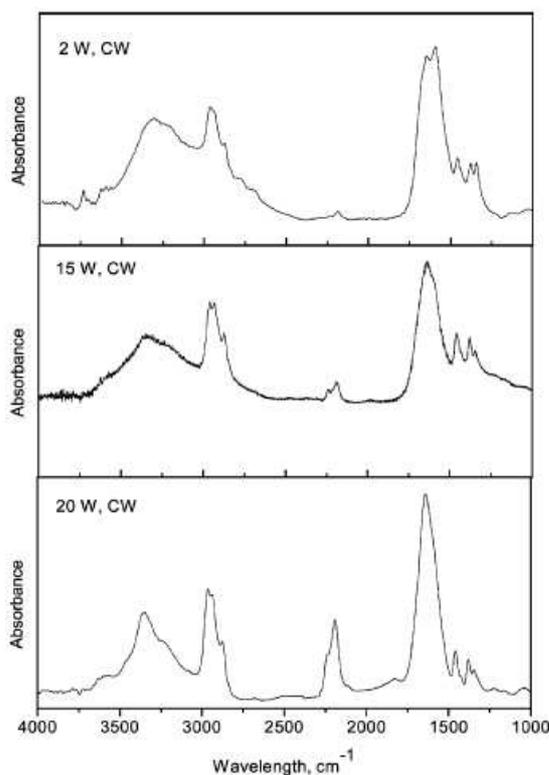


Figure II.5 : Spectres FTIR d'une couche d'allylamine déposée par PECVD en fonction de la puissance de la décharge [56]

<u>Nombre d'onde (cm⁻¹)</u>	<u>Assignment</u>
~3350	$\nu_{as} \text{NH}_x^9$
~3270	$\nu_s \text{NH}_x^2$
~3200	$\delta_{as} \text{NH}_x^2$
2929	$\nu_{as} \text{CH}_x$
2855	$\nu_s \text{CH}_x$
2240	$\nu(-\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}), \nu(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')$
2182-2100	$\nu(>\text{C}=\text{O}), \nu(-\text{N}=\text{C}=\text{N}-)$ $\nu(-\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}), \nu(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')$
1660 (bande large)	$\nu(-\text{C}=\text{O} (1710 \text{ cm}^{-1}), -\text{C}=\text{C}- (1640 \text{ cm}^{-1}),$ $-\text{C}=\text{N} (1675 \text{ cm}^{-1}), \text{HN}-\text{C}=\text{O} (1690 \text{ cm}^{-1}), \text{N}-\text{H} (1590 \text{ cm}^{-1}))$

Tableau II.2: Attribution des bandes d'absorbance pour un spectre FTIR d'allylamine déposé par PECVD [56]

⁹ ν_{as} : vibration d'élongation asymétrique
 ν_s : vibration d'élongation symétrique
 δ_{as} : vibrations asymétriques

L'augmentation du taux de réticulation conduit à l'amélioration de la stabilité des couches en milieu liquide comme le montrent les travaux effectués par Chu *et al.* [32]. Lors de cette étude, les auteurs ont évalué la stabilité des couches d'allylamine vis-à-vis de l'extraction dans l'éthanol pendant 24 heures. Comme le montre la Figure II.6, les auteurs mettent en évidence la réduction de l'épaisseur des couches après la procédure d'immersion. Pour de faibles valeurs de puissance (50 W), on assiste à une perte d'environ 70% de l'épaisseur de la couche ; alors que pour des puissances plus élevées (143,5 W), seulement 40% de l'épaisseur des couches est solubilisée.

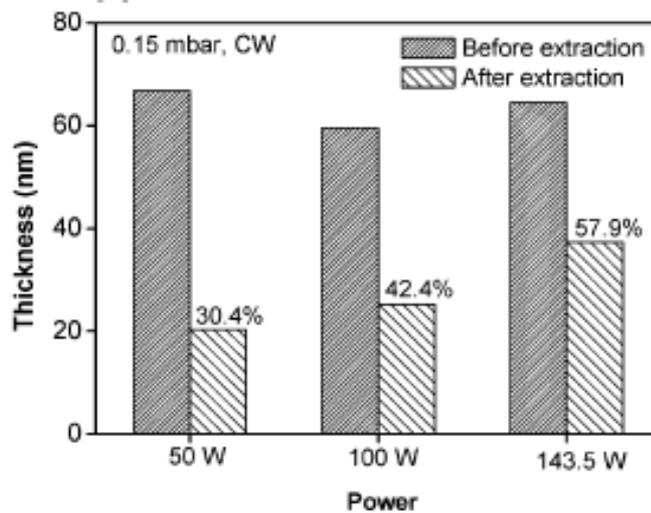


Figure II.6 : Variation d'épaisseur des couches d'allylamine déposées par plasma après extraction dans l'éthanol [32]

Une augmentation de la puissance de la décharge conduit également à une augmentation de la vitesse de dépôt des couches (Figure II.7). Cependant, l'évolution de l'épaisseur n'est pas linéaire avec la puissance de la décharge. En effet, lors du traitement, il existe une compétition entre les processus de polymérisation et d'ablation de la couche polymère [53, 89-90]. En particulier, un palier de vitesse de dépôt pour des valeurs de puissance élevées, ce qui est un indice de la stabilisation de la vitesse de croissance (Figure II.7). L'augmentation de la vitesse de croissance avec la puissance est directement liée au taux de dissociation du monomère dans la décharge plasma. Lorsque le taux maximum de dissociation est atteint, la vitesse de dépôt se stabilise. Ensuite, comme l'a démontré Yasuda [28], lorsque la puissance devient trop importante par rapport à la quantité de monomère présente dans la décharge (régime de déficience

de monomère), les phénomènes d'ablation prennent le dessus en réduisant la vitesse de dépôt.

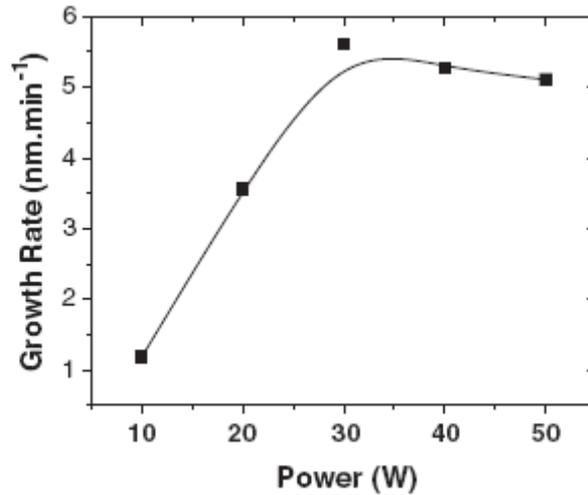


Figure II.7 : Evolution de la vitesse de dépôt des couches d'allylamine en fonction de la puissance de la décharge [53]

2.3.3.2. Influence du cycle de pulsation

Pour augmenter la rétention de la structure du monomère et la régularité des couches déposées, la technique de la décharge pulsée a été introduite dans le domaine de la polymérisation assistée par plasma. Cette méthode consiste à générer une décharge plasma en appliquant un champ électrique pulsé (Figure II.8). Dans ce cas, il est possible de corrélérer la puissance moyenne délivrée (ou puissance équivalente) pendant la pulsation (P_{eq}) au temps d'arrêt (t_{off}) et de marche (t_{on}) de la décharge plasma :

$$P_{eq} = P_p \left(\frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \right), \quad (\text{Equation 2.2})$$

où P_p est la puissance injectée. Dans ce cas, lorsque le plasma est allumé (*time on*, t_{on}), le monomère présent dans le plasma est excité et fragmenté, tandis que lorsque le plasma est éteint (*time off*, t_{off}), la polymérisation suit un mécanisme de type conventionnel comme la polymérisation radicalaire, car les rayonnements UV et les bombardements ioniques défavorables au processus de polymérisation sont sensiblement diminués [56]. En utilisant des puissances moyennes plus faibles, il est possible de diminuer la fragmentation du monomère et de s'affranchir des phénomènes d'ablation responsables de la dégradation du dépôt formé par plasma (section 2.3.3.1,

Chapitre II). Un mécanisme de polymérisation de l'allylamine a été proposé dans le cas d'une décharge pulsée [66] :

1) *Plasma on* :

Le bombardement de la part des ions et des photons subi par le polymère conduit à une perte significative d'hydrogène lié au carbone, mais aussi à l'azote. Ce processus a été démontré par des études effectuées par RBS (*Rutherford Back-Scattering Spectroscopy*) qui mettent en évidence une perte d'environ 20% des atomes d'hydrogène au cours de la polymérisation. Les radicaux ainsi créés représentent les espèces actives qui vont participer aux réactions de polymérisation.

2) *Plasma off* :

Les espèces très énergétiques (ions, électrons, radicaux) disparaissent et seulement les radicaux à longue durée de vie (quelques centaines de ms [91]) participent aux réactions de polymérisation. Un bon degré de rétention des amines primaires est conservé ainsi qu'une structure homogène de la couche.

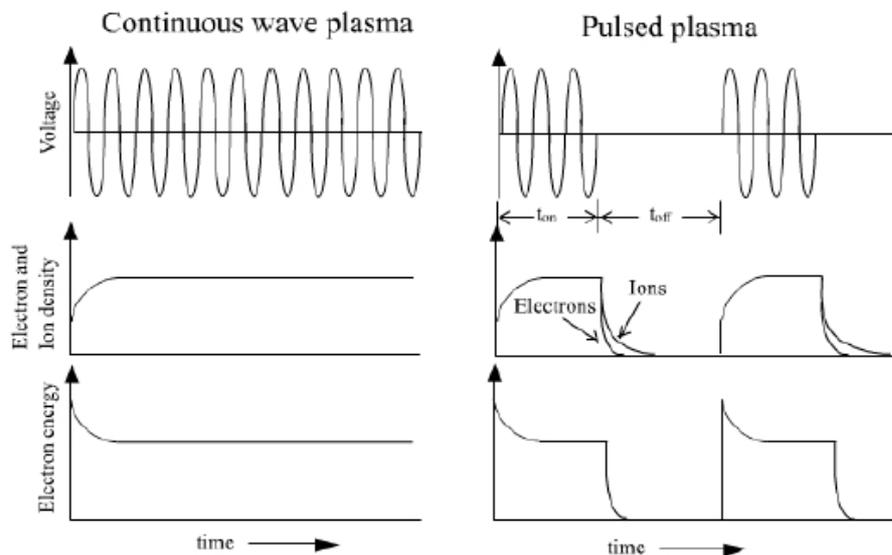


Figure II.8: Représentation schématique d'une décharge plasma continue et pulsée [28]

Calderon *et al.* ont étudié l'influence du cycle de pulsation sur l'incorporation des fonctions amines à la surface d'un substrat de verre recouvert par *spin coating* d'une résine de polysiloxane traitée par plasma d'allylamine [33, 42]. La molécule sonde

utilisée pour quantifier le pourcentage de fonctions amines était l'anhydride trifluoracétique. Les résultats indiquent qu'une diminution du cycle de pulsation (t_{on}/t_{off}), de 3/5 ms à 3/45 ms génère une augmentation de la quantité des atomes de fluor détectés par XPS, c'est-à-dire un contenu plus élevé de fonctions amines. De plus, un taux élevé de fonctions amines est conservé même après trois cycles successifs de stérilisation en autoclave à 120°C pendant 20 minutes [42], ce qui démontre la stabilité (du moins thermique) des fonctions amines.

2.3.3.3. Influence de la pression dans le réacteur

Selon l'Equation 2.1, une augmentation de la pression du monomère provoque une augmentation de la densité de particules dans le plasma, ce qui conduit à une diminution du libre parcours moyen des électrons :

$$\lambda = \frac{1}{n_i \cdot \sigma} = \frac{k \cdot T_i}{p \cdot \sigma}. \quad (\text{Rappel de l'Equation 2.1})$$

A cause de ce phénomène, le nombre de collisions dans la décharge augmente en provoquant une augmentation du taux de fragmentation et de recombinaison des molécules. Cependant, les espèces ayant accumulé une énergie plus faible ne possèdent pas une énergie cinétique suffisante pour favoriser les collisions inélastiques et ainsi générer des espèces excitées. En revanche, pour des valeurs de pressions trop faibles, le libre parcours moyen des espèces est très important et il n'existe pas suffisamment de collisions pour exciter le gaz en générant une avalanche électronique. La tension de claquage nécessaire pour allumer le plasma est donc élevée. A des pressions de travail trop élevées, l'ionisation par collision est trop faible. Le plasma perd alors sa stabilité entraînant une augmentation de la tension de claquage. L'évolution de l'énergie minimale à fournir à un gaz en fonction du produit entre la pression (p) et la distance inter-électrodes (d) est décrite, pour un système d'électrodes planes parallèles, par la courbe de Paschen (Figure II.9). On constate d'ailleurs qu'il existe une valeur du produit $p \cdot d$ pour laquelle la décharge plasma aura lieu avec un champ électrique minimum.

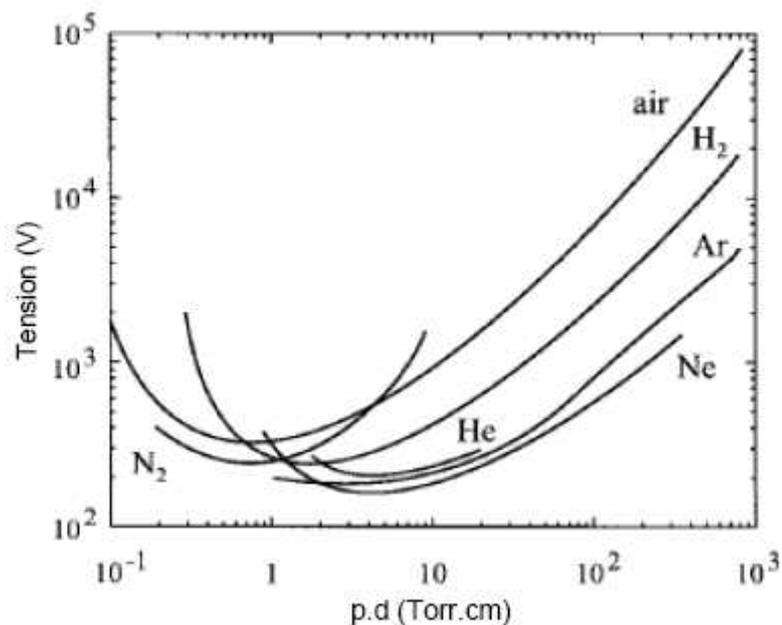


Figure II.9 : Courbes de Paschen pour différents gaz [92]

Dans le but de limiter la fragmentation du monomère et ainsi conserver une sélectivité élevée vis-à-vis des fonctions amines primaires, il convient de travailler à des valeurs de pression suffisamment élevées. Dans ces conditions, le nombre d'espèces excitées, qui sont à l'origine de la fragmentation du monomère, est réduit. Les résultats obtenus par Basarir *et al.* confirment cette théorie. Les auteurs ont montré une augmentation de la densité des fonctions amines primaires (de 4,1 molécules/nm² jusqu'à 5,0 molécules/nm²) suite à une augmentation de la pression de 0,04 mbar à 0,1 mbar [31].

Cependant, dans le cas du réacteur utilisé pour cette étude, il est à noter que les valeurs de pression utilisables sont limitées par des facteurs techniques. La pression minimale, limitée par les débits d'argon et de monomère ainsi que par le système de pompage, ne peut pas être inférieure à 0,2 mbar. En revanche, pour des pressions supérieures à 1,2 mbar, il n'est pas possible d'initier la décharge plasma pour des faibles valeurs de puissance (1 W). Pour toutes les expériences de cette étude, la pression a été donc fixée à une valeur intermédiaire de 0,8 mbar.

2.3.3.4. Influence du temps de traitement

En faisant varier la durée du traitement, il est possible de contrôler l'épaisseur des couches déposées. Certains auteurs ont montré qu'au-delà d'une épaisseur critique,

dépendant du type de dépôt effectué et/ou du substrat utilisé, l'accumulation de contraintes mécaniques au sein des couches peut conduire à l'apparition de fissures ou à la delamination des films déposés [27, 71]. Des temps de traitement plus longs peuvent aussi favoriser l'augmentation du degré de réticulation des couches car, dans ces conditions, les couches sont soumises à une plus longue exposition au rayonnement UV produit par le plasma [32]. En revanche, le temps de traitements n'a généralement pas d'influence sur la composition chimique ou la teneur de fonctions amines primaires des couches déposées [31].

3. Techniques de diagnostic de la décharge plasma

3.1. Généralités

Pour tout utilisateur d'un réacteur plasma pour la modification de surface des matériaux, il est important de connaître l'influence des paramètres qui régissent les propriétés de la décharge sur les propriétés des matériaux obtenus : nature, densité et température des différentes espèces composant le plasma, fonction de distribution électronique des vitesses, états spectroscopiques... Une fois établie la corrélation entre les propriétés de la décharge et les propriétés de surfaces obtenues, les techniques de diagnostic *in situ* de la décharge peuvent se révéler un outil efficace pour prédire les propriétés de surface des matériaux sans besoin de recourir à l'utilisation de techniques d'analyse de surface longues et coûteuses.

Ils existent différents types de techniques permettant la caractérisation des propriétés de la décharge. D'une manière générale, elles peuvent être regroupées en trois grandes catégories.

Les sondes électrostatiques :

Une sonde électrostatique est un conducteur de petite dimension plongé dans un plasma que l'on polarise afin de recueillir un courant électrique qui dépend de la densité et de la température des espèces chargées, objets du diagnostic. Cette dépendance met en jeu la dynamique des particules dans le champ électrique créé par la sonde, lequel se répartit dans la gaine de la sonde, dont l'épaisseur est du même ordre de grandeur que la longueur de Debye (λ_{De}) que l'on définit comme :

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{ne^2}}, \quad (\text{Equation 2.3})$$

où ϵ_0 est la constante de permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T_e est la température électronique, n est la densité de particules, et e est la charge électrique ($1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$).

Toutefois, l'introduction d'une sonde dans la décharge peut modifier les caractéristiques de la décharge. Afin de réduire les perturbations dans la décharge, il est généralement souhaitable de minimiser la taille de la sonde. D'autres inconvénients possibles peuvent être associés au fait que les plasmas réactifs peuvent modifier la surface de la sonde par des effets tels que le changement de son travail de sortie, son recouvrement diélectrique ou la modification de son coefficient de collage. Par ailleurs, ces effets varient au cours du temps. Afin de pallier à ce type de problèmes, il est donc nécessaire de nettoyer fréquemment la sonde en la chauffant, par exemple, au moyen du courant de saturation électronique.

Les diagnostics micro-ondes :

Les diagnostics micro-ondes mesurent les propriétés diélectriques du plasma. Ces propriétés sont déduites à partir des caractéristiques d'une onde qui traverse le plasma. Cette onde peut être soit progressive (méthode de faisceau) ou stationnaire (méthode de cavité résonante). Par exemple, dans le cas des méthodes de faisceau, la caractérisation de la décharge se base sur le principe qu'une onde ordinaire qui traverse un plasma de longueur L , subit un déphasage ($\Delta\varphi$) et une atténuation d'intensité (A). Les mesures sont effectuées généralement à l'aide d'un interféromètre permettant de comparer l'onde sortant du plasma à celle d'un bras de référence dans lequel on peut disposer, par exemple, un atténuateur et un déphaseur étalonnés. A partir du déphasage de l'onde incidente, il est alors possible de calculer la densité électronique au sein de la décharge.

Les méthodes spectroscopiques :

Les diagnostics spectroscopiques permettent, par l'observation de transitions optiques atomiques ou moléculaires, de déterminer un certain nombre de grandeurs caractéristiques des décharges plasma comme :

- 1) la nature et la densité de certaines espèces (atomes, molécules ou radicaux), neutres ou ionisées dans leur état fondamental ou excité,
- 2) la température de ces espèces et/ou leur énergie (température du gaz, température vibrationnelle, température rotationnelle, énergie cinétique).

Certains diagnostics optiques peuvent être utilisés en temps réel et *in situ* pour le contrôle des procédés plasmas. Les diagnostics spectroscopiques peuvent se classer en deux catégories.

- 1) Dans la première, on place les techniques dans lesquelles on observe directement la lumière émise par le plasma. Il s'agit essentiellement de l'émission optique et des diagnostics dérivés tels que l'actinométrie.
- 2) Dans la deuxième catégorie se trouvent les méthodes utilisant une source de lumière extérieure. C'est le cas de l'absorption optique, consistant à observer la transmission à travers le plasma de la lumière émise par une source cohérente ou incohérente, et des diagnostics par spectroscopie laser. Ces deux types de diagnostics permettent de détecter des espèces directement dans leur état fondamental ou dans des états excités non radiatifs (états métastables atomiques ou moléculaires).

Le paragraphe suivant présente les principales méthodes de diagnostic *in situ* utilisées dans la suite de cette étude pour la caractérisation de la phase plasmagène, à savoir la spectroscopie d'émission optique et la spectrométrie de masse.

3.2. Spectroscopie d'émission optique

3.2.1. Principe

Cette technique non invasive et facile à mettre en œuvre permet de détecter les espèces réactives d'un plasma en analysant la lumière émise par la décharge. En effet, chaque raie d'émission est caractéristique d'une espèce et de son état énergétique. Le principe de la technique repose sur l'excitation d'une espèce atomique ou moléculaire qui se traduit par le passage d'un électron d'un niveau d'énergie inférieur (E_i) vers un niveau d'énergie supérieur (E_j). Une fois porté au niveau excité, l'électron aura tendance à retourner à nouveau, par cascade radiative, vers un niveau d'énergie inférieur (phénomène de relaxation). Cette désexcitation donne lieu à l'émission de photons, dont les longueurs d'onde sont caractéristiques de l'élément émetteur et des écarts d'énergie

entre les niveaux. Les transitions permises entre deux niveaux sont gouvernées par les règles de sélection suivantes :

- 1) $\Delta l = \pm 1$ (moment angulaire orbital),
- 2) $\Delta J = 0, \pm 1$ (moment cinétique total : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$),
- 3) $\Delta S = 0$ (spin total des électrons)
- 4) $\Delta L = 0, \pm 1$ (moment angulaire orbital total).

Dans le cas spécifique des plasmas basse pression, on peut assumer que les termes de désexcitation des espèces radiatives par *quenching* (pertes non radiatives) ou sur les parois du réacteur soient négligeables. Les processus d'émission optique dans une décharge plasma peuvent être de différentes natures (Tableau II.3). L'intensité d'émission mesurée par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre ($I_{ji}(X)$) est alors reliée à la population de l'espèce considérée à l'état fondamental par la relation suivante :

$$I_{ji}(X) = K \cdot \nu_{ij} \cdot N_j(X) = K \cdot \nu_{ij} \cdot \frac{A_{ji}}{\sum_i A_{ji}} \cdot k_e \cdot n_e \cdot N_0(X). \quad (\text{Equation 2.4})$$

Dans cette relation, K est une constante dépendante de la réponse du système de détection et du volume gazeux analysé tandis que ν_{ij} représente la fréquence de la transition $i \rightarrow j$. Les autres termes peuvent être définis à partir des Equations 2.5 et 2.6 :

$$K_e \cdot n_e \cdot N_0(X) = N_j(X) \cdot \sum_i A_{ji}, \quad (\text{Equation 2.5})$$

avec :

$$K_e = \int_0^{\infty} \left(\frac{u}{2m_e} \right)^{1/2} \cdot \sigma_{0j}(X, u) \cdot f(u) \cdot du, \quad (\text{Equation 2.6})$$

où les différents termes représentent :

- K_e : le coefficient d'excitation par impact électronique direct,
- n_e : la densité des électrons,
- $N_0(X)$: la densité de l'espèce X à l'état fondamental,
- $N_j(X)$: la densité de l'espèce X à l'état excité j ,
- A_{ji} : la probabilité de transition radiative de l'état excité j vers un état inférieur i ,
- u : l'énergie cinétique des électrons,

- m_e : la masse électronique ($9,11 \times 10^{-31}$ kg),
- $\sigma_{0j}(X, u)$: la section efficace d'excitation de l'espèce X vers l'état j ,
- $f(u)$: la fonction de distribution d'énergie des électrons.

<u>Type de processus</u>	<u>Réaction</u>
Excitation par collision électronique d'un état fondamental	$X + e^- \rightarrow X^* + e^-$
Excitation par collision électronique d'un état métastable	$X_m + e^- \rightarrow X^* + e^-$
Désexcitation par cascade radiative à partir de niveaux supérieurs	$X_j^* \rightarrow X_i^* + h\nu (j > i)$
Excitation dissociative par collision électronique	$XM + e^- \rightarrow X^* + M + e^-$
Attachement dissociatif avec excitation	$XM + e^- \rightarrow X^* + M^-$
Excitation par collision ion-atome neutre (échange de charge)	$X^+ + Y \rightarrow X + Y^{+*}$

Tableau II.3 : Processus réactionnels au sein d'une décharge plasma basse pression

La réponse spectrale du spectromètre dépend de plusieurs facteurs :

- 1) la constante K de l'appareillage,
- 2) la population de l'espèce au niveau fondamental ($N_0(X)$),
- 3) la fonction de distribution de l'énergie électronique ($f(u)$),
- 4) la section efficace du processus d'excitation ($\sigma_{0j}(X,u)$).

La lumière émise est bien proportionnelle à la densité des espèces à l'état fondamental, mais dépend aussi de la densité des électrons et, à travers le coefficient d'excitation par collisions électroniques, de la fonction de distribution en énergie des électrons. La spectroscopie d'émission permet de comparer des concentrations d'espèces excitées (atomes ou molécules) lorsque les paramètres du plasma, c'est-à-dire la densité et l'énergie des électrons, restent constants. Mais surtout, la spectroscopie d'émission permet d'identifier dans un plasma un grand nombre d'espèces par l'observation de transitions optiques caractéristiques d'un atome ou d'une molécule. Suivant la valeur de la probabilité d'émission spontanée du niveau observé, des densités d'espèce de l'ordre de 10^5 à 10^6 cm^{-3} peuvent être détectées.

Le dispositif expérimental utilisé pour ce type de mesure est constitué de quatre grandes parties :

- 1) *La fibre optique* : elle a le rôle de guider la lumière depuis sa source jusqu'au spectrophotomètre. Elle est constituée de deux parties. La partie centrale (cœur) d'indice de réfraction n_1 est entourée par la gaine optique d'indice de réfraction n_2 plus faible. Le guidage de la lumière est assuré par réflexion totale qui se produit à l'interface entre ces deux milieux.
- 2) *Le spectrophotomètre* : il s'agit de l'élément essentiel de l'appareil, car il sépare les rayonnements émis par la source lumineuse en fonction de la longueur d'onde. La lumière amenée par la fibre optique est focalisée sur un premier miroir que la renvoie, sous forme d'un faisceau parallèle, sur le réseau de diffraction. Un deuxième miroir fait converger les radiations sur le détecteur. Un contrôleur permet de régler la vitesse du moteur du détecteur assurant le balayage des spectres, la position du réseau et le temps d'exposition du détecteur.
- 3) *Le détecteur* : il s'agit d'une caméra CDD (*Charged-Coupled Device*) constituée de phototransistors qui captent la lumière et la transforment en signal électrique. Chaque transistor forme un *pixel* de l'image obtenue.
- 4) *Le système d'acquisition* : il permet l'acquisition et le traitement de l'information reçue du détecteur. Il permet d'obtenir des spectres représentant l'intensité de la transition en fonction de la longueur d'onde.

3.2.2. Analyse d'une décharge plasma d'allylamine par spectroscopie d'émission optique

Tran *et al.* ont analysé une décharge plasma d'allylamine par spectroscopie d'émission optique pour différentes valeurs de puissance de la décharge [93]. La Figure II.10 présente un spectre d'émission relatif à une décharge plasma d'allylamine générée à une puissance de 30 W.

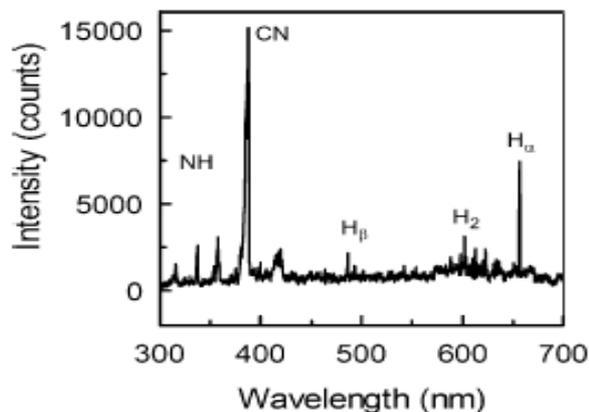


Figure II.10 : Spectre d'émission d'une décharge plasma d'allylamine (Puissance = 30 W, débit d'allylamine = 2 sccm) [93]

Les principales raies d'émission identifiables sur le spectre sont :

- 1) la raie d'émission de la transition NH ($A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$, $\Delta v = v' - v'' = 0$, $v' = 0$, $v'' = 0$) à 336,0 nm,
- 2) les raies d'émission de l'espèce CN dans son état excité $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma$ situés respectivement à des longueurs d'onde de 359,0 nm ($\Delta v = 1$, $v' = 1$, $v'' = 0$), 388,3 nm ($\Delta v = 0$, $v' = 0$, $v'' = 0$) et 421,6 nm ($\Delta v = 0$, $v' = 1$, $v'' = 1$). Ces raies sont facilement observables à cause de leur faible énergie d'excitation (3,2 eV) (Figure II.11),
- 3) les raies de la série de Balmer de l'hydrogène ($H_\beta = 486,0$ nm et $H_\alpha = 656,3$ nm) ainsi que celles relatives à la molécule d'hydrogène H_2 autour de 600 nm.

L'apparition de ces raies met en évidence la dissociation de la molécule d'allylamine et la formation d'espèces excitées au sein de la décharge plasma. Ces données seront utiles pour vérifier l'état de dissociation de l'allylamine durant ce projet. La présence des raies d'émission d'hydrogène met en évidence la présence des réactions de déshydrogénation de la molécule d'allylamine. Il a été montré que l'intensité des raies relatives à l'hydrogène augmente lorsque l'énergie de la décharge augmente en donnant naissance à un plus grand nombre d'espèces excitées et de radicaux au sein de la décharge. Cela conduit à une augmentation du degré de réticulation des couches

déposées ainsi qu'à une réduction du pourcentage d'hydrogène par rapport au monomère de départ [56].

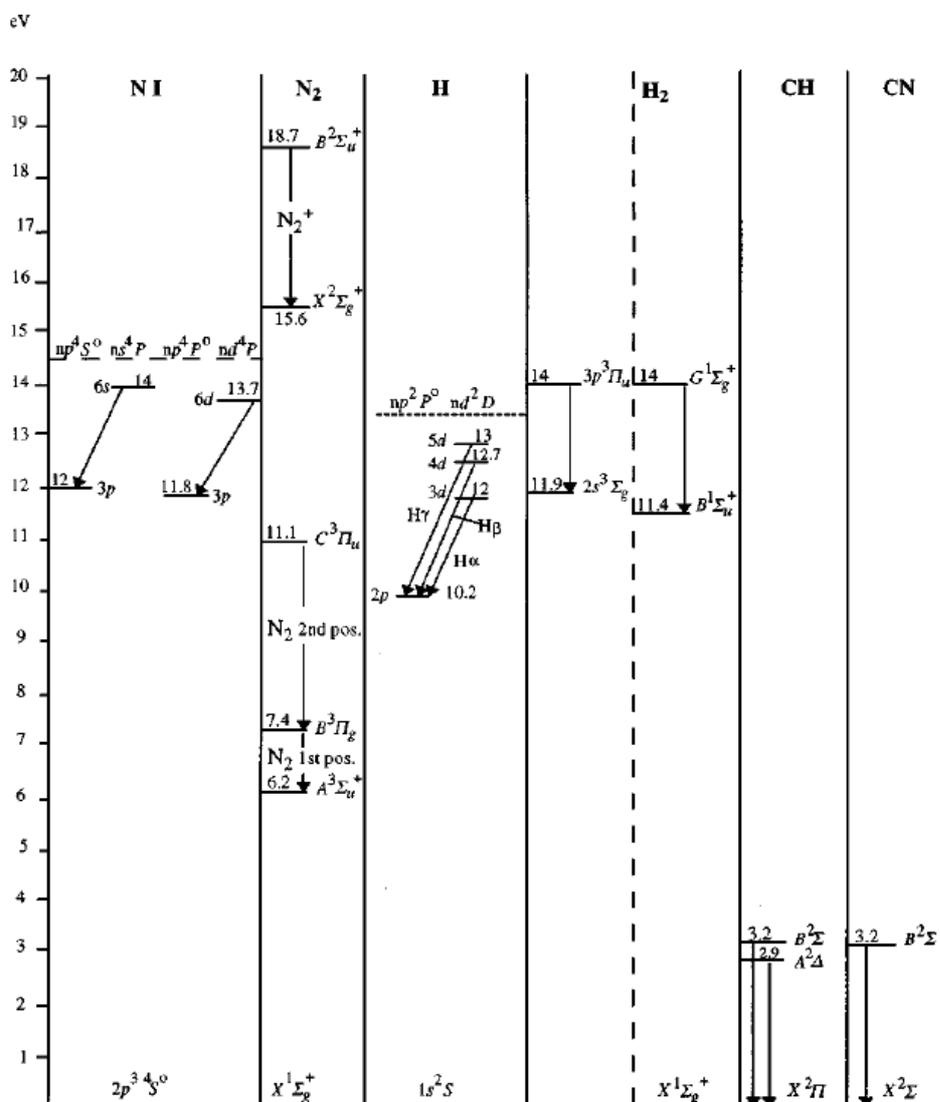


Figure II.11 : Diagramme des énergies de transition pour différentes raies observées par spectroscopie d'émission optique [94]

3.3. Spectrométrie de masse

3.3.1. Principe

Outre les familles de diagnostics énumérées à la section 3.1, communément utilisés pour caractériser la décharge plasma, la spectrométrie de masse est une technique qui permet d'analyser l'abondance des fragments moléculaires en fonction de leur masse. L'analyse de masse est effectuée par la séparation des différents fragments

selon leurs rapports masse/charge (m/z). Il s'agit d'une technique particulièrement adaptée pour l'analyse des espèces chimiques présentes au sein d'un gaz ou d'une décharge plasma. Potentiellement, la spectrométrie de masse permet l'identification de toute espèce présente dans le plasma (molécule, radical, atome) à l'état neutre ou ionisé. Elle est une technique usuelle pour l'analyse des produits de fragmentation et de synthèse de la phase gazeuse. Cependant, il s'agit également d'un diagnostic précieux lorsque l'interaction du plasma avec les parois du système ou la surface de l'échantillon conduit à l'émission de produits dans le plasma (produits de gravure, espèces pulvérisées, produits de recombinaison, etc.). L'analyse semi-quantitative des produits émis apporte alors une information sur les mécanismes en surface. Un spectromètre de masse se compose généralement de cinq éléments :

- 1) *Le système d'introduction des échantillons* : il permet de faire entrer la substance à analyser dans le spectromètre de masse. Son fonctionnement dépend de la nature de l'échantillon (gaz, liquide, solide) et de la méthode d'ionisation choisie.
- 2) *L'analyseur* : il a pour but de trier les ions en fonction de leurs rapports masse/charge. Ce tri est réalisé par l'application et le balayage d'un champ magnétique (secteurs magnétiques, résonance cyclotronique ionique), d'un champ électrique (temps de vol, filtres de masse quadripolaires, pièges à ions), ou bien la combinaison des deux. L'analyseur est généralement précédé de lentilles électrostatiques ou magnétiques afin de focaliser le faisceau d'ions à l'intérieur de l'analyseur.
- 3) *Le détecteur* : il recueille les ions séparés par le système d'analyse de manière à produire un courant électrique proportionnel au nombre d'ions de même masse. Il est généralement constitué d'un collecteur ainsi que d'un système de mesure et d'amplification du signal (par exemple, un *channeltron* ou un photomultiplicateur).
- 4) *Le système de pompage* : l'appareil doit être sous vide afin d'avoir les trajectoires des ions libres de toute collision, réduire les réactions ions/molécules et les interférences dues au bruit de fond. L'utilisation d'un système de pompage permet également d'éviter les décharges électriques, d'allonger la durée de vie

du filament utilisé pour l'ionisation des molécules et du photomultiplicateur, ainsi que d'augmenter la sensibilité de l'appareil.

- 5) *Un ensemble informatique* : il permet de traiter les informations reçues par le détecteur en spectres de masse.

Dans le cadre de cette étude, un spectromètre de masse de type RGA (*Residual Gas Analyzer* ou analyseur de gaz résiduel) a été employé. Ce type de spectromètre de masse est utilisé pour détecter la présence d'espèces neutres, à la différence des spectromètres de masse classiques qui ne détectent que les ions (positifs ou négatifs). La principale caractéristique des RGA est la présence d'une source d'ions à l'entrée de l'appareil qui permet l'ionisation des molécules par bombardement. Il existe plusieurs méthodes d'ionisation (impact électronique, ionisation par plasma, ionisation de surface, ionisation de champ, ionisation laser, etc.) chacune adaptée à la nature de l'échantillon et au type d'analyse à effectuer.

Dans le cas de l'appareil utilisé au cours de cette étude, qui sera décrit plus en détail au cours du Chapitre III (section 5.2), la source d'ions est un filament de tungstène. Le filament est chauffé par le passage d'un courant électrique et, par effet thermoélectrique, des électrons sont émis du filament et ces derniers ionisent positivement les espèces gazeuses neutres (I^+) avant d'entrer et d'être filtrés par le quadripôle du RGA. Ce filament est très facilement détruit par la présence de gaz réactif comme l'oxygène, ce qui explique leur utilisation à très basse pression (inférieure à 10^{-5} mbar).

Les analyseurs de masse utilisés dans le cas des RGA sont généralement de type quadripolaire. Le filtre de masse quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles, idéalement de section hyperbolique, entre lesquelles on applique un potentiel continu U et un potentiel alternatif en radiofréquence $V' \cos \omega t$. Un potentiel V de type :

$$V = U + V' \cos \omega t, \quad (\text{Equation 2.7})$$

est alors appliqué sur une paire d'électrodes opposées. Un potentiel de même intensité et de polarité inverse est appliqué à la deuxième paire d'électrodes. La périodicité des champs électriques U et V imposés génère des oscillations à la trajectoire des ions qui provoquent la collision de ces derniers contre les électrodes du quadripôle ou contre les parois de la chambre d'analyse qui contient l'analyseur quadripolaire. Par contre, les ions possédant un rapport m/z spécifique déterminée par les caractéristiques du

quadripôle et des champs appliqués auront une trajectoire oscillante dont l'amplitude selon les axes perpendiculaires à la trajectoire sera à l'intérieur de la géométrie de l'analyseur et pourront atteindre le détecteur à la sortie du quadripôle.

3.3.2 Analyse d'une décharge plasma d'allylamine par spectrométrie de masse

Les travaux répertoriés dans la littérature portant sur l'analyse d'une décharge plasma d'allylamine par spectrométrie de masse ne sont pas nombreux [62, 66]. Lors de leurs travaux de recherche, Denis *et al.* [66] ont tout d'abord analysé le spectre de fragmentation des vapeurs d'allylamine (sans décharge plasma) à l'aide d'un spectromètre de masse travaillant en modalité RGA. Le spectre obtenu est présenté en Figure II.12 (a). Ce spectre est caractérisé par la présence de quatre pics principaux. Le pic situé à $m/z = 57$ correspond à la molécule d'allylamine ($C_3H_7N^+$) tandis que le pic situé à $m/z = 56$, associable à la perte d'un hydrogène en position α de l'amine par un mécanisme de clivage, correspond à la molécule ($C_3H_6N^+$). Le cation radicalaire $C_3H_7N^+$ peut également perdre un radical vinylique en donnant naissance au pic situé à $m/z = 30$ (CH_4N^+). Ce dernier peut être affecté par une ultérieure réaction de déshydrogénation conduisant à la formation d'un ion radicalaire de type CH_2N^+ ($m/z = 28$).

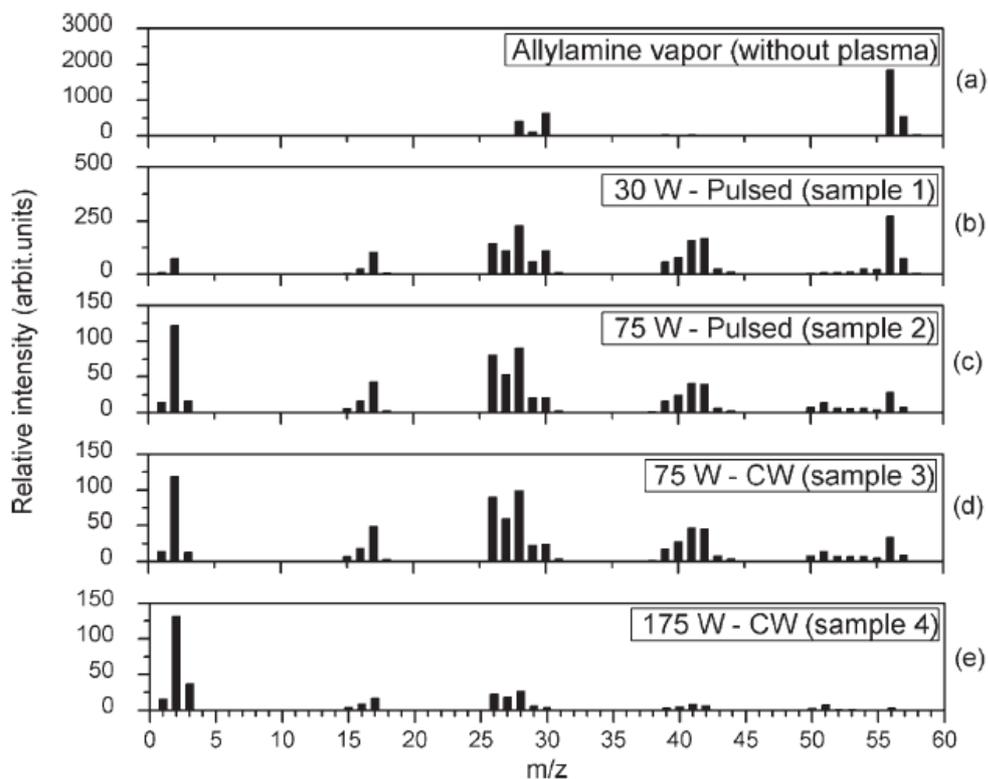


Figure II.12 : Spectres de masse de vapeurs d'allylamine sans décharge plasma (a) et avec une décharge plasma d'allylamine pour différentes valeurs de la puissance de la décharge (b-e) [66]

Une fois la décharge plasma allumée (Figure II.12 (b-e)), il est possible d'assister à une modification des spectres de fragmentation détectés avec l'apparition de nouveaux pics associables à la fragmentation de molécules de précurseur au sein de la décharge. L'identification des pics présents dans les spectres présentés en Figure II.12 (b-e) est effectuée grâce au Tableau II.4.

m/z	Ions associés
1 → 3	H_x^+ ($x = 1 \rightarrow 3$)
15	NH^+ , CH_3^+
16	NH_2^+ , CH_4^+
17	NH_3^+
18	NH_4^+ , H_2O^+
26	CN^+ , $C_2H_2^+$
28	CH_2N^+ , $C_2H_4^+$, N_2^+
30	CH_4N^+ , $C_2H_6^+$
41	$C_3H_5^+$
42	$C_3H_6^+$
50 → 58	$C_3H_xN^+$ ($x = 1 \rightarrow 8$)

Tableau II.4 : Attribution des pics des spectres de masse présentés en Figure II.15 (b-e) [66]

Les spectres présentés en Figure II.12 (b-e) mettent en évidence une diminution de l'intensité du pic situé à $m/z = 57$ ($C_3H_7N^+$), correspondant à la molécule d'allylamine, en fonction de l'augmentation de la puissance de la décharge plasma. Cela se traduit par une augmentation de l'intensité des pics à $m/z = 26$, $m/z = 28$ et $m/z = 30$. Ces résultats mettent en évidence l'augmentation du taux de fragmentation du précurseur en fonction de l'augmentation de la puissance de la décharge. Les auteurs mettent également en évidence l'augmentation des pics relatifs à l'hydrogène (m/z compris entre 1 et 3). Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectroscopie d'émission optique obtenus par Tran *et al.* discutés précédemment ayant mis en évidence une augmentation du taux de déshydrogénation des molécules de précurseur lors de l'augmentation de la puissance de la décharge [93]. De plus, la présence de pics associables à la présence de molécules NH_x^+ (m/z compris entre 15 et 18) met en évidence la production d'ammoniac au cours du processus de polymérisation. En revanche, dans le cadre de cette étude, aucun pic n'a été détecté au-delà de valeurs de m/z supérieures à 60. Cependant, certains auteurs, grâce à l'utilisation d'un système de prélèvement direct dans la décharge plasma et en effectuant une analyse des ions positifs produits au sein de la décharge, ont réussi à mettre en évidence la présence d'ions à plus haut poids moléculaire ($m/z = 113$ et $m/z = 116$) (Figure II.13) [62]. La

présence de ces fragments est causée, selon les auteurs, par la formation de dimères de type $(2M\pm H)^+$, où M représente la masse moléculaire d'allylamine ($m/z = 57$), issus de la recombinaison des fragments moléculaires de précurseur au sein de la décharge. Cependant, la quantité d'oligomères formés ne semble pas dépendre de la puissance de la décharge.

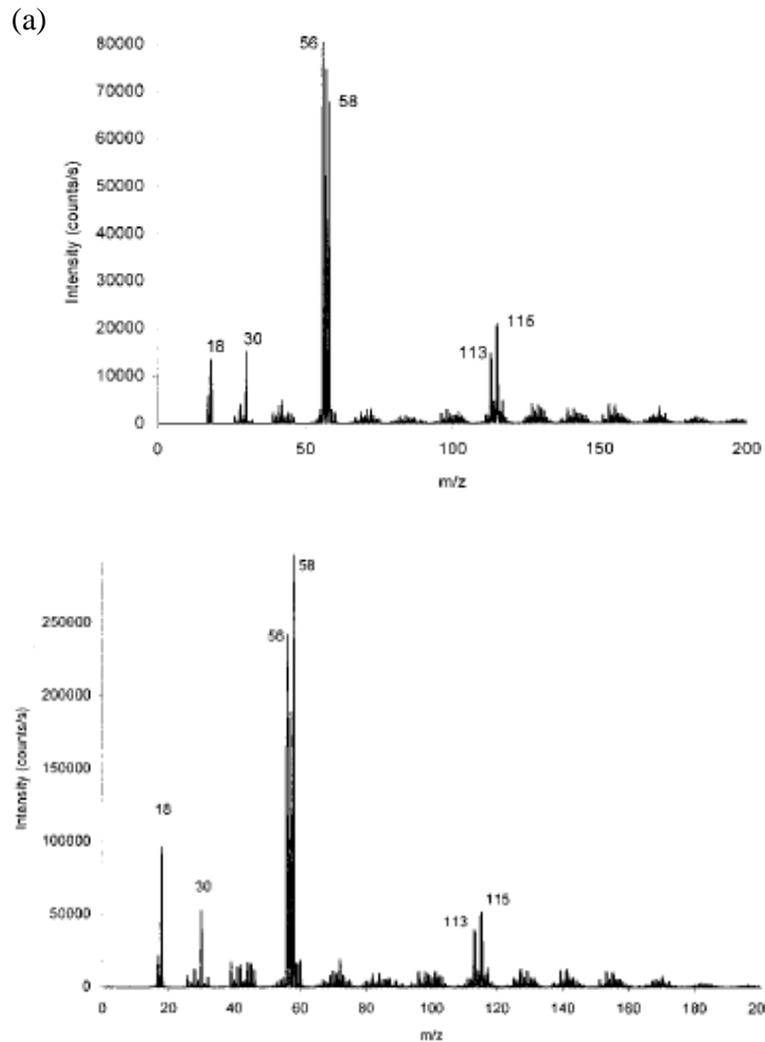


Figure II.13 : Spectres de masse obtenus en analysant les ions positifs présents dans la décharge plasma pour des valeurs de puissance de 1W (a) et de 15W (b) [62]

4. Techniques de caractérisation des dépôts

Les couches d'allylamine déposées sur les substrats d'acier inoxydable 316L par PECVD seront caractérisées à l'aide de différentes techniques d'analyse afin d'optimiser les propriétés physico-chimiques, d'adhérence et de stabilité en milieu liquide en fonction des paramètres opératoires du réacteur plasma (puissance de la décharge, temps de traitement).

4.1 Composition chimique et topographie

Afin de connaître la composition chimique de surface des dépôts, des analyses XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) seront effectuées. De plus, pour obtenir des informations plus précises sur le type de liaisons chimiques présentes à la surface des couches déposées, l'analyse des spectres XPS haute résolution de la région du pic du carbone C 1s sera également effectuée. Pour obtenir des informations sur la structure en volume de la couche, des mesures par spectroscopie FTIR en mode ATR (*Attenuated Total Reflectance*) seront nécessaires. Des mesures d'angle de contact à l'eau bi-distillée seront employées pour obtenir des informations concernant la mouillabilité des couches déposées. En utilisant des mesures d'ellipsométrie, il sera possible de déterminer l'épaisseur des couches déposées ainsi que leur indice de réfraction. Ensuite, à partir des mesures d'épaisseur et en connaissant le temps de traitement utilisé, il est possible d'évaluer la vitesse de déposition en fonction des différents paramètres opératoires du réacteur. Afin de caractériser la morphologie et la topographie des couches déposées, des analyses MEB et AFM seront effectuées. L'AFM pourra aussi donner des renseignements par rapport à la rugosité des couches déposées. La description des principes théoriques relatifs à ces techniques ainsi que la description des appareils de mesure utilisés au cours de cette étude seront données au cours du Chapitre III.

4.2 Quantification des fonctions amines primaires

Comme discuté précédemment (Chapitre II, section 1), pour pouvoir ensuite envisager le greffage des molécules bioactives sur la surface des *stents*, il est fondamental de maximiser la quantité des fonctions amines primaires présentes à la surface. Pour pouvoir contrôler cette propriété, une technique de dérivation chimique couplée à des analyses XPS sera employée. Cette méthode représente actuellement la

méthode la plus utilisée pour déterminer avec précision le taux de fonctionnalités introduites à la surface des substrats après traitement (fonctionnalisation ou revêtement par plasma).

Le principe de la dérivation consiste à faire réagir la surface à analyser avec une molécule sonde qui réagit spécifiquement avec la fonction à identifier, de façon à former une liaison chimique de nature covalente ou ionique. La procédure de dérivation peut être effectuée en utilisant des molécules sondes en phase gazeuse ou en phase liquide. La nouvelle fonction formée peut être ensuite identifiée à l'aide de différentes méthodes d'analyse. En particulier, des méthodes d'analyses telles que les spectroscopies FTIR [95] et XPS [33, 53, 56, 65, 66, 83, 96-98] ou le TOF-SIMS [83] permettent de détecter cette fonction directement à la surface des échantillons analysés. D'autres méthodes nécessitent le relargage en solution des molécules sondes, qui sont successivement identifiées par spectroscopie UV-Visible [31, 58, 83, 71, 99, 100]. Les Tableaux II.5 et II.6 résument les principales techniques de dérivation chimique utilisées, en phase gazeuse et en phase liquide, pour déterminer le taux de fonctions amines incorporées à la surface de différents substrats.

Cependant, différents facteurs peuvent être à la base d'erreurs de quantification des fonctions amines lors d'une procédure de dérivation chimique. En particulier, ces erreurs peuvent être dues à un manque de spécificité de la réaction de dérivation utilisée [101], à une diffusion limitée des molécules sondes utilisées au sein de la couche polymère à analyser, spécialement dans le cas de couches fortement réticulées [65], à la solubilisation des chaînes polymères à faible poids moléculaire dans le solvant utilisé [81] ou bien au gonflement de la surface de l'échantillon analysé [76]. Ces deux derniers problèmes sont particulièrement accentués lors des procédures de dérivation chimique en phase liquide [65, 76, 81]. De plus, il est important de limiter l'effet d'éventuels phénomènes de physisorption (interactions non spécifiques) entre les molécules sondes et la surface des échantillons qui pourraient conduire à une surestimation du taux réel d'amine sur la surface [65, 76, 81]. D'une manière générale, les réactions de dérivation effectuées en phase gazeuse sont plus fiables par rapport aux réactions effectuées en phase liquide car, pour ces dernières, il est plus difficile de limiter les interactions entre la surface et le solvant utilisé. Pour cette raison, au cours de cette étude, une technique de dérivation chimique en phase gazeuse couplée à des analyses XPS a été utilisée. Le protocole expérimental de cette technique sera décrit au cours du Chapitre III (section 7).

<u>Précurseur</u>	<u>Conditions de traitement</u>	<u>Méthode d'estimation</u>	<u>Taux d'amines primaires (% NH₂)</u>	<u>Référence</u>
Allylamine	10-50 W ; 40 mTorr ; Décharge continue ; 13,56 MHz	Dérivation avec trifluorométhylbenzaldéhyde (TFMBA) couplée avec des analyses XPS	2-4	[53]
Allylamine	2-20 W ; 25 Pa ; Décharge continue ; $Q_{allylamine} = 2,5$ sccm ; 13,56 MHz	Dérivation avec TFMBA couplée avec des analyses XPS	4-7	[56]
Allylamine	200 W ; 26 Pa ; Cycle de pulsation = 0,0625, $t_{on} = 3$ ms ; $Q_{allylamine} = 3,6$ sccm ; 13,56 MHz	Dérivation avec anhydride trifluoroacétique (TFAA) couplée avec des analyses XPS	16 ¹⁰	[33]
Allylamine/ Ar	10-50 W ; 250 mTorr ; $Q_{allylamine} = 18$ sccm ; Décharge continue ; 13,56 MHz	Dérivation avec TFMBA couplée avec des analyses XPS	11	[65]
Allylamine	30-150 W ; 2,67 Pa ; $Q_{allylamine} = 10$ sccm ; Décharge continue ou pulsé ; 13,56 MHz	Dérivation avec TFMBA couplée avec des analyses XPS	6,6-20,4	[66]
Allylamine/ Ar	15-100 W ; $Q_{allylamine} = 6$ sccm ; $Q_{Ar} = 6$ sccm ; Décharge continue ; 13,56 MHz	Dérivation avec TFMBA couplée avec des analyses XPS	1,5	[98]

Tableau II.5 : Taux de fonctions amines déterminé en utilisant des techniques de dérivation chimique en phase gazeuse pour des dépôts d'allylamine effectués par plasma basse pression

¹⁰ Dans ce cas, le pourcentage de fonctions amines reporté est associable à la contribution des fonctions amines primaires (NH₂) et des fonctions amines secondaires (NH).

<u>Précurseur</u>	<u>Conditions de traitement</u>	<u>Méthode d'estimation</u>	<u>Densité d'amines primaires</u>	<u>Référence</u>
Allylamine/ Ar	10-40 W ; 40 Pa ; Temps de traitement = 90 min ; Décharge continue ; 13,56 MHz	Dérivation avec Bleu de bromophénol suivi par spectroscopie UV-Visible	66-110 nmol/g ¹¹	[71]
Allylamine/ Ar	400-1200 W ; 50 Pa ; Décharge continue et pulsée (cycle de pulsation 10-90%) ; Echantillons en post-décharge ; 2,45 GHz	Analyses colorimétriques sur échantillons ayant réagis avec acide orange II	17-50 nmol/cm ²	[59]
Allylamine/ Ar	600 W ; 80 Pa ; Cycle de pulsation = 0,25, $t_{on} = 2$ ms ; 2,45 GHz	Mesures d'angle de contact en fonction du pH	1,5 molécules/nm ²	[58]
Allylamine	10-30 W ; 30-70 mTorr ; Temps de traitement = 1-5 min ; Décharge pulsé ; 13,56 MHz	Dérivation avec 4-Nitrobenzaldéhyde suivie par spectroscopie UV-Visible	4,8-5,2 molécules/nm ²	[31]
Allylamine/ Ar	0-600 W ; $P_{allylamine} = 2-2,7$ mbar ; $Q_{Ar} = 0-12$ sccm ; 2,45 GHz	Dérivation avec Bleu de bromophénol suivie par spectroscopie UV-Visible	0,003-0,565 nmol/cm ²	[58]
Allylamine	30-50 W ; 13-26 Pa ; Décharge continue ; 13,56 MHz	Dérivation avec acide trinitrobenzène-sulfonique suivie par mesures spectrophotométriques	5-12 molécules/nm ²	[47]

Tableau II.6: Densité de fonctions amines déterminée en utilisant des techniques de dérivation chimique en phase liquide pour des dépôts d'allylamine effectués par plasma basse pression

¹¹ La densité des fonctions amines à la surface est exprimée en nmol/g, car la dérivation des fonctions amines a été effectuée sur des particules de polymère (polystyrène) traitées par un plasma basse pression d'allylamine au sein d'un réacteur à lit fluidisé.

5. Stabilité en milieu liquide des couches polymères déposées par PECVD

5.1. Généralités

Lorsqu'un polymère entre en contact avec un milieu liquide, il est soumis à différents types de vieillissement qui se traduisent en une lente et souvent irréversible modification de ses propriétés, résultant de sa propre instabilité ou de l'effet de l'environnement [102]. Le type de vieillissement des polymères peut être divisé en deux grandes catégories :

- 1) le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières et il peut avoir lieu avec ou sans transfert de matière. La plastification et le gonflement du matériau sont les deux principaux phénomènes de vieillissement physique. La plastification a lieu lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire en produisant des désordres qui affaiblissent, voire même détruisent, les liaisons secondaires entre les chaînes polymères responsables de la cohésion du matériau. La pénétration du solvant au sein du matériau peut induire également des phénomènes de gonflement qui peuvent provoquer des modifications de structure interne lorsqu'il existe des zones hétérogènes qui induisent des contraintes entre des zones plus ou moins gonflées.
- 2) le vieillissement chimique se manifeste généralement sous forme de phénomènes d'hydrolyse, d'oxydation ou de diffusion qui peuvent conduire à une modification de la composition chimique du polymère. En général, les phénomènes de vieillissement des polymères en milieu liquide peuvent être influencés par de nombreux facteurs, tels que leur poids moléculaire, l'épaisseur, la composition chimique, la structure et la conformation du polymère, mais aussi le milieu de vieillissement et ses conditions (température, pH, présence d'ions...) [102].

Dans le cas des polymères déposés par procédé plasma basse pression, la compréhension des mécanismes ayant lieu lorsqu'ils sont mis en contact avec une solution aqueuse est rendue compliquée par la complexité des structures polymères et des mécanismes réactionnels. Plusieurs travaux se sont penchés sur l'étude de ces phénomènes afin d'augmenter les connaissances de ces mécanismes en mettant en évidence le fait que, lorsqu'une surface recouverte par un dépôt effectué par plasma est

mise en contact avec une solution aqueuse, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu simultanément [103-108] :

- 1) La délamination des couches déposées peut avoir lieu si les propriétés d'adhérence au substrat sont mauvaises, ou dans le cas d'une pénétration des molécules du solvant à l'intérieur de la couche à travers d'éventuels défauts ou fissurations présents dans le dépôt.
- 2) La perte de matière de la surface est possible sous forme de dissolution de chaînes à faible poids moléculaire liées de façon non covalente à la surface. Ce type de modification peut être mis en évidence expérimentalement lorsqu'une diminution de l'épaisseur et/ou de la masse molaire des couches est mesurée [108-109].
- 3) Le gonflement, comme dans le cas des polymères traditionnels, peut aussi être observé. Dans le cas des couches minces de polymères, les variations de l'épaisseur peuvent être mises en évidence en utilisant des méthodes optiques tels que l'ellipsométrie, la résonance des plasmons de surface (*Surface Plasmon Resonance*, SPR) ou encore la spectroscopie à guide d'onde (*Waveguide Mode Spectroscopy*, WaMS).
- 4) Les interactions entre les fonctions chimiques présentes à la surface des dépôts avec les molécules d'eau ou les ions présents dans la solution peuvent également conduire à des réactions d'hydrolyse. Ces réactions peuvent influencer la réactivité des surfaces, car le nombre de fonctions réactives peut être sensiblement réduit.

D'après la littérature, la stabilité des couches polymères déposées par plasma dépend fortement des conditions de dépôt utilisées. En particulier, la quantité de matière qui peut être perdue sous forme de produits de solubilisation dépend des variations des paramètres opératoires du réacteur utilisé [31, 32, 52, 71, 103, 104, 110-113].

Les travaux effectués par Zhang *et al.*, concernant des couches d'allylamine, d'anhydride maléique et de diéthylène glycol(divinyle éther) déposées par plasma basse pression, ont permis d'élaborer un modèle de comportement en solution de ce type de polymères [107, 108]. Ce modèle, qui peut être résumé de façon schématique (Figure II.14), met en évidence le fait que les propriétés des polymères déposés pour des valeurs élevées de puissance sont faiblement affectées par l'immersion dans une solution

aqueuse à cause de leur degré de réticulation élevée qui empêche les molécules de solvant de pénétrer au sein du réseau des chaînes polymères (Figure II.14 (a, a')). En revanche, pour des couches déposées en utilisant de faibles valeurs de puissance et/ou de temps de traitement ou des valeurs de pression trop élevées, leur immersion en milieu liquide peut conduire, d'une part, à la perte de matière faiblement liée à la surface (Figure II.14 (b')) et, d'autre part, au gonflement de la couche polymère (Figure II.14 (b'')). Ces deux phénomènes sont liés au faible degré de réticulation qui caractérise les couches obtenues dans ces conditions (Figure II.14 (b)). En se basant sur ces connaissances, l'objectif de cette étude sera l'optimisation des conditions opératoires du réacteur plasma afin d'en améliorer la stabilité des couches polymères déposées.

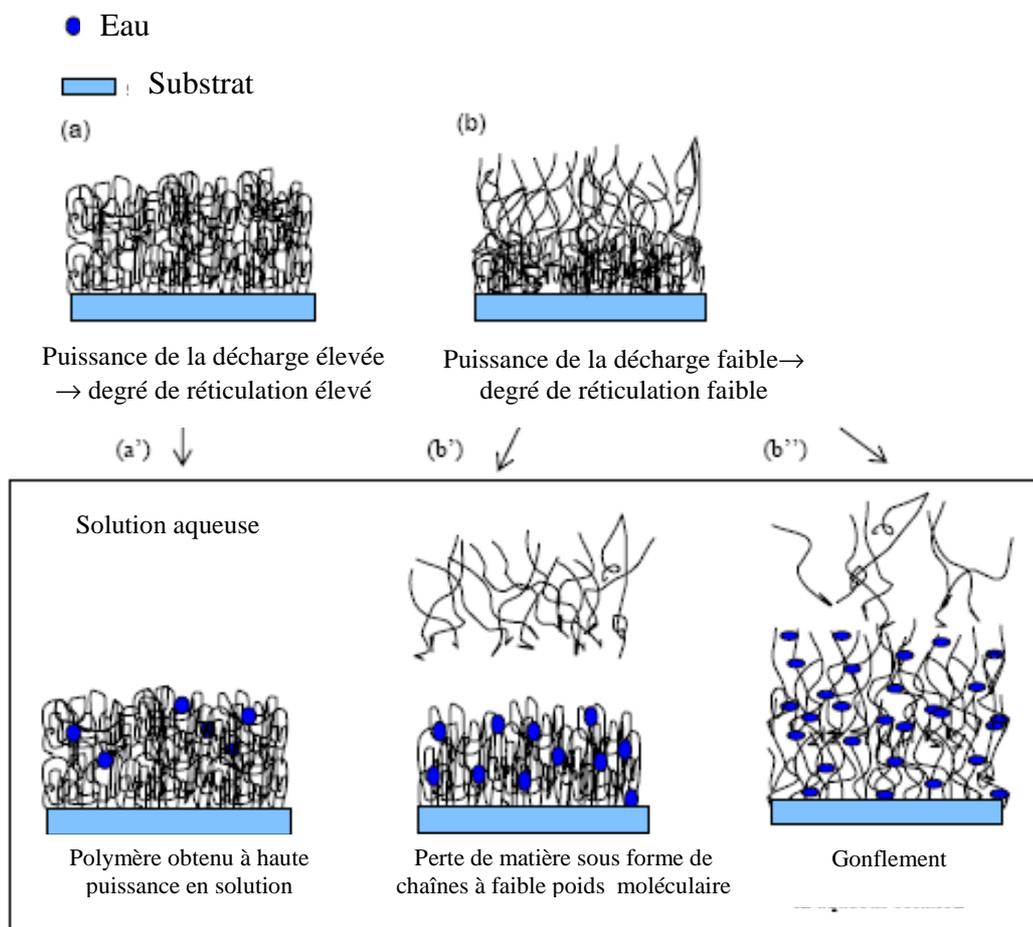


Figure II.14: Représentation schématique du comportement en solution aqueuse d'un polymère déposée par plasma basse pression en fonction de la puissance de la décharge utilisée [108]

5.2. Choix du milieu de vieillissement pour l'étude : eau déionisée

Avant de se pencher sur l'étude de la stabilité en milieu liquide des couches d'allylamine, il est primordial de définir le milieu liquide de vieillissement. L'eau déionisée a été choisie comme milieu liquide pour les expériences de lavage statique des échantillons. Ce choix est justifié en tenant compte de plusieurs travaux publiés dans la littérature qui montrent les limites d'autres milieux liquides largement utilisés dans le cas d'études de vieillissement de matériaux en milieu pseudo-physiologique [112-118].

Il est tout d'abord important d'éviter tout dépôt de composant chimique qui pourrait interférer avec les techniques d'analyse utilisées pour évaluer les modifications des propriétés des couches après la procédure de lavage. Même un dépôt de quelques nanomètres peut interférer avec la plupart des techniques d'analyse utilisées en masquant les modifications chimiques ou topographiques de la surface dues aux phénomènes de vieillissement [112]. Les travaux de Cheng *et al.* [116] ont montré, par mesure AFM, une augmentation de la rugosité de surface d'un alliage Ni-Ti recouvert par un dépôt de tantale après immersion dans une solution de NaCl (0,9%) à 37°C pendant 3 semaines. Cette augmentation de rugosité de surface est associée à la présence d'hydroxydes et de sels riches en chlorure (par exemple, le chlorure de sodium) qui favorisent les phénomènes de corrosion de la surface conduisant au relargage d'ions métalliques dans la solution de vieillissement. Cui *et al.* [117] ont révélé la présence d'un dépôt de phosphate de calcium sur des substrats d'un alliage Ni-Ti après immersion pendant 15 jours dans une solution de type *Hanks*, dont la composition est présentée au Tableau II.7.

<u>Ions</u>	<u>Concentration dans une solution de type Hanks (mg/l)</u>	<u>Concentration dans le sang (mg/l)</u>
Na ⁺	2795	3266
K ⁺	172	156
Ca ²⁺	35	100
Mg ²⁺	14	24
Cl ⁻	3542	3657
HCO ₃ ⁻	1654	1708
HPO ₄ ²⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻	48	346

Tableau II.7: Composition d'une solution saline de type Hanks et concentration de différents espèces ioniques dans le sang [119]

Les travaux effectués par Ozturk *et al.* ont clairement mis en évidence la présence d'un dépôt causé par les interactions entre le matériau et la solution de vieillissement [118]. Cela a été possible en effectuant des analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) sur des échantillons d'un alliage Co-Cr-Mo, incubés pendant 150 jours dans une solution SBF (*Simulated Body Fluid*) à 37°C. La composition de la solution SBF utilisée dans le cadre de cette étude est résumée au Tableau II.8. En revanche, Castro *et al.* ont orienté leur choix sur l'eau déionisée comme milieu de vieillissement pour des couches de polystyrène, car ils ont démontré l'impossibilité de différencier les modifications de surface dues à l'eau ou aux ions salins lorsqu'une solution saline 0,1 M de NaCl est utilisée comme milieu de vieillissement [120]. Pour ces raisons, l'eau déionisée a été choisie comme milieu de vieillissement pour les couches d'allylamine déposées par procédé plasma basse pression. Le protocole de lavage utilisé au cours de l'étude pour les essais de stabilité en milieu liquide sera présenté au cours du Chapitre III (section 8).

<u>Composant</u>	<u>Concentration dans la solution (g/l)</u>
NaCl	6,547
NaHCO ₃	2,268
KCl	0,372
Na ₂ HPO ₄	0,124
MgCl ₂ · H ₂ O	0,305
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0,368
Na ₂ SO ₄	0,071

Tableau II.8 : Composition d'une solution saline de type SBF [119]

6. Adhérence des couches minces polymères déposées par PECVD

6.1. Généralités

Comme discuté au cours du Chapitre I, lors de son déploiement dans une artère malade, un *stent* est soumis à une déformation plastique pouvant atteindre un taux proche de 25%. La couche déposée doit donc être capable de pouvoir suivre et résister à cette déformation plastique tout en conservant toute son intégrité. Si tel n'est pas le cas, la couche peut alors se détacher, n'avoir plus la moindre utilité et ainsi avoir de graves conséquences pour le patient (risque de thrombose ou d'embolie).

À l'heure actuelle, aucun test spécifique n'est proposé par la FDA pour évaluer l'adhérence des *stents* recouverts et/ou à relargage de médicaments bien que cette propriété soit parmi celles à évaluer avant toute commercialisation des dispositifs [121, 122]. Il est donc indispensable de développer une méthode d'essai, compatible avec les surfaces planes utilisées dans cette étude, afin d'évaluer les performances mécaniques en terme d'adhérence des couches minces d'allylamine déposées par plasma sur les substrats d'acier 316L.

Avant de décrire les différentes méthodes utilisées à l'heure actuelle pour évaluer l'adhérence entre un substrat métallique et une couche polymère (section 6.2), il convient d'abord de faire la distinction entre les termes d'*adhésion* et d'*adhérence*. L'*adhésion* représente l'ensemble des phénomènes physico-chimiques lors de la mise en contact de deux surfaces dans le but de créer une résistance mécanique à la séparation. En revanche, l'*adhérence* correspond à la force, la contrainte ou le travail

nécessaire pour séparer deux corps [123]. En plus de l'adhésion entre les deux corps, elle dépend aussi d'autres facteurs tels que les déformations du revêtement et du substrat, le frottement, etc. L'adhésion dépend des liaisons présentes au niveau de la zone interfaciale, des contraintes auxquelles elle est soumise et aux causes qui peuvent entraîner la rupture (forces de cisaillement, fatigue, variations de température, etc.). En ce qui concerne les interactions interfaciales, elles peuvent être divisées en trois types :

1) *L'ancrage mécanique :*

Selon cette théorie, l'adhésion provient de l'interpénétration macroscopique entre deux matériaux en contact, notamment l'ancrage du revêtement sur les aspérités présentes à la surface du substrat.

2) *Les liaisons interatomiques ou intermoléculaires :*

Les liaisons interatomiques sont associées aux interactions entre électrons qui donnent naissance aux liaisons de type covalent, ionique ou métallique dans les matériaux. Les liaisons intermoléculaires, quant à elles, peuvent être de type Van der Waals ou hydrogène. Ces dernières sont généralement faibles, non dirigées et ont un champ d'action de l'ordre des distances intermoléculaires. De ce fait, pour qu'elles s'établissent, il est nécessaire de créer un contact intime entre les deux surfaces.

3) *L'interdiffusion :*

Elle s'applique principalement dans le cas des matériaux polymères et elle résulte de la diffusion des molécules ou des chaînes d'un des polymères à l'intérieur de l'autre. Elle conduit à la formation d'une interphase dont les propriétés dépendent de la compatibilité et de la structure des polymères mis en contact.

Les propriétés d'adhérence d'un système sont généralement évaluées à l'aide de tests mécaniques, dont les plus couramment utilisés sont décrits à la section 6.2.

6.2. Méthodes de mesure de l'adhérence des couches minces

En général, lors d'un essai d'adhérence, la force mesurée est la force nécessaire pour la rupture des liaisons interfaciales qui causent une fissuration ou une délamination, partielle ou complète, du revêtement. L'énergie de rupture est donc très supérieure à l'énergie d'adhésion des deux matériaux [124, 125]. Cependant, en effectuant une revue de la littérature, il en résulte que peu d'essais de caractérisation de l'adhérence couramment utilisés sont spécifiques aux couches minces. En effet, la faible quantité de matière qui constitue le revêtement par rapport au substrat et, dans certains cas, les fortes adhérences obtenues limitent le nombre de techniques permettant d'imposer une sollicitation mécanique à l'interface. Les techniques les mieux adaptées à l'évaluation de l'adhérence des couches minces sont décrits dans les sections suivantes.

6.2.1 Essai de quadrillage

Il s'agit d'un test qualitatif qui consiste à graver au moyen d'un outil tranchant et selon des normes standards un quadrillage à travers le revêtement. Toute portion du revêtement qui se détache témoigne d'une adhérence insuffisante. La grandeur représentative de l'adhérence est le rapport entre la surface détachée (S_d) sur la surface initiale (S_i).

6.2.2. Essai de pelage

Lors de ce test, très simple à mettre en oeuvre, une bande de ruban adhésif de largeur b est collée sur le revêtement, puis arrachée sous l'effet d'une force F , perpendiculaire à l'interface revêtement-substrat (Figure II.15).

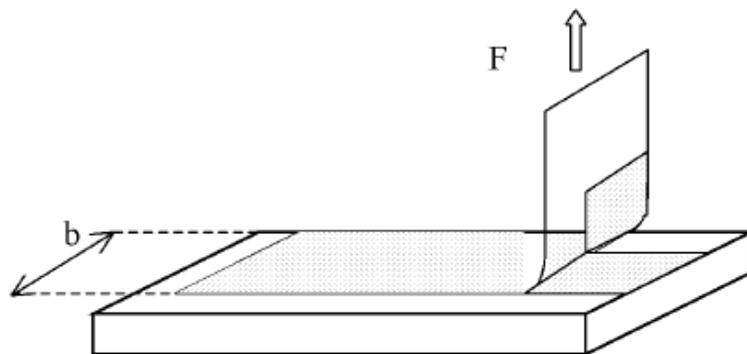


Figure II.15 : Essai de pelage [126]

La force peut être appliquée manuellement par l'opérateur ou bien de façon contrôlée au moyen d'un instrument de traction. Il s'agit d'un test qui peut être qualifié soit de test qualitatif, soit de test quantitatif selon la grandeur déterminée (S_d/S_i comme pour le test de quadrillage ou bien le taux de restitution de l'énergie G_i) et la procédure de test suivie. Si les phénomènes dissipatifs sont limités à cause d'une faible adhérence, le taux de restitution de l'énergie (G_i) associé à la propagation de la fissure interfaciale peut s'exprimer selon la relation suivante [117] :

$$G_i = \frac{F}{b} . \quad (\text{Equation 2.8})$$

En revanche, si l'adhérence de la couche est particulièrement importante, il est possible de graver un quadrillage et de mesurer le rapport S_d/S_i comme dans le cas du test de quadrillage.

6.2.3. Essai de pliage

Ce test consiste à déformer le revêtement et le substrat suivant un angle et un rayon de courbure donné, généralement imposés par la pression sur un mandrin, et à observer la fissuration ou l'écaillage de la couche. En particulier, les tests de flexion à trois (Figure II.16) et quatre points font partie de cette catégorie.

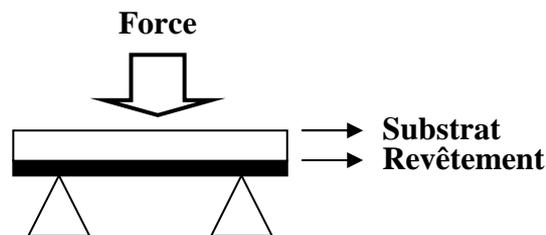


Figure II.16 : Essai de flexion à trois points

Lors de ces tests, le revêtement est placé sur des supports et une force est appliquée sur la partie non recouverte du substrat. Cependant, l'évaluation à partir de la déformation plastique est généralement difficile et peu de travaux fournissent des formules mathématiques utilisables pour pouvoir corréler les données expérimentales aux mesures d'adhérence [127-129]. Dans la plupart des cas, elle est estimée à partir de simulations numériques [130, 131].

6.2.4. Pull-off test

Le *pull-off test* consiste à effectuer une traction uniaxiale, perpendiculaire au plan de l'interface revêtement-substrat, sur une éprouvette se présentant sous la forme d'une structure stratifiée de type substrat/revêtement/joint de colle ou soudure/*plot* (Figure II.17).

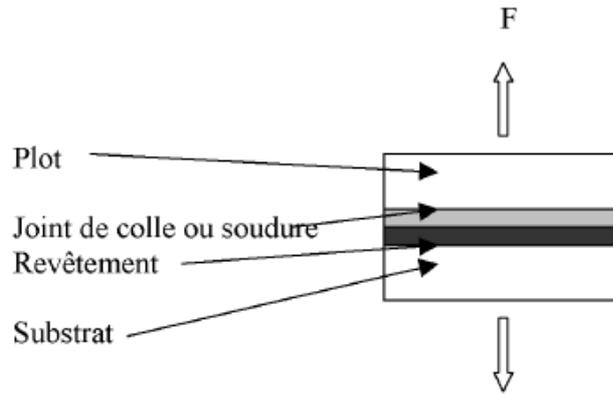


Figure II.17 : Pull-off test [126]

Ce test, dont l'utilisation est très répandue, comporte différentes variantes qui tendent à modifier la géométrie de l'aire de contact ou la façon d'appliquer la force [132]. Dans ces conditions, l'interface est sollicitée en traction et sa ténacité est évaluée par la contrainte critique responsable de la rupture. Cependant, certains facteurs (défauts d'alignement de l'éprouvette, déformation plastique du substrat, du *plot* ou du joint de colle) peuvent influencer la valeur de cette contrainte et, ainsi, limiter la fiabilité du test [126].

6.2.5. Essai de cisaillement (*lap-shear test*)

Après avoir collé, à l'aide d'un adhésif, deux échantillons recouverts, ces derniers sont soumis simultanément à une force de traction jusqu'à provoquer une défaillance par cisaillement dans le revêtement (Figure II.18). Il est alors possible de calculer une valeur de résistance au cisaillement en mesurant l'aire de la surface de contact des deux échantillons et la force appliquée [133, 134].

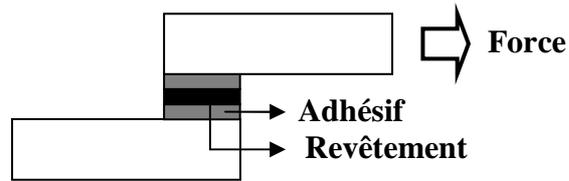


Figure II.18 : Essai de cisaillement

6.2.6. Essai de traction

Afin de pouvoir effectuer ce type de test, il est primordial de disposer d'échantillons possédant une forme bien définie (plates en forme de *dog-bone* ou cylindriques). Les deux extrémités de l'échantillon sont attachées dans un appareil pour des essais de traction : une extrémité est maintenue fixe tandis que l'autre est connectée à la cellule de charge comme montré à la Figure II.19.

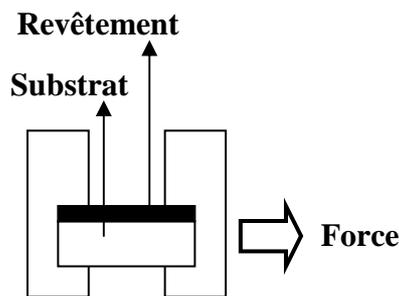


Figure II.19 : Essai de traction

La déformation de l'échantillon est obtenue en déplaçant la travée tandis que l'effort auquel l'échantillon est soumis est mesuré en temps réel. Il est alors possible de déterminer la déformation ou l'effort minimum afin de créer une défaillance dans le revêtement ou au niveau de l'interface substrat/revêtement.

6.2.7. Nanoindentation

Cette technique (Figure II. 20) consiste à effectuer une indentation normale par rapport au revêtement et à enregistrer le déplacement de la pointe utilisée, dont la forme peut être de différents types (cubiques, coniques, pyramidales ou sphériques) [135].

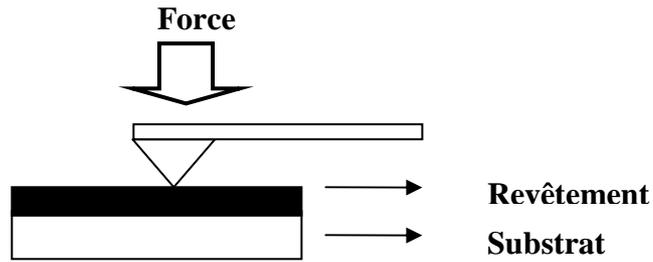


Figure II.20 : *Nanoindentation*

Un test de nanoindentation permet d'enregistrer une courbe de la charge appliquée en fonction de la profondeur de pénétration. Sous l'effet de cette charge, le matériau se déforme tout d'abord élastiquement puis, par la suite, plastiquement. Le revêtement autour de la pointe est donc sollicité en cisaillement, ce qui provoque la formation et la propagation d'une fissure interfaciale. La résistance de l'interface à l'indentation peut être alors évaluée à partir de l'aire de la surface soumise à l'indentation.

6.2.8. Essai par rayure (*scratch test*)

Lors de ce test, issu d'une combinaison d'une indentation et d'un mouvement horizontal contrôlé, une pointe est déplacée parallèlement à la surface de l'échantillon à vitesse constante et avec une force d'appui croissante. La détection de l'endommagement de la surface peut se faire par mesure de la profondeur de pénétration ou de la force tangentielle, par détection acoustique ou par observation microscopique [124]. Une valeur de force normale critique, traduisant un endommagement de l'échantillon, est alors obtenue. Ce test représente, toutefois, un test d'adhérence comparatif plutôt que quantitatif, car l'évaluation de cette propriété dépend dans ce cas de plusieurs paramètres (le rayon de courbure de la pointe, la vitesse de chargement, les propriétés mécaniques du substrat et du revêtement, l'épaisseur du revêtement, et la friction entre l'indenter et le revêtement) [136].

6.2.9. Limitations des techniques d'évaluation de l'adhérence

Cependant, tous les tests d'adhérence décrits jusqu'à présent (sections 6.2.1 à 6.2.8) ne conviennent pas à la caractérisation des propriétés d'adhérence d'une couche mince de polymère déposée à la surface d'un substrat de taille réduite et de géométrie

complexe telle que celle d'un *stent*. En effet, en ce qui concerne les essais de quadrillage, de pelage, le *pull-off test* et l'essai de cisaillement, ils sont applicables uniquement à des surfaces planes, ce qui les rend inutilisables pour des géométries tridimensionnelles (cylindriques) et complexes comme celles des *stents*. De plus, une grande surface de contact entre le revêtement et les adhésifs utilisés est nécessaire afin de pouvoir effectuer ces tests dans les meilleures conditions. L'utilisation d'adhésifs peut, quant à elle, conduire à une contamination du revêtement et, ainsi, à une modification de ses propriétés mécaniques [137].

Les essais de nanoindentation et de rayure présentent l'avantage d'être compatibles avec des géométries de type cylindriques et de pouvoir être appliqués à des échantillons de taille réduite, compte tenu de la taille réduite (quelques nanomètres) de la surface analysée. Ces caractéristiques rendent ces techniques applicables à la caractérisation de revêtements ultra-minces déposés à la surface de *stents* métalliques. Cependant, afin d'avoir des informations approfondies concernant les propriétés d'adhérence, une caractérisation des propriétés de revêtements est nécessaire. Cela implique l'utilisation de techniques de caractérisation de surface comme la spectroscopie FTIR, la spectroscopie XPS ou le ToF-SIMS (*Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry*), dont l'application à la caractérisation de la surface d'un *stent* recouvert n'est pas triviale à cause de ses dimensions réduites.

Les essais faisant intervenir une déformation de l'échantillon, comme les essais de pliage (à trois ou quatre points) ou de traction, permettent de reproduire la déformation mécanique à laquelle est soumis un *stent* lors de son déploiement dans les artères. Toutefois, les inconvénients de ces techniques, dans le cadre de leur utilisation comme test d'adhérence pour les recouvrements des *stents* cardiovasculaires, sont liés à la nécessité d'utiliser des échantillons épais et de grande taille.

6.3. Technique d'évaluation de l'adhérence utilisée pour l'étude : le small-punch test

Pour répondre à la nécessité d'un test permettant d'évaluer les propriétés d'adhérence d'une couche mince de polymère déposée à la surface d'un *stent*, une technique innovante a été alors mise au point au sein du Laboratoire de Biomateriaux et Bioingénierie (LBB) de l'Université Laval (Québec, Canada) : le *small-punch test* [138-140].

Le *small-punch test* est une méthode de déformation spécialement conçue pour évaluer les propriétés mécaniques d'échantillons de très faibles dimensions. Il s'agit d'un test utilisé à l'origine pour étudier la fragilisation en fonction de la température et/ou de la dose de radiation des matériaux issus des centrales thermiques, classiques ou nucléaires [141]. Dans ce domaine, la dose nécessaire pour approcher le niveau de dommage caractéristique d'un élément en service peut demander de nombreuses années sous un flux important en réacteur d'essai. En réduisant la taille de l'échantillon, l'irradiation est plus rapide et de meilleure qualité. En particulier, ce test a été souvent appliqué afin de caractériser les propriétés mécaniques des substrats d'acier inoxydable (type 316 ou 316L) non recouverts [141-145].

Ce test consiste à appliquer très lentement, par l'intermédiaire d'une bille ou d'un indenter de forme arrondie, un effort sur un échantillon en forme de disque ou carrée. Le protocole expérimental utilisé au cours de l'étude est les détails du montage sont illustrés au chapitre III (section 9).

7. Conclusion

Dans le but de développer un procédé de recouvrement des *stents* fabriqués en acier inoxydable 316L, la technique de traitements de surface par plasma froid a été retenue, car elle permettraot de déposer une couche résistante aux déformations plastiques, protectrice vis-à-vis des phénomènes de corrosion, et capable d'améliorer les performances biologiques des *stents* coronariens. En particulier, la polymérisation assistée par plasma basse pression à partir de précurseurs présentant une haute teneur en fonction amines peut permettre d'obtenir les propriétés de surface recherchées sans affecter les propriétés intrinsèques de l'acier et sans prévoir l'utilisation de solvants organiques. Parmi les différents précurseurs considérés, l'allylamine a été choisie pour ses caractéristiques physico-chimiques idéales.

Cependant, à l'heure actuelle, les mécanismes de dépôt à la base des traitements par plasma basse pression sont encore incompris dans leur totalité. En plus, les propriétés des couches déposées dépendent fortement des différents paramètres opératoires en jeu : puissance de la décharge, cycle de pulsation, durée du traitement, pression au sein du réacteur, flux et nature du gaz plasmagène, géométrie du réacteur... Grâce à plusieurs études menées au cours des dernières années, des tendances liées aux variations des propriétés physico-chimiques en fonction des variations des conditions opératoires ont été

mises en évidence. En se basant sur ces connaissances, cette étude portera sur l'optimisation d'un procédé efficace de polymérisation assisté par plasma basse pression, permettant ainsi d'obtenir des couches polymères adhérentes, cohésives, stables en milieu liquide et présentant un maximum de fonctions amines primaires en surface.

L'utilisation de techniques de diagnostic *in situ* de la décharge, à savoir la spectroscopie d'émission optique et la spectrométrie de masse, vont permettre de réaliser la caractérisation énergétique et de la composition chimique de la phase plasmagène en fonction des paramètres opératoires. Il sera ainsi possible d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes ayant lieu au cours de la polymérisation par plasma de l'allylamine et du rôle des espèces créées au sein de la décharge sur les propriétés physico-chimiques des dépôts.

Afin d'évaluer les propriétés physico-chimiques des dépôts (composition chimique, mouillabilité, épaisseur, indice de réfraction, morphologie), différentes techniques de caractérisation (angle de contact, spectroscopie XPS, spectroscopie FTIR, éllipsometrie, AFM, MEB) seront utilisées. Une attention particulière sera portée à la sélectivité du procédé vis-à-vis de l'incorporation de fonctions amines primaires au sein des dépôts. Une technique de dérivation chimique en phase gazeuse couplée à des analyses XPS permettra d'évaluer le rôle des paramètres de marche du réacteur sur cette propriété. Finalement, parmi les différentes propriétés qu'un dépôt polymère doit satisfaire pour répondre au cahier de charges d'un revêtement pour les *stents*, l'attention sera focalisée sur la stabilité des couches en milieu liquide (eau déionisée) et l'étude des propriétés d'adhérence après déformation plastique.

8. Bibliographie

- [1] Chupa J.M., Foster A.M., Sumner S.R., Madihally S.V., Matthew H.W., *Biomaterials* **21**, 2315 (2000)
- [2] Machy D., Carteron P., Jozefonvicz J., *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.* **13**, 963 (2000)
- [3] Chen C., Ofenloch J.C., Yianni Y.P., Hanson S.R., Lumsden A.B., *J. Surg. Res.* **77**, 119 (1998)
- [4] Ishihara K., Hanyuda H., Nakabayashi N., *Biomaterials* **16**, 873 (1995)
- [5] Chevallier P., Janvier R., Mantovani D., Laroche G., *Macromol. Biosci.* **5**, 829 (2005)
- [6] Brash J.L., *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.* **11**, 1135 (2000)
- [7] Courtney J.M., Lamba N.M., Sundaram S., Forbes C.D., *Biomaterials* **15**, 737 (1994)
- [8] Kidd K.R., Dal Ponte D., Stone A.L., Hoying J.B., Nagle R.B., Williams S.K., *Tissue Eng.* **11**, 1379 (2005)
- [9] Vohra R., Thomson G.J., Carr H.M., Sharma H., Walker M.G., *Br. J. Surg.* **78**, 417 (1991)
- [10] Garcia A.J., Vega M.D., Boettiger D., *Mol. Biol. Cell.* **10**, 785 (1999)
- [11] Crombez M., Chevallier P., Gaudreault R.C., Petitclerc E., Mantovani D., Laroche G., *Biomaterials* **26**, 742 (2005)
- [12] Zarge J.I., Gosselin C., Huang P., Vorp D.A., Severyn D.A., Greisler H.P., *J. Surg. Res.* **67**, 4 (1997)
- [13] Randone B., Cavallaro G., Polistena A., Cucina A., Coluccia P., Graziano P., Cavallaro A., *J. Surg. Res.* **127**, 70 (2005)
- [14] Baumann H., Keller R., *Semin. Thromb. Hemost.* **23**, 215 (1997)
- [15] Sefton M.V., Sawyer A., Gorbet M., Black J.P., Cheng E., Gemmel C., Pottinger-Cooper E., *J. Biomed. Mater. Res.* **55**, 447 (2001)
- [16] Laredo J., Xue L., Husak V.A., Ellinger J., Greisler H.P., *Am. J. Surg.* **186**, 556 (2003)
- [17] Langmuir I., *Phys. Rev.* **33**, 954 (1929)
- [18] Grill A., *Cold Plasma in Material Fabrication from Fundamental to applications*, IEEE Press, 1993
- [19] Rousseau S., Benmansour M., Morvan D., Amoroux J., *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **91**, 1906 (2007)
- [20] Heidbrink W.W., Sadler G.J., *Nucl. Fusion* **34**, 535 (1994)
- [21] Gomez E., Rani D.A., Cheeseman C.R., Deegan D., Wise M., Boccaccini A.R., *J. Hazard. Mater.* **161**, 614 (2009)
- [22] Schonhorn H., Hansen R.H., *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1416 (1967)
- [23] Siow K.S., Britcher L., Kumar S., Griesser H.J., *Plasma Polym. Proces.* **3**, 392 (2006)
- [24] Chatelier R.C., Xie X., Gengenbach T.R., Griesser H.J., *Langmuir* **11**, 2576 (1995)
- [25] Truica-Marasescu F., Jedrzejowski P., Wertheimer M.R., *Plasma Process. Polym* **1**, 153 (2004)
- [26] Griesser H.J., Da Y., Hughes A.E., Gengenbach T.R., Mau A.W.H., *Langmuir* **7**, 2484 (1991)
- [27] Bretagnol F., *Traitement de surface de particules polymères dans un réacteur plasma basse pression à lit fluidisé pour l'incorporation de fonctions amines primaires*, 238 pages, Thèse en Génie des Procédés, Université Pierre et Marie Curie - Paris, France (2004)
- [28] Yasuda H.K., *Plasma Polymerization*, New York, Academic Press (1985)

- [29] D'Agostino R., Favia P., Fracassi F., *J. Polym. Sci.* **28**, 3387-3402 (1990)
- [30] Schabel M.J., Peterson T.W., Muscat A.J., *J. Appl. Phys* **93**, 1389-1402 (2003)
- [31] Basarir F., Cuong N., Song W.K., Yoon T.H., *Macromol. Symp.* **249-250**, 61 (2007)
- [32] Chu L.Q., Knoll W., Forch R., *Langmuir* **22**, 5548 (2006)
- [33] Calderon J.G., Harsch A., Gross G.W., Timmons R.B., *J. Biomed. Mater. Res.* **42**, 597 (1998)
- [34] Detomaso L., Gristina R., Senesi G.S., D'Agostino R., Favia P., *Biomaterials* **26**, 3831 (2005)
- [35] Kojima K., Hiratsuka A., Suzuki H., Yano K., Ikebukuro K., Karube I., *Anal. Chem.* **75**, 1116 (2003)
- [36] Sano S., Kato K., Ikada Y., *Biomaterials* **14**, 817 (1993)
- [37] Muguruma H., Hiratsuka A., Karube I., *Anal. Chem.* **72**, 2671 (2000)
- [38] Gancarz, I., Pozniak G., Bryjak M., Tylus W., *Eur Polym. J.* **39**, 1937- 1946 (2002)
- [39] Tran D.T., Mori S., Tsuboi D., Suzuki M., *Thin Solid Films* **516**, 4384 (2008)
- [40] Oye G., Roucoules V., Cameron A.M., Oates L.J., Cameron N.R., Steel P.G., Badyal J.P.S., Davis B.G., Coe D., Cox R., *J. Phys. Chem.. B* **107**, 3496 (2003)
- [41] Hossain M.M., Hegemann D., Fortunato G., Herrmann A.S., Heuberger M., *Plasma Process. Polym.* **4**, 471 (2007)
- [42] Harsch, A., Calderon J., Timmons R.B., Gross G.W., *J. Neurosci. Methods* **98**, 135-144 (2000)
- [43] Hadjizadeh A., Doillon C.J., Vermette P., *Biomacromolecules* **8**, 864 (2007)
- [44] Feng X.F., Zhang J., Xie H.K., Hu Q.H., Huang Q., Liu W.W., *Surf. Coat. Tech.* **171**, 96 (2003)
- [45] Chen Q., Förch R., Knoll W., *Chem Mater.* **16**, 614 (2004)
- [46] Lopez G.P., Ratner B.D., Rapoza R.J., Horbett T.A., *Macromolecules* **26**, 3247 (1993)
- [47] Puleo D.A., Kissling R.A., Sheu M.S., *Biomaterials* **23**, 2079 (2002)
- [48] Kingshott P., St. John H.A.W., Chatelier R.C., Griesser H.J., *J. Biomed Mater Res.* **49**, 36 (2000)
- [49] Nebe B., Finke B., Luethen F., Bergemann C., Schroder K., Rychly J., Liefeth K., Ohl A., *Biomol. Eng.* **24**, 447 (2007)
- [50] Magnee R., Girardeaux C., Gillon B., Pireaux J.J., Caudano R., *Surfaces in Biomaterials*, 80 (1996)
- [51] Li Q.C., Knoll W., Förch R., *Langmuir* **22** (13), 5548 (2006)
- [52] Van Os M.T., Mengues B. Foerch R., Vancso G.J., Knoll W., *Chem Mater* **11**, 3252 (1999)
- [53] Lejeune M., Brétagnol F., Ceccone G., Colpo P., Rossi F., *Surf. Coat. Technol.* **200**, 5902 (2006)
- [54] Oran U., Swaraj S., Lippitz A., Unger W.E.S., *Plasma Process. Polym.* **3**, 288 (2006)
- [55] Swaraj S., Oran U., Lippitz A. Friedrich J.F., Unger W.E.S., *Surf. Coat. Technol.* **200**, 94 (2005)
- [56] Choukourov A., Biedermann H., Slavinska D., Hanley L., Grinevich A., Boldyryeva H., Mackova A., *J. Phys. Chem. B.* **109**, 23086 (2005)
- [57] Shard A.G., Whittle J.D., Beck A.J., Brookes P.N., Bullett N.A., Talib R.A., Mistry A., Barton D., Mc Arthur S., *J. Phys Chem. B* **108**, 12472 (2004)
- [58] Gancarz I., Bryjak J., Pozniak G., Tylus W., *Eur Polym. J.* **39**, 2217 (2003)
- [59] Hamerli P., Weigel T., Groth T., Paul D., *Biomaterials* **24**, 3989 (2003)

- [60] Toufik M., Mas A., Shkinev V., Nechaev A., Elharfi A., Schué F., *Eur Polym. J.* **38**, 203 (2002)
- [61] Friedrich J.F., Retzko I., Kuhn G., Unger W.E.S., Lippitz A., *Surf. Coat. Technol.* **142-144**, 60 (2001)
- [62] Beck A.J., Candan S., Short R., D., Goodyear A., Braithwaite N.S.J., *J. Phys. Chem. B* **105**, 5730 (2001)
- [63] Whittle J.D., Short R.D., Douglas C.W.I., Davies J., *Chem. Mater.* **12**, 2664 (2000)
- [64] Li Z.F., Netravali A.N., *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 319 (1992)
- [65] Fally F., Doneux C., Riga, J., Verbist J.J., *J. Appl. Polym. Sci.* **56(5)**, 597 (1995)
- [66] Denis L., Cossement D., Godfroid T., Renaux F., Bittencourt C., Snyders R., Hecq M., *Plasma Process. Polym.* **6**, 199 (2009)
- [67] Colin E., Olayo M.G., Cruz G.J., Carapia L., Morales J., Olayo R., *Prog. Org. Coat.* **64**, 322 (2009)
- [68] Ren T.B., Weigel T., Groth T., Lendlein A., *J. Biomed Mater Res. A* **86A**, 209 (2008)
- [69] Besch W., Foest R., Schroder K., Ohl A., *Plasma Process. Polym.* **5**, 105 (2008)
- [70] Guerrouani N., Baldo A., Bouffin A., Drakides C., Guimon M.F., Mas A., *J. Appl. Polym. Sci.* **105**, 1978 (2007)
- [71] Tatoulian M., Bretagnol F., Arefi-Khonsari F., Amouroux J., Bouloussa O., Rondelez F., Paul A.J., Mitchell R., *Plasma Process. Polym* **2(1)**, 38-44 (2005)
- [72] Hartley P.G., Mc Arthur S.L., Mc Lean K.M., Griesser H.J., *Langmuir* **18**, 2483 (2002)
- [73] Yang X.J., Fane A.G., Bi J., Griesser H.J., *J. Membrane Sci.* **168**, 29 (2000)
- [74] Martin Y., Boutin D., Vermette P., *Thin Solid Films* **515**, 6844 (2007)
- [75] Losic D., Cole M.A., Dollman B., Vasilev K., Griesser H.J., *Nanotechnology* **19** (2008)
- [76] Gengenbach T.R., Chatelier R.C., Griesser H.J., *Polym. Prep.* **38**, 145 (1997)
- [77] Roh J.H., Lee J.H., Kim N.I., Kang H.M., Yoon T.H., Song K.H., *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 2508 (2003)
- [78] Wang J., Neoh K.G., Zhao L., Kang E.T., *J. Colloid Interface Sci.* **251**, 214-224 (2002)
- [79] Tamirisa P.A., Liddell K.C., Pedrow P.D., Osman M.A., *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 1317 (2004)
- [80] Gong X.Y., Dai L.M., Mau A.W.H., Griesser H.J., *J. Polym. Sci. A1* **36**, 633 (1998)
- [81] Choukourov A., Biederman H., Slavinska D., Trchova M., Hollander A., *Surf. Coat. Technol.* **174-175**, 863 (2003)
- [82] Cokeliler D., Mutlu M., *Anal. Chem. Acta* **469**, 217 (2002)
- [83] Kim J., Shon H.K., Jung D., Moon D.W., Han S.Y., Lee T.G., *Anal. Chem.* **77**, 4137 (2005)
- [84] Jehle H., Kranewitter W., *E-Polymers* **A007**, (2007)
- [85] Burns N.L., Holmberg K., Brink C., *J. Colloid Interface Sci* **178**, 116 (1996)
- [86] Sarmadi A. M., Wang X.F., Denes F., *ISPC-12* **1**, 141 (1995)
- [87] Jampala S.N., Sarmadi A.M., Manolache S., Denes F.S., *J. Appl. Polym. Sci.* **107**, 1686 (2008)
- [88] Krishnamurthy V., Kamel I.L., *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* **27**, 1211 (1989)
- [89] Durand-Drouhin O., Benlahsen M., *Solid State Commun.* **131**, 425 (2004)
- [90] Windischman H., *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17**, 547 (1992)
- [91] Fraser S., Short R.D., Barton D., Bradley J.W., *J. Phys. Chem. B* **106**, 5596 (2002)

- [92] Schutze A., Jeong J.Y., Babayan S.E., Park J., Selwyn G.S., Hicks R.F., *IEEE Trans. Plasma Sci.* **26**, 1685 (1998)
- [93] Tran D.H., Mori S., Tsuboi D., Suzuki M., *Plasma Process. Polym.* **6**, 110 (2009)
- [94] Clay K.J., Speakman S.P., Amaratunga G.A.J., Silva S.R.P., *J. Appl. Phys.* **79**, 7227 (1996)
- [95] Kim J., Jung D., Park Y., Kim Y., Moon D.W., Lee T.G., *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4112 (2007)
- [96] Myung S.W., Choi H.S., *Korean J. Chem. Eng.* **23**, 505 (2006)
- [97] Chevallier P., Castonguay M., Turgeon S., Dubrulle N., Mantovani D., Mc Breen P. H., Wittmann J.C., Laroche G., *J. Physic. Chem. B.* **105**, 12490 (2001)
- [98] Manso M., Rodriguez A., Paul A., Barrero J., Rossi F., *Sur. Interface Anal.* **38**, 322 (2006)
- [99] Poncin-Epaillard F., Medard N., Soutif J.C., *Macromol. Chem. Phys* **201**, 212 (2000)
- [100] Øye G., Roucoules V., Cameron A.M., Oates L.J., Cameron N.R., Steel P.G., Badyal J.P.S., *Langmuir* **18**, 8996 (2002)
- [101] Everhart D.S., Reilley C.N., *Anal. Chem.* **53**, 665 (1981)
- [102] Verdu J., *Matériaux et Techniques* **80**, 24 (1992)
- [103] Foerch R., Chifen A.N., Bousquet A., Khor H.L., Jungblut M., Chu L.Q., Zhang Z., Osey-Mensah I., Sinner E.K., Knoll W., *Chem. Vap. Deposition* **13**, 280 (2007)
- [104] Foerch R., Zhang Z., Knoll W., *Plasma Process. Polym.* **2**, 351 (2005)
- [105] Ameen A.P., Short R.D., Ward R.J., *Polymer* **35**, 4382 (1994)
- [106] Beyer D., Knoll W., Ringsdorf H., Wang J.H., Timmons R.B., Sluka P., *J. Biomed. Mater. Res.* **36**, 181 (1997)
- [107] Zhang Z., Chen Q., Knoll W. Foerch R., *Surf. Coat. Technol.* **174**, 588 (2003)
- [108] Zhang Z., *Surface modification by plasma polymerization and applications of plasma polymers as biomaterials*, Ph. D. Thesis, 127 pages, University of Mainz – Mainz, Allemagne (2004)
- [109] Alexander M.R., Duc T.M., *Polymer* **40**, 5479 (1999)
- [110] Chen Q., *J. Phys. Chem. B.* **110**, 9231 (2006)
- [111] Truica-Marasescu F., Girard-Lauriault P.L., Lippitz A., Unger W.E.S., Wertheimer M.R., *Thin Solid Films* **516**, 7406 (2008)
- [112] Touzin M., Chevallier P., Lewis F., Turgeon S., Holvoet S., Laroche G., Mantovani D., *Surf. Coat. Technol.* **202**, 4884 (2008)
- [113] Barranco V., Carpentier J. Grundmeier G., *Electrochim. Acta* **49**, 1999 (2004)
- [114] Cissé O., Savadogo O., Yahia L.H., *J. Biomed. Mater. Res.* **61**, 339 (2002)
- [115] Thierry B., Trabizian M., Trepanier C., Savadogo O., Yahia L.H., *J. Biomed. Mater. Res.* **51**, 685 (2000)
- [116] Cheng Y., Cai C., Zheng Y.F., Li H.T., Zhao L.C., *Surf. Coat. Technol.* **190**, 428 (2005)
- [117] Cui Z.D., Man H.C., Yang X.J., *Surf. Coat. Technol.* **192**, 347 (2005)
- [118] Ozturk O., Turkan U., Eroglu A.E., *Surf. Coat. Technol.* **200**, 5687 (2006)
- [119] Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P., Huang N., *Mat. Sci. Eng. Reports* **36**, 143 (2002)
- [120] Castro L.B.R., Almeida A.T., Petri D.F.S., *Langmuir* **20**, 7610 (2004)
- [121] Food and Drug Administration, “*Guidance for Industry and FDA Staff, Non-Clinical Tests and Recommended Labeling for Intravascular Stents and Associated Delivery Systems*”, Source: www.fda.gov/cdrh/ode/guidance/1545.pdf (2005)

- [122] Food and Drug Administration, “*Guidance for Industry – Coronary Drug-Eluting Stents – Non Clinical and Clinical Tests*”, Source: www.fda.gov/cdrh/ode/guidance/6255.pdf (2008)
- [123] Darque-Ceretti E., Felder E., « Adhesion et adherence », *Sciences et Techniques de l’Ingenieur*, CNRS Edition, Paris (2003)
- [124] Chalker P.R., Bull S.J., Rickerby D.S., *Mater. Sci. Eng. A* **140**, 583 (1991)
- [125] Felder E., Angelelis C., Ducarroir M., Ignat M., Mazot P., *Ann. Chim. – Sci. Mat.* **23**, 791 (1991)
- [126] Benayoun S., Hantzpergue J.J., *Matériaux et Techniques* **10-12**, 23 (2004)
- [127] Cao H.C., Evans A.G., *Mech. Mater.* **7**, 295 (1989)
- [128] Ulrich R.K., Zhao G., *Thin Solid Films* **224**, 63 (1993)
- [129] Wang C., Kinzel G., Altan T., *J. Mater. Process. Technol.* **39**, 279 (1993)
- [130] Zhao K.M., Lee J.K., *J. Mater. Process. Technol.* **122**, 6 (2002)
- [131] Oh S.I., Kobayashi S., *Int. J. Mech. Sci.* **22**, 583 (1980)
- [132] Butler D.W., Stoddart C.T.H., Stuart P.R., *Asp. Adhes.* **6**, 55 (1971)
- [133] Dynes P.J., Kaelble D.H., *J. Macromol. Sci. Chem.* **10**, 535 (1976)
- [134] Inagaki N., Yasuda H., *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 3333 (1981)
- [135] Strojny A., Xia X., Tsou A., Gerberich W.W., *J. Adhes. Sci. Technol.* **12**, 1299 (1998)
- [136] Blees M.H., Winkelman G.B., Balkenende B.R., Den Toonder J.M.J., *Thin Solid Films* **359**, 1 (2000)
- [137] Steinmann P.A., Hintermann H.E., *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2267 (1989)
- [138] Lewis F., Maheux-Lacroix B., Turgeon S., Mantovani D., « Adhesion assesment of ultra-thin plasma polymerized coatings on stainless steel using the small-punch test », *Adhesion Aspects of Thin Films* (Vol 3.), p. 71, Editions K.L. Mittal, V.S.P. Intl Science, Leiden (2007)
- [139] Lewis F., Horny P., Hale P., Turgeon S., Tatoulian M., Mantovani D., *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **41**, 045310 (2008)
- [140] Lewis F., Mantovani D., *Macromol. Mater. Eng.* **294**, 11 (2009)
- [141] Isselin J., Kai A., Sakaguchi K., Shoji T., *Metall. Maer. Trans. A* **39**, 1099 (2008)
- [142] Shindo Y., Yamaguchi Y., Horiguchi K., *Cryogenics* **44**, 789 (2004)
- [143] Saucedo-Munoz M.L., Komazaki S., Takahashi, Hashida T., Shoji T., *J. Mater. Res.* **17**, 1945 (2002)
- [144] Byun T.S., Lee E.H., Hunn J.D., Farrel K., Mansur L.K., *J. Nucl. Mater.* **294**, 256 (2001)
- [145] Byun T.S., Lee E.H., Hunn J.D., *J. Nucl. Mater.* **321**, 29 (2003)

Chapitre III

Matériaux et méthodes expérimentales

1. Introduction

Comme discuté au cours du chapitre II, le procédé de modification de surface retenu consiste à déposer, en une seule étape, par procédé plasma basse pression une couche mince de polymère à la surface d'un substrat d'acier inoxydable 316L en utilisant l'allylamine comme molécule de précurseur. Ce chapitre décrit, dans un premier temps, le réacteur plasma basse pression employé ainsi que la procédure expérimentale utilisée pour réaliser les dépôts. Par la suite, les propriétés physico-chimiques de la molécule de précurseur sont présentées. Une attention particulière est également portée sur les risques chimiques associés à la manipulation de ce produit. Puis, les substrats utilisés (acier inoxydable 316L) et la méthode de prétraitement employé pour leur préparation sont décrits. La section suivante du chapitre est consacrée aux méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation de la phase plasmagène ainsi que des couches polymères déposées. Les outils de diagnostic de la décharge (spectroscopie d'émission optique et spectrométrie de masse) sont tout d'abord présentés. Par la suite, on décrira les différentes techniques de caractérisation de surface utilisées au cours de cette étude (XPS, FTIR, AFM...). Ce chapitre se conclue par la présentation des protocoles expérimentaux utilisés pour la dérivation chimiques des fonctions amines primaires mesurée par XPS, pour les tests de lavage dans l'eau déionisée ainsi que pour les tests de déformation plastique à l'aide du *small-punch test*.

2. Réacteur plasma basse pression à configuration asymétrique d'électrodes

Le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude est un réacteur plasma basse pression à configuration asymétrique des électrodes (type couteau-cylindre), comme illustré en Figure III.1 (a, b). L'électrode haute tension, fabriquée en acier inoxydable, est un couteau creux ayant une longueur de 20 cm et une ouverture de fente de 0,5 mm, au travers de laquelle les gaz sont introduits au sein du réacteur. Pour éviter toute formation d'arc électrique, l'électrode haute tension est gainée de poly(éthylène) haute densité (PEHD).

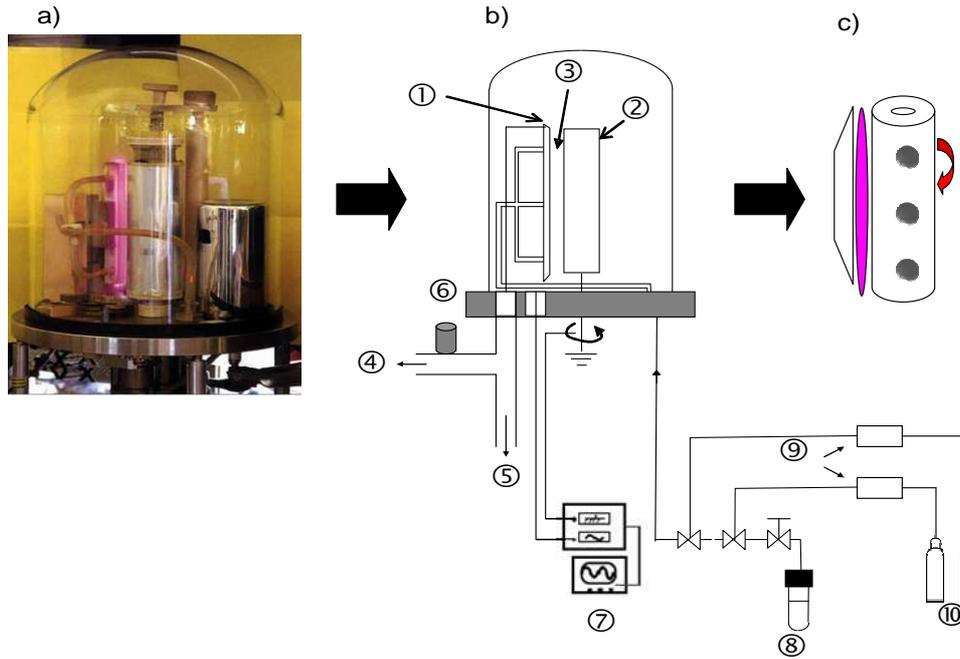


Figure III.1: Dispositif expérimental du procédé plasma basse pression utilisé pour le dépôt de couches minces d'allylamine à la surface des substrats d'acier inoxydable 316L. Le réacteur plasma basse pression à configuration asymétrique d'électrodes est montré en (a), et schématisé en (b) avec ses composants : ① électrode creuse haute tension, ② contre-électrode, ③ décharge plasma, ④ pompe mécanique, ⑤ pompe turbomoléculaire, ⑥ jauge de pression, ⑦ générateur 70kHz, ⑧ réservoir de précurseur, ⑨ débitmètres massiques, ⑩ bouteilles de gaz (Ar, H₂). Le positionnement des échantillons à traiter sur la contre-électrode est montré en (c)

L'électrode de masse, ou contre-électrode, est un cylindre d'un diamètre de 7 cm et d'une hauteur de 22 cm. Au cours de toutes les expériences, la distance inter-électrodes est fixée à 8 mm, tandis que la largeur du faisceau plasma en contact avec les échantillons est estimée à 5 mm. Un film de poly(éthylène) basse densité (PEBD), d'une épaisseur de 100 μm (*Goodfellow*), est enroulé autour de l'électrode cylindrique comme support. Le film polymère joue le rôle de diélectrique et permet de protéger les substrats métalliques à traiter des éventuelles micro-décharges dans des régions non homogènes des substrats, en particulier au niveau de leurs bords. Les substrats d'acier inoxydable 316L à traiter sont fixés, à l'aide d'un adhésif double face, sur la bande centrale du film

de PEBD, en regard des trois entrées de gaz au niveau de l'électrode haute tension comme indiqué à la Figure III.1 (c).

Lorsqu'un traitement est effectué, le réacteur est tout d'abord purgé à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire (TMH 261, *Pfeiffer*) jusqu'à atteindre un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar, contrôlé par une jauge de pression de type *Baratron*[®] (*MKS*). Ensuite, lors de l'envoi des gaz plasmogènes, la pression de travail est maintenue grâce à une pompe mécanique (DUO 20C 230V MONO, *Pfeiffer*). Avant chaque dépôt, un prétraitement des échantillons d'acier est effectué en utilisant un mélange 50%-50% v/v Ar/H₂ (*Air Liquide*), avec un débit total de 150 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*), contrôlé à l'aide de débitmètres massiques (*MKS*). Le but de cette étape est de décontaminer la surface des substrats des contaminants atmosphériques présents afin d'optimiser les propriétés d'adhésion à l'interface substrat/dépôt.

Ensuite, après avoir purgé le réacteur et avoir atteint de nouveau un vide de 10^{-3} mbar, un mélange d'allylamine/argon, est introduit dans le réacteur. L'argon joue le double rôle de gaz vecteur du précurseur ainsi que de gaz ioniseur, facilitant l'initiation du plasma. Les vapeurs d'allylamine sont acheminées vers le réacteur à partir d'un réservoir cylindrique en verre, contenant un volume maximum de 10 mL, placé en amont du réacteur et dans lequel est contenu le précurseur qui, à température ambiante (20°C), se trouve à l'état liquide. Afin d'éviter la condensation du précurseur à l'intérieur des lignes de gaz, fabriquées en acier inoxydable, celles-ci sont chauffées à 30°C à l'aide d'un ruban chauffant. Une vanne micrométrique manuelle (*Swagelok*) est utilisée pour contrôler le débit des vapeurs d'allylamine vers le réacteur.

À partir du débit en phase liquide (Q_l), obtenu par la différence de volume d'allylamine avant et après traitement par plasma divisée par le temps de traitement (exprimé en minutes), il est possible de calculer le débit en phase gazeuse d'allylamine (Q_{AA}) dans les conditions opératoires de traitement, en utilisant la relation suivante :

$$Q_{AA} = \frac{Q_l \cdot \rho_{AA} \cdot V_M}{M_{AA}} \cdot 10^3, \quad (\text{Equation 3.1})$$

où ρ_{AA} est la densité de l'allylamine (0,76 g/cm³), V_M est le volume molaire d'un gaz parfait à 293 K et 1 atm (22,4 l/mol), et M_{AA} est la masse molaire de l'allylamine (57,1 g/mol). Avant d'allumer la décharge, un délai de 5 minutes est respecté afin de permettre au système de se mettre à l'équilibre.

Les traitements peuvent être effectués en configuration statique, lorsque le cylindre est immobile, ou dynamique, lorsque le cylindre est soumis à un mouvement de rotation. Cette deuxième configuration a été choisie dans le cadre des toutes les expériences de cette étude. En utilisant ce type de configuration, les échantillons traités ne sont pas exposés en continu à la décharge plasma, bien que la source électrique le soit. Les traitements effectués sont donc de type pulsé avec une décharge continue. Cet aspect constitue l'originalité du réacteur utilisé par rapport aux traitements en continu avec une décharge pulsée que l'on retrouve dans la littérature. Comme il a été discuté précédemment (Chapitre II, section 2.3.3.2), ces derniers sont utilisés pour diminuer la fragmentation du monomère, et ainsi augmenter la rétention de la structure du monomère et la régularité des couches déposées [1-5]. La vitesse de rotation de la contre-électrode cylindrique peut varier entre 4 et 100 tours/min, ce qui correspond à des vitesses linéaires comprises entre 1 et 22 m/min. La largeur du faisceau plasma étant estimée à 5 mm, la circonférence du cylindre peut être divisée en 44 faisceaux. Le temps réel de traitement ($T_{réel}$), qui correspond au temps de contact du film polymère dans le faisceau plasma, peut alors être exprimé comme suit :

$$T_{réel} = t_{expérience}/44. \quad (\text{Equation 3.2})$$

Lors de cette étude, la vitesse de rotation du cylindre a été fixée à 1 tour/seconde. Le temps de traitement réel ($T_{réel}$) minimum, correspondant à un tour du cylindre, est donc de 23 ms. Dans la suite de cette étude, le temps réel de traitement correspondra au temps de traitement des échantillons.

La décharge s'établit dans l'espace inter-électrodes à l'aide d'un générateur (*STT-France*) opérant à basse fréquence (70 kHz). La haute tension est appliquée à l'électrode couteau grâce à un câble coaxial. L'utilisation d'une décharge basse fréquence permet d'obtenir des décharges présentant une faible densité électronique, compte tenu du fait que les électrons et les ions créés au sein de la décharge ont tendance à disparaître aux électrodes à chaque alternance.

Afin de corrélérer la position sur le variateur de puissance du générateur à la puissance effective de la décharge plasma, une caractérisation électrique du réacteur a été effectuée à l'aide d'un oscilloscope numérique (*Lecroy Wavesurfer 434*). Pour cela, une mesure crête-à-crête de la tension (U) est effectuée aux bornes des électrodes, et une autre mesure aux bornes d'une résistance ($R = 22,1 \Omega$) placée sur le retour à la masse du réacteur (Figure III.2). Cette deuxième mesure permet d'obtenir le courant (I)

à partir de la loi d'Ohm ($I = U/R$). La puissance effective (P_{eff}) est alors donnée par la relation suivante :

$$P_w = U_{eff} \cdot I_{eff} \cdot \cos(\varphi), \quad (\text{Equation 3.3})$$

où φ représente le déphasage entre U et I . U_{eff} et I_{eff} peuvent être exprimées à l'aide des relations suivantes :

$$U_{eff} = \frac{U_{mesurée}}{\sqrt{2}}, \quad (\text{Equation 3.4})$$

$$I_{eff} = \frac{I_{mesurée}}{\sqrt{2}}, \quad (\text{Equation 3.5})$$

au sein desquelles :

$$U_{mesurée} = \frac{U_{crete-crete}}{\sqrt{2}}, \quad (\text{Equation 3.6})$$

$$I_{mesurée} = \frac{I_{crete-crete}}{\sqrt{2}}. \quad (\text{Equation 3.7})$$

Avec ces équations, on obtient donc :

$$P_w = \frac{(U_{crete-crete} \cdot I_{crete-crete}) \cos(\varphi)}{8}. \quad (\text{Equation 3.8})$$

Le Tableau III.1 résume les puissances effectives correspondantes aux différentes positions du variateur de puissance du générateur.

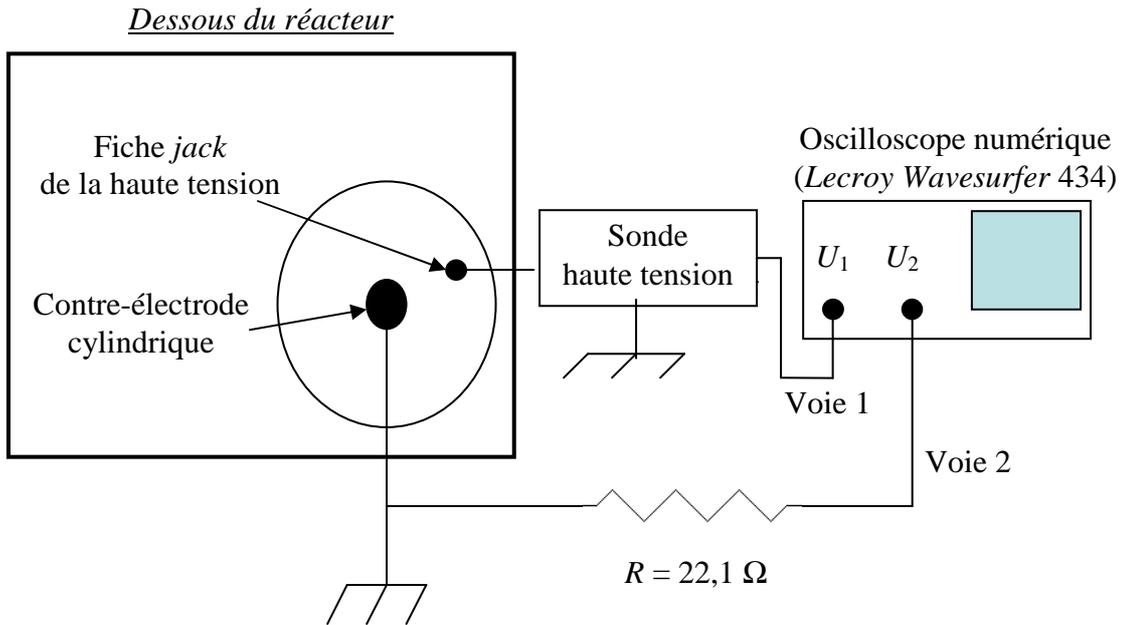


Figure III.2 : Circuit électrique utilisé pour la mesure de la puissance de la décharge plasma

<u>Position sur le variateur</u>	<u>Puissance effective (W)</u>
13	1,0
20	2,0
25	2,5
30	4,5
35	5,5
40	6,5
50	10,0

Tableau III.1: Puissances effectives correspondantes aux différentes positions sur le variateur de puissance du générateur (Conditions opératoires: $Q_{AA} = 10 \text{ sccm}$; $Q_{Ar} = 10 \text{ sccm}$; $p = 0,8 \text{ mbar}$)

Après chaque dépôt, les échantillons sont maintenus sous vide (10^{-3} mbar) pendant une heure avant d'être remis à l'air. Cette procédure permet de faciliter la réorganisation des espèces radicalaires formées dans le dépôt sous la forme de réactions de pontages interchaînes. Ainsi, il est possible de limiter les phénomènes de post-oxydation lors de la remise à l'air des échantillons [5-7].

3. Matériaux utilisés

3.1. Précurseur : Allylamine

Les caractéristiques physico-chimiques de la molécule d'allylamine (*Sigma-Aldrich*, pureté > 98%) sont indiquées au Tableau III.2. Les données fournies sur la fiche de sécurité permettent de calculer la concentration maximale (% vol) de produit dans l'air (C_{max}) qui peut être atteinte au-dessus d'un liquide pur :

$$C_{max} (\%) = \frac{P_{vap}^* (bar)}{P_{atm} (bar)} \cdot 100 = \frac{0,264bar}{1bar} \cdot 100 = 26,4\% \quad (\text{Equation 3.9})$$

où P_{vap}^* et P_{atm} représentent respectivement la tension de vapeur saturante du monomère et la pression atmosphérique. La valeur de C_{max} étant au-dessus de la limite supérieure d'explosivité ($LSE = 22\%$ vol), le risque d'explosion de ce produit sera écarté à cause d'un manque de comburant (O_2). De plus, en convertissant la valeur de C_{max} (%) en concentration C_{max} exprimé en parties par million ($C_{max, ppm}$) à l'aide de la formule:

$$C_{max, ppm} = C_{max} (\%) \times 10^4 = 26,4 \times 10^4 = 26\,400 \text{ ppm}, \quad (\text{Equation 3.10})$$

on remarque que cette valeur est largement supérieure à celle de la concentration létale ($CL50_{allylamine} = 286 \text{ ppm}$) (Tableau III.3).

Nom	Allylamine
Autres nom	2-Propène-1-ylamine, 3-Amino-1-propène
Formule	$CH_2=CH-CH_2-NH_2$
N° CAS	107-11-9
Aspect	Liquide incolore à jaune clair, d'odeur acre
Masse molaire	57,1 g/mol
Point d'ébullition	53°C
Point de fusion	-88°C
Densité relative	0,76 (eau = 1)
Tension de vapeur (à 20°C)	26,4 kPa
Densité de vapeur	2 (air = 1)
Point éclair	-29°C
Température d'auto inflammation	370°C
Limite d'explosivité	2,2-22 % vol (dans l'air)

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de l'allylamine [8]

De plus, il s'agit d'un produit facilement inflammable, toxique et dangereux pour l'environnement. Les risques chimiques ainsi que les mesures de sécurité à suivre en cas d'accident lors de la manipulation de ce produit sont résumés au Tableau III.3.

Risques chimiques	<p>R : 11-23/24/25-51/53</p> <p>Facilement inflammable ; Toxique par inhalation, par contact avec la peau ou par ingestion ; Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.</p>
Mesures de sécurité	<p>S : 1/2-9-16-24/25-45-61</p> <p>Conserver sous clé et hors de la portée des enfants ; Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé ; Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer ; Éviter le contact avec la peau et les yeux ; En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette ; Éviter le rejet dans l'environnement.</p>
Dose létale (DL50)¹²	105 mg/kg (cas du rat)
Concentration létale (4h, CL50)¹³	286 ppm (cas du rat)
Valeur moyenne d'exposition pondérée (8h/jour, VME)	Pas de valeur établie
Valeur limite d'exposition à court terme (15min, VLE)	Pas de valeur établie

Tableau III.3 : Risques chimiques et mesures de sécurité à suivre dans les cas d'un accident lors de la manipulation de l'allylamine [8]

¹² DL50: Dose d'une substance causant la mort de 50% d'une population animale (souvent souris ou rat).

¹³ CL50 : Concentration d'une substance dans l'air qui tue 50% des animaux d'essai dans un temps fixé.

Compte tenu des risques associés à la manipulation de ce produit lors du remplissage du réservoir du monomère, il sera donc obligatoire de manipuler sous hotte en portant les équipements de protections adéquats (blouse en coton, gants, lunettes de protection). Une fois le réservoir intégré à l'appareillage, le système est étanche et ne nécessite pas de précautions. Cependant, pour éviter tout risque lié à une éventuelle implosion du réservoir lors de la mise sous vide du système, ce dernier a été protégé à l'aide d'une protection rigide en polycarbonate.

Les vapeurs d'allylamine présentent également des propriétés corrosives. Par conséquent, pour préserver le bon fonctionnement de la pompe mécanique permettant de maintenir le vide dans le réacteur, elle est remplie d'huile *Fomblin (Neyco)* à base de perfluoropolyéthers (PFPE). Ce type d'huile permet une bonne lubrification des organes internes de la pompe en étant chimiquement inerte. La pompe mécanique est également équipée d'un piège chimique rempli de charbon actif placé entre la valve de réglage de la pression et l'entrée de la pompe. Des joints en néoprène (*Pfeiffer*) ont également été employés pour toute partie en contact avec les vapeurs d'allylamine.

3.2. Substrat : acier inoxydable 316L

Les substrats choisis pour les dépôts sont constitués d'acier inoxydable 316L, car ce matériau est le plus utilisé pour la fabrication des *stents* présents actuellement sur le marché [9]. Pour ce type d'acier, il est nécessaire, avant d'effectuer tout dépôt, de décontaminer la surface des impuretés, principalement de nature organique, issues du procédé de fabrication. De plus, la surface des substrats d'acier inoxydable 316L tels que reçus, est caractérisée par une rugosité importante et une topographie irrégulière. La rugosité de la surface doit donc être réduite pour maximiser l'uniformité des couches déposées et l'adhérence au niveau de l'interface substrat/revêtement [10]. L'idée selon laquelle une surface lisse est préférable à une surface rugueuse est d'ailleurs renforcée du fait qu'il a été démontré que la surface des *stents*, recouverts ou pas, est moins sujette à la thrombose lorsqu'elle est lisse [9, 11-12]. Enfin, il est fondamental d'éliminer la couche de passivation présente sur la surface, composée principalement d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) avant d'effectuer tout dépôt. En effet, à cause de sa nature céramique, la couche de Cr_2O_3 peut être affectée par des phénomènes de fissuration lors du déploiement du *stent* et, ainsi, être à l'origine d'une mauvaise qualité du dépôt et de certains phénomènes de corrosion [13-14]. Pour faire face à cette problématique, un

prétraitement de la surface des substrats d'acier inoxydable 316L est effectué avant toute procédure de recouvrement [15-17].

Les substrats d'acier inoxydable 316L (*Goodfellow*), coupés sous forme de disques (diamètre = 12,7 mm ; épaisseur = 0,5 mm) à partir de plaques issues de procédés d'usinage, sont soumis à une procédure de prétraitement en trois étapes (selon les arguments cités plus haut) :

1) *Nettoyage des échantillons* :

L'objectif de cette première étape est de décontaminer la surface de toute substance organique. Le nettoyage des échantillons est effectué dans un bain à ultra-sons en utilisant dans l'ordre de l'acétone, de l'eau déionisée et de l'alcool isopropylique. Chaque bain est effectué pour une durée de 10 minutes, en séchant à l'air comprimé les échantillons d'un bain à l'autre.

2) *Électropolissage* :

Le but de cette étape est de réduire la rugosité de la surface et de la passiver, tout en la rendant plus homogène et uniforme. L'électropolissage est effectué en utilisant une solution chauffée à 90°C dont la composition est la suivante : 50% v/v de glycérol (99+%), 35% v/v d'acide phosphorique (85%), et 15% v/v d'eau déionisée ($R = 17,5 \text{ M}\Omega$). Entre les deux électrodes, distantes de 7 cm, un courant de 1,5 A est imposé et la durée du traitement est fixée à 3 min. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau déionisée et séchés à l'air comprimé. Le schéma de la cellule d'électropolissage est présenté à la Figure III.3.

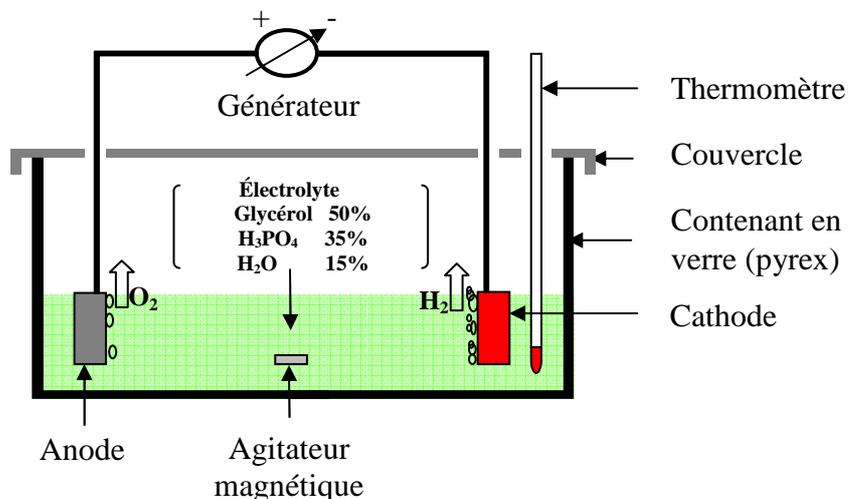


Figure III.3: Schéma de la cellule d'électropolissage [15]

3) *Rinçage à l'acide* :

Les échantillons électropolis sont trempés, pendant 30 s, dans une solution d'acide chauffée à 50°C sous agitation. La composition de la solution d'acide utilisée est la suivante : 10% v/v d'acide nitrique (70%), 2% v/v d'acide fluorhydrique (50%), et 88% v/v d'eau déionisée ($R = 17,5 \text{ M}\Omega$). Ce type de traitement permet d'éliminer de la surface tout contaminant encore présent après la procédure d'électropolissage (contaminants organiques, inorganiques, oxydes) et d'exposer une surface propre. Cette dernière est immédiatement réoxydée en contact avec l'air : une nouvelle couche d'oxyde, mince et homogène, est formée.

Après le pré-traitement, les substrats d'acier présentent une rugosité quadratique moyenne (R_{rms}) de $(6,0 \pm 1,0) \text{ nm}$ mesurée par microscopie à force atomique (AFM) sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Cette valeur est inférieure à celle de la rugosité quadratique moyenne typique d'un acier inoxydable 316L tel que reçu. Dans ce cas, une rugosité de $(100 \pm 30) \text{ nm}$ peut être atteinte sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (Figure III.4).

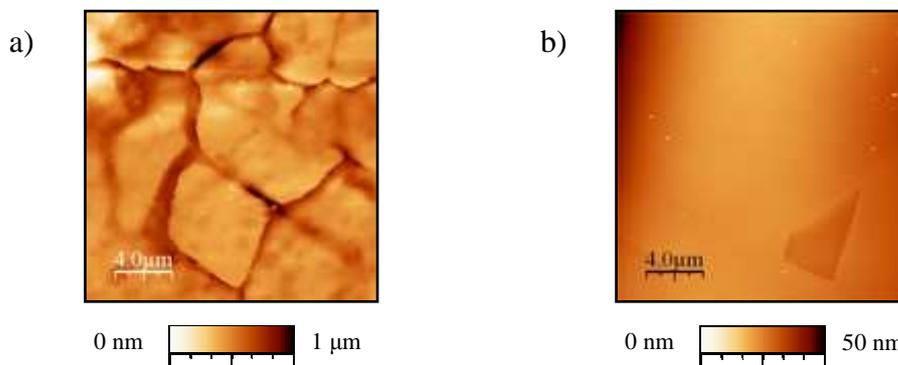


Figure III.4: Images AFM $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ d'acier inoxydable 316L tel que reçu (a) et d'acier inoxydable 316L prétraité (b)

De plus, les analyses XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) en survol effectuées avant et après la procédure de prétraitement montrent la diminution du taux de carbone à la surface, indice d'une réduction des contaminants organiques présents à la surface (Figure III.5). En revanche, il est possible d'observer une augmentation des taux d'oxygène, de chrome et de fer après prétraitement associée à la présence en surface d'une couche de passivation d'oxyde de chrome. Cependant, les profils de composition chimique obtenus par XPS indiquent que l'épaisseur de la couche d'oxyde

des substrats prétraités est réduite à moins de la moitié de celle des substrats tels que reçus [15, 17].

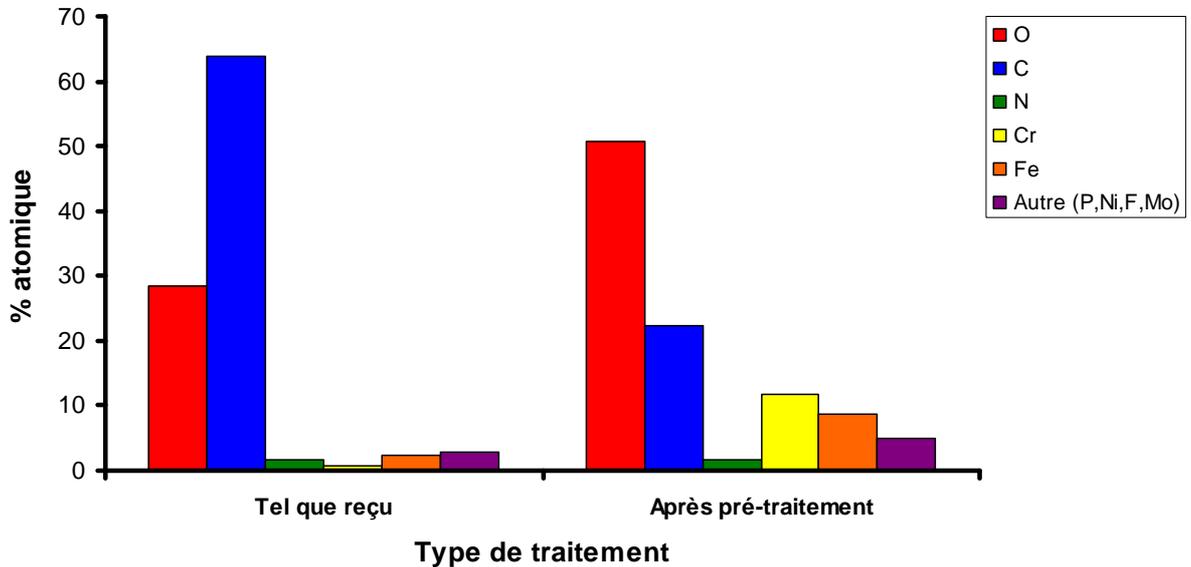


Figure III.5: Analyses XPS (survol) d'un échantillon d'acier inoxydable 316L tel que reçu et d'un acier inoxydable 316L prétraité (bain à ultra-sons + électropolissage + rinçage acide)

5. Diagnostic de la décharge plasma

5.1. Spectroscopie d'émission optique

5.1.1. Appareil et paramètres de mesure

Le principe de la technique a déjà été exposé au cours du Chapitre II (section 3.2.1). Les mesures spectroscopiques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible *SpectruMM Spectrapro 500i* équipé d'un détecteur matriciel à transfert de charges (CDD) de 1024x128 photodiodes. L'émission du plasma est recueillie à travers une fibre optique en silice de 200 μm de diamètre et de 47° d'angle d'acceptance (*Sedi Fibres Optiques*). La fibre a été placée sur un support en *Teflon* et l'ensemble fibre-réacteur est recouvert par un tissu noir afin de réduire au minimum la lumière ambiante parasite. Le spectrophotomètre a une distance focale de 0,5 m et il est équipé de trois réseaux d'analyse différents :

- 1) 150 traits/mm (extension spectrale : $\Delta\lambda = 300-400$ nm),
- 2) 1200 traits/mm (extension spectrale : $\Delta\lambda = 35-400$ nm),
- 3) 3600 traits/mm (extension spectrale : $\Delta\lambda = 2,5-400$ nm).

Ces réseaux permettent de diffracter la lumière collectée par la fibre optique. Au cours de l'étude, le réseau à 1200 traits/mm a été utilisé afin de couvrir une large zone de longueurs d'onde.

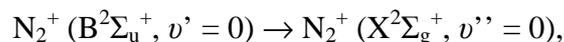
Le rayonnement émis par le plasma est ensuite analysé par un contrôleur *SpectruMM* destiné à la spectroscopie à haute performance rapide qui assure la conversion du signal de l'analogique au numérique, ainsi que le transfert des données à la vitesse d'un mégapixel par seconde. L'ensemble est piloté par un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition et d'un logiciel (*Princeton Instrument's Spectrasense*) permettant de visualiser et d'emmagasiner les spectres obtenus sous forme d'une matrice de 128 lignes par 1024 colonnes.

Avant d'effectuer toute mesure, un étalonnage en longueur d'onde a été effectué à l'aide de lampes spectrales à basse pression (mercure et argon). Les mesures ont été effectuées en balayant sur un intervalle de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 900 nm, et en utilisant des temps d'acquisition d'une seconde pour chaque spectre. Les spectres présentés sont le résultat de la moyenne de 10 acquisitions pour chaque condition de traitement.

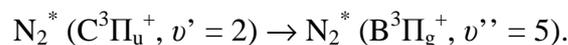
5.1.2. Caractérisation énergétique de la décharge : détermination de la température électronique

Afin d'évaluer le caractère énergétique des électrons présents au sein de la décharge, la méthode élaborée par Ricard *et al.* a été retenue [18]. Cette méthode consiste à déterminer le rapport de l'intensité entre deux bandes (Figure III.6) associées aux transitions suivantes :

- 1) la transition (0,0) du premier système négatif de N_2^+ située à une longueur d'onde $\lambda = 391,4$ nm :



- 2) et la transition (2,5) du second système positif de N_2 située à une longueur d'onde $\lambda = 394,3$ nm



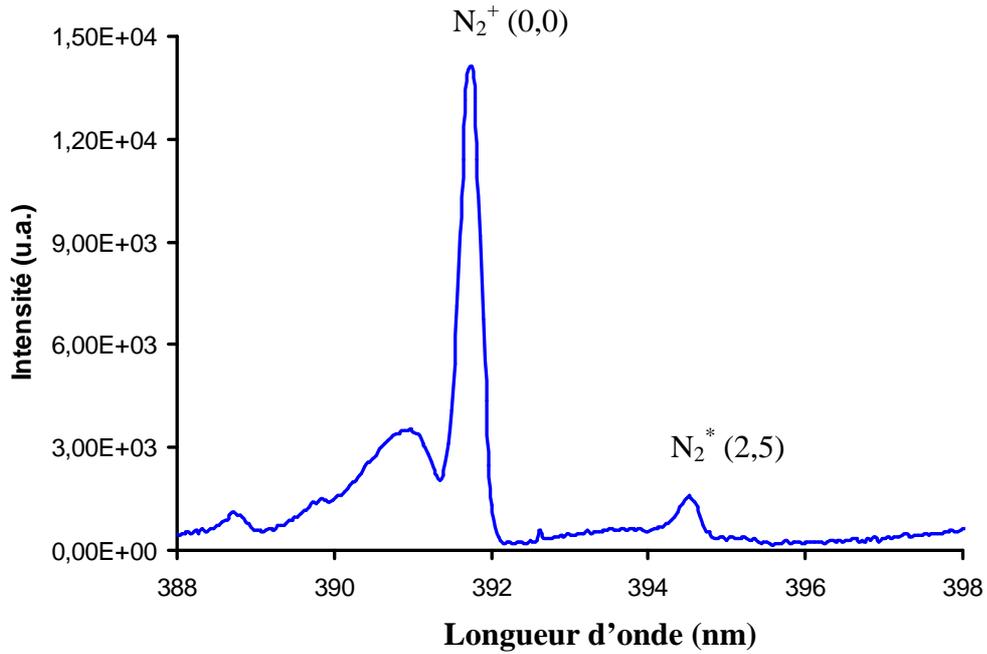


Figure III.6: Bandes d'émission utilisées pour le calcul de la température électronique

Cette méthode peut être utilisée lorsque les deux hypothèses suivantes sont appliquées :

- 1) La fonction de distribution des électrons est proche d'une distribution maxwellienne.
- 2) Les niveaux émetteurs $N_2(C)$ et $N_2^+(B)$ sont uniquement excités par impact électronique direct à partir de l'état fondamental $N_2(X)$.

Ces hypothèses sont valables dans le cas d'un plasma à basse pression ($P < 0,4$ mbar). Pour des valeurs de pression supérieures, il faut tenir compte d'un facteur correctif A , causé par le *quenching* des états radiatifs de N_2 et N_2^+ , qui permet d'ajuster la valeur du rapport $I(N_2^+)/I(N_2)$ [18]. Les valeurs du coefficient A à utiliser pour les différentes conditions de pression sont résumées au Tableau III.4. Les valeurs de rapport $I(N_2^+)/I(N_2)$ peuvent être alors corrélées aux valeurs de température électronique à l'aide de la courbe de la Figure III.7.

Pression (mbar)	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0
Coefficient de correction (A)	0,83	0,79	0,73	0,61	0,52

Tableau III.4: Valeurs du coefficient de correction à différentes pressions utilisées pour le calcul de la température électronique [18]

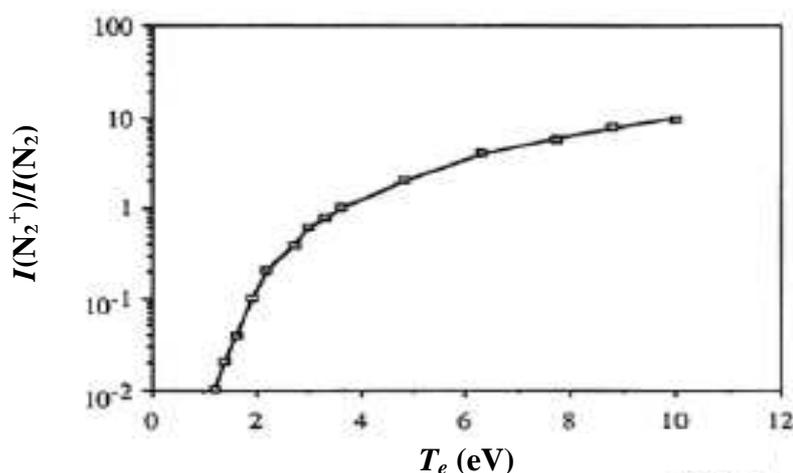


Figure III.7: Evolution de la température électronique en fonction du rapport $I(N_2^+)/I(N_2)$ [18]

5.2. Spectrométrie de masse

Le principe de la technique a été présenté au cours du Chapitre II (section 3.3.1). Les analyses de spectrométrie de masse ont été effectuées en utilisant un spectromètre de type quadripolaire *PrismaPlus* QME 200 M1 (*Pfeiffer*) placé dans la zone de post-décharge du réacteur plasma basse pression. Afin de limiter l'adsorption des espèces à analyser sur les parois de la tuyauterie ou leur recombinaison, la distance entre le réacteur et la chambre d'ionisation du spectromètre a été minimisée. Une vanne de fuite placée sur la ligne permet un pompage différentiel dans le spectromètre.

Dans le cas de la présente étude cet appareil a été utilisé en modalité RGA (*Residual Gas Analysis*). Au cours des expériences, la pression dans la chambre d'ionisation est maintenue constante à $5,0 \times 10^{-6}$ mbar. Les électrons produits par le filament pour l'ionisation des atomes et des molécules provenant de la décharge ont une énergie de 70 eV. Le choix de la valeur d'énergie d'ionisation est justifié par le fait qu'il existe dans la littérature un grand nombre de spectres de fragmentation de composés organiques correspondant à cette valeur d'énergie d'ionisation [19].

Le système utilisé permet d'effectuer des enregistrements, à l'aide du logiciel *QUADSTAR 422*, soit en balayant toute une gamme de rapports m/z (mode *Scan Bargraph*), soit en suivant l'évolution du courant ionique correspondant à une certaine espèce en fonction du temps (mode *MID*). Dans le premier cas, le domaine de rapports m/z de 0 à 100 uma est balayé lors des acquisitions. Pour chaque mesure, dix cycles d'acquisition sont réalisés. Une intensité moyenne est calculée pour chaque rapport m/z , l'analyse mathématique et la représentation graphique de ces mesures est ensuite effectuée sur ces valeurs moyennes. Lors de l'acquisition des spectres des différentes espèces en fonction du temps (*MID*), la décharge plasma n'est pas initiée dès la prise de mesure. Ainsi, le spectre obtenu est composé de deux parties, avant la décharge et pendant la décharge. La durée totale de la mesure est de l'ordre de neuf minutes, dont une avant la décharge.

6. Caractérisation des dépôts

6.1. Angle de contact

6.1.1. Principe de la technique

La technique de l'angle de contact est couramment utilisée pour identifier les propriétés de mouillabilité de l'extrême surface d'un matériau (quelques Angströms). Une mesure par angle de contact est donnée par l'angle tangent que fait une goutte d'un liquide avec une surface solide, permettant ainsi de mesurer la tension à l'interface solide-liquide aussi appelée énergie de surface. La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par trois paramètres (Figure III.8) :

- 1) la tension interfaciale solide-liquide (γ_{sl}),
- 2) la tension interfaciale solide-vapeur (γ_s),
- 3) la tension interfaciale liquide-vapeur (γ_L).

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_L \cdot \cos \theta . \quad \text{(Equation 3.12)}$$

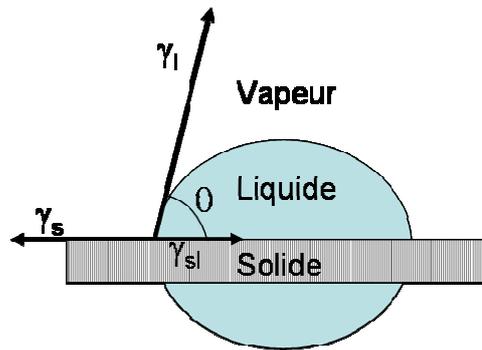


Figure III.8 : Forces régissant l'équilibre d'une goutte liquide posée sur une surface

L'angle ainsi mesuré donne de l'information sur le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface : une valeur faible de l'angle de contact ($\theta < 90^\circ$) indique une surface *mouillable*, tandis qu'une grande valeur ($\theta > 90^\circ$) indiquera un matériau *peu mouillable*, donc hydrophobe (Figure III.9).

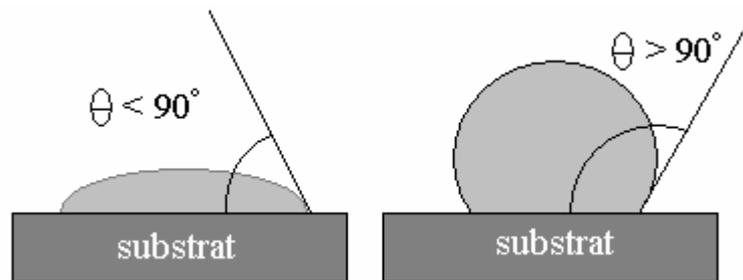


Figure III.9 : Exemple de surface hydrophile (gauche) et hydrophobe (droite)

6.1.2. Appareil et paramètres de mesure

L'appareil de mesure, fabriqué au LGPPTS (Figure III.10), est constitué d'une caméra de télévision qui produit un signal vidéo standard de l'image de la goutte de liquide déposée sur le support. Grâce à une interface analogique-numérique, le signal vidéo est numérisé. Ensuite, les informations optiques sont numérisées dans une grille de 256x256 points, en 64 niveaux de gris (0 pour le noir et 63 pour le blanc). L'éclairage des échantillons est assuré par une lampe. Les mesures sont effectuées sur au moins trois points de la surface en utilisant de l'eau bi-distillée (4 μL).

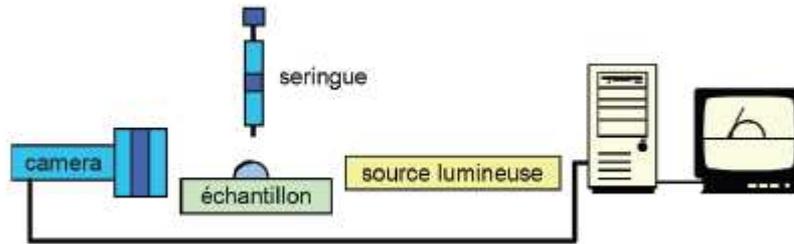


Figure III.10 : Schéma du dispositif de mesure de l'angle de contact

6.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

6.2.1. Principe de la technique

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, également appelée ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), est une technique permettant d'analyser la composition chimique des surfaces sur une profondeur maximale d'environ 10 nm pour tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium, principalement à cause de leur faible section efficace au niveau de l'orbitale $1s$ vis-à-vis de l'effet photoélectrique. Cette technique, basée sur le phénomène de l'effet photoélectrique (Figure III.11), consiste à irradier un échantillon avec un faisceau de rayons X. L'énergie des rayons X ionise les atomes du matériau et le photoélectron est éjecté avec une énergie cinétique particulière dépendamment du matériau et de la couche orbitale émettrice. Les notations K , L et M désignent respectivement les couches atomiques $n = 1, 2$ et 3 .

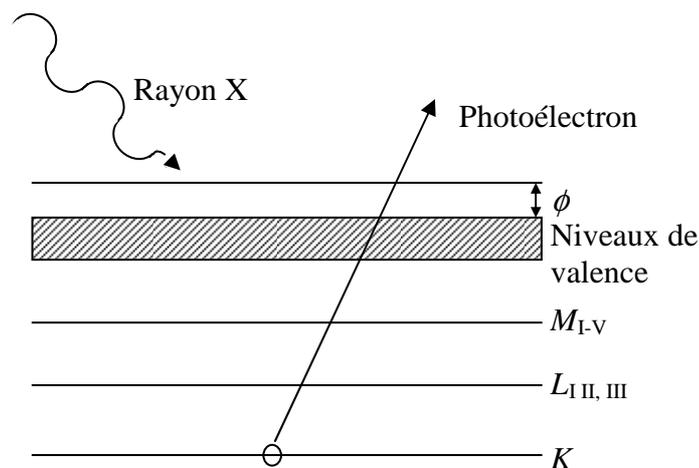


Figure III.11 : Effet photoélectrique

En connaissant précisément l'énergie des rayons X incidents ($h\nu$) et en détectant l'énergie cinétique (E_{cin}) des photoélectrons émis, il est possible de caractériser l'intensité des électrons en fonction de leur énergie de liaison (E_l) à l'aide de l'équation suivante :

$$E_l = h\nu - E_{cin} - \phi - C . \quad (\text{Equation 3.13})$$

Dans cette équation, Φ représente le travail de sortie des électrons du spectromètre (généralement négligeable), tandis que C est un terme correctif dû à l'effet de charge. L'énergie de liaison, exprimée en électronvolts (eV), est caractéristique d'un élément et du niveau orbital d'où provient le photoélectron. Elle permet ainsi d'identifier les atomes présents en surface d'un matériau. La sensibilité de détection atomique de cette technique est comprise entre 0,1-0,5 % selon les éléments analysés.

La technique XPS permet également d'effectuer l'étude de l'environnement chimique des éléments détectés par le déplacement chimique de l'énergie de liaison. En effet, lorsqu'un atome est lié chimiquement avec un élément d'une autre espèce, une modification de l'énergie de liaison ou une modification du pic de liaison est observée. La valeur de ce déplacement est caractéristique de ces liaisons. Par une synthèse (déconvolution) d'un spectre donné (par exemple C 1s), il est possible de déterminer l'environnement chimique d'un élément donné et de connaître les liaisons chimiques avec l'élément présentes en surface de l'échantillon analysé par XPS.

6.2.2. Appareil et paramètres de mesure

Les analyses XPS ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre XPS PHI 5600-ci (*Physical Electronics*). Lors des analyses, la pression dans la chambre à vide est maintenue en dessous de 5×10^{-9} mbar. Entre le moment de l'insertion des échantillons et le début des analyses, une heure de pompage est nécessaire afin d'atteindre un vide approprié pour les mesures. Les spectres en survol et à haute résolution ont été acquis à un angle de sortie des photoélectrons de 45° en utilisant respectivement la raie K_α (non monochromatisée) de la source de rayons X d'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV) et de magnésium ($h\nu = 1253,6$ eV) à une puissance de 300 W. Sur chaque échantillon, trois mesures en survol (temps d'analyse : 8 min) et trois mesures en haute résolution du pic du C 1s (15 balayages) sont effectués. Dans les deux cas, aucune compensation de charge dû à l'effet de charge n'a été nécessaire.

L'évaluation de la composition chimique surfacique des échantillons s'effectue à partir des spectres en survol à l'aide de l'Equation 3.14 :

$$C_i = \frac{\frac{A_i}{RFS_i}}{\sum_i \frac{A_i}{RFS_i}} \cdot 100. \quad (\text{Equation 3.14})$$

Il suffit premièrement d'évaluer l'aire des pics (A_i) détectés par rapport au bruit de fond et de diviser cette aire par le facteur de sensibilité relative (RFS) propre à chaque élément (C_i). Une fois ces calculs effectués pour chaque élément, il suffit de diviser l'aire normalisée de l'élément désiré par toutes les aires normalisées des éléments présents dans l'échantillon.

Afin d'obtenir des informations plus précises sur le type de liaisons chimiques présentes à la surface des couches déposées, l'analyse des spectres XPS haute résolution de la région du pic du carbone C 1s a été également effectuée. La synthèse des spectres a été effectuée en utilisant le logiciel *XPS PEAK* (version 4.1). Lors de la synthèse d'un pic, une soustraction de fond de type Shyrley a été utilisée afin de soustraire le signal causé par la dispersion inélastique des photoélectrons [20]. De plus, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et le pourcentage gaussien-lorentzien (G/L) sont maintenus constants pour les différentes composantes d'un même pic. Le rapport G/L donne la forme des pics de la déconvolution qui est un produit pondéré entre une forme gaussienne ($G/L = 100$) et une forme de Lorentz ($G/L = 0$). Les valeurs de largeur à mi-hauteur utilisées peuvent varier entre 1,5 et 1,7 eV tandis que, pour les rapports G/L , des valeurs comprises entre 0 et 30 ont été utilisées. La qualité de la synthèse des pics est déterminée par le calcul des résidus (χ^2), qui est fait automatiquement par le logiciel, entre les données expérimentales et l'enveloppe de la somme des pics deconvolués. La synthèse est considérée adéquate lorsque le résidu approche la valeur unitaire.

Un décalage des énergies de liaison (de l'ordre de 0,5 à 2,0 eV) est aussi nécessaire afin de compenser l'effet de charge causé par la nature isolante du revêtement d'allylamine. En effet, expérimentalement, on constate que plus l'épaisseur des couches déposées devient importante, plus ce décalage augmente.

6.3. Ellipsométrie

6.3.1. Principe de la technique

Afin de mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches déposées, la technique de l'ellipsométrie a été employée. L'ellipsométrie est une technique optique très sensible qui permet de mesurer le changement d'état de polarisation et de phase de la lumière après réflexion sur une surface. Il s'agit d'une technique souvent utilisée pour la caractérisation de couches minces dans le domaine de l'optique, pour l'étude des semi-conducteurs et des métaux, ainsi que pour la métrologie de couches ultraminces. Elle présente l'avantage d'être une technique non destructive, non perturbatrice et non contaminante.

Dans le cas de l'étude des couches minces, l'ellipsométrie par réflexion ou réfraction est possible grâce au changement de l'état de la polarisation de la lumière aux interfaces. Soit une onde plane rencontrant une surface avec un angle d'incidence θ_0 , une partie de l'onde est transmise ou absorbée et une partie est réfléchi par la surface. Le champ électrique (\vec{E}^i) associé à cette onde peut être décomposé selon un axe parallèle (\vec{E}_p^i) et un axe perpendiculaire (\vec{E}_s^i) au plan d'incidence. Le champ électrique après réflexion (\vec{E}^r) peut être représenté par le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle r_p et une polarisation perpendiculaire r_s :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p| e^{j\delta_p}, \quad (\text{Equation 3.15})$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s| e^{j\delta_s}. \quad (\text{Equation 3.16})$$

Les coefficients de réflexion sont des grandeurs complexes. Leur module $|r|$ représente la modification de l'amplitude de la composante du champ électrique et leur phase δ le retard introduit par la réflexion. La quantité mesurée est le rapport entre le coefficient parallèle et le coefficient perpendiculaire ρ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi e^{j\Delta}. \quad (\text{Equation 3.17})$$

Les paramètres Ψ et Δ , appelés angles ellipsométriques, représentent respectivement l'amplitude du champ réfléchi et la différence de phase après réflexion. Après réflexion d'une onde plane sur une surface, l'extrémité du vecteur du champ électrique décrit

généralement une ellipse dont l'ellipticité est décrite par Ψ et l'angle de rotation par Δ . Les deux paramètres peuvent être mesurés de manière indépendante et absolue : aucune référence n'est nécessaire.

6.3.2. Appareil et paramètres de mesure

Les mesures ont été effectuées à l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) de l'Université Paris-Sud (Paris 11) (Orsay, France) à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique *SOPRA GESP5* dont le fonctionnement est illustré à la Figure III.12. Les mesures d'ellipsométrie ont été effectuées sur des couches déposées sur des substrats de silicium de type (1 0 0) fournis par la compagnie *Siltronix*. Ce substrat a été choisi en tenant compte du fait que l'ellipsométrie requiert des surfaces capables de réfléchir le faisceau incident. De plus, les propriétés optiques de ce substrat sont plus facilement modélisables.

La lumière non-polarisée est émise à partir de la source lumineuse puis est polarisée linéairement à 45° par le polariseur. Un balayage sur les longueurs d'onde peut être effectué. Lors des analyses, 100 longueurs d'onde émises à un angle de 70° ont été balayées entre 250 nm et 830 nm. La lumière est par la suite réfractée et réfléchiée par le matériau recouvert et traverse un analyseur polarisé également à 45° afin de détecter les changements de polarisation. Un détecteur permet de capter la lumière. L'appareil est piloté avec le logiciel d'acquisition *SOPRA GESPACQ*.

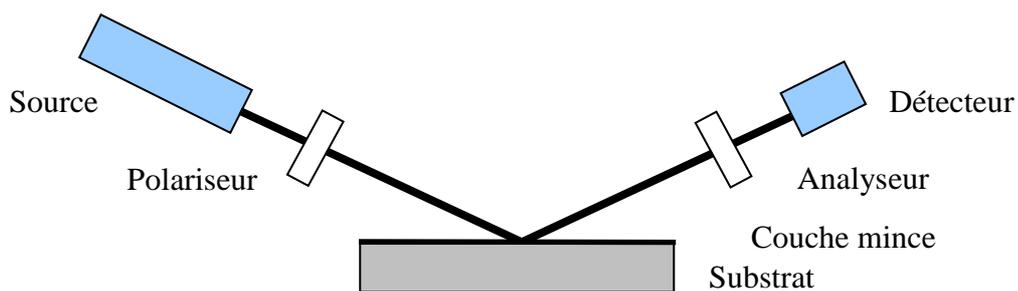


Figure III.12 : Schéma de fonctionnement de l'ellipsomètre

Le traitement d'analyse est par la suite effectué à l'aide du logiciel *SOPRA WINELLI II*. Le calcul des paramètres ellipsométriques s'effectue à l'aide du produit matriciel décrivant la propagation de la lumière dans le système étudié : air ambiant, couche mince et substrat. Chaque élément du système analysé est caractérisé par son épaisseur et son indice de réfraction. Il est nécessaire d'émettre un certain nombre

d'hypothèses de départ quant aux profils d'indice de réfraction et de coefficient d'absorption ainsi que sur les valeurs d'épaisseur du revêtement à analyser (les paramètres du substrat étant connus). Ces paramètres de départ sont alors ajustés de manière à minimiser l'écart avec la mesure. La relation de dispersion absorbante de Cauchy de l'indice de réfraction, permettant d'obtenir les valeurs de n et k , a été utilisée :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (\text{Equation 3.18})$$

$$k(\lambda) = \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5}, \quad (\text{Equation 3.19})$$

où A , B , C , D , E et F sont les paramètres à déterminer numériquement lors des simulations. Pour chaque échantillon, trois points de la surface ont été analysés.

6.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

6.4.1. Principe de la technique

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique analytique de caractérisation chimique qui mesure l'intensité infrarouge en fonction du nombre d'onde. En particulier, elle permet de déterminer le type de liaisons chimiques présentes au sein d'une molécule ou d'un matériau.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence du champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Plusieurs modes d'utilisation sont possibles : en transmission, en réflexion ou en mode ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Ce dernier mode a été utilisé au cours de cette étude. Le phénomène de réflexion totale s'observe lorsque la lumière se propage dans un milieu d'indice de réfraction n_1 pour se réfléchir dans un milieu d'indice $n_2 < n_1$

dès que l'angle d'incidence θ_1 du faisceau est supérieur à une valeur critique θ_c définie par la relation :

$$n_1 \sin \theta_c = n_2. \quad (\text{Equation 3.20})$$

Malgré cette réflexion totale, il existe une perturbation électromagnétique dans le second milieu qui génère une onde. A cause de sa structure particulière qui lui impose de ne se propager qu'au voisinage de la surface de séparation des deux milieux, cette onde est dite évanescente. La longueur de pénétration (L) de l'onde évanescente dans la couche à analyser est définie par la relation :

$$L = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_{21})^2}}. \quad (\text{Equation 3.21})$$

Dans cette équation, les différents termes représentent respectivement :

- λ : la longueur d'onde de la lumière incidente,
- n_1 : l'indice de réfraction du cristal ATR,
- θ : l'angle d'incidence du faisceau,
- n_2 : l'indice de réfraction de la couche analysée,
- $n_{21} = n_2/n_1$.

Le nombre d'onde étant proportionnel à l'inverse de la longueur d'onde, plus le nombre d'onde sera faible et plus la longueur de pénétration de l'onde évanescente sera importante et, par conséquence, l'épaisseur du dépôt analysé sera élevée.

Ce mode permet notamment de caractériser les matériaux qui sont trop épais ou trop absorbants pour être analysé en transmission. Il suffit alors de déposer un revêtement sur un cristal ou insérer un cristal dans le revêtement afin d'obtenir une réflexion totale interne dans le cristal.

6.4.2. Appareil et paramètres de mesure

L'appareil utilisé est un FTIR *Nicolet Magna 550 (Global Medical Instrumentation)*, équipé d'un détecteur *Deuterated TriGlycine Sulfate (DTGS)*. Les analyses ATR ont été effectuées en acquérant 150 spectres avec une résolution de 4cm^{-1} à l'aide d'un cristal de silicium de 3 mm de diamètre sur trois points pour chaque échantillon. Afin d'assurer un bon contact entre l'échantillon et le cristal de l'appareil

FTIR, un poids de 0,5 kg est appliqué sur le cristal. La ligne de base de chaque spectre est mesurée dans l'air, sans échantillon, puis retirée des mesures effectuées avec l'échantillon. La profondeur d'analyse de cette technique est estimée à environ 1 μm .

6.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

6.5.1. Principe de la technique

Cette technique non destructive, dont le principe est basé sur l'interaction électrons-matière, permet d'obtenir des images en 2D ou 3D des matériaux en électrons secondaires ou rétrodiffusés ainsi que de voir les contrastes de composition chimique du matériau. Un faisceau incident d'électrons balaye la surface de l'échantillon en donnant naissance à un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. En particulier, les électrons secondaires sont formés lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon : un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. Ces électrons ont généralement une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles (environ 10 nm) des échantillons. Ces électrons permettent donc d'obtenir des informations sur la topographie des échantillons.

En revanche, les électrons rétrodiffusés sont dus à la diffusion inélastique des électrons du faisceau incidente suite à leur interaction avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons, possédant une énergie plus élevée (jusqu'à 50 keV) comparés aux électrons secondaires, proviennent d'une profondeur plus importante dans l'échantillon. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon : les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité est utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres : c'est le contraste de phase. Cette méthode permet de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et d'effectuer une analyse qualitative.

6.5.2. Appareil et paramètres de mesure

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée au cours de cette étude afin d'évaluer la morphologie des échantillons, ainsi que la présence de micro-

défauts (fissurations, délaminations) au sein de la couche suite à la procédure de déformation. Pour les analyses des échantillons, un microscope *Zeiss ULTRA 55* équipé d'un canon d'émission d'électrons à effet de champ assisté thermiquement a été utilisé. Cet appareil, disponible au sein du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris, France), permet d'obtenir des images avec une résolution pouvant aller jusqu'au nanomètre. Le principe d'un canon à émission de champ est d'utiliser une cathode métallique en forme de pointe très fine et d'appliquer une tension de l'ordre de 2 000 à 7 000 V entre la pointe et l'anode. Cela permet la production d'un champ électrique très intense (environ $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) à l'extrémité de la cathode (pointe). Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. Le principal avantage des canons à émission de champ est une brillance théorique (rapport du courant émis par la source au produit de la surface de la source par l'angle solide) très élevée ainsi qu'une meilleure maîtrise de la stabilité de l'émission.

6.6. Microscopie à force atomique (AFM)

6.6.1. Principe de la technique

La microscopie à force atomique permet d'étudier la topographie des surfaces avec une sensibilité pouvant atteindre la résolution atomique. Le principe de fonctionnement est basé sur la mesure des forces d'interactions entre une pointe sonde de très petite dimension (rayon de courbure d'environ 10 nm) et la surface de l'échantillon. Les forces mises en jeu sont des interactions de type Van der Waals, répulsives à très courte distance (répulsions électrostatiques des nuages électroniques) et attractives à plus longue portée (1-10 nm) auxquelles peuvent s'ajouter d'autres types d'interactions comme des forces électrostatiques, capillaires ou d'adhésion moléculaire.

Du point de vue expérimental, la pointe est solidaire à un micro-levier (*cantilever*) et elle est approchée au voisinage de la surface. Les déflexions du levier induites par les forces s'exerçant entre la pointe et la surface sont détectées par la mesure du déplacement d'un *spot* laser sur un photo-détecteur (Figure III.13). Le détecteur est généralement une photodiode à quatre quadrants qui permet une détection des déplacements verticaux et latéraux du micro-levier. La pointe (ou l'échantillon, selon les montages expérimentaux) est déplacée à l'aide d'un système de céramiques

piézo-électriques qui permet d'ajuster la distance pointe-surface (hauteur z) et de positionner la pointe dans un plan (x, y) parallèle à la surface.

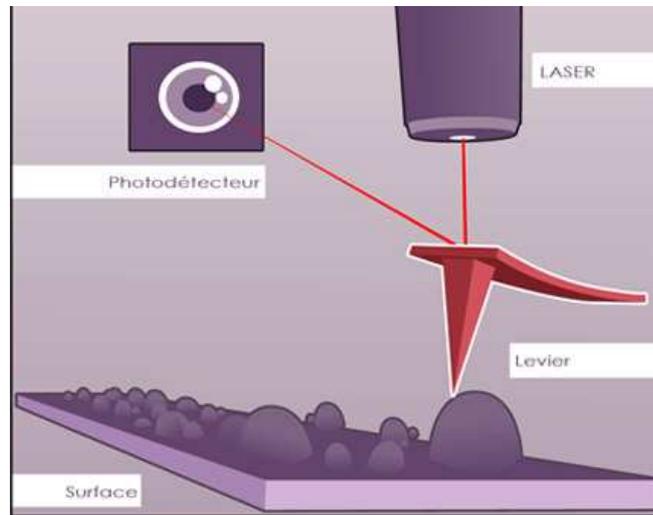


Figure III.13 : Schéma de fonctionnement de l'AFM¹⁴

Différents modes de mesure peuvent être utilisés :

- 1) En *mode contact*, la pointe est amenée en contact avec la surface et elle est balayée en maintenant une déflexion constante du levier. Les images de la topographie sont obtenues en enregistrant les déplacements verticaux (z) de la pointe en fonction de sa position (x, y) sur la surface. On distingue un mode *contact intermittent (Tapping Mode)* pour lequel l'amplitude de l'oscillation est ajustée de façon à réaliser un contact pointe-surface intermittent, et un mode *non contact vibrant* où l'on sonde les forces de Van der Waals à longue portée.
- 2) En *mode oscillant*, le levier est mis en oscillation au voisinage de sa fréquence de vibration propre. La topographie de la surface est obtenue en mesurant les variations d'amplitude ou de fréquence de l'oscillation lors du balayage de la pointe sur la surface. Les modes oscillants permettent d'éviter ou de limiter les contacts pointe-surface, et donc un endommagement de la pointe ou de la surface. Ces modes sont généralement utilisés pour l'imagerie des surfaces molles ou d'objets en interaction faible avec la surface ou pour éviter la dégradation de la pointe lors de l'imagerie de surfaces dures.

¹⁴ Source : http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/decouv/02/02_4_2/img/11.htm (2010).

6.6.2. Appareil et paramètres de mesure

L'imagerie des différents échantillons ont été effectués à l'aide d'un appareil de type *DimensionTM 3100 Atomic Force Microscope (Veeco)* avec un pointe au silicium (*OTESPATM*, rayon de courbure ~ 2 nm) en utilisant le mode à contact intermittent. Pour chaque échantillon, des images pour des surfaces de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ et $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ont été enregistrées. La rugosité moyenne de surface (R_{rms}) a été évaluée en utilisant le logiciel *WSxM[®]* [21].

7. Dérivation chimique des fonctions amines primaires

La technique de dérivation chimique, dont le principe a été discuté au cours du Chapitre II (section 4.1), a été appliquée pour évaluer le rôle des différents paramètres de fonctionnement du réacteur plasma sur l'évolution du taux de rétention de fonctions amines. La molécule sonde utilisée pour la dérivation des fonctions amines primaires est le 5-bromo-salicylaldéhyde (pureté 98%, *Sigma-Aldrich*). Cette molécule réagit de façon spécifique avec les fonctions amines présentes à la surface pour former une liaison de type imine, selon le schéma réactionnel présenté à la Figure III.14.

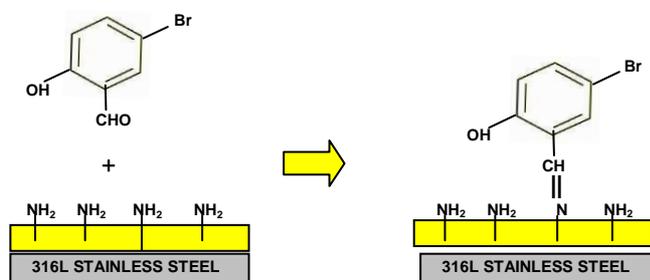


Figure III.14: Schéma réactionnel de la procédure de dérivation chimique des fonctions amines primaires à la surface des dépôts d'allylamine

Lors de la procédure de dérivation, les échantillons sont posés avec la face traitée vers le haut dans un tube en verre contenant environ 5 g de poudre de 5-bromo-salicylaldéhyde au fond et environ 1 cm de billes de verre entre la poudre et l'échantillon afin de séparer les poudres de la molécule sonde de la surface des échantillons (Figure III.15). Après trois heures de réaction à 50°C, les échantillons sont retirés du tube en verre, nettoyés à l'air comprimé pour enlever le surplus de brome non

lié de façon covalente à la surface, puis laissés pendant une nuit sous vide dans un dessiccateur. Le temps de réaction (trois heures) utilisé pour la procédure de dérivation a été fixé lors du processus d'optimisation de la technique [22]. Finalement, trois points à la surface de chaque échantillon sont analysés par XPS en survol. Il est alors possible de corréliser le pourcentage atomique de brome détecté par XPS au taux d'amines présentes sur la surface à l'aide de la relation suivante :

$$[NH_2] = \frac{[Br]}{100 - 9[Br]} \times 100, \quad (\text{Equation 3.22})$$

où $[NH_2]$ et $[Br]$ représentent, respectivement, le taux d'amines présentes sur la surface et le pourcentage atomique de brome détecté sur la surface par XPS.

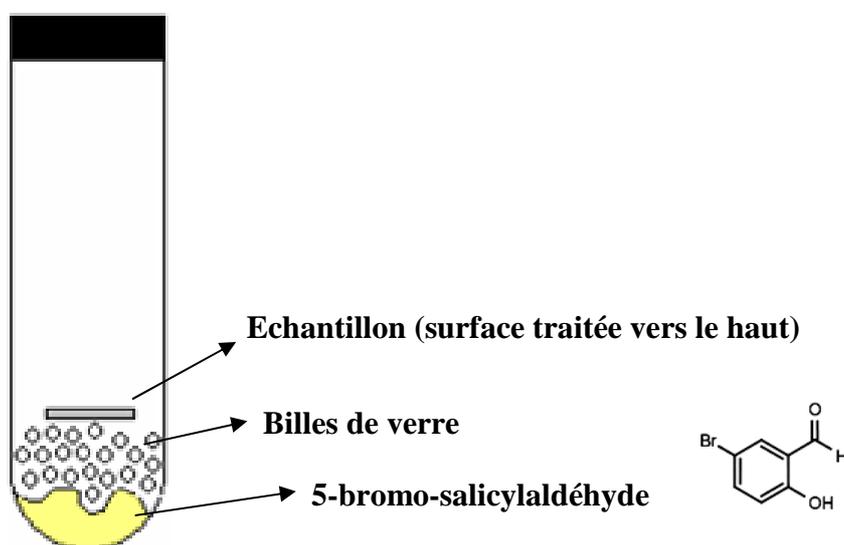


Figure III.15 : Schéma de la procédure de dérivation chimique des fonctions amines avec du 5-bromo-salicylaldéhyde

Lors de la procédure d'optimisation de la technique, la spécificité de réaction de la molécule sonde vis-à-vis des fonctions amines a été vérifiée en effectuant la procédure de dérivation sur des surfaces standards, chacune présentant un seul type de fonction chimique (amines, amides, acides carboxyliques, nitriles). Cependant, avant d'effectuer toute procédure de dérivation sur des échantillons d'acier 316L électropoli traité par plasma basse pression d'allylamine, l'absence d'interaction non-spécifique (par exemple : physisorption) entre les molécules de 5-bromo-salicylaldéhyde et le substrat a été évaluée en effectuant la procédure de dérivation chimique sur un substrat d'acier non traité. La procédure de dérivation a été également effectuée sur des

échantillons recouverts par un polymère déposé par procédé plasma basse pression caractérisé par l'absence de groupement amine sur leur surface. Cela a permis d'évaluer la sélectivité de la molécule sonde vis-à-vis d'une couche polymère déposé par plasma basse pression. Dans ce deuxième cas, la surface choisie a été un substrat d'acier 316L électropoli traité par un plasma basse pression argon/acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) au sein du réacteur décrit à la section 2. Cette surface est caractérisée par un taux surfacique élevé de fonctions carboxyliques (COOH) et ne contient donc aucune fonction amine. Les résultats des analyses XPS effectuées sur les deux surfaces de référence sont résumés au Tableau III.5.

Surface	% C	% O	% N	% Fe	% Cr	% Ni	% Br	% Autre
Acier 316L électropoli non traité	22,3	50,8	1,6	8,6	11,8	1,4	-	3,5
Acier 316L électropoli traité par plasma Ar/acide acrylique	61,3	38,4	-	-	-	-	-	0,3

Tableau III.5 : Résultats des analyses XPS après procédure de dérivation chimique des fonctions amines primaires avec le 5-bromo-salicylaldéhyde sur les deux surfaces de référence

(Conditions de prétraitement : $Q_{\text{Ar}}=75$ sccm, $Q_{\text{H}_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;

Conditions de dépôt d'acide acrylique : $Q_{\text{AcA}}=10$ sccm, $Q_{\text{Ar}}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

Sur les deux surfaces de référence analysées, aucune trace de brome n'a été détectée par XPS après la procédure de dérivation. La technique n'est donc pas influencée par la présence d'interactions non spécifiques entre le 5-bromo-salicylaldéhyde et les substrats d'acier utilisés ou un polymère déposé par plasma basse pression ne présentant pas dans sa structure de fonction amine.

8. Protocole de lavage des échantillons dans l'eau déionisée

Pour évaluer la stabilité au lavage des dépôts d'allylamine effectués sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli, le protocole de lavage utilisé consiste à immerger les échantillons dans un bécher contenant 30 mL d'eau déionisée ($R = 17,5$

M Ω) et fermé avec du *Parafilm*[®] à une température de 20°C (Figure III.16). Les échantillons ont été exposés à la lumière pendant les expériences.

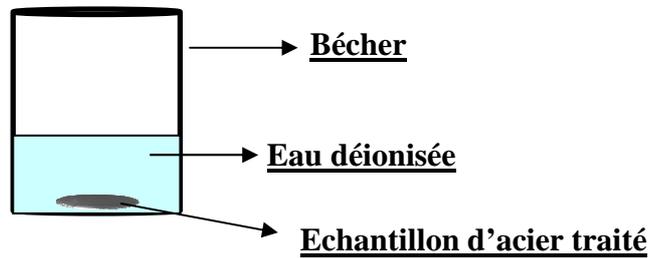


Figure III.16: Schéma de la procédure de lavage statique dans l'eau déionisée

Les périodes d'immersion retenues sont les suivantes : 24 heures, trois jours et une semaine (7 jours). Une fois terminée la période d'immersion, les échantillons sont séchés à l'air comprimé avant d'être analysés (XPS, FTIR, AFM) afin de vérifier les possibles modifications physico-chimiques des dépôts.

9. Protocole de déformation plastique des échantillons : le *small-punch test*

Le *small-punch test* est une méthode de déformation spécialement conçue pour évaluer les propriétés mécaniques d'échantillons de très faibles dimensions. Cette technique a été mise au point au sein du Laboratoire de Biomatériaux et Bioingénierie (LBB) de l'Université Laval (Québec, Canada) afin d'évaluer les propriétés d'adhérence des couches minces de polymères fluorocarbonés déposées par PECVD sur le même type de substrats utilisés au cours de cette étude [23-25].

Les échantillons sont déformés à l'aide d'une bille en carbure de tungstène (WC) sur laquelle une force maximale de 2200 N est appliquée en utilisant un appareil *SATEC T20000 (Instron)* (Figure III.17). Afin de pouvoir par la suite analyser les propriétés du revêtement, la bille appuie sur la partie non recouverte des échantillons lors de la procédure de déformation. Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec une vitesse de déplacement de 0,05 mm/s. Ensuite, en s'appuyant sur un modèle développé par Bryun pour des échantillons d'acier 316LN, il est possible de corrélérer la déformation (ϵ) sur la partie supérieure des échantillons à la géométrie utilisée pour la déformation en utilisant la relation suivante [26, 27] :

$$\varepsilon = 2 \ln\left(\frac{t_0}{t}\right) - 0,2 \left(\frac{d_p}{D}\right). \quad (\text{Equation 3.23})$$

Dans cette relation, t_0 et t représentent, respectivement, l'épaisseur du substrat avant et après la déformation, tandis que d_p est le diamètre de l'empreinte laissée par la bille lors de la déformation et D est le diamètre de la bille en WC. Dans les conditions utilisées, un taux de déformation plastique maximale locale de 25% est atteint, ce qui permet reproduire une déformation similaire à celle observée dans le cas des *stents* lorsqu'ils sont déployés dans les artères [28, 29].

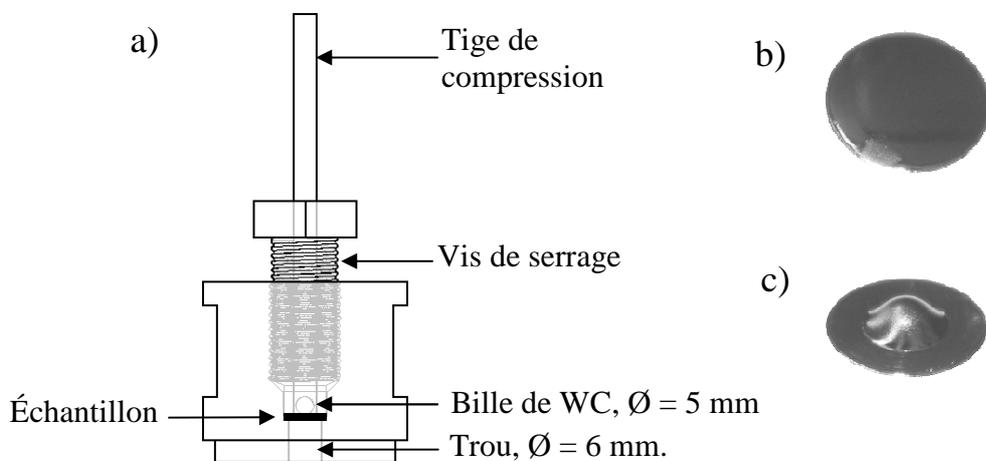


Figure III.17 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le *small-punch test* (a), échantillon non déformé (b) et déformé (c) (taux de déformation plastique = 25%) [23]

10. Conclusion

Dans ce chapitre, le fonctionnement du réacteur plasma basse pression utilisé pour effectuer les dépôts d'allylamine à la surface des substrats d'acier inoxydable 316L a été détaillé. En utilisant la configuration dynamique lors du traitement, les échantillons sont exposés à une décharge plasma continue de façon pulsée, suite à la rotation de la contre-électrode cylindrique sur laquelle les échantillons à traiter sont fixés.

Par la suite, l'attention a été portée sur les propriétés physico-chimiques de l'allylamine, le précurseur utilisé pour les dépôts, et le substrat (acier inoxydable 316L).

Les risques et les mesures de sécurité à suivre en cas d'accident lors de la manipulation du précurseur ont été décrits.

L'importance du prétraitement des substrats d'acier inoxydable 316L avant d'effectuer tout revêtement de leur surface a été soulignée. Cela permet de maximiser l'homogénéité des dépôts ainsi que les propriétés d'adhérence à l'interface substrat/revêtement, car cette procédure de prétraitement permet d'obtenir une surface décontaminée de toute impureté, lisse et de réduire l'épaisseur de la couche de passivation à base d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Cette procédure sera appliquée systématiquement avant tout dépôt plasma ultérieur.

Les nombreuses techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude ont été également justifiées. Tout d'abord, les techniques de caractérisation *in situ* de la décharge plasma (spectroscopie d'émission optique et spectrométrie de masse) ont été discutées. Puis l'attention a été portée sur la description des différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques des dépôts.

Le chapitre se termine avec la description des protocoles expérimentaux utilisés pour évaluer, respectivement, le taux de fonctions amines primaires présentes à la surface des échantillons, la stabilité en milieu aqueux et les propriétés d'adhérence des couches déposées. En particulier, en utilisant la méthode du *small punch test*, il sera possible de déformer les échantillons jusqu'à un taux de déformation plastique de 25% et, ainsi, se rapprocher des conditions que l'on retrouve lorsque les *stents* sont déployés dans les artères.

11. Bibliographie

- [1] Yasuda H.K., *Plasma Polymerization*, Academic Press (1985)
- [2] Fail C.A., Evenson S.A., Ward L.J., Schofield W.C.E., Badyal J.P.S., *Langmuir* **18**, 264 (2002)
- [3] Chen Q., Foerch R., Knoll W., *Chem. Mater.* **12**, 3488, (2004)
- [4] Friedrich J., Kuhn G., Mix R., Unger W., *Plasma Process. Polym.* **1**, 28 (2004)
- [5] Choukourov A., Biedermann H., Slavinska D., Hanley L., Grinevich A., Boldyryeva H., Mackova A., *J. Phys. Chem. B.* **109**, 23086 (2005)
- [6] Guerrouani N., Baldo A., Bouffin A., Drakides C., Guimon M.F., Mas A., *J. Appl. Polym. Sci* **105**, 1978 (2007)
- [7] Nelson A., Muir B.W., Oldham J., Fong C., McLean K.M., Hartley P.G., Øiseth S.K., James M., *Langmuir* **22**, 453 (2006)
- [8] Site Internet Sigma-Aldrich® (www.sigmaaldrich.com), Février 2009
- [9] Mani G., Feldman M.D., Patel D., Agrawal C.M., *Biomaterials* **28**, 1689 (2007)
- [10] Koski K., Hölsä J., Ernoult J., Rouzaud A., *Surf. Coat. Technol.* **80**, 195 (1996)
- [11] Clarotti G., Schue F., Geckeler K.E., Gopel W., Orsetti A., *J. Mem. Sci.* **61**, 289 (1991)
- [12] Hecker J, Scandrett L., *J Biomed Mater Res* **19**, 381 (1985)
- [13] Morshed M.M., McNamara B.P., Cameron D.C., Hashmi M.S.J., *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 541 (2003)
- [14] Shuo-Jen L., Jian-Jang L., *J. Mater. Process. Technol.* **140**, 206 (2003)
- [15] Haidopoulos M., *Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires*, 220 pages, Thèse en Génie de la Métallurgie, Université Laval – Québec, Canada (2005)
- [16] Haidopoulos M., Turgeon S., Laroche G., Mantovani D. *Plasma Process. Polym.* **2**, 424 (2005)
- [17] Haidopoulos M., Turgeon S., Sarra-Bournet C., Laroche G., Mantovani D., *J. Mater. Sci.—Mater. Med.* **17**, 647 (2006)
- [18] Ricard A., *Ann. Chem. Fr.* **8**, 303 (1983)
- [19] American Society for Testing Materials (ASTM), Index of mass spectral data
- [20] Shirley D.A., *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972)
- [21] Site Internet Nanotec (<http://www.nanotec.es>)
- [22] Chevallier P., Castonguay M., Turgeon S., Dubrulle N., Mantovani D., Mc Breen P. H., Wittmann J.C., Laroche G., *J. Physic. Chem. B.* **105**, 12490 (2001)
- [23] Lewis F., Maheux-Lacroix B., Turgeon S., Mantovani D., « Adhesion assesment of ultra-thin plasma polymerized coatings on stainless steel using the small-punch test », *Adhesion Aspects of Thin Films* (Vol 3.), p. 71, Editions K.L. Mittal, V.S.P. Intl Science, Leiden (2007)
- [24] Lewis F., Horny P., Hale P., Turgeon S., Tatoulian M., Mantovani D., *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **41**, 045310 (2008)
- [25] Lewis F., Mantovani D., *Macromol. Mater. Eng.* **294**, 11 (2009)
- [26] Byun T.S., Lee E.H., Hunn J.D., Farrel K., Mansur L.K., *J. Nucl. Mater.* **294**, 256 (2001)
- [27] Byun T.S., Lee E.H., Hunn J.D., *J. Nucl. Mater.* **321**, 29 (2003)
- [28] Migliavacca F., Petrini L., Montanari V., Quagliana I., Auricchio F., Dubini G., *Med. Eng. Phys.* **27**, 13 (2005)
- [29] Migliavacca F., Petrini L., Colombo M., Auricchio F., Pietrabissa R., *J. Biomech.* **35**, 803 (2002)

Chapitre IV

*Caractérisation physico-chimique des couches minces
d'allylamine déposées à la surface d'un substrat d'acier
316L par plasma basse pression*

1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques d'un revêtement d'allylamine déposé à la surface d'un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli par un procédé de polymérisation assistée par plasma basse pression. Après avoir validé la présence d'un dépôt d'allylamine à la surface des échantillons, on évaluera l'homogénéité des traitements sur la longueur de la contre-électrode cylindrique sur laquelle les échantillons sont fixés. Ensuite, il sera question d'étudier l'influence des paramètres opératoires du procédé plasma (puissance de la décharge et temps de traitement) sur l'évolution des propriétés physico-chimiques des dépôts. Pour cela, les différentes techniques de caractérisation citées au Chapitre III ont été employées.

La mesure de l'angle de contact à l'eau distillée sera utilisée pour évaluer le caractère hydrophile de la surface après traitement plasma. Les analyses XPS en survol et à haute résolution permettront d'évaluer, respectivement, la composition chimique ainsi que l'environnement chimique du carbone (C 1s) à l'extrême surface des échantillons. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) sera employée pour déterminer les différentes liaisons présentes dans le cœur de la couche de polymère déposée. L'épaisseur des couches déposées, ainsi que leur indice de réfraction, sera mesurée grâce à la technique de l'ellipsométrie, tandis que l'évolution de leur topographie sera suivie en utilisant des analyses de microscopie à force atomique (AFM).

Pour conclure, cette partie de l'étude sera complétée par l'évaluation de la sélectivité du procédé vis-à-vis des fonctions amines primaires à l'aide d'une méthode de dérivation chimique en phase gazeuse couplée à des analyses XPS. L'attention sera également portée sur l'étude des mécanismes de vieillissement à l'air de la surface et du taux de fonctions amines.

2. Mise en évidence de la polymérisation de l'allylamine à la surface de l'acier inoxydable 316L

Une fois terminé le traitement par plasma basse pression d'allylamine sur des échantillons d'acier 316L électropoli, on remarque, avec une simple analyse visuelle, la présence d'un dépôt de couleur jaune à leur surface. Cette couleur indique que les couches sont riches en carbone et qu'elles comportent un degré d'insaturation élevé [1].

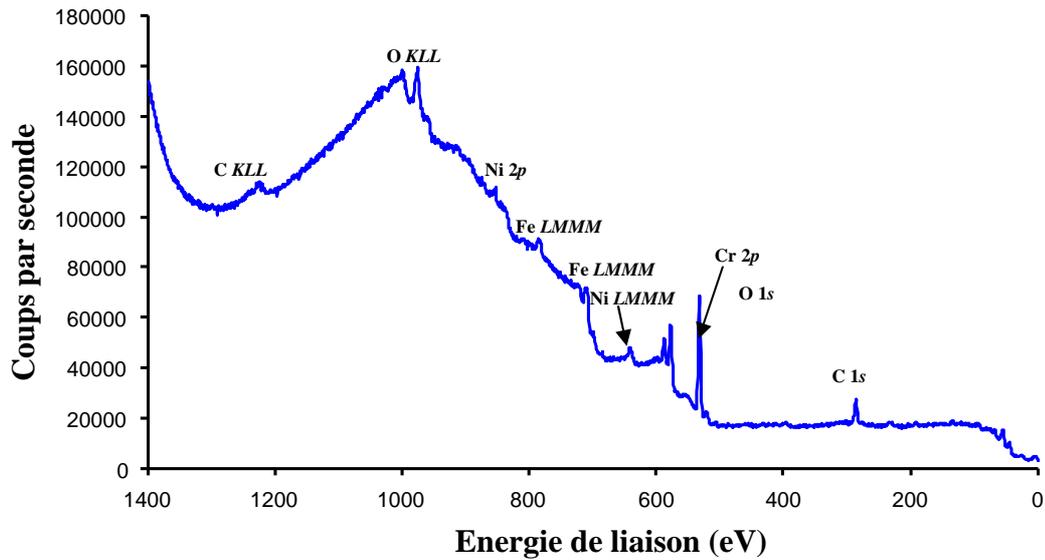
Les analyses XPS en survol, effectuées sur les substrats d'acier avant et après traitement par plasma basse pression d'allylamine, confirment cette première observation (Figure IV.1). Ces analyses montrent la présence d'un dépôt composé principalement de carbone, d'azote et d'oxygène à la surface des substrats après un traitement par plasma basse pression d'allylamine pendant 27 secondes effectives de dépôt, correspondant à un temps d'expérience de 20 minutes.

La présence d'oxygène, bien que cet élément ne soit pas présent dans la composition chimique du précurseur, n'est toutefois pas surprenante. En effet, plusieurs travaux montrent que l'incorporation de cette espèce dans les couches déposées est due principalement à deux facteurs [2-4] :

- 1) l'excitation de traces d'air et de vapeurs d'eau résiduels dans le réacteur pendant le traitement,
- 2) les réactions de post-oxydation entre les radicaux créés lors du traitement et encore présents dans le dépôt, et l'atmosphère lors du transfert des échantillons.

Compte tenu du fait que les surfaces ont vieilli à l'air pendant au moins une semaine avant d'être analysées, il n'est pas surprenant d'observer une concentration d'oxygène d'environ 18% comme le montrent les travaux effectués par Jaaba *et al.* [5]. D'autre part, aucune trace d'éléments métalliques tels que le fer, le chrome et le nickel, typiques de la composition chimique du substrat sous-jacent (Figure IV.1 (a)), n'est détecté après le traitement (Figure IV.1 (b)). Ces résultats permettent de déduire la présence d'un dépôt homogène sur toute la surface des substrats traités. De plus, il est possible d'estimer que l'épaisseur des couches déposées est supérieure à 10 nm, ce qui représente la profondeur maximale pour laquelle les photoélectrons provenant du matériau auront la possibilité d'être détectés et de contribuer au signal des spectres XPS [6].

a)



b)

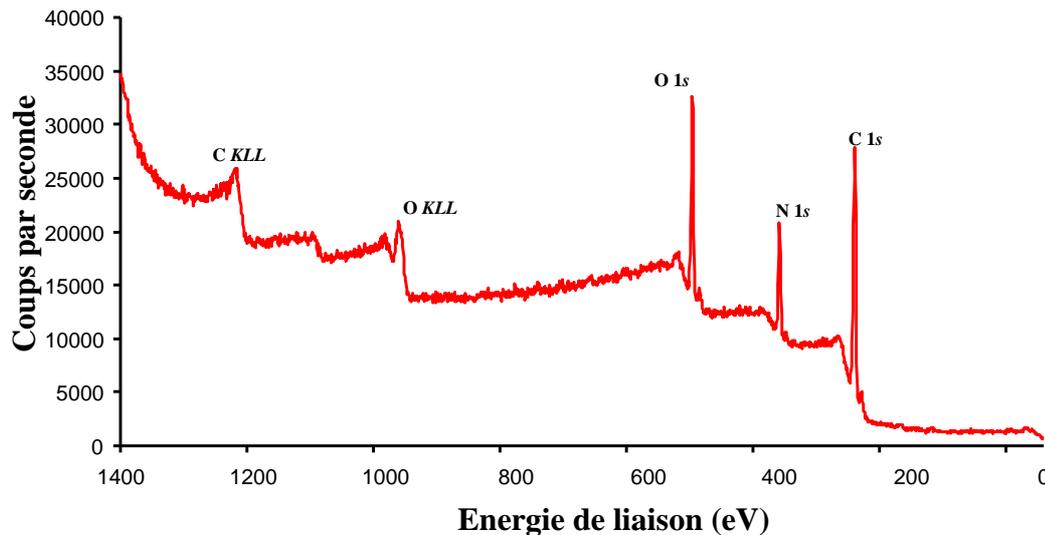


Figure IV.1 : Spectres XPS en survol d'un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli non traité (a) et traité par plasma basse pression d'allylamine/Ar (b)

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;

Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

3. Homogénéité du traitement plasma

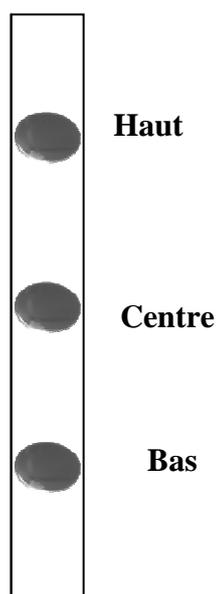
Avant d'étudier l'effet des variations de paramètres opératoires (puissance de la décharge et temps de traitement) sur les propriétés physico-chimiques des dépôts, l'homogénéité du traitement sur la bande verticale de la contre-électrode cylindrique a

été vérifiée. Pour cela, trois substrats d'acier inoxydable 316L électropoli ont été placés sur la bande verticale au centre d'un film de PEBD à trois différentes hauteurs du cylindre, comme montré à la Figure IV.2 (a). Cette étape est fondamentale pour savoir si plusieurs échantillons peuvent être traités de façon homogène et en même temps au sein du réacteur. Pour cela, les échantillons sont soumis à différentes caractérisations afin de s'assurer qu'ils présentent les mêmes propriétés physico-chimiques. En particulier, l'homogénéité de trois propriétés suivantes a été vérifiée :

- 1) la mouillabilité de surface grâce à des mesures d'angle de contact à l'eau distillée,
- 2) l'épaisseur des couches déposées grâce aux mesures d'ellipsométrie,
- 3) la composition chimique de surface en utilisant des analyses XPS en survol.

Pour chaque échantillon, trois points différents de la surface ont été analysés. Les résultats des analyses effectuées sont résumés à la Figure IV.2 (b).

a)



b)

<u>Position</u>	<u>C</u> <u>(%)</u>	<u>N</u> <u>(%)</u>	<u>O</u> <u>(%)</u>	<u>Angle de</u> <u>contact</u> <u>(°)</u>	<u>Epaisseur des</u> <u>couches</u> <u>(nm)</u>
Haut	65,5	17,3	17,2	65 ± 2	16 ± 1
Centre	65,0	16,9	18,1	63 ± 2	15 ± 1
Bas	65,2	17,1	17,7	61 ± 2	14 ± 1

Figure IV.2 : Position des échantillons sur la bande centrale du film de PEBD (a), et contrôle de l'homogénéité des dépôts d'allylamine sur des substrats d'acier 316 L par mesures d'angle de contact, d'ellipsométrie et de spectroscopie XPS (b)

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;

Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

Ces résultats indiquent que, pour les trois propriétés prises en considération, le traitement par plasma est homogène sur la longueur verticale de la contre-électrode. Compte tenu de ce résultat, il sera alors possible de traiter jusqu'à trois échantillons en même temps dans le réacteur en étant sûr que leurs propriétés physico-chimiques seront les mêmes.

4. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des dépôts d'allylamine

4.1. Rôle de la puissance de la décharge

La puissance de la décharge est le premier paramètre pour lequel l'influence sur les propriétés physico-chimiques des dépôts d'allylamine a été étudiée. Tout d'abord, les analyses XPS ont permis d'évaluer l'effet d'une variation de ce paramètre sur la composition chimique de surface des dépôts (Tableau IV.1). En premier lieu, les résultats obtenus révèlent que la stoechiométrie des dépôts varie peu en fonction de la puissance de la décharge. La même tendance est observée en ce qui concerne l'incorporation d'azote, évaluée à partir de la valeur du rapport N/C. Les valeurs obtenues, comprises entre 0,25 et 0,27, sont proches de la valeur théorique de l'allylamine ($1N/3C = 0,33$).

<u>Puissance de la décharge</u> <u>(W)</u>	<u>% C</u>	<u>% N</u>	<u>% O</u>	<u>N/C</u>	<u>O/C</u>	<u>Angle de contact</u> <u>(°)</u>
1	64,2	16,9	18,9	0,27	0,30	62 ± 2
2	65,1	17,1	17,8	0,26	0,27	63 ± 2
10	67,1	16,5	16,4	0,25	0,24	65 ± 2

Tableau IV.1: Pourcentages atomiques des différents éléments sur les spectres XPS en survol et angles de contact mesurés sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli traité par plasma basse pression d'allylamine/Ar en fonction de la puissance de la décharge

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

Ces résultats sont confirmés par les mesures d'angle de contact qui montrent que la mouillabilité de surface varie peu en fonction de la puissance de la décharge (Tableau

IV.1). Les valeurs obtenues mettent en évidence le caractère hydrophile des surfaces ainsi que la différence de mouillabilité par rapport aux valeurs obtenues pour les substrats d'acier 316L électropoli (25°). Les valeurs d'angle de contact obtenues sont comparables à d'autres valeurs présentes dans la littérature pour le même type de dépôt [7, 8].

L'analyse des spectres XPS à haute résolution de la région du pic du carbone C 1s a été réalisée (285 eV) afin d'obtenir des informations plus précises sur le type de liaisons chimiques présentes à la surface des couches déposées. Le pic C 1s peut être synthétisé en trois composantes principales, comme le montre la Figure IV.3. Les trois composantes peuvent être associées aux différentes liaisons chimiques de la manière suivante [9] :

- 1) pic C1 situé à 285,0 eV relatif aux liaisons C–C et C–H,
- 2) pic C2 situé à 286,4 eV relatif aux fonctions amines (C–NH₂), imines (C=N) ou nitriles (C≡N), mais aussi relatif à la présence de fonctions oxygénées dans les dépôts (fonctions alcools (C–OH) ou éthers (C–O–C)),
- 3) pic C3 situé à 288,0 eV relatif aux fonctions amides ((CO)–NH₂) ou aux groupes carbonyles (C=O).

Le Tableau IV.2 résume l'évolution de ces composantes en fonction de la puissance de la décharge. Ces résultats mettent en évidence le fait que l'aire du pic C2 (286,4 eV), relatif aux fonctions amines (C–NH₂), imines (C=N), nitriles (C≡N) et aux fonctions alcools (C–OH) ou éthers (C–O–C) est constamment supérieure à celle du pic C3 (288,0 eV).

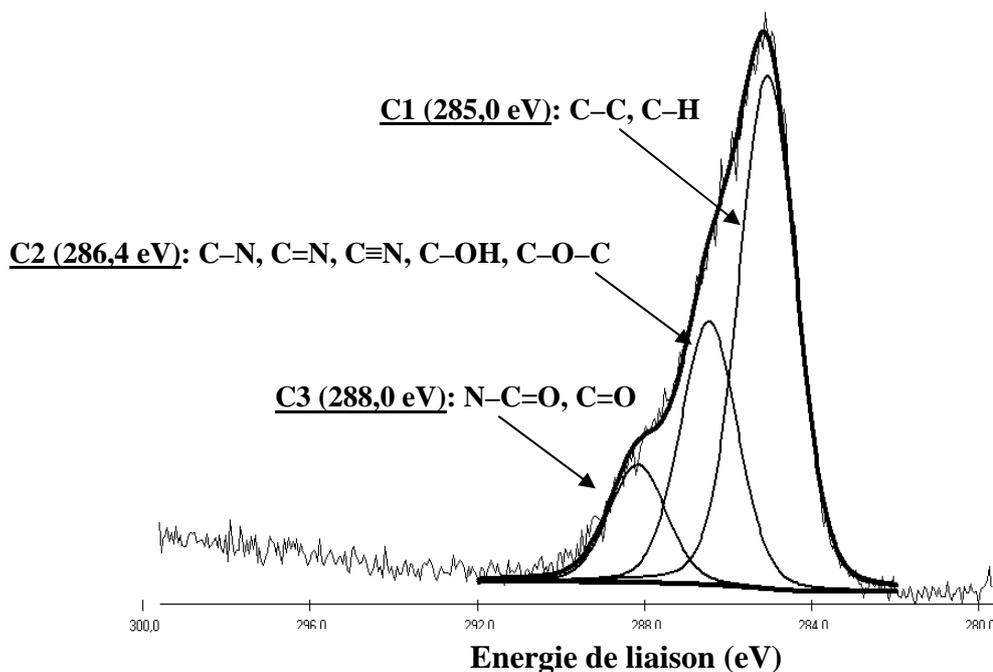


Figure IV.3 : Spectre XPS haute résolution du pic de carbone C 1s d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316 L électropoli
(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

En ce qui concerne le pic de déconvolution C3, des analyses ToF-SIMS effectués par Massey *et al.* sur des dépôts d'allylamine produits dans les mêmes conditions opératoires au sein du même réacteur ont mis en évidence une faible intensité du pic associé à la présence de fonctions amides (CNO^- ; $m/z = 42$) (Tableau IV.3) [10]. Egalement, lors de l'utilisation du mode de détection des ions positifs, tous les ions contenant des fonctions amides ($C_xH_yON^+$) ont une intensité inférieure comparée aux ions de type $C_xH_yN_z^+$ associés aux fonctions amines (par exemple : $m/z = 30$: CH_4N^+ ; $m/z = 42$: $C_2H_4N^+$; $m/z = 56$: $C_3H_6N^+$) [10] (Tableau IV.4). De plus, les résultats obtenus par Duguay ont mis en évidence, dans le cas de l'acétamide ($CH_3(CO)NH_2$), la présence de réactions de clivage de type α dans le cas des analyses ToF-SIMS [11] :



Ce processus de dissociation montre la stabilité des fonctions amides lors des analyses ToF-SIMS. Ces analyses complémentaires permettent ainsi de conclure que, dans le cas de dépôts d'allylamine réalisés au cours de cette étude, la présence de fonctions amides est négligeable et que le pic situé à 288,0 eV (C3) est principalement associé aux fonctions carbonyles.

<u>Puissance</u> <u>(W)</u>	<u>% C1</u>	<u>% C2</u>	<u>% C3</u>
1	54,1	33,1	12,8
2	57,4	27,4	15,2
10	59,9	29,1	10,9

Tableau IV.2 : Pourcentage relatif des différentes contributions qui composent la structure du pic de carbone C 1s d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction de la puissance de la décharge
(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

<u>Masse</u> <u>(uma)</u>	<u>Ion</u>	<u>Intensité moyenne</u> <u>(Unités arbitraires)</u>	<u>Masse</u> <u>(uma)</u>	<u>Ion</u>	<u>Intensité moyenne</u> <u>(Unités arbitraires)</u>
1,0081	H ⁻	25 450	24,0001	C ₂ ⁻	2600
12,0002	C ⁻	2900	25,0080	C ₂ H ⁻	5750
13,0081	CH ⁻	6800	26,0029	CN ⁻	16 650
14,0160	CH ₂ ⁻	950	34,9671	³⁵ Cl ⁻	2700
15,9953	O ⁻	10 100	36,9640	³⁷ Cl ⁻	850
17,0033	OH ⁻	6700	41,9977	CNO ⁻	1900
18,9992	F ⁻	600			

Tableau IV.3 : Attribution des différents m/z détectés sur les spectres ToF-SIMS (polarité négative) d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli [10]

<u>Masse</u> <u>(uma)</u>	<u>Ion</u>	<u>Intensité moyenne</u> <u>(Unités arbitraires)</u>	<u>Masse</u> <u>(uma)</u>	<u>Ion</u>	<u>Intensité moyenne</u> <u>(Unités arbitraires)</u>
1,0079	H ⁺	2100	42,0355	C ₂ H ₄ N ⁺	1150
14,0154	CH ₂ ⁺	750	42,0466	C ₃ H ₆ ⁺	700
15,0231	CH ₃ ⁺	1950	43,0191	C ₂ H ₃ O ⁺	1450
26,0145	C ₂ H ₂ ⁺	1150	43,0559	C ₃ H ₇ ⁺	2250
27,0228	C ₂ H ₃ ⁺	6000	51,0228	C ₄ H ₃ ⁺	650
28,0184	CH ₂ N ⁺	1700	53,0385	C ₄ H ₅ ⁺	1150
28,0307	C ₂ H ₄ ⁺	850	54,0340	C ₃ H ₄ N ⁺	600
29,0023	CHO ⁺	550	55,0544	C ₄ H ₇ ⁺	1950
29,0393	C ₂ H ₅ ⁺	3350	56,0503	C ₃ H ₆ N ⁺	550
30,0353	CH ₄ N ⁺	900	57,0699	C ₄ H ₉ ⁺	1350
39,0240	C ₃ H ₃ ⁺	3950	67,0541	C ₅ H ₇ ⁺	550
40,0313	C ₃ H ₄ ⁺	600	69,0702	C ₅ H ₉ ⁺	550
41,0272	C ₂ H ₃ N ⁺	650	77,0371	C ₆ H ₅ ⁺	500
41,0401	C ₃ H ₅ ⁺	5000	---	C _x H _y ON ⁺	< 150

Tableau IV.4 : Attribution des différents m/z détectés sur les spectres ToF-SIMS (polarité positive) d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli [10]

D'une façon générale, les résultats obtenus sont en faveur de l'apparition des fonctions amines, imines, alcools ou éthers au détriment des fonctions esters. Cependant, la distribution relative des différentes contributions ne varie pas significativement en fonction de la puissance de la décharge utilisée. De plus, étant donné le faible écart (inférieur à 1 eV) entre les énergies de liaison C–N et C–O, il n'est pas possible de les différencier à partir de la synthèse du pic C 1s [4, 12]. Pour cette raison, une technique de dérivation chimique couplée aux analyses XPS a été utilisée afin de quantifier avec précision le taux d'amines primaires présentes à la surface des dépôts. Les résultats obtenus à l'aide de cette technique seront discutés dans la suite de ce chapitre (Section 5).

Afin d'obtenir des informations supplémentaires concernant la structure chimique des dépôts, des analyses FTIR en mode ATR ont été réalisées. Les spectres obtenus pour des dépôts effectués dans différentes conditions de puissance de la

décharge sont illustrés à la Figure IV.4. Les spectres IR obtenus sont caractérisés par la présence de bandes d'absorption qui indiquent la complexité de la structure du dépôt d'allylamine [13, 14].

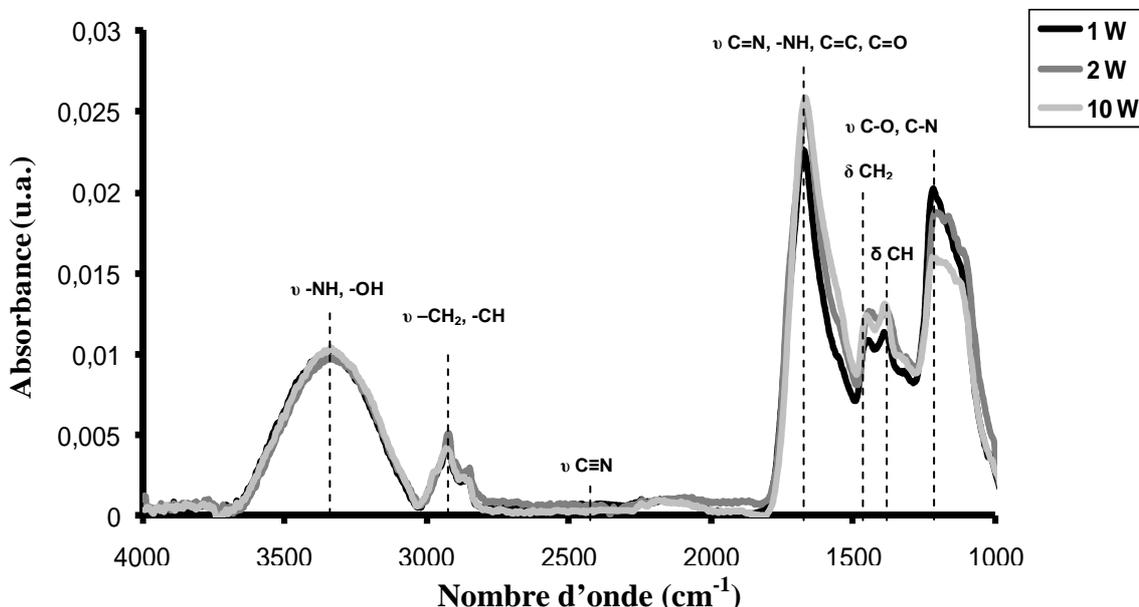


Figure IV.4 : Spectre FTIR-ATR d'un dépôt d'allylamine sur substrat d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction de la puissance de la décharge
(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=54$ s)

Tout d'abord, on constate la présence d'une large bande centrée à 3380 cm^{-1} due à la vibration d'élongation des liaisons νNH relatives aux amines primaires et secondaires, et des imines (3380 cm^{-1}), ainsi qu'à la vibration d'élongation νOH ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) des molécules d'eau adsorbées à la surface des échantillons. Les bandes d'absorption comprises entre 2845 et 3095 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des carbones saturés (CH_x). En particulier, il est possible de distinguer les bandes relatives à l'élongation asymétrique des groupes CH_3 (2967 cm^{-1}), celles relatives à la vibration asymétrique des groupes CH_2 (2933 cm^{-1}), ainsi qu'aux élongations symétriques des groupes CH_3 et CH_2 (2893 cm^{-1}). La faible intensité du pic situé entre 2240 et 2280 cm^{-1} indique la faible teneur de fonctions nitriles ($\text{C}\equiv\text{N}$) dans les dépôts. Il est également possible d'observer la présence d'une forte bande d'absorption située entre 1555 et 1710 cm^{-1} associée à la vibration d'élongation des

liaisons C=C (1640 cm^{-1}), ainsi que la présence de groupes carbonyles (C=O, 1710 cm^{-1}), de fonctions amides (N-C=O, 1690 cm^{-1}), imines (C=N, 1675 cm^{-1}) ou amines (N-H, 1590 cm^{-1}). Enfin, les pics situés à 1460 et 1390 cm^{-1} sont associés, respectivement, à la présence de groupes CH₂ et CH₃. De même, la bande comprise entre 1020 et 1210 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation des liaisons C-O et C-N. D'une manière générale, ces spectres confirment la faible différence de structure chimique des dépôts en fonction de la puissance de la décharge déjà observée grâce aux analyses XPS.

Les variations de puissance peuvent, en revanche, avoir une influence sur d'autres propriétés des dépôts. La vitesse moyenne de dépôt, exprimée en nm/s, a été déterminée en fonction de la puissance de la décharge en effectuant le rapport entre l'épaisseur des couches, mesurée par ellipsométrie, et le temps réel de dépôt. En effet, les résultats obtenus précédemment au sein du LGPPTS ont montré que, pour des dépôts d'acide acrylique (CH₂=CH-COOH) effectués au sein du même réacteur, la vitesse de dépôt liée aux réactions de polymérisation en post-décharge est négligeable par rapport à celle liée aux réactions ayant lieu lorsque les échantillons se trouvent en face de l'électrode haute-tension [15].

Les analyses d'ellipsométrie permettent d'obtenir également l'indice de réfraction des couches déposées qui peut être directement corrélée à la densité des couches déposées [16-18]. En effet, plus les couches déposées sont denses, plus la valeur de l'indice de réfraction est élevée. Cette augmentation de la densité des couches déposées est généralement interprétée comme une mesure indirecte de l'augmentation du degré de polymérisation. Les résultats obtenus (Figure IV.5) révèlent la présence de couches ultra-minces (épaisseur < 100 nm) à la surface des substrats. De plus, en augmentant la puissance de la décharge, la vitesse moyenne de dépôt augmente.

Ce résultat peut s'expliquer en tenant compte du fait que, dans le cas d'une décharge plasma basse pression, une augmentation de la puissance entraîne une augmentation du caractère énergétique de la décharge. Cela conduit à une augmentation du taux de fragmentation de la molécule d'allylamine et, par conséquent, à une plus grande concentration de radicaux dans la décharge. Les radicaux sont en effet les principales espèces à la base des mécanismes de polymérisation (interactions radicaux-molécules) dans le cas des décharges plasma basse pression à cause de leur plus grande concentration par rapport aux espèces ioniques [19-20]. En effet, les travaux de Kobayashi *et al.* ont montré que l'énergie requise pour l'ionisation des molécules organiques est généralement

supérieure à 10 eV (11,2 eV dans le cas de l'allylamine), tandis que l'énergie de formation des radicaux est inférieure et de l'ordre de 3 à 4 eV [19-20]. Or, compte tenu du fait que, dans le cas des décharges plasma basse pression, l'énergie moyenne des électrons est située entre 2 et 5 eV, Kobayashi *et al.* ont estimé que la concentration en espèces radicalaires serait environ 10^5 fois supérieure à celle des ions [19-20].

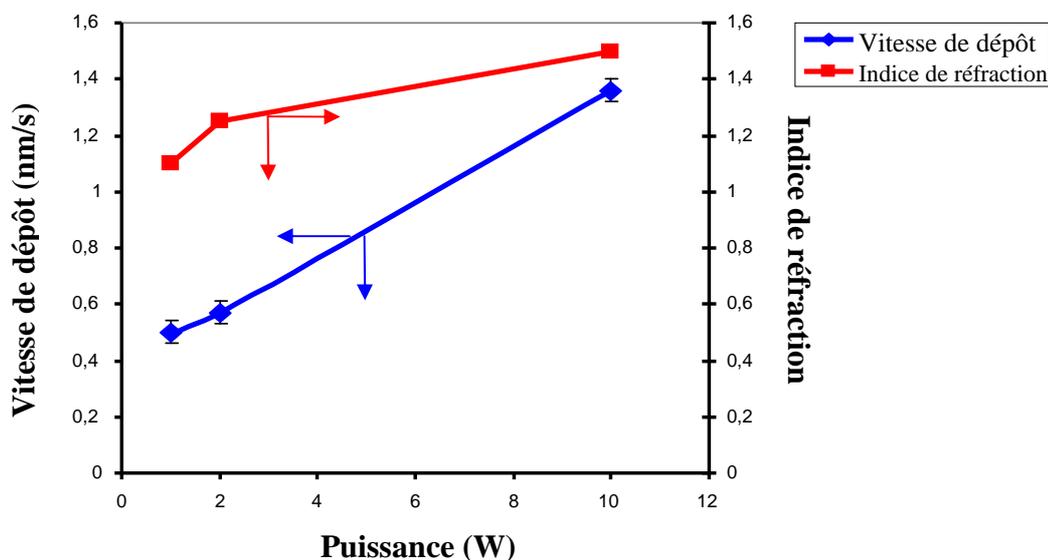


Figure IV.5 : Evolution de la vitesse de dépôt et de l'indice de réfraction des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropolis en fonction de la puissance de la décharge
(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

L'augmentation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance de la décharge utilisée permet aussi de conclure que, dans le cas du procédé utilisé, le régime est dans un domaine déficitaire en puissance, en faisant référence à une théorie élaborée par Yasuda [21]. Selon ce modèle, un paramètre important à considérer lors de l'étude d'un procédé de dépôt de couches minces par plasma est représenté par l'énergie fournie par unité de masse de précurseur définie par le rapport W/FM , appelé aussi *paramètre de Yasuda*, généralement exprimé en J/kg. Dans cette formule, W représente la puissance de la décharge exprimée en Watt (J/s), F le flux molaire du précurseur (mol/s) et M sa masse molaire (g/mol). En général, sa valeur est proportionnelle à la concentration des espèces actives dans le plasma. En se basant sur le paramètre W/FM , les mécanismes de

polymérisation assistée par plasma peuvent être divisés selon trois régimes différents (Figure IV.6) :

- 1) *W/FM faible*, où le plasma est caractérisé par un déficit en énergie. Les molécules du monomère sont peu fragmentées dans le plasma et la structure du monomère est souvent largement conservée. Dans ce régime, la vitesse de dépôt augmente avec la puissance.
- 2) *W/FM élevé*, où le plasma est caractérisé par un déficit en précurseur. Les molécules de monomère sont fortement fragmentées et les dépôts obtenus dans ces conditions sont généralement très réticulés.
- 3) *W/FM intermédiaire*, où il y a équilibre entre puissance fournie et quantité de monomère injectée. Les propriétés des matériaux sont relativement stables dans toute cette zone.

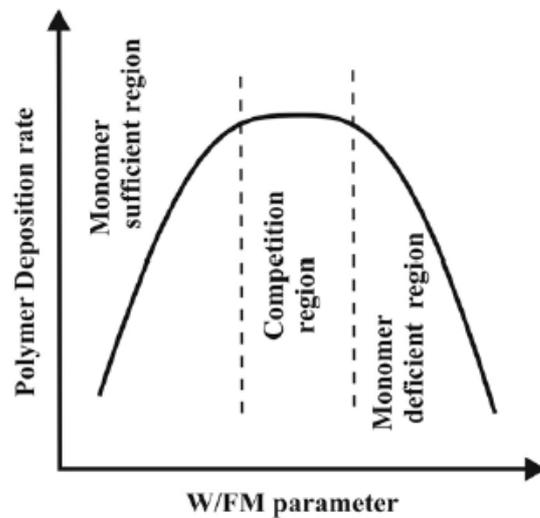


Figure IV.6 : Régimes de dépôt dans le cas des procédés de dépôt par polymérisation assistée par plasma basse pression [22]

L'augmentation du caractère énergétique de la décharge en fonction de la puissance est aussi à la base de l'augmentation de l'indice de réfraction des couches déposées (Figure IV.5). En effet, le taux de dissociation des molécules de précurseur augmente en fonction de la puissance, en donnant naissance à des couches avec un degré de réticulation plus élevé. Ces valeurs d'indice de réfraction sont en accord avec les résultats obtenus par Igarashi *et al.* [22]. De plus, plusieurs auteurs ont observé la

même tendance concernant l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la puissance de la décharge [16, 22].

4.2. Rôle du temps de traitement

Afin d'évaluer le rôle du temps de traitement sur la composition chimique des dépôts, des traitements à une puissance constante de 2 W ont été effectués en faisant varier le temps de traitement réel de traitement entre 27 et 81 secondes. L'influence de ce paramètre sur la composition chimique des dépôts est négligeable comme le montrent les analyses XPS en survol et à haute résolution du pic du C 1s présentés au Tableau IV.5. Des résultats similaires ont été obtenus aussi pour les mêmes temps de traitement et pour des valeurs de puissance de décharge de 1 et 10 W. Ces résultats sont en accord avec d'autres études citées dans la littérature sur l'effet du temps de traitement sur la composition chimique d'un dépôt d'allylamine effectué par PECVD [5].

<u>Temps de traitement</u> <u>(secondes)</u>	<u>% C</u>	<u>% N</u>	<u>% O</u>	<u>N/C</u>	<u>O/C</u>	<u>% C1</u>	<u>% C2</u>	<u>% C3</u>
27	65,1	17,1	17,8	0,26	0,27	57,4	27,4	15,2
52	65,8	16,4	17,8	0,25	0,27	56,2	27,5	16,3
81	64,1	17,4	18,5	0,27	0,29	56,3	28,2	15,5

Tableau IV.5 : Pourcentages atomiques des principaux éléments sur les spectres XPS en survol et pourcentages relatifs des différentes contributions qui composent la structure du pic de carbone C 1s d'un dépôt d'allylamine sur substrats d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction du temps de traitement
(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar)

En revanche, le temps de traitement représente un paramètre important pour le contrôle de l'épaisseur des couches déposées. L'augmentation de l'épaisseur des couches suite à une augmentation du temps de dépôt est mise en évidence par des images AFM (Figure IV.7) obtenues en utilisant le mode contact intermittent (*tapping mode*). On observe une disparition progressive de la topographie de surface typique du substrat métallique (présence de joints de grain). Dans le cas d'un dépôt effectué pour

un temps de traitement de 27 secondes, les joints de grain sont encore détectables par AFM. Par contre, pour un temps de traitement de 54 secondes, les joints de grain ne sont plus visibles : la topographie de surface est caractérisée par la présence d'un dépôt lisse et homogène. Il est également possible de remarquer que le dépôt à la surface du substrat d'acier 316L ne modifie pas significativement la rugosité moyenne de surface (Tableau IV.6).

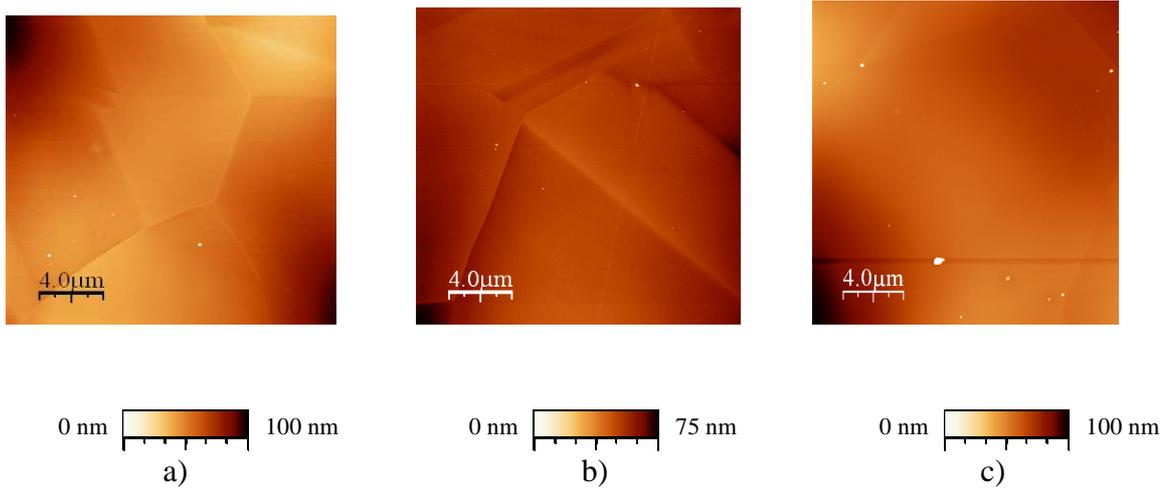


Figure IV.7: Images AFM $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ d'acier inoxydable 316L électropoli (a), et d'acier inoxydable 316L électropoli recouvert d'un dépôt d'allylamine avec un temps réel de traitement de 27 s (b) et de 54 s (c)

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75 \text{ sccm}$, $Q_{H2}=75 \text{ sccm}$, $P=2 \text{ W}$, $p=1 \text{ mbar}$, $t=27 \text{ s}$;

Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10 \text{ sccm}$, $Q_{Ar}=10 \text{ sccm}$, $P=2 \text{ W}$, $p=0,8 \text{ mbar}$)

<u>Surface</u>	<u>Temps de traitement</u> <u>(secondes)</u>	<u>Rugosité moyenne de surface</u> <u>(nm)</u>
Acier inoxydable 316L électropoli	-	$6,0 \pm 1,0$
Acier inoxydable 316L électropoli recouvert d'un dépôt d'allylamine	27	$7,3 \pm 1,3$
	54	$7,0 \pm 1,7$

Tableau IV.6 : Rugosité de surface moyenne pour un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli avant et après traitement par un plasma d'allylamine pour deux différents temps de dépôt

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75 \text{ sccm}$, $Q_{H2}=75 \text{ sccm}$, $P=2 \text{ W}$, $p=1 \text{ mbar}$, $t=27 \text{ s}$;

Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10 \text{ sccm}$, $Q_{Ar}=10 \text{ sccm}$, $P=2 \text{ W}$, $p=0,8 \text{ mbar}$)

Les mesures d'ellipsométrie mettent en évidence que l'évolution de l'épaisseur des dépôts suit une évolution de type linéaire avec le temps de traitement (Figure IV.8). En effet, le coefficient de corrélation (R^2) pour une droite obtenue à partir des données expérimentales de l'épaisseur en fonction du temps de traitement est égal à 0,997. Ce résultat est en accord avec d'autres résultats répertoriés dans la littérature [13, 23, 24]. En revanche, les valeurs d'indice de réfraction n'évoluent pas en fonction du temps de traitement, attestant du fait que le degré de polymérisation des couches ne dépend pas de ce paramètre (Figure IV.8).

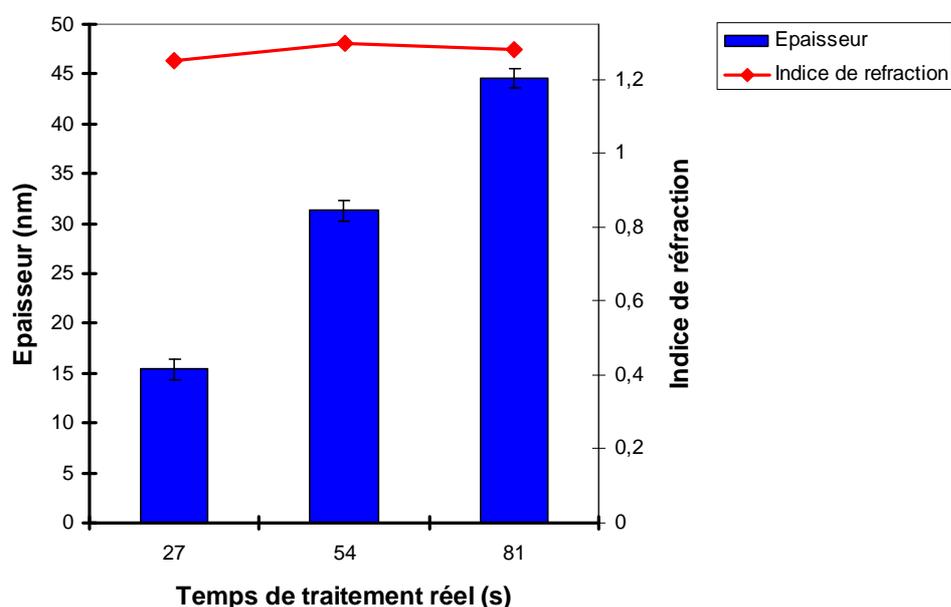


Figure IV.8: Evolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches d'allylamine déposées sur substrats d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction du temps de traitement

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar)

5. Contrôle de la sélectivité du procédé : quantification des amines primaires en fonction de la puissance de la décharge

Afin de pouvoir envisager par la suite le greffage des molécules biologiquement actives sur la surface des *stents*, il est fondamental d'évaluer la quantité de fonctions amines primaires disponibles à la surface des dépôts d'allylamine. Cependant, les méthodes de caractérisation chimique décrites jusqu'à présent (XPS et FTIR) ne

permettent pas l'identification directe de la proportion des fonctions amines primaires présentes à la surface des échantillons. Pour cela, une technique de dérivation chimique couplée à des analyses XPS a été utilisée. Le principe et le protocole expérimental relatifs à la technique de dérivation chimique ont déjà été décrits au cours des Chapitres II et III.

L'évolution du taux d'amines primaires en fonction de la puissance de la décharge est présentée à la Figure IV.9. Les résultats obtenus montrent que la puissance joue un rôle clé vis-à-vis de la rétention des fonctions amines primaires dans le cas des dépôts d'allylamine. En effet, pour les dépôts effectués à faibles valeurs de puissance (1 et 2 W), la rétention des fonctions amines primaires dans la structure du polymère déposé est plus élevée par rapport aux dépôts effectués à des plus hautes valeurs de puissance (5,5 et 10 W). Cette tendance a été également observée par différents auteurs dans la littérature dans le cas de décharges continues ou pulsées [14, 16, 25-32]. Ce résultat peut s'expliquer en tenant compte du fait que l'augmentation de la puissance de la décharge entraîne une fragmentation plus importante de molécules de précurseur à cause de la plus grande quantité d'énergie qui est fournie. Cela entraîne donc une plus faible probabilité de rétention de la structure du monomère.

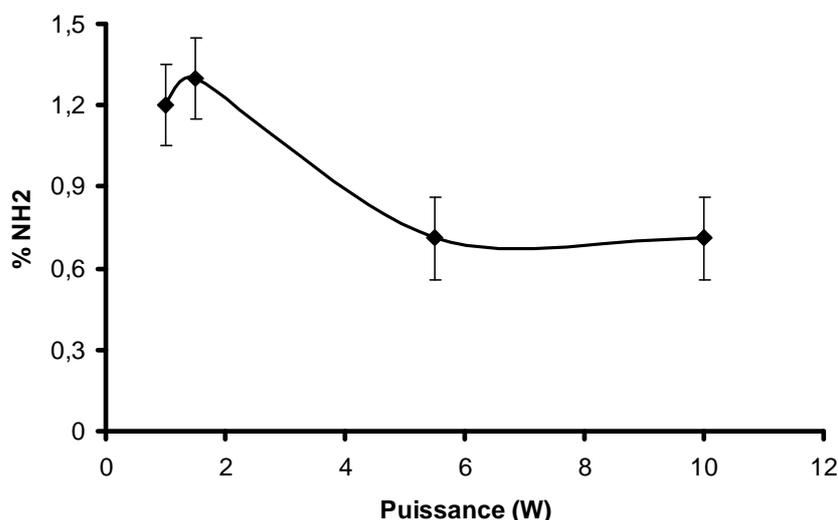


Figure IV.9: Evolution du taux de fonctions amines primaires en fonction de la puissance de la décharge d'un dépôt d'allylamine sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;

Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

Les dépôts obtenus pour des faibles valeurs de puissance de la décharge conduisent à un taux surfacique d'amines primaires compris entre 1,2 et 1,4%. Ce taux est suffisant pour pouvoir effectuer par la suite des réactions efficaces d'immobilisation de biomolécules [23, 33-36]. Cette immobilisation est généralement réalisée par l'intermédiaire de liaisons covalentes entre les groupes fonctionnels présents dans la biomolécule et les fonctions amines présentes à la surface du substrat. Les réactions d'immobilisation de biomolécules peuvent être effectuées en utilisant directement les fonctions amines présentes à la surface, ou bien en faisant intervenir une étape supplémentaire permettant le greffage d'un composé bi-fonctionnel (bras espaceur) qui comportera une fonction chimique capable de former une liaison covalente avec la biomolécule à immobiliser. C'est pour ces raisons qu'il est nécessaire d'obtenir le plus haut taux possible d'amines primaires à la surface des dépôts.

6. Vieillessement à l'air des surfaces traitées par PECVD

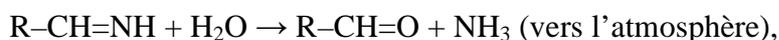
6.1. Généralités

Après avoir caractérisé les propriétés physico-chimiques de surface des dépôts d'allylamine, l'attention a été portée sur l'évaluation des phénomènes de vieillissement à l'air des couches déposées. En effet, dans le cas des polymères déposés par traitement plasma, ces phénomènes peuvent conduire à des variations sensibles de la composition chimique de surface.

Dans le cadre de cette étude, compte tenu du fait que l'objectif final est de greffer des biomolécules à partir de fonctions amines primaires présentes à la surface des dépôts, effectuer un suivi du vieillissement au cours du temps de ces fonctions est primordial. En effet, l'absence de caractérisation de ces phénomènes pourrait conduire à une mauvaise interprétation des relations ayant lieu entre les fonctions présentes sur la surface et les biomolécules. Il est donc essentiel de connaître la concentration des fonctions chimiques d'intérêt au moment des réactions avec les biomolécules pour pouvoir distinguer les molécules greffées de façon covalente de celles qui résultent simplement du processus de physisorption [36, 37]. Le vieillissement des couches déposées par plasma basse pression constitue une problématique importante qui fait l'objet d'un grand nombre de recherche [2-4, 12, 38-41].

D'une manière générale, les facteurs qui influencent le vieillissement peuvent être divisés en deux catégories : les facteurs internes et les facteurs externes.

- 1) *Les facteurs internes* influencent principalement la mobilité des chaînes polymères de la couche déposée. En effet, au cours du traitement par plasma, la surface du substrat est recouverte par une couche de polymère riche en fonctions polaires. Cependant, dans l'air, un milieu de nature hydrophobe, cette situation est défavorable du point de vue thermodynamique. Le système aura donc tendance à minimiser l'énergie de surface par réorientation des fonctions polaires présentes en extrême surface vers le cœur du matériau, ce qui permet de diminuer l'entropie du système [40]. Ce phénomène est accéléré par la température qui favorise la rotation autour des liaisons carbone-carbone.
- 2) *Les facteurs externes* sont associés à l'influence de l'environnement sur les phénomènes de vieillissement. Comme il a déjà été remarqué, les couches polymères présentant dans leur structure des fonctions chimiques de type aminé sont affectées par des réactions de post-oxydation entre les radicaux présents dans le dépôt et l'oxygène de l'atmosphère (Chapitre IV, section 2). Par ailleurs, des réactions d'hydrolyse des fonctions imines (C=N) ou nitriles (C≡N) sont possibles au cours du temps de vieillissement et peuvent conduire à l'élimination d'azote sous forme de molécules NH₃ [3-4, 41] :



Des phénomènes de diffusion d'espèces à faible poids moléculaire contenant de l'azote dans le cœur du matériau sont également possibles. Enfin, des contaminants organiques ou le dioxyde de carbone (CO₂) peuvent conduire à la disparition des fonctions chimiques présentes à la surface [42]. L'influence de ces facteurs est fortement dépendante de la nature du substrat et du dépôt polymère [41].

6.2. Vieillessement des couches d'allylamine

Tout d'abord, le vieillissement des surfaces traitées par plasma d'allylamine a été suivi pendant les deux premiers mois d'exposition à l'air, à l'aide de mesures d'angle de contact. Les résultats obtenus sont illustrés à la Figure IV.10. On observe une augmentation progressive des valeurs d'angle de contact au cours du temps à cause des phénomènes décrits précédemment (section 6.1). Cependant, le vieillissement de surface observé est limité car, dans le cas de polymères déposés par PECVD, les

phénomènes de réorganisation sont réduits par rapport aux substrats ayant subi un traitement de fonctionnalisation par plasma, car leur degré de réticulation est plus élevé. En effet, dans les zones voisines aux points de réticulation, les fonctions polaires n'ont pas une mobilité suffisante pour pouvoir répondre aux forces d'interface [42]. En plus, les groupements polaires ont aussi tendance à s'associer entre eux par le biais des liaisons hydrogènes, ce qui limite ultérieurement la réorganisation superficielle des fonctions présentes en surface [42].

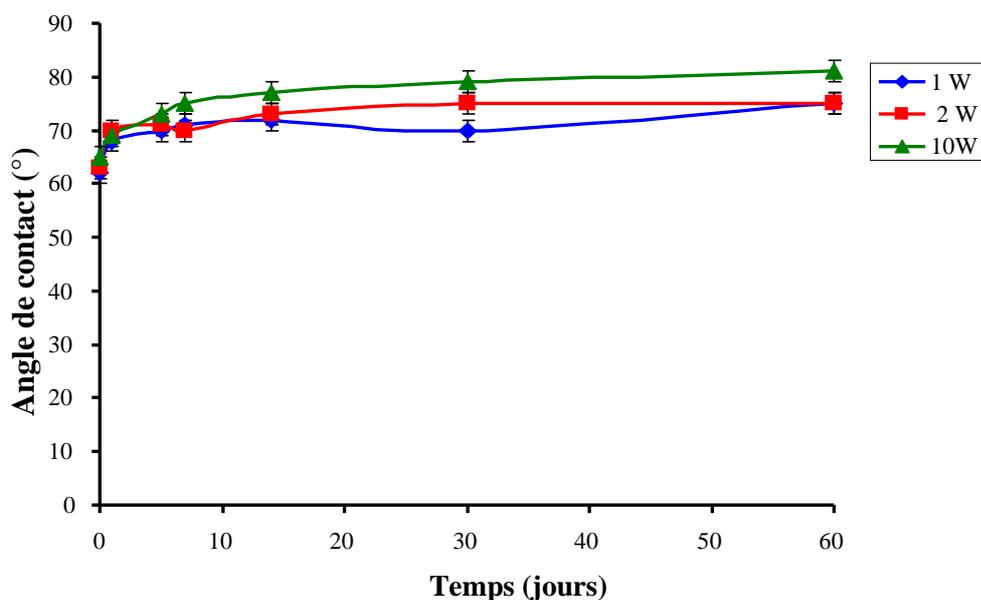


Figure IV.10: Evolution du caractère hydrophile en fonction du temps de vieillissement à l'air d'un dépôt d'allylamine sur substrat d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction de la puissance de la décharge

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

Malgré le fait que la cinétique de vieillissement des surfaces observée par les mesures d'angle de contact ne soit pas dépendante de la puissance de traitement, une diminution progressive du taux surfacique d'amines est observée, quelle que soit la puissance de la décharge utilisée (Figure IV.11). Cette diminution, associable à l'effet des phénomènes décrits précédemment à la section 6.1 (réorientation partielle des groupes polaires, oxydation des fonctions amines, adsorption de contaminants organiques), conduit au bout d'un mois de vieillissement à une disparition partielle des

groupes amines sur l'extrême surface des dépôts. Au bout du mois de vieillissement, la surface présentant le taux d'amines primaires le plus élevé (0,4%) est celle d'un dépôt effectué à une puissance de 2 W. A l'issue de ces résultats, il sera donc primordiale d'effectuer le greffage des biomolécules dans un court délai de temps après la fin du traitement par plasma basse pression afin de s'affranchir des phénomènes de vieillissement des surfaces, et ainsi avoir un maximum de fonctions amines primaires sur la surface.

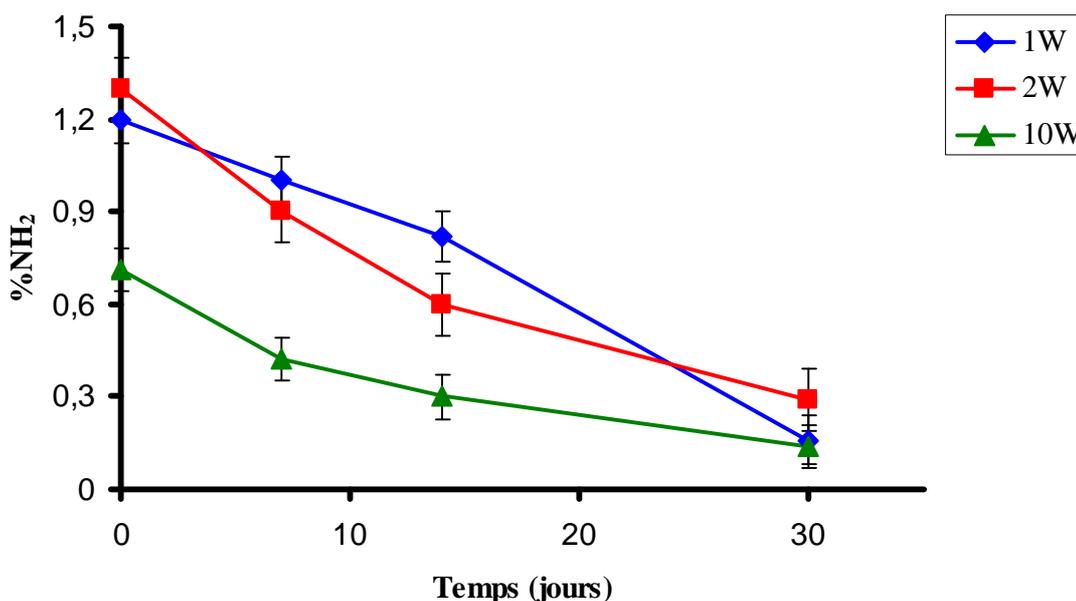


Figure IV.11: Evolution avec le temps de vieillissement du nombre de fonctions amines primaires présentes à la surface d'un dépôt d'allylamine sur un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction de la puissance de la décharge
(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

7. Conclusion

L'étude décrite dans ce chapitre a permis de montrer la faisabilité du dépôt de couches minces d'allylamine d'une épaisseur supérieure à 10 nm à la surface d'un substrat d'acier inoxydable 316L par procédé de polymérisation assistée par plasma basse pression (PECVD). Tout d'abord, l'homogénéité des dépôts pour des échantillons placés à différentes positions sur la longueur de la contre-électrode cylindrique a été démontrée. Les mesures d'angle de contact et les analyses XPS effectuées par la suite ont mis en évidence que la mouillabilité et la stœchiométrie des dépôts ne sont pas

influencées par une variation de la puissance de la décharge ou du temps de traitement. Cependant, les dépôts effectués sont caractérisés par des rapports N/C élevés ($\sim 0,26$) et des fonctions chimiques azotées ou oxygénées différentes (amines, amides, nitriles, éthers, etc.).

Par la suite, la sélectivité du procédé vis-à-vis des fonctions amines primaires a été étudiée. Une technique de dérivation chimique en phase gazeuse couplée à des analyses XPS a permis de montrer que la puissance de la décharge permet de moduler le taux de rétention des fonctions amines primaires. En effet, il a été montré que les couches déposées pour de faibles valeurs de puissance (1 et 2 W) sont les plus riches en fonctions amines primaires. En effet, une augmentation de la puissance contribue à une augmentation du caractère énergétique de la décharge et, par conséquent, à une fragmentation plus élevée du monomère. Cela se traduit également par une augmentation de la vitesse de dépôt et de la densité des couches polymères. Enfin, le suivi du vieillissement à l'air des couches déposées a permis de constater une diminution progressive du taux surfacique d'amines au cours du premier mois d'exposition à l'air.

8. Bibliographie

- [1] Li Z.F., Netravali A.N., *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 319 (1992)
- [2] Whittle J.D., Short R.D., Douglas C.W.I., Davies J., *Chem. Mater.* **12**, 2664 (2000)
- [3] Gengenbach T.R., Vasic Z.R., Li S., Chatelier R.C., Griesser H.J., *Plasma Polym.* **2**, 91 (1997)
- [4] Oran U., Swaraj S., Lippitz A., Unger W.E.S., *Plasma Process. Polym.* **3**, 288 (2006)
- [5] Jaaba H., Mas A., Schué F., *Eur. Polym. J.* **33**, 1607 (1997)
- [6] Watts J.F., Wolstenholme J., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley and Sons (Chichester, 1992)
- [7] Buttiglione M., Vitiello F., Sardella E., Petrone L., Nardulli M., Favia P., D'Agostino R., Gristina R., *Biomaterials* **28**, 2932 (2007)
- [8] Liu Z.M., Tingry S., Innocent C., Durand J. Xu Z.K., Seta P., *Enzyme Microb. Tech.* **39**, 868 (2006)
- [9] Briggs D., Beamson G., *High resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA3000 Database*, John Wiley and Sons (Chichester, 1992)
- [10] Massey S., Gallino E., Cloutier P., Tatoulian M., Sanche L., Mantovani D., Roy D., *Polym. Degrad. Stabil.* **95**, 153 (2010)
- [11] Duguay G., *Spectrométrie de masse: résumés de cours et exercices résolus*, Ellipses (Paris, 2007)
- [12] Shard A.G., Whittle J.D., Beck A.J., Brookes P.N., Bullett N.A., Talib R.A., Mistry A., Barton D., Mc Arthur S., *J. Phys. Chem. B* **108**, 12472 (2004)
- [13] Van Os M.T., Menges B. Foerch R., Vancso G.J., Knoll W., *Chem Mater* **11**, 3252 (1999)
- [14] Tatoulian M., Bretagnol F., Arefi-Khonsari F., Amouroux J., Bouloussa O., Rondelez F., Paul A.J., Mitchell R., *Plasma Process. Polym* **2**, 38 (2005)
- [15] Jafari Aminabadi R., *Etude des procédés plasmas pour l'élaboration de surfaces présentant des fonctions carboxyliques sur substrat plan ou divisé. Application aux secteurs biotechnologique et biomédical*, Thèse en Génie des Procédés, Université Pierre et Marie Curie - Paris, France (2006)
- [16] Lejeune M., Bretagnol F., Ceccone G., Colpo P., Rossi F., *Surf. Coat. Technol.* **200**, 5902 (2006)
- [17] Chu L.Q., Knoll W. Forch R., *Langmuir* **22**, 5548 (2006)
- [18] Chen Q., *J. Phys. Chem B* **110**, 9231 (2006)
- [19] Kobayashi H., Bell A.T., Shen M., *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 885 (1973)
- [20] Kobayashi H., Bell A.T., Shen M., *Macromolecules* **7**, 277 (1974)
- [21] Yasuda H.K., *Plasma Polymerization*, New York, Academic Press (1985)
- [22] Igarashi S., Itakura A.N., Toda M., Kitajima M., Chu L., Chifen A.N., Foerch R., Berger R., *Sensor Actuat. B – Chem.* **117**, 43-49 (2006)
- [23] Mori M., Izumi H., Nakagawa K., Nakamoto T., Mori T., Kawashimo Y., Ueda Y., *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 3408 (2006)
- [24] Martin Y., Boutin D., Vermette P., *Thin Solid Films* **515**, 6844 (2008)
- [25] Hamerli P., Weigel T., Groth T., Paul D., *Biomaterials* **24**, 3989 (2003)
- [26] Kim J., Jung D., Park Y., Kim Y., Moon D.W., Lee T.G., *Appl. Surf. Sci* **253**, 4112 (2007)
- [27] Choukourov A., Biedermann H., Slavinska D., Hanley L., Grinevich A., Boldyryeva H., Mackova A., *J. Phys. Chem. B.* **109**, 23086 (2005)
- [28] Calderon J.G., Harsch A., Gross G.W., Timmons R.B., *J. Biomed. Mater. Res.* **42**, 597 (1998)

- [29] Fally F., Doneux C., Riga, J., Verbist J.J., *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 597 (1995)
- [30] L. Denis, D. Cossement, T. Godfroid, F. Renaux, C. Bittencourt, R. Snyders, M. Hecq, *Plasma Process. Polym* **6**, 199 (2009)
- [31] Poncin-Epaillard F., Medard N., Soutif J.C., *Macromol. Chem. Phys* **201**, 212 (2000)
- [32] Basarir F., Cuong N., Song W.K., Yoon T.H., *Macromol. Symp.* **249-250**, 61 (2007)
- [33] Siow K.S., Britcher L., Kumar S., Griesser H.J., *Plasma Process. Polym* **3**, 392 (2006)
- [34] Graveau V. Chevallier P., Vallieres K., Petitclerc E., Gaudreault R.C., Laroche G., *Bioconjugate Chem.* **15**, 1146 (2004)
- [35] Ghasemi M., Minier M., Tatouliau M., Arefi-Khonsari F., *Langmuir* **23**, 11554 (2007)
- [36] Arima Y., Iwata H., *J. Mater. Chem.* **17**, 4079 (2007)
- [37] Golander C.G., Rutland M.W., Cho D.L., Johansson A., Ringblom H., Jonsson S., Yasuda H.K., *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 39 (1993)
- [38] Chatelier R.C., Gengenbach T.R., Vasic Z.R., Griesser H.J., *J. Biomater. Sci. Polym.* **7**, 601 (1995)
- [39] Xie X., Gengenbach T.R., Griesser H.J., *J. Adhes.. Sci. Technol.* **6**, 1411 (1992)
- [40] Truica-Marasescu F., Jedrzejowski P., Wertheimer M.R., *Plasma Process. Polym* **1**, 153 (2004)
- [41] Swaraj S., Oran U., Lippitz A. Friedrich J.F., Unger W.E.S., *Surf. Coat. Technol.* **200**, 94 (2005)
- [42] Griesser H.J., Da Y., Hughes A.E., Gengenbach T.R, Mau A.W.H., *Langmuir* **7**, 2484 (1991)

Chapitre V

*Etude de la stabilité au lavage et des propriétés
d'adhérence des couches minces d'allylamine déposées à
la surface d'un substrat d'acier inoxydable 316L par
plasma basse pression*

1. Introduction

Afin de pouvoir utiliser les couches polymères d'allylamine déposées par PECVD en tant que revêtement performant d'un *stent* coronarien, ces couches doivent être à la fois adhérentes, stables et imperméables aux espèces dissoutes dans le milieu sanguin (ions chlorés, oxygène...). En particulier, ces dernières sont susceptibles d'être à la base de phénomènes de corrosion en milieu physiologique. De plus, il est indispensable que le revêtement polymère conserve son intégrité après les différentes étapes de mise en place du *stent* sur le site malade et ce, pendant toute sa durée d'utilisation. En effet, les phénomènes de délamination ou de fissuration suite au déploiement du *stent* dans les artères peuvent avoir de graves conséquences pour le patient, telles que l'apparition de resténose ou bien, dans les cas les plus graves, d'embolies ou de thrombose.

Ce chapitre porte sur l'étude de deux de ces propriétés, à savoir la stabilité des couches en milieu liquide (eau déionisée) et l'étude des propriétés d'adhérence après déformation plastique. Dans un premier temps, les propriétés de stabilité des couches ont été optimisées en jouant sur la puissance et le temps de traitement. De plus, on a évalué le rôle d'un pré-traitement sur le substrat ainsi que celui d'un post-traitement par plasma de la couche déposée dans le but d'améliorer, respectivement, les propriétés d'adhérence à l'interface substrat/dépôt et le degré de réticulation des couches. En ce qui concerne l'étude des propriétés d'adhérence des couches après une déformation plastique de 25%, la méthode du *small-punch test* a été utilisée afin de reproduire la déformation plastique d'un *stent* sur des échantillons de géométrie plane (disques). Ce test a permis d'évaluer les propriétés d'adhérence des couches d'allylamine présentant le meilleur compromis entre la sélectivité vis-à-vis des fonctions amines primaires (discutée au chapitre IV) et les propriétés de stabilité en milieu aqueux.

2. Vieillessement dans l'eau déionisée des couches d'allylamine

2.1. Rôle de la puissance de la décharge

Les couches d'allylamine déposées à différentes puissances sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli en faisant varier les valeurs de la puissance de la décharge ont été soumises au protocole de lavage statique (24 heures dans l'eau déionisée) décrit précédemment (Chapitre III, section 8). Les résultats des analyses XPS (survol) effectuées sur les couches après immersion sont résumés au Tableau V.1.

<u>Puissance de la décharge (W)</u>	<u>Type de surface analysée</u>	<u>% C</u>	<u>% N</u>	<u>% O</u>	<u>% Eléments métalliques</u>
1	Avant immersion	64,2	16,9	18,9	-
	Après immersion	42,1	5,7	39,8	10,7
2	Avant immersion	65,1	17,1	17,8	-
	Après immersion	66,0	15,8	18,2	-
10	Avant immersion	67,1	16,5	16,4	-
	Après immersion	33,5	6,1	44,3	14,3

Tableau V.1 : Evolution en fonction de la puissance de la décharge de la composition chimique de surface avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) de couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS en survol

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;

Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

Bien que la composition chimique des dépôts ne varie pas significativement en fonction de la puissance de la décharge avant vieillissement, les résultats du Tableau V.1 montrent que les propriétés de stabilité en milieu liquide des couches présentent de spécificités avec la puissance de la décharge.

À faible puissance (1 W) comme à haute puissance (10 W), on peut constater une modification importante de la composition chimique de surface après immersion dans l'eau déionisée, avec notamment une réduction des pourcentages de carbone et d'azote et, en même temps, une augmentation de l'oxygène. Il est également possible de détecter des éléments métalliques (Fe, Cr), indice de la présence du substrat. Ces résultats mettent donc en évidence l'instabilité des dépôts effectués dans ces conditions. L'apparition des éléments métalliques est associable à une réduction de l'épaisseur des couches en dessous de 10 nm. Ceci est causé par des phénomènes de solubilisation conduisant à une perte de matière, principalement sous forme de courtes chaînes de polymère. Ces résultats peuvent être expliqués en tenant compte des résultats obtenus lors des analyses d'ellipsométrie présentés au sein du Chapitre IV. Comme le montrent ces résultats, les couches déposées à faible valeur de puissance (1 W) sont caractérisées par de faibles valeurs d'épaisseur (14 nm) et d'indice de réfraction (1,10) pour un temps réel de traitement de 27 s et une vitesse de dépôt de 0,5 nm/s (Figure IV.5). Cette

deuxième caractéristique (indice de réfraction) est associée à de faibles valeurs de densité et de degré de polymérisation des couches déposées. Ces couches sont donc caractérisées par un faible degré de cohésion et sont, par conséquent, particulièrement sensibles aux phénomènes de solubilisation. En revanche, à haute puissance (10 W), les couches sont plus épaisses et fortement réticulées comme le montrent, respectivement, les valeurs plus élevées d'épaisseur (37 nm) et d'indice de réfraction (1,50) (temps de traitement de 27 s et vitesse de dépôt de 1,36 nm/s) (Figure IV.5). Dans ce cas, l'instabilité est probablement causée par un degré de réticulation trop élevé qui conduit à la formation de couches plus rigides (concentration élevée de stress mécaniques) et, donc, plus cassantes et enclines à des phénomènes de délamination [1-3].

Dans le cas de couches déposées pour des valeurs intermédiaires de puissance (2 W), il est possible d'observer un optimum de stabilité, comme le montrent les résultats des analyses XPS en survol (Tableau V.2) qui révèlent de faibles changements de la composition chimique des couches déposées après la procédure d'immersion. De plus, aucune trace d'élément métallique n'est détectée, ce qui permet de conclure que dans ce dernier cas le lavage n'entraîne pas de solubilisation du dépôt et qu'il subsiste une couche d'une épaisseur supérieure à la profondeur d'analyse de la spectroscopie XPS (10 nm) [4]. Cela peut être attribué à un changement structural des premières couches déposées par des réactions intramoléculaires initiées par les rayons ultraviolets (*Vacuum Ultra Violet* ou VUV) produits dans le plasma. En agissant en profondeur dans la couche lors du traitement, elles peuvent contribuer aux phénomènes de réticulation des chaînes carbonées [5]. De plus, les premières couches déposées sont soumises à une plus longue exposition au rayonnement VUV qui leur garantit une meilleure tenue en milieu liquide.

Afin d'évaluer d'éventuels changements de la topographie de surface, des analyses AFM ont été effectuées sur les échantillons avant et après immersion (Figure V.1). La Figure V.1 (a) montre la présence d'un dépôt lisse et homogène à la surface du substrat d'acier. Après la procédure d'immersion, la morphologie ainsi que la rugosité moyenne de surface du dépôt ne sont pas sensiblement modifiées comme montré à la Figure V.1 (b).

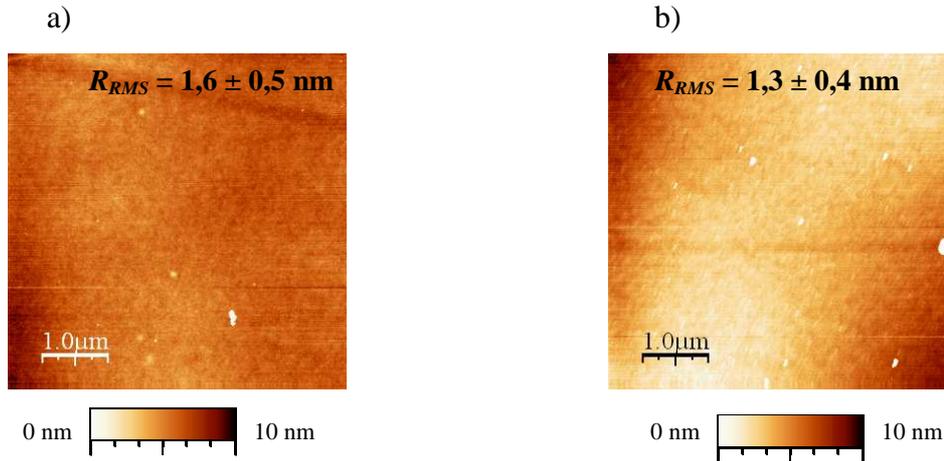


Figure V.1: Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d'acier inoxydable 316L electropoli recouvert d'un dépôt d'allylamine avant immersion (a) et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) (b)

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75 \text{ sccm}$, $Q_{H_2}=75 \text{ sccm}$, $P=2 \text{ W}$, $p=1 \text{ mbar}$, $t=27 \text{ s}$;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10 \text{ sccm}$, $Q_{Ar}=10 \text{ sccm}$, $P=2 \text{ W}$, $p=0,8 \text{ mbar}$, $t=27 \text{ s}$)¹⁵

Le rôle joué par l'augmentation du temps de traitement sur la stabilité en milieu liquide des couches d'allylamine a été également évalué pour les différentes valeurs de puissance de la décharge. Les analyses XPS en survol et haute résolution du pic C 1s (Tableau V.2) résumant les résultats obtenus pour des échantillons traités pendant 54 secondes à différentes valeurs de puissance de la décharge. En premier lieu, pour des temps de traitement plus longs, la puissance de la décharge n'a pas d'effet significatif sur la composition chimique des dépôts (Chapitre IV). Après avoir soumis les dépôts à la procédure d'immersion dans l'eau déionisée, on constate que, pour les différentes valeurs de puissance, la composition chimique des dépôts ainsi que la distribution relative des différentes composantes du pic C 1s ne varient pas significativement. De plus, aucune trace d'élément métallique, caractéristiques du substrat sous-jacent, n'est détectée.

¹⁵ R_{RMS} = Rugosité moyenne de surface.

<u>Puissance de la décharge (W)</u>	<u>Type de surface</u>	<u>% C</u>	<u>% N</u>	<u>% O</u>	<u>% C1</u>	<u>% C2</u>	<u>% C3</u>
1	Avant immersion	63,1	17,3	19,6	54,7	32,8	12,5
	Après immersion	64,1	15,4	20,5	54,0	30,4	15,5
2	Avant immersion	65,8	16,4	17,8	57,4	27,4	15,2
	Après immersion	70,6	16,0	13,4	58,1	27,3	14,5
10	Avant immersion	67,5	17,0	15,5	59,9	29,1	10,9
	Après immersion	68,1	16,5	15,4	59,8	28,2	12,0

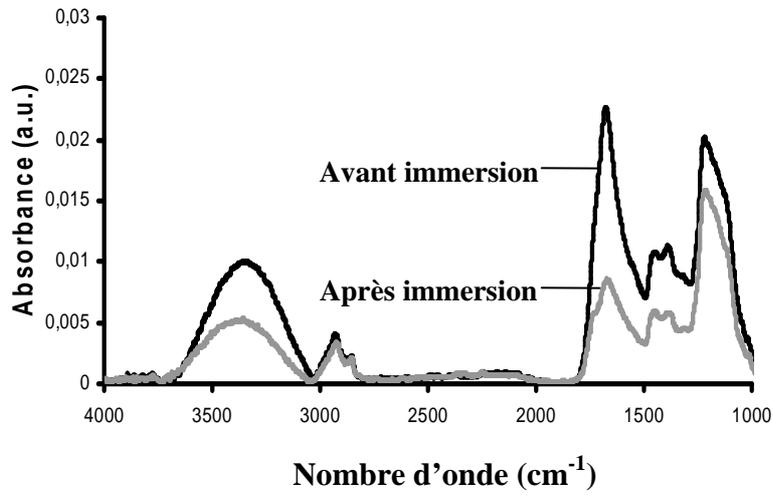
Tableau V.2 : Evolution en fonction de la puissance de la décharge de la composition chimique de surface après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;

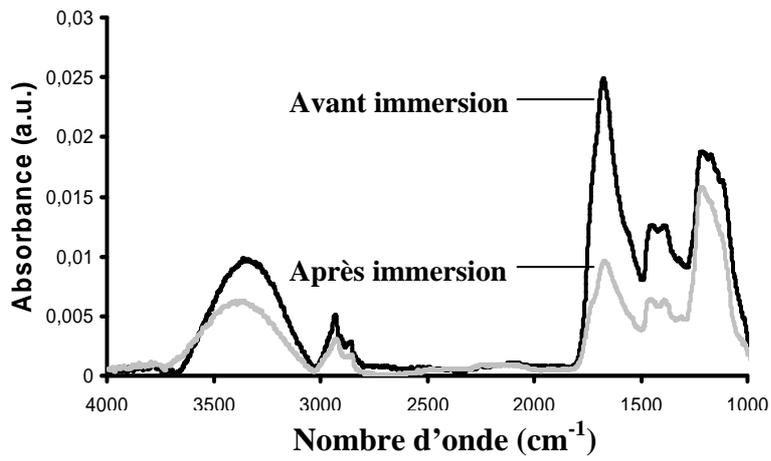
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=54$ s)

L'évolution de la composition chimique des couches avant et après immersion a été également étudiée à l'aide d'analyses FTIR-ATR (Figure V.2). Les spectres FTIR-ATR obtenus confirment les résultats des analyses XPS, à savoir la faible différence de structure chimique des dépôts en fonction de la puissance avant et après la procédure d'immersion. Cependant, pour les trois cas considérés, une réduction de l'intensité des bandes d'absorption est observable. Ce résultat peut être associé à une réduction de l'épaisseur de la couche due à un processus de solubilisation de la couche.

a)



b)



c)

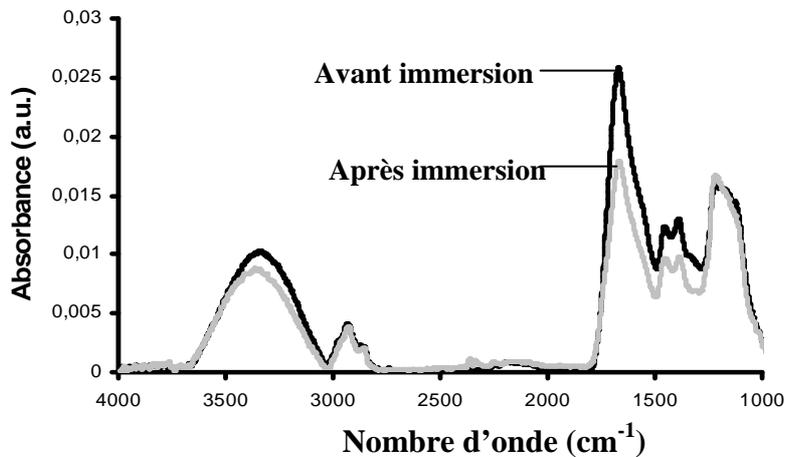


Figure V.2 : Spectres FTIR de dépôts d'allylamine sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli effectués pour une puissance de la décharge de 1 W (a), 2 W (b) et 10 W (c) avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures)
 (Conditions de prétraitement: $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
 Conditions de dépôt: $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=54$ s)

À partir des résultats obtenus par les analyses XPS et FTIR-ATR il est possible d'affirmer que, malgré la réduction d'épaisseur, une couche d'une épaisseur supérieure à 10 nm est encore présente à la surface comme le témoigne l'absence d'éléments métalliques détectés lors des analyses XPS. Ce résultat indique un bon degré de cohésion au sein de la couche polymère.

La réduction d'épaisseur suite à la procédure d'immersion a été quantifiée à l'aide de mesures d'ellipsométrie. Comme indiqué au Tableau V.3, les couches présentant la meilleure stabilité sont celles déposées à une puissance de 2 W. Cependant, en ce qui concerne les couches déposées à 1 et 10 W, tout en étant moins stables, elles sont caractérisées par une réduction plus limitée de l'épaisseur par rapport aux couches déposées dans les mêmes conditions de puissance, mais pour de temps de traitements plus courts (27 secondes). Ces résultats mettent donc en évidence qu'une augmentation du temps de traitement (de 27 à 54 secondes) conduit, en plus du rôle de la puissance, à l'amélioration de la stabilité des couches d'allylamine en milieu liquide. Ce comportement peut être justifié en considérant le fait que, pour des temps de traitement plus longs, les couches sont soumises à une plus longue exposition au

rayonnement VUV, ce qui leur confère un meilleur degré de réticulation et, par conséquence, une meilleure cohésion.

<u>Puissance de la décharge (W)</u>	<u>Épaisseur avant/après immersion (nm)</u>	<u>Réduction de l'épaisseur (%)</u>	<u>Indice de réfraction avant/après immersion</u>
1	28,9 / 25,5	12	1,12 / 1,14
2	31,2 / 29,1	7	1,30 / 1,37
10	74,5 / 62,9	16	1,44 / 1,40

Tableau V.3 : Variations de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches

d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures)

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;

Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=54$ s)

Compte tenu du fait que les échantillons déposés pour une puissance de la décharge de 2 W, quel que soit le temps de traitement utilisé (27 ou 54 secondes), présentent les meilleures propriétés de stabilité à court terme. Pour confirmer leurs propriétés de stabilité dans l'eau déionisée sur des périodes de vieillissement plus longues, des études sur 3 et 7 jours ont été évaluées. Les résultats des analyses XPS obtenus pour ces échantillons sont présentés aux Tableaux V.4 et V.5.

Temps de traitement = 27 s						
<u>Temps de vieillissement</u>	<u>% C</u>	<u>% N</u>	<u>% O</u>	<u>% Eléments métalliques</u>	<u>N/C</u>	<u>O/C</u>
0 jour	65,1	17,1	17,8	-	0,26	0,27
1 jour	66,0	15,8	18,2	-	0,24	0,28
3 jours	66,2	15,4	20,4	0,1	0,19	0,31
7 jours	68,4	14,8	16,1	0,1	0,20	0,23
Temps de traitement = 54 s						
<u>Temps de vieillissement</u>	<u>%C</u>	<u>%N</u>	<u>%O</u>	<u>% Eléments métalliques</u>	<u>N/C</u>	<u>O/C</u>
0 jour	65,8	16,4	17,8	-	0,25	0,27
1 jour	70,6	16,0	13,4	-	0,23	0,19
3 jours	65,1	15,1	18,2	0,1	0,22	0,28
7 jours	65,1	15,4	18,1	0,2	0,21	0,28

Tableau V.4 : Evolution en fonction du temps d'immersion de la composition chimique de surface après immersion dans l'eau déionisée des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS (survol) (Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ; Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ ou 54 s)

Ces résultats confirment la stabilité des couches obtenues dans les conditions de dépôt optimisées ($Q_{AA} = 10$ sccm, $Q_{Ar} = 10$ sccm, $P = 2$ W, $p=0,8$ mbar, $t = 27$ s ou 54 s). En effet, même après une semaine d'immersion dans l'eau déionisée, aucune trace notable d'élément métallique n'est détectée. De plus, uniquement de légères variations de la composition chimique de surface sont à signaler.

Temps de traitement = 27 s			
Temps de vieillissement	% C1	% C2	% C3
0 jour	57,4	27,4	15,2
1 jour	58,3	26,9	14,8
3 jours	55,3	32,3	12,4
7 jours	60,1	27,8	12,1
Temps de traitement = 54 s			
Temps de vieillissement	% C1	% C2	% C3
0 jour	56,2	27,5	16,3
1 jour	58,1	27,3	14,5
3 jours	57,9	27,5	14,6
7 jours	56,3	30,3	13,4

Tableau V.5 : Evolution en fonction du temps d'immersion de la composition chimique de surface après immersion dans l'eau déionisée des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyse XPS (haute résolution du pic C 1s)

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ ou 54 s)

2.2. Rôle d'un prétraitement du substrat d'acier 316L avant dépôt d'allylamine

Comme discuté au Chapitre II (section 5), une mauvaise adhérence entre le dépôt polymère et le substrat peut être à l'origine de mauvaises propriétés de stabilité en milieu liquide des couches polymères déposées par plasma. Différentes stratégies de prétraitement d'une surface métallique permettant d'améliorer les propriétés à l'interface substrat/revêtement sont répertoriées dans la littérature :

- 1) l'utilisation de monocouches auto-assemblées (*Self-Assembled Monolayers* ou SAMs), c'est-à-dire de couches organiques (épaisseur maximale de 2-3 nm) déposées par voie humide (immersion) à la surface de différents types de substrat [6-13],
- 2) le dépôt d'une couche ultra-mince de type SiO_x obtenue à partir de composés d'organosiloxane (par exemple : hexaméthylsiloxane) [6, 8, 14],

- 3) le prétraitement de la surface métallique par plasma froid à l'aide d'un gaz plasmagène non polymérisable.

Cette dernière méthode s'avère efficace dans le sens qu'elle permet de décontaminer la surface de l'acier et, éventuellement, de réduire ou bien d'éliminer la couche d'oxyde superficielle comme celle que l'on retrouve à la surface des substrats utilisés pour cette étude sans faire appel à l'utilisation d'une solution aqueuse (cas des SAMs) ou bien sans besoin de déposer une couche présentant une faible résistance à la déformation plastique (cas des couches de type SiO_x) [15]. En particulier, l'effet de différents gaz plasmagènes pour le traitement de la surface a été étudié.

- 1) Un mélange équimolaire d'argon et d'hydrogène (Ar/H_2) permet d'effectuer un décapage de type physique et chimique en même temps. En effet, le plasma d'hydrogène peut conduire à des processus de décapage chimique, car l'hydrogène atomique est capable de se lier à l'oxygène pour former des éléments volatils qui sont évacués par le système de pompage (par exemple : H_2O). Plusieurs travaux ont montré l'efficacité de ce type de plasma pour le traitement des surfaces métalliques (acier inoxydable 316L, alliages Fe-Ti, aluminium, etc.), car il permet de réduire l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface [16-18]. En revanche, le plasma d'argon exerce un décapage physique, car l'action principale des ions d'argon est d'entrer en collision avec la surface en « arrachant » des atomes, ou des groupements d'atomes [19, 20]. De plus, il permet aussi d'éliminer toutes les espèces adsorbées à la surface de l'acier (eau, contaminants organiques) ainsi que la couche d'oxyde tout en laissant la surface dans un état « métallique » [21, 22].
- 2) Un plasma d'oxygène est susceptible d'éliminer les contaminants organiques adsorbés à la surface du métal sous forme de CO_2 , qui peuvent être évacués par le système de pompage [23, 24].
- 3) Un plasma d'azote permet la formation de liaisons covalentes de type Cr-N à l'interface métal/polymère qui conduisent à une amélioration des propriétés d'adhérence des dépôts comme le montrent les études effectuées par Bertrand *et al.* pour des couches de type SiO_x déposées à la surface de substrats d'acier inoxydable 316L [25]. Le plasma d'azote contribue aussi à l'élimination des contaminants organiques présents à la surface du substrat [25].

Les substrats d'acier 316L électropoli ont subi une procédure de prétraitement en faisant varier la nature du gaz plasmagène avant d'effectuer le dépôt de la couche d'allylamine. Les prétraitements par plasma ont été effectués en utilisant les mêmes valeurs de puissance, de temps de traitement et de débit gazeux total comme résumé au Tableau V.6.

<u>Gaz plasmagène</u> <u>utilisé</u>	<u>Puissance</u> <u>(W)</u>	<u>Pression</u> <u>(mbar)</u>	<u>Débit gazeux</u> <u>(sccm)</u>	<u>Temps de</u> <u>traitement (s)</u>
Ar/H ₂	2	1,0	75 Ar + 75 H ₂	27
O ₂	2	1,0	150	27
N ₂	2	1,0	150	27

Tableau V.6: Conditions de prétraitement de la surface des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli en fonction du gaz plasmagène utilisé

Ensuite, une fois les couches d'allylamine déposées, les échantillons ont été soumis à la procédure d'immersion dans l'eau déionisée et puis analysés par XPS (Tableau V.7). Les résultats obtenus pour les substrats ayant subi un prétraitement plasma ont été comparés avec ceux obtenus pour des substrats non électropolis et électropolis n'ayant pas subi de prétraitement par plasma.

Tout d'abord, la composition chimique de surface des dépôts d'allylamine ne dépend pas du type de prétraitement effectué sur les substrats d'acier. Cependant, les résultats mettent en évidence l'importance de l'étape de prétraitement sur les propriétés de stabilité en milieu liquide des couches minces d'allylamine. En effet, dans le cas d'un substrat d'acier 316L tel que reçu et recouvert, on assiste, suite à la procédure d'immersion dans l'eau déionisée, à une sensible modification de la composition chimique des dépôts, ainsi qu'à la réduction de l'épaisseur des couches comme le montre la détection d'éléments métalliques (Tableau V. 7). Cette instabilité des couches déposées sur un substrat d'acier 316L non prétraité peut être associée à plusieurs facteurs qui affaiblissent les propriétés à l'interface substrat/dépôt : les contaminants organiques issus du procédé de fabrication, les irrégularités de surface et la couche de passivation composée principalement d'oxyde de chrome. En revanche, l'utilisation d'une procédure de prétraitement en voie liquide (électropolissage), suivi par un traitement par plasma froid permet d'améliorer la stabilité en milieu liquide des couches d'allylamine. En particulier, le prétraitement effectué en utilisant comme gaz

plasmagène un mélange équimolaire argon/hydrogène se révèle particulièrement efficace car, comme précisé précédemment, aucune trace d'élément métallique n'est détectée après immersion dans l'eau déionisée, ce qui est révélateur d'une bonne stabilité des couches.

<u>Type de prétraitement</u>	<u>Type de surface analysée</u>	<u>% C</u>	<u>% N</u>	<u>% O</u>	<u>% Eléments métalliques</u>
Sans prétraitement (substrat tel que reçu)	Avant immersion	66,7	15,8	17,5	-
	Après immersion	50,7	8,2	31,2	9,9
Substrat électropoli (sans prétraitement plasma)	Avant immersion	66,0	16,5	17,5	-
	Après immersion	60,7	13,2	22,7	3,4
Substrat électropoli avec prétraitement Ar/H ₂	Avant immersion	65,1	17,1	17,8	-
	Après immersion	66,0	15,8	18,2	-
Substrat électropoli avec prétraitement O ₂	Avant immersion	65,6	17,2	16,7	-
	Après immersion	64,5	14,2	20,0	1,3
Substrat électropoli avec prétraitement N ₂	Avant immersion	65,2	17,1	17,7	-
	Après immersion	60,2	14,9	22,5	2,4

Tableau V.7: Evolution en fonction du type de prétraitement des substrats de la composition chimique de surface avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) de couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L évaluée par analyses XPS en survol

(Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=27$ s)

2.3. Rôle d'un post-traitement par plasma basse pression des couches d'allylamine

Comme il a été évoqué précédemment (Chapitre V, section 2.1), bien qu'il soit possible de déposer de couches d'allylamine avec un bon degré de cohésion, lors des analyses FTIR-ATR une réduction de l'intensité des bandes d'absorption a été observé (Figure V.2). Ce résultat peut être associé à une réduction de l'épaisseur de la couche due à un processus de solubilisation de la couche. Ce dernier phénomène a été mis en évidence grâce à des mesures d'ellipsométrie (Tableau V.3).

Une solution envisageable afin d'augmenter le degré de cohésion des couches déposées et, ainsi, leurs propriétés de stabilité en milieu aqueux est d'utiliser un post-

traitement afin d'augmenter leur degré de réticulation. Dans ce cas, le processus de réticulation, appelé CASING (*Cross-linking via Activated Species of Inert Gases*), est favorisé par l'utilisation de gaz plasmagènes inertes comme l'argon et l'hélium. En effet les espèces métastables d'Ar ou d'He favorisent la création de radicaux polymères à la surface de la couche déposée, généralement sur une épaisseur comprise entre 5 et 50 nm [26]. Ces radicaux peuvent ensuite se recombinaer entre eux et conduire à la formation de pontages à la surface du polymère. L'utilisation d'un post-traitement par plasma permet aussi d'effectuer cette troisième étape du procédé au sein du même réacteur, tout en conservant les échantillons sous vide.

Un traitement par plasma d'Ar d'une durée réelle de 5 secondes a été effectué afin de limiter, d'une part, les phénomènes de dégradation de la couche et, d'autre part, la perte de fonctions amines présentes à la surface, à cause du bombardement de la surface par les espèces actives présentes dans la phase plasma. Les résultats des analyses XPS (Tableau V.8) montrent que la procédure de post-traitement n'a pas d'influence sur la composition chimique de surface des revêtements. Après 24 heures d'immersion dans l'eau déionisée, les analyses XPS ne révèlent aucun changement majeur quant à la composition du film post-traité.

Type de procédé	Type de surface	% C	% N	% O	% C1	% C2	% C3
Sans post-traitement	Avant immersion	65,8	16,4	17,8	57,4	27,4	15,2
	Après immersion	70,6	16,0	13,4	58,1	27,3	14,5
Avec post-traitement	Avant immersion	64,7	16,4	18,9	58,0	26,7	15,3
	Après immersion	67,0	15,9	17,1	58,8	27,7	13,5

Tableau V.8 : *Rôle d'un post-traitement par plasma d'Ar sur l'évolution de la composition chimique de surface avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) de couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS en survol*

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;

Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar, $t=54$ s ;

Conditions de post-traitement : $Q_{Ar}=100$ sccm, $P=2$ W, $p=0,5$ mbar, $t=5$ s)

Les analyses FTIR-ATR (Figure V.3) mettent en évidence que la structure chimique des dépôts ayant subi un post-traitement n'est également pas modifiée par la procédure d'immersion.

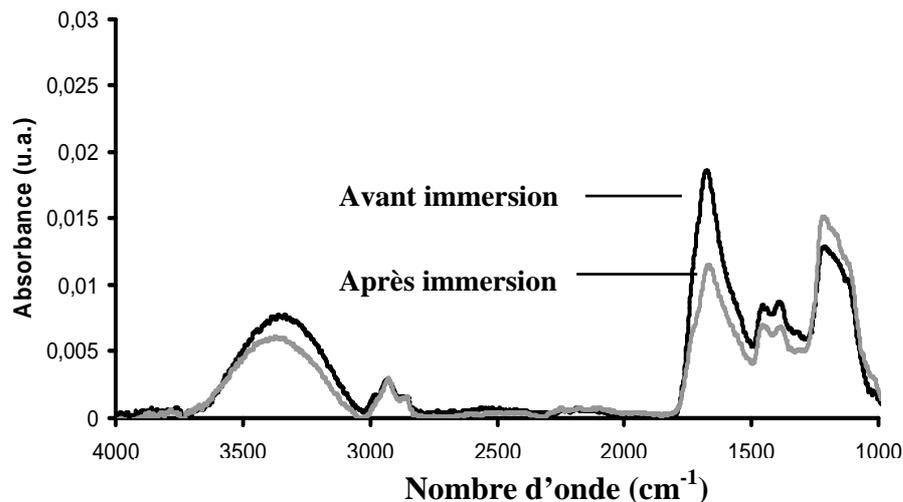


Figure V.3 : Spectres FTIR d'un dépôt d'allylamine sur substrat d'acier inoxydable 316L électropoli avec un post-traitement par plasma d'Ar avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures)

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;

Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar, $t=54$ s ;

Conditions de post-traitement : $Q_{Ar}=100$ sccm, $P=2$ W, $p=0,5$ mbar, $t=5$ s)

Pour conclure cette partie de l'étude, les variations d'épaisseur et d'indice de réfraction des couches induites par l'étape de post-traitement et/ou par la procédure d'immersion dans l'eau déionisée ont été déterminées par mesures d'ellipsométrie (Tableau V.9). Sans l'étape de post-traitement par plasma, 7% de l'épaisseur de la couche est perdue suite à la procédure d'immersion dans l'eau déionisée. En revanche, suite à l'introduction de l'étape de post-traitement, une plus faible épaisseur de la couche est perdue (2%) sans pourtant que la composition chimique et la structure du dépôt changent, comme démontré précédemment grâce aux analyses XPS et FTIR-ATR (Tableau V.8 et Figure V.3). Ces résultats montrent l'efficacité du post-traitement par plasma d'Ar sur les propriétés de stabilité en milieu liquide des couches d'allylamine.

<u>Type de procédé</u>	<u>Epaisseur avant/après immersion (nm)</u>	<u>Reduction de l'épaisseur (%)</u>	<u>Indice de réfraction avant/après immersion</u>
Sans post-traitement	31,2 / 29,1	7	1,30 / 1,37
Avec post-traitement	31,8 / 31,2	2	1,30 / 1,37

Tableau V.9: Rôle du post-traitement par plasma d'Ar sur les variations de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches déposées d'allylamine sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli avant et après immersion dans l'eau déionisée (24 heures) (Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ; Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar, $t=54$ s ; Conditions de post-traitement : $Q_{Ar}=100$ sccm, $P= 2$ W, $p=0,5$ mbar, $t=5$ s)

2.4. Conclusions sur les propriétés de stabilité en milieu liquide des couches d'allylamine

Cette partie de l'étude a permis de montrer l'important rôle joué par la puissance dans le cadre de l'amélioration des propriétés en milieu liquide des couches d'allylamine. En particulier, différents points ont été mis en évidence :

- 1) L'utilisation de faibles valeurs de puissance (1 W) conduit à des couches faiblement réticulées. Cela rend ce type de couches sensibles aux phénomènes de solubilisation.
- 2) L'utilisation d'une puissance trop élevée (10 W) conduit à une augmentation du caractère énergétique de la décharge. Cela a comme conséquence une augmentation du taux de fragmentation du précurseur qui se traduit par une augmentation du taux de réticulation des dépôts. Cette caractéristique rend les dépôts plus fragiles et sensibles aux phénomènes de délamination.
- 3) En utilisant une puissance intermédiaire de 2 W, les couches se révèlent stables vis-à-vis de l'immersion dans l'eau déionisée. Leur stabilité a été vérifiée pour des périodes de vieillissement allant jusqu'à une semaine.
- 4) L'augmentation du temps de traitement permet d'obtenir un gain de stabilité des couches pour les différentes valeurs de puissance. Ce comportement peut être

expliqué en tenant compte du fait que, pour de temps de traitement plus longs, les couches subissent une plus longue exposition au rayonnement VUV qui confère aux couches un meilleur degré de réticulation et, par conséquence, une meilleure cohésion.

- 5) L'introduction d'une étape de prétraitement de la surface métallique s'avère aussi une méthode efficace afin d'améliorer les propriétés de stabilité en milieu liquide. En effet, les dépôts effectués sur des substrats d'acier 316L tels que reçus sont fortement instables. Ce comportement peut être associé à la présence de contaminants organiques issus du procédé de fabrication, d'irrégularités de la surface et d'une couche de passivation d'oxyde de chrome présente à la surface du substrat. Ces défauts affaiblissent les propriétés à l'interface substrat/dépôt. Au contraire, l'introduction d'un prétraitement par plasma froid, en particulier lorsque le gaz plasmagène est composé d'un mélange équimolaire d'argon et d'hydrogène, permet d'améliorer les propriétés de cette interface et ainsi la stabilité du dépôt.
- 6) Finalement, l'utilisation d'un post-traitement de la couche déposée par plasma d'argon conduit, à travers un processus de type CASING, à l'amélioration de la cohésion de la couche grâce à une augmentation du degré de réticulation. Ce type de traitement confère lui aussi une meilleure stabilité aux revêtements.

3. Etude de l'adhérence des couches d'allylamine après déformation plastique

3.1. Propriétés d'adhérence des couches d'allylamine

Lors de cette partie de l'étude, les propriétés d'adhérence des couches présentant le meilleur compromis entre sélectivité vis-à-vis des fonctions amines primaires et stabilité après immersion en milieu aqueux ont été étudiées. Les couches soumises à déformation ont été déposées en utilisant les conditions optimisées précédemment. Les conditions opératoires retenues sont résumées dans le Tableau V.10.

<u>Paramètre</u>	<u>Prétraitement</u>	<u>Traitement</u>
Gaz plasmagène	Mélange Ar/H ₂	Mélange allylamine/Ar
Débit gazeux	Ar = 75 sccm H ₂ = 75 sccm	Allylamine = 10 sccm Ar = 10 sccm
Puissance de la décharge	2 W	2 W
Pression	1,0 mbar	0,8 mbar
Temps de traitement	27 s	54 s

Tableau V.10: Paramètres opératoires utilisés pour obtenir un dépôt d'allylamine sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli présentant le meilleur compromis entre sélectivité vis-à-vis des fonctions amines et stabilité en milieu aqueux

Les analyses XPS en survol et à haute résolution sur le pic du carbone C 1s montrent qu'une déformation plastique de 25% ne modifie pas significativement la composition chimique de surface des couches (Tableau V.11).

<u>Type de surface</u>	<u>% C</u>	<u>% N</u>	<u>% O</u>	<u>% C1</u>	<u>% C2</u>	<u>% C3</u>
Non déformé	65,8	16,4	17,8	57,4	27,4	15,2
Déformé (déformation plastique à 25%)	64,7	15,9	19,4	56,2	27,5	16,3
Déformé (déformation plastique à 25%) + Immersion dans l'eau déionisée (24 heures, 20°C)	69,6	15,4	15,0	56,6	27,0	16,4

Tableau V.11: Evolution de la composition chimique de surface avant et après déformation plastique (taux de déformation = 25%) des couches d'allylamine déposées sur des substrats d'acier inoxydable 316L électropoli évaluée par analyses XPS en survol

(Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H_2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ;
Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar, $t=54$ s)

De plus, même après avoir soumis les couches déformées à la procédure d'immersion dans l'eau déionisée, leur composition chimique de surface n'est pas modifiée. Dans les deux cas, aucune trace d'élément métallique n'est détectée, ce qui est révélateur des bonnes propriétés d'adhérence et de stabilité en milieu liquide des couches déposées, même après déformation plastique.

Les éventuels changements topographiques induits sur les couches d'allylamine par la procédure de déformation ont été évalués en utilisant la microscopie électronique à balayage à effet de champ (FEG-MEB). La Figure V.4 (a) illustre la topographie d'un échantillon recouvert par un dépôt d'allylamine (conditions expérimentales : Tableau V.10) avant déformation, obtenue à faible grossissement (x5000). Cette image montre la présence d'un dépôt lisse, uniforme et homogène à la surface du substrat d'acier. En revanche, lorsque l'on analyse la morphologie d'un dépôt dans une zone de haute déformation, une augmentation de la rugosité de surface est observée due aux mouvements des bandes de glissement et des joints de grain. Cette augmentation de rugosité et de morphologie de surface a déjà été observée par Stoudt *et al.* dans le cas des feuilles d'acier après déformation plastique (4 % de déformation plastique) [27]. Cependant, comme le montre la Figure V.4c, pour un grossissement plus élevé (x150 000), aucune zone de fracture ou de délamination majeure du dépôt polymère n'est observée. Malheureusement, compte tenu de la déformation de la surface des échantillons après le test mécanique, il a été impossible d'effectuer des analyses FTIR-ATR ou d'ellipsométrie qui auraient pu donner des renseignements complémentaires concernant les variations de composition chimique et d'épaisseur des dépôts après déformation. Cependant, à partir des résultats obtenus, on peut conclure que le dépôt semble être toujours adhérent au substrat et est caractérisé par un degré de cohésion et d'élasticité suffisamment élevé pour pouvoir suivre le substrat lors de la déformation.

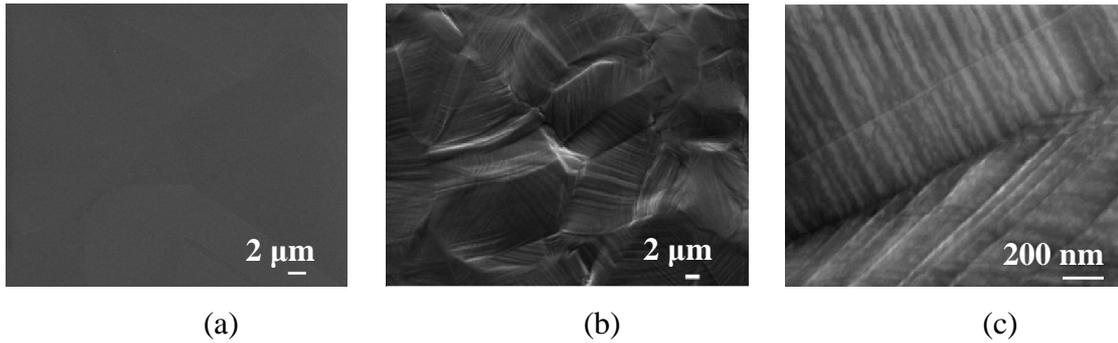


Figure V.4: Images FEG-MEB d'un acier inoxydable 316L électropoli recouvert d'un dépôt d'allylamine avant déformation (a) et après déformation plastique (25%) (b et c) (Conditions de prétraitement : $Q_{Ar}=75$ sccm, $Q_{H2}=75$ sccm, $P=2$ W, $p=1$ mbar, $t=27$ s ; Conditions de dépôt : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar, $t=54$ s)

Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Baumert *et al.*, qui ont montré la dépendance des propriétés d'adhérence en fonction de l'épaisseur des couches [28, 29]. Ces études ont montré une perte des propriétés d'adhérence avec une augmentation de l'épaisseur. Ce comportement s'explique par une force de cisaillement interfaciale proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Pour obtenir une couche adhérente, la force de cisaillement à l'interface doit être égale aux forces de tension à l'intérieur du film :

$$d \cdot \sigma_{yy} = \int_0^L \tau(y) dy . \quad (\text{Equation 5.1})$$

Dans cette équation, L et d représentent la largeur et l'épaisseur de la couche, $\tau(y)$ la force de cisaillement interfaciale et σ_{yy} les tensions à l'intérieur de la couche. En augmentant l'épaisseur de la couche, la force de cisaillement à l'interface augmente jusqu'à $\sigma_{yy} > \sigma_{ff}$ (seuil critique d'adhérence). Au delà de ce seuil, la couche n'est plus adhérente au substrat et cela se manifeste par l'apparition de zones de délamination et de fissuration dans la couche. Dans le cas de cette étude, des couches caractérisées par une faible valeur d'épaisseur, de l'ordre de 30 nm, comme évalué par les mesures d'ellipsométrie (Figure IV.) posséderont donc de meilleures propriétés d'adhérence.

4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, la stabilité en milieu aqueux des dépôts d'allylamine et leurs propriétés d'adhérence au substrat d'acier 316L électropoli après déformation plastique ont été discutées.

Le rôle de la puissance de la décharge et du temps de traitement sur l'amélioration des propriétés de stabilité des couches en milieu aqueux a été mis en évidence. En particulier, il a été montré qu'il est possible d'obtenir le meilleur compromis entre sélectivité vis-à-vis des fonctions amines et stabilité lorsque les dépôts sont effectués dans des conditions de puissance intermédiaire (2 W) et pour un temps de traitement de 54 secondes. En effet, à plus faible puissance, les dépôts sont caractérisés par un faible taux de réticulation, tandis que pour une puissance trop élevée (10 W), les dépôts sont trop réticulés et ainsi plus fragiles et plus sensibles aux phénomènes de délamination. Pour les mêmes valeurs de puissance, une augmentation du temps de traitement conduit à une amélioration des propriétés de stabilité. Cela peut être attribué au fait que, pour des traitements plus longs, les couches sont soumises à une plus longue exposition aux radiations VUV. La radiation, entraînant des phénomènes de réticulation des chaînes polymères, améliore la tenue des couches déposées.

Le rôle d'un prétraitement du substrat afin d'augmenter l'adhérence à l'interface substrat/dépôt a été également discuté. Les résultats ont mis en évidence que la combinaison d'un électropolissage des substrats d'acier 316L, couplé à un prétraitement par plasma Ar/H₂, permet une amélioration de la stabilité des couches déposées. L'utilisation d'un post-traitement des couches déposées par un plasma d'argon, par mécanisme de type CASING, permet aussi d'augmenter le degré de réticulation et ainsi améliorer la cohésion des couches en augmentant leurs propriétés de stabilité.

Enfin, les propriétés d'adhérence des couches après déformation plastique ont été analysées. En utilisant la méthode du *small-punch test*, les échantillons ont été déformés jusqu'à un taux de déformation plastique de 25% en s'approchant ainsi des conditions que l'on retrouve lorsque les *stents* sont déployés dans les artères. Les résultats obtenus montrent que les dépôts faits à une puissance de décharge de 2 W présentent des propriétés de cohésion et d'adhérence au substrat telles qu'ils peuvent répondre à la déformation sans se fissurer et/ou se délaminer.

5. Bibliographie

- [1] Alexander M.R., Duc T.M., *Polymer* **40**, 5479 (1999)
- [2] Tatoulian M., Bretagnol F., Arefi-Khonsari F., Amouroux J., Bouloussa O., Rondelez F., Paul A.J., Mitchell R., *Plasma Process. Polym* **2**, 38 (2005)
- [3] Jafari R., Tatoulian M., Morscheidt W., Arefi-Khonsari F., *React. Funct. Polym.* **66**, 1757 (2006)
- [4] Watts J.F., Wolstenholme J., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley and Sons (Chichester, 1992)
- [5] Chu L.Q., Knoll W., Foerch R., *Langmuir* **22**, 5548 (2006)
- [6] Foerch R., Chifen A.N., Bousquet A., Khor H.L., Jungblut M., Chu L.Q., Zhang Z., Osey-Mensah I., Sinner E.K., Knoll W., *Chem. Vap. Deposition* **13**, 280 (2007)
- [7] Foerch R., Zhang Z., Knoll W., *Plasma Process. Polym.* **2**, 351 (2005)
- [8] Zhang Z., Menges B., Timmons R.B., Knoll W., Foerch R., *Langmuir* **18**, 1447 (2003)
- [9] Jenikins A.T.A., Hu J., Wang Y.Z., Schiller S., Foerch R., Knoll W., *Langmuir* **16**, 6381 (2000)
- [10] Schiller S., Hu J., Jenkins A.T.A., Timmons R.B., Sanchez-Estrada F.S., Knoll W., Forch R., *Chem Mater.* **14**, 235 (2002)
- [11] Raman A., Gawalt E.S., *Langmuir* **23**, 2284 (2007)
- [12] Lee M.H., Brass D.A., Morris R., Composto R.J., Ducheyne P., *Biomaterials* **26**, 1721-1730 (2005)
- [13] Tatoulian M., Bouloussa O., Moriere F., Arefi-Khonsari F., Amouroux J., Rondelez F., *Langmuir* **20**, 10841 (2004)
- [14] Zhang Z., Chen Q., Knoll W. Foerch R., Holcomb R., Roitman D., *Macromolecules* **36**, 7689 (2003)
- [15] Rochat G., Leterrier Y., Plummer C.J.G., Manson J.A.E., Szoszkiewicz R., Kulik A.J., Fayet P., *J. Appl. Phys* **95**, 5429 (2004)
- [16] Mozetic M., *Vacuum* **61**, 367 (2001)
- [17] Mozetic M., Zalar A., Drobic M., *Thin Solid Films* **343-344**, 101 (199)
- [18] Bertrand N., Pulkin B., Drevillon B., Lucas S., Benayoun S., *Surf. Coat. Technol.* **94-95**, 362 (1997)
- [19] Wilk J., Przybylski G., Kowalski Z.W., *Vacuum* **63**, 597 (2001)
- [20] Peters A.M., Nastasi M., *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2773 (2001)
- [21] Lin T.J., Antonelli J.A., Yang D.G., Yasuda H.K., Wang F.T., *Progr. Org. Coat.* **31**, 351 (1997)
- [22] Ohuchi F.S., Lin T.J., Yang D.G., Antonelli J.A., *Thin Solid Films* **245**, 10 (1994)
- [23] Graff W. Matson M., *Solid State Technol.* **44**, 37 (2001)
- [24] Gaillard M., Raynard P., Ricard A., *Plasmas Polym.* **4**, 241 (1999)
- [25] Bertrand N., Drevillon B., Gheorghiu A., Senemaud C., Martinu L., Klemberg-Sapieha J.E., *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 6 (1998)
- [26] Schonhorn H., Hansen R.H., *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1416 (1967)
- [27] Stoudt M.R., Hubbard J.B., *Acta Mater.* **53**, 4293 (2005)
- [28] Baumert B., Stratmann M., Rohwerder M., *Z. Metallkd.* **95**, 447 (2004)
- [29] Baumert B., Stratmann M., Rohwerder M., *Materials Research Society Symposium Proceedings* (vol. 795), p. 257, Boston (2003)

Chapitre VI

*Caractérisation de la décharge plasma basse pression
d'allylamine par spectroscopie d'émission optique et
spectrométrie de masse*

1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la caractérisation *in situ* de la décharge plasma d'un mélange Ar/allylamine à l'aide de deux techniques d'analyse complémentaires. En effet, la majorité des travaux répertoriés dans la littérature qui portent principalement sur la caractérisation physico-chimique de dépôts en considérant le plasma comme une « boîte noire ». En revanche, un des objectifs de cette étude est de comprendre également le rôle des paramètres opératoires du réacteur plasma sur l'évolution des propriétés physico-chimiques des dépôts à travers l'analyse de la phase plasmagène.

La première technique utilisée est la spectroscopie d'émission optique. Cette technique permet d'étudier les désexcitations radiatives relatives aux différents états excités des atomes et des molécules émettant dans le visible et l'ultraviolet. En plus, elle permet d'évaluer le caractère énergétique d'une décharge par la mesure de la température électronique (T_e). L'évolution des états excités présents dans la décharge ainsi que les valeurs de température électronique ont été évalués en fonction de la puissance de la décharge.

Par la suite, des mesures de spectrométrie de masse (en mode RGA) ont été effectuées afin d'identifier les espèces stables créées et consommées au sein de la décharge plasma. Ceci permet d'avoir accès au pourcentage de fragmentation du monomère et à l'ensemble des produits formés lors de l'interaction plasma/monomère. L'évolution des espèces stables créées au sein du plasma a été également suivie en fonction de la puissance de la décharge et du temps de traitement.

Pour conclure ce chapitre, les propriétés physico-chimiques des dépôts décrites au cours des chapitres précédents (Chapitres IV et V) ont été corrélées aux propriétés de la décharge plasma afin de démontrer que la caractérisation *in situ* de la phase plasmagène peut se révéler un outil prédictif des propriétés physico-chimiques des dépôts.

2. Caractérisation de la décharge plasma par spectroscopie d'émission optique

2.1. Identification des états excités d'une décharge plasma Ar/allylamine

Les Figures VI.1 (a-d) présentent le spectre d'émission d'un plasma Ar/allylamine collectés dans le domaine spectral 300-900 nm. L'analyse d'un spectre

d'émission d'un plasma Ar/allylamine permet d'identifier les différentes espèces produites dans le réacteur et leur évolution en fonction de la puissance de la décharge.

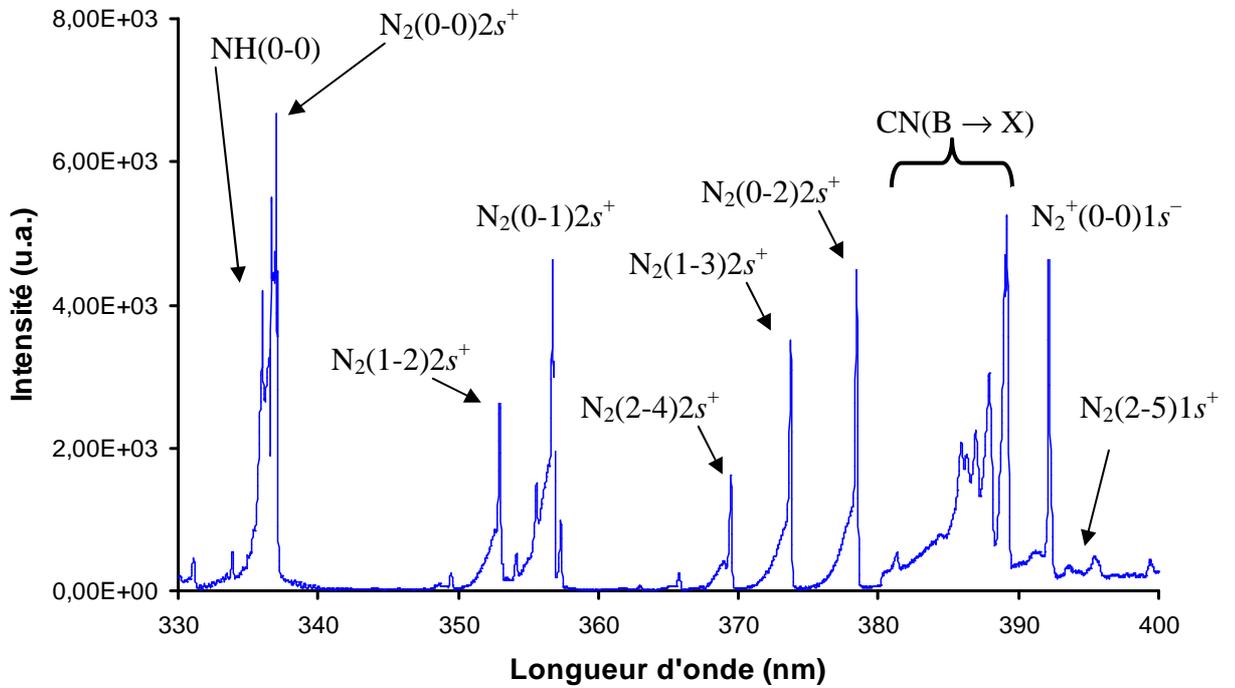


Figure VI.1 (a) : Spectre d'émission d'un plasma Ar/allylamine dans le domaine spectral 330-400 nm

(Paramètres de la décharge : $Q_{AA} = 10$ sccm, $Q_{Ar} = 10$ sccm, $P = 2$ W, $p = 0,8$ mbar)

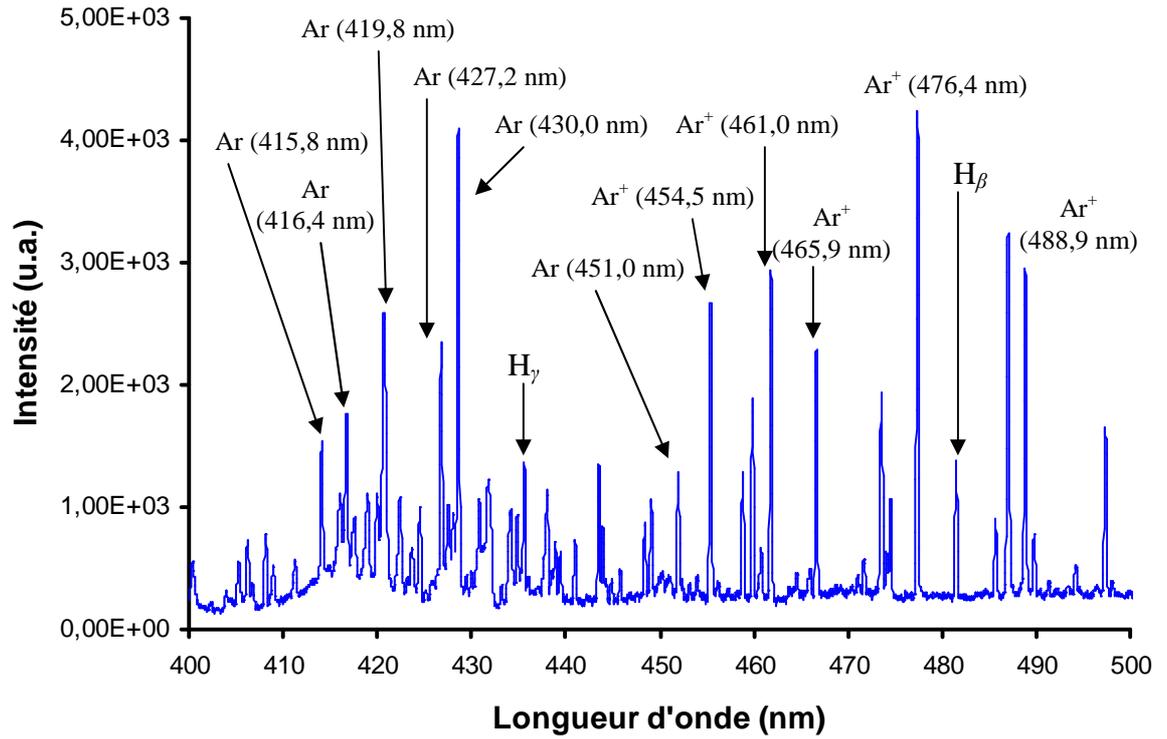


Figure VI.1 (b) : Spectre d'émission d'une décharge plasma Ar/allylamine dans le domaine spectral 400-500 nm

(Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar)

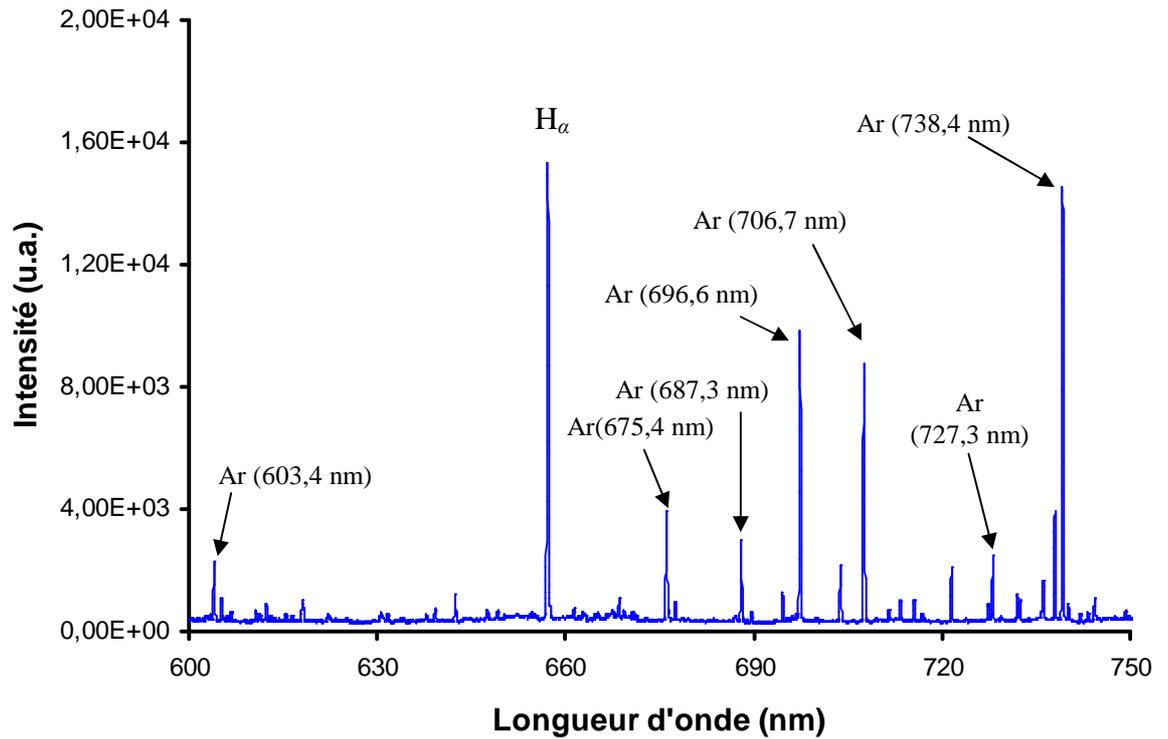


Figure VI.1 (c) : Spectre d'émission d'une décharge plasma Ar/allylamine dans le domaine spectral 600-750 nm

(Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar)

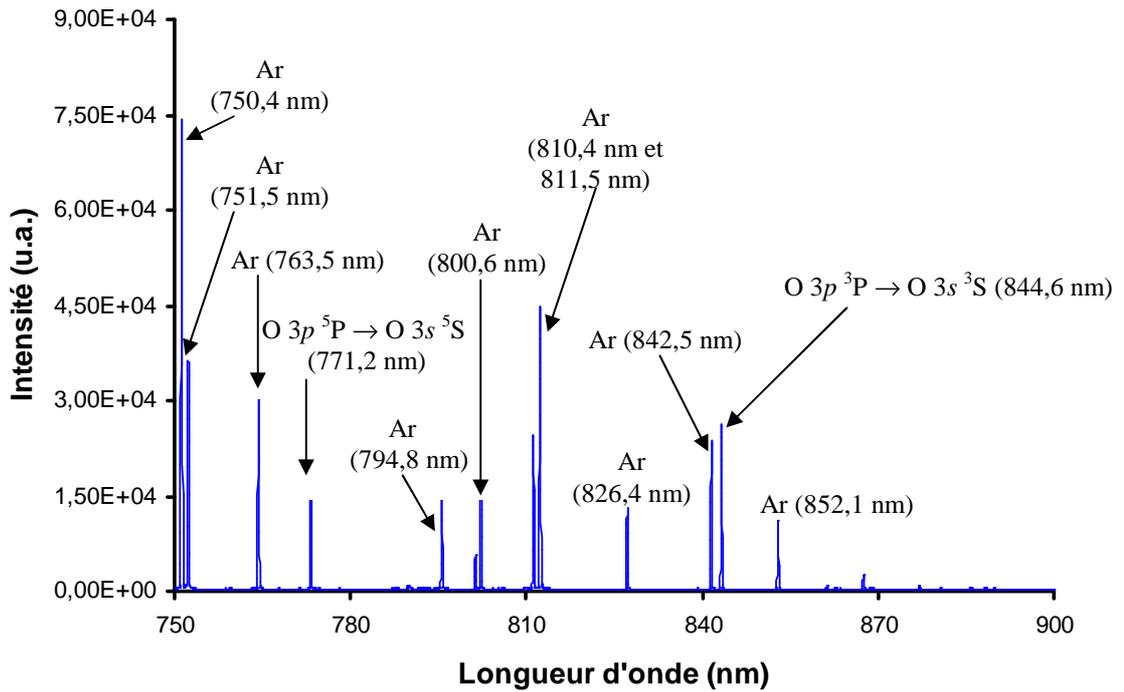


Figure VI.1 (d) : Spectre d'émission d'une décharge plasma Ar/allylamine dans le domaine spectral 750-900 nm

(Paramètres de la décharge: $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar)

Les spectres obtenus mettent en évidence les raies caractéristiques de la molécule d'allylamine au sein de la décharge plasma et la formation des espèces suivantes identifiables à partir de leurs raies d'émission caractéristiques (Tableau VI.1) [1-3] :

- 1) la raie d'émission de la transition NH ($A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$, $\Delta v = v' - v'' = 0$, $v' = 0$, $v'' = 0$) à 336,0 nm,
- 2) les raies du second système positif de N_2 ($N_2^*(C^3\Pi_u^+) \rightarrow N_2^*(B^3\Pi_g^+)$) situées aux longueurs d'onde suivantes : 337,1 nm ($v' = 0$, $v'' = 0$), 353,7 nm ($v' = 1$, $v'' = 2$), 357,7 nm ($v' = 0$, $v'' = 1$), 367,2 nm ($v' = 3$, $v'' = 5$), 375,5 nm ($v' = 1$, $v'' = 3$), 380,5 nm ($v' = 0$, $v'' = 2$) et 394,3 nm ($v' = 2$, $v'' = 5$),
- 3) la raie correspondante aux transitions radiatives du premier système négatif de N_2^+ ($N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$) située à une longueur d'onde de $\lambda = 391,4$ nm,

- 4) les raies d'émission de l'espèce CN dans son état excité $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma$ situés à des longueurs d'onde de 385,5 nm ($\Delta\nu = 0, \nu' = 3, \nu'' = 3$), 386,2 nm ($\Delta\nu = 0, \nu' = 2, \nu'' = 2$), 387,1 nm ($\Delta\nu = 0, \nu' = 1, \nu'' = 1$) et 388,3 nm ($\Delta\nu = 0, \nu' = 0, \nu'' = 0$),
- 5) les raies de la série de Balmer de l'hydrogène ($H_\gamma = 434,0$ nm, $H_\beta = 486,0$ nm, $H_\alpha = 656,3$ nm),
- 6) les raies correspondantes aux transitions de l'oxygène atomique, à savoir la transition $3p^5P \rightarrow 3s^5S$ située à 777,1 nm et la transition $3p^3P \rightarrow 3s^3S$ située à 844,6 nm.

<u>Espèce</u>	<u>Longueur d'onde (nm)</u>	<u>Transition</u>
NH	336,0	$A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$
N_2^+	391,4	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (premier système négatif)
N_2	337,1 ; 353,7 ; 357,7 ; 367,2 ; 375,5 ; 380,5 ; 394,3	$C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$ (second système positif)
CN	385,5 ; 386,2 ; 387,1 ; 388,3	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma$
H (Série de Balmer)	434,0	$5d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ (H_γ)
	486,0	$4d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ (H_β)
	656,3	$3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ (H_α)
O	777,1	$3p^5P \rightarrow 3s^5S$
	844,6	$3p^3P \rightarrow 3s^3S$

Tableau VI.1 : Attribution des raies observées dans un spectre d'émission d'une décharge plasma d'Ar/allylamine

Au-delà de longueur d'onde de 400nm, il est possible identifier de nombreux pics de forte intensité relatifs aux transitions de l'argon excité et Ar^+ (Tableaux V.2 et V.3, respectivement).

Longueur d'onde (nm)	Transition
415,8 ; 416,4 ; 419,8 ; 427,2 ; 430,0 ; 451,0	$(3p^5)5p \rightarrow (3p^5)4s$
603,4 ; 675,4	$(3p^5)5d \rightarrow (3p^5)4p$
687,6	$(3p^5)4d \rightarrow (3p^5)4p$
696,6 ; 706,7 ; 727,3 ; 738,4 ; 750,4 ; 751,5 ; 763,5 ; 794,8 ; 800,6 ; 810,4 ; 811,5 ; 826,4 ; 842,5	$(3p^5)4p \rightarrow (3p^5)4s$

Tableau VI.2 : Raies relatives aux espèces excitées d'argon [4]

Longueur d'onde (nm)	Transition
454,5 ; 465,9 ; 476,4 ; 488,9	$3p^4 (^3P) 4p \rightarrow 3p^4 (^3P) 4s$
461,0	$3p^4 (^1D) 4p \rightarrow 3p^4 (^1D) 4s$

Tableau VI.3 : Raies relatives aux espèces excitées d'ions Ar^+ [4]

Les spectres relevés à différentes valeurs de puissance présentent les mêmes pics d'émission. La seule différence est représentée par leur intensité qui augmente en fonction de la puissance de la décharge (Figure VI.4). La présence des raies d'émission de la série de Balmer de l'hydrogène témoigne du rôle important joué par les réactions de déshydrogénation de la molécule d'allylamine au cours du mécanisme de polymérisation. En effet, comme montré par certains auteurs [3, 5, 6], ces réactions conduisent à la formation de radicaux et/ou de courtes chaînes polymères en phase gazeuse qui, par la suite, peuvent se recombiner entre eux en donnant naissance à des couches polymères fortement réticulées. En particulier, dans le cas de la molécule d'allylamine, ces réactions de déshydrogénation ont lieu à partir de la rupture des liaisons C–H et/ou N–H. A partir des enthalpies de dissociation pour les liaisons de type C–H (413 kJ/mol) et N–H (391 kJ/mol) [7], il est possible de calculer les énergies de dissociation de ces liaisons, à savoir 4,28 eV pour les liaisons C–H et 4,05 eV pour les liaisons N–H. En sachant que la température électronique moyenne au sein du plasma utilisée au cours de l'étude est supérieure à 10 eV (voir la section 2.2 de ce chapitre

pour le détail des calculs), la probabilité de dissociation de ces deux types de liaison est essentiellement la même. A partir de cette considération, il n'est donc pas possible de déterminer la contribution relative de la déshydrogénation des groupements CH et NH à l'intensité des raies d'hydrogène.

La présence simultanée des raies d'émission des espèces NH, de l'hydrogène et des transitions relatives à l'azote, lors de la fragmentation des molécules d'allylamine, peut être causée par la formation et la dissociation d'ammoniac au sein de la décharge lors de la fragmentation des molécules d'allylamine [8]. En effet, sous l'effet du plasma, cette molécule se décompose en azote et en hydrogène ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$). Cependant, la présence des raies d'émission relatives à l'espèce NH peut être également due à la fragmentation du précurseur par collision avec un électron selon la réaction [9] :



Les analyses de spectrométrie de masse, présentées dans la suite de ce chapitre (section 3), pourront toutefois aider à confirmer cette hypothèse.

En ce qui concerne la présence des bandes relatives à l'oxygène atomique, elles peuvent être associées à l'excitation, pendant le traitement, des traces d'air ou de vapeurs d'eau résiduelles dans le réacteur. L'oxygène ainsi excité peut participer, selon la quantité présente au sein du réacteur et la puissance de la décharge, à la dégradation (*etching*) de la couche en cours de formation ou bien contribuer à la formation de différentes fonctions chimiques (alcools, éthers, acide carboxyliques, amides) lors des réactions de polymérisation (Chapitre IV, section 2).

2.2. Caractérisation énergétique de la décharge plasma en fonction de la puissance de la décharge

Le caractère énergétique des électrons présents au sein de la décharge a été évalué en calculant la température électronique grâce à l'utilisation de la méthode décrite par Ricard et présentée au Chapitre III (section 5). La Figure VI.2 présente l'évolution du rapport d'intensité d'émission $I(\text{N}_2^+)/I(\text{N}_2)$ en fonction de la puissance de la décharge. Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la puissance conduit à une augmentation des valeurs des rapports d'intensité d'émission $I(\text{N}_2^+)/I(\text{N}_2)$.

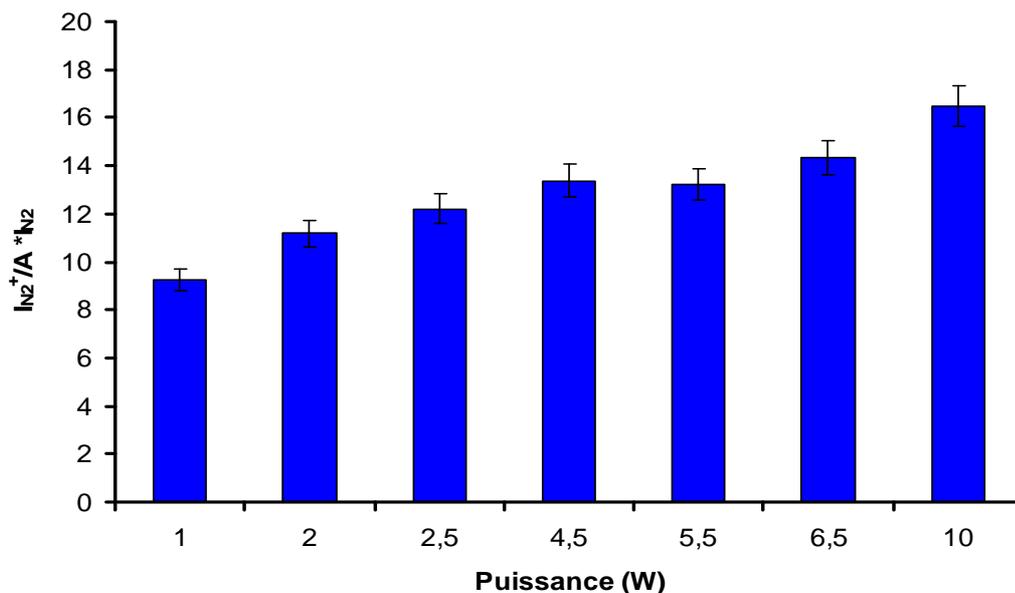


Figure VI.2: Evolution des rapports d'intensité d'émission $I(N_2^+)/I(N_2)$ en fonction de la puissance d'une décharge Ar/allylamine (Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar)

Ces valeurs peuvent être corrélées aux valeurs de température électronique à l'aide de la Figure VI.3. L'augmentation de la puissance conduit à une augmentation du champ électrique qui provoque une accélération des électrons et provoque, par conséquent, une augmentation de leur température cinétique moyenne. En particulier, à partir d'une estimation effectuée à partir de la courbe présentée à la Figure VI.3, les valeurs de température électronique au sein de la décharge plasma d'allylamine sont comprises entre 10 et 13 eV. Ces résultats confirment les résultats précédemment obtenus au LGPPTS pour une décharge Ar/acide acrylique au sein du même réacteur [11].

Ces résultats traduisent un niveau énergétique élevé de la phase plasmagène qui augmente en fonction de la puissance de la décharge. En particulier, il y a au sein de la décharge une augmentation du nombre d'électrons de haute énergie dont ces derniers interviennent dans le processus de fragmentation des molécules de précurseur. Cela a comme conséquence une augmentation de la concentration des espèces réactives dans la décharge plasma et une augmentation du caractère luminescent de la décharge.

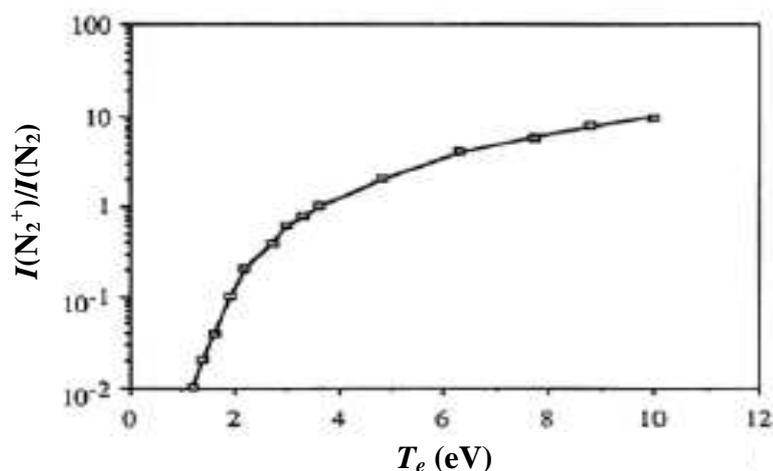


Figure VI.3: Evolution de la température électronique en fonction du rapport $I(N_2^+)/I(N_2)$ [10]

En particulier, la Figure VI.4 résume l'évolution de l'intensité des raies d'émission relatives aux bandes NH (transition $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$, $\Delta\nu = 0$ située à 336,0 nm), CN (transitions $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma$ avec $\Delta\nu = 0$, $\nu' = 0$, $\nu'' = 0$, située à 388,3 nm) et la raie H_α de la série de Balmer de l'hydrogène (située à 656,3 nm) en fonction de la puissance de la décharge plasma. Les résultats obtenus montrent que l'intensité des trois différentes raies analysées augmente en fonction de la puissance de la décharge. Ceci est associé à une augmentation du taux de dissociation des molécules de monomère suite à une augmentation de la puissance de la décharge.

L'augmentation de l'intensité de la bande d'émission des groupes NH en fonction de la puissance correspond à une perte de fonctions amines au cours des réactions de polymérisation selon la réaction VI.1, produisant ainsi une réduction de la sélectivité vis-à-vis de ces fonctions chimiques pour des dépôts effectués à hautes valeurs de puissance. Ce résultat confirme donc les résultats de dérivation chimique présentés au cours du chapitre IV (section 5), qui a mis en évidence un plus faible taux de rétention de ces fonctions pour les dépôts effectués à forte puissance (10 W). On constate également que l'augmentation de la puissance de la décharge entraîne une augmentation des raies d'émission relatives aux bandes CN traduisant un peuplement plus important des états vibrationnels relatifs à cette espèce. Ceci peut être interprété comme le résultat du déplacement de la distribution énergétique des électrons vers les hautes énergies.

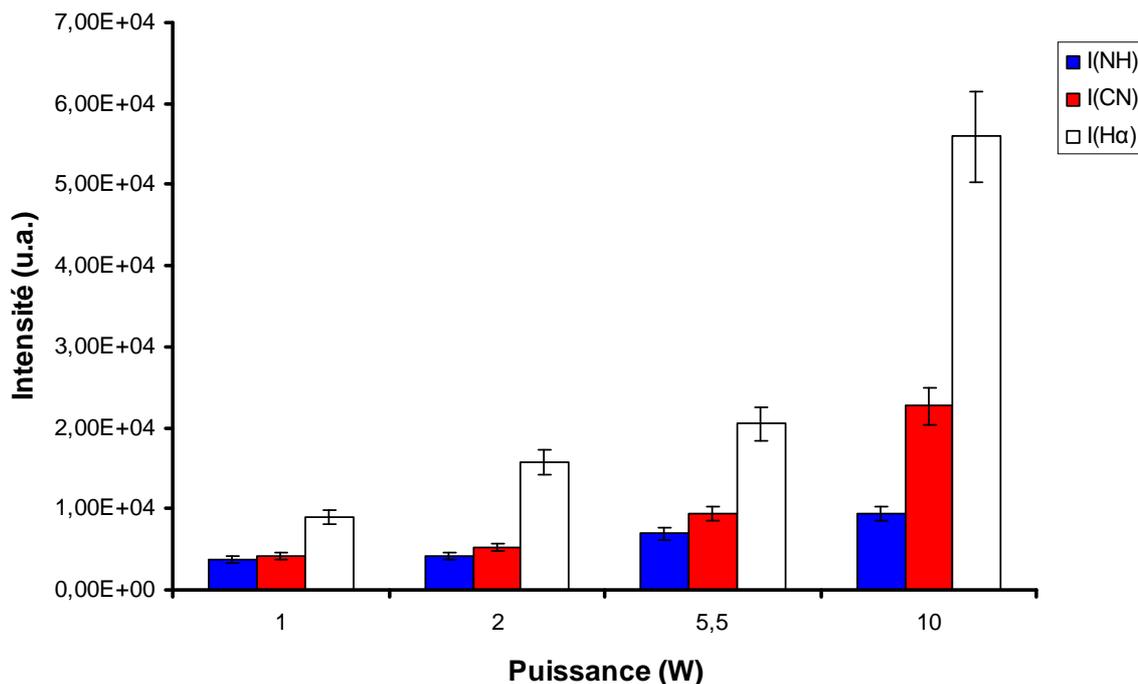


Figure VI.4: Evolution des intensités des raies d'émission des espèces NH, CN et H α en fonction de la puissance de la décharge (Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar)

L'augmentation de l'intensité de la bande d'émission relative à l'hydrogène H α est en accord avec une augmentation du taux de déshydrogénation des molécules de précurseur lors d'une augmentation de la puissance de la décharge. Ces résultats sont en accord avec les travaux effectués par Choukourov *et al.* qui ont mis en évidence le fait que les couches polymères d'allylamine déposées par procédé plasma basse pression contiennent un pourcentage d'hydrogène inférieur à celui du monomère de départ [5]. A partir de ces réactions de déshydrogénation, un mécanisme de polymérisation par procédé plasma basse pression de l'allylamine a été proposé. En particulier, ces réactions peuvent avoir lieu soit au niveau des atomes de carbone (Figure VI.5, réactions 1 et 2) soit au niveau des atomes d'azote (Figure VI.5, réaction 3) du précurseur [5].

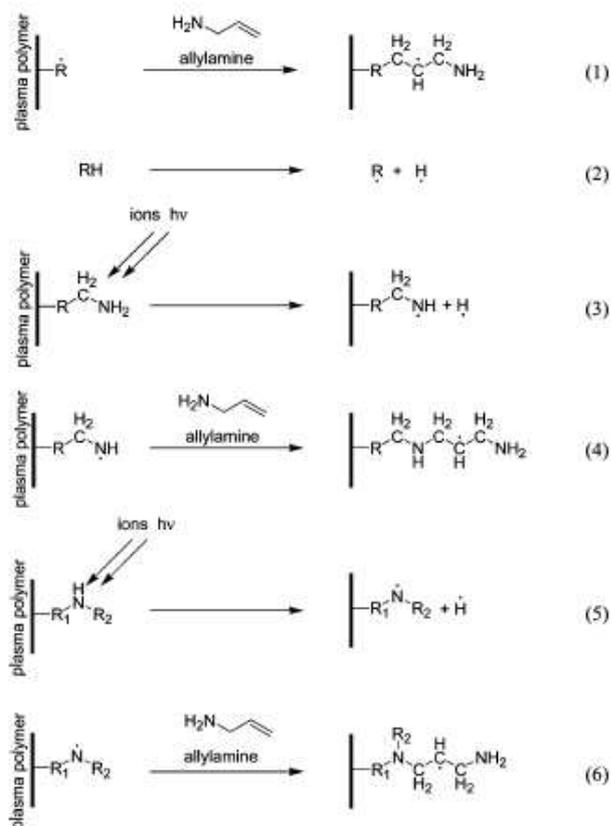


Figure VI.5: Mécanismes de polymérisation par procédé plasma basse pression de l'allylamine [5]

Dans le premier cas, les radicaux ainsi créés peuvent réagir avec les espèces réactives présentes dans la phase gazeuse ou bien réagir entre eux, donnant naissance à des couches fortement réticulées. En particulier, plus le taux de déshydrogénation est élevé, plus les couches sont réticulées. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus au cours du chapitre V (section 2), dans lequel il a été montré, grâce aux essais de stabilité en milieu aqueux et aux mesures d'ellipsométrie, une augmentation du degré de réticulation des couches en fonction de la puissance. En revanche, les radicaux obtenus par déshydrogénation des atomes d'azote sont à la base des réactions conduisant à la formation des fonctions amines secondaires (Figure VI.5, réaction 4).

Afin d'obtenir des informations complémentaires concernant les effets de l'augmentation du caractère énergétique de la décharge sur le taux de fragmentation du précurseur, on a effectué des analyses de spectrométrie de masse des espèces stables issues de la phase plasmagène. Les résultats relatifs à ces analyses font l'objet de la section 3.

3. Caractérisation de la décharge plasma par spectrométrie de masse

3.1. Identification des espèces stables au sein d'une décharge plasma Ar/allylamine

Afin de pouvoir identifier les espèces créées et consommées au sein de la décharge, il a été possible de comparer les spectres de masse obtenus avec et sans décharge plasma. A partir de l'analyse de ces spectres, il est possible de mettre en évidence que la fragmentation de l'allylamine ($m/z = 57$) dans le réacteur conduit à la formation de plusieurs pics (Figure VI.6). L'ensemble des pics présentés dans le spectre de masse peuvent être associés aux molécules dont ils sont issus à l'aide du Tableau VI.4.

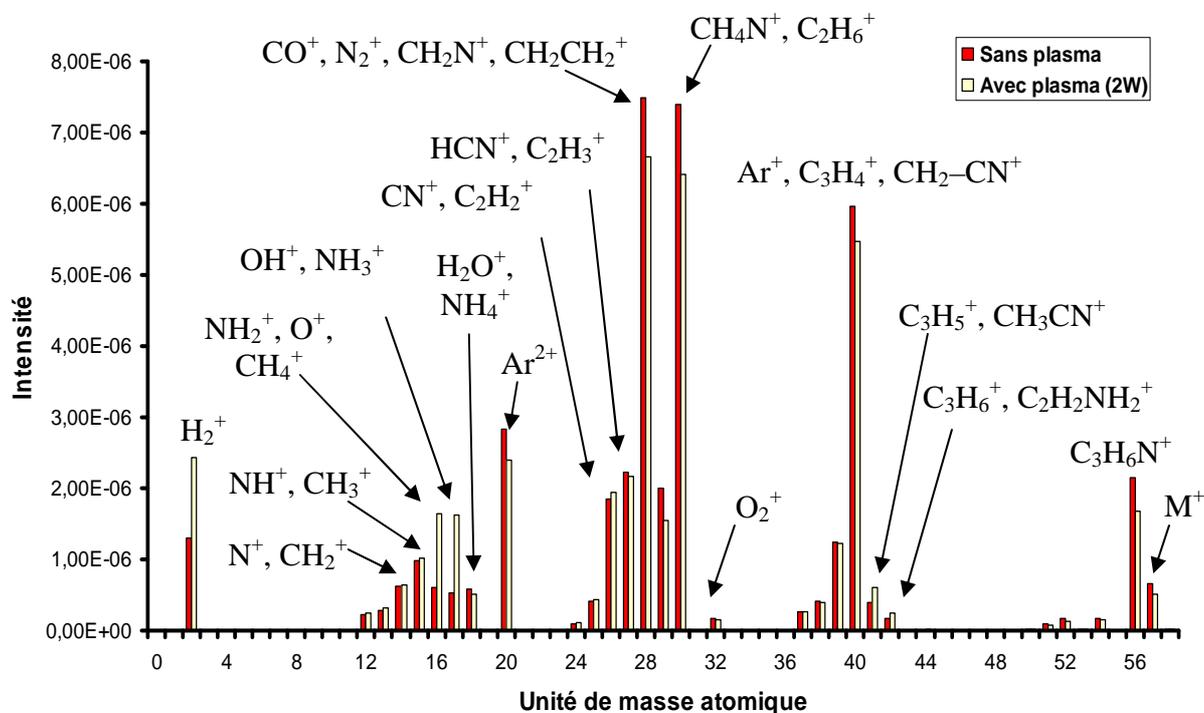


Figure VI.6: Spectre de masse d'un mélange Ar/allylamine dans le domaine de masse

0-60 uma sans et avec décharge plasma

(Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=2$ W, $p=0,8$ mbar ;

pression dans la chambre d'ionisation= $5,0 \times 10^{-5}$ mbar)

<i>m/z</i>	Ion	NH ₃ (17)	H ₂ O (18)	HCN (27)	N ₂ (28)	CO (28)	O ₂ (32)	Ar (40)	CO ₂ (44)	C ₂ H ₄ (28)	C ₂ H ₆ (30)	C ₃ H ₆ (42)	CH ₃ NH ₂ (31)	C ₂ H ₅ NH ₂ (45)	Allylamine C ₃ H ₇ N (57)
13	CH ⁺									0,9	1,1	1,7		1,8	
14	N ⁺ , CH ₂ ⁺	2,2		1,7	14,0					2,0	3,1	3,3		2,0	1,7
15	NH ⁺ , CH ₃ ⁺	7,5		1,7						0,6	4,4	5,9	4,2	10,5	3,2
16	O ⁺ , CH ₄ ⁺ , NH ₂ ⁺	80,0	0,9	0,1		1,7	21,8		9,8				0,6	1,5	4,0
17	OH ⁺ , NH ₃ ⁺	100	21,2										1,1		13,5
18	H ₂ O ⁺ , NH ₄ ⁺	0,4	100											3,9	8,1
20	Ar ²⁺							14,6				2,2			
26	CN ⁺ , C ₂ H ₂ ⁺			17,0						53,0	23,2	10,7	0,9	5,5	16,0
27	HCN ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺			100						62,5	33,2	38,9	8,5	13,5	13,8
28	CO ⁺ , N ₂ ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , CH=NH ⁺			1,8	100	100			9,6	100	100	1,7	53,8	32,1	82,4
29	HCO ⁺ , CH ₃ -NH ⁺ , C ₂ H ₅ ⁺				0,7	1,5				2,2	21,8		12,7	7,6	24,0
30	NO ⁺ , C ₂ H ₆ ⁺ , CH ₃ -NH ⁺									0,2	26,4		100	100	100
32	O ₂ ⁺						100								0,1
40	Ar ⁺ , C ₃ H ₄ ⁺ , CH ₂ -CN ⁺							100				29,1		4,6	4,1
41	C ₃ H ₅ ⁺ , CH ₃ -CN ⁺											100		4,8	9,4
42	C ₃ H ₆ ⁺ , CH ₄ -CN ⁺											70,6		9,4	3,0
44	CO ₂ ⁺ , C ₃ H ₈ ⁺							100						20,1	0,4
54	C ₄ H ₆ ⁺ , C ₃ H ₄ N ⁺														6,8
56	C ₄ H ₈ ⁺														79,5
57	C ₄ H ₉ ⁺														32,5
58	C ₄ H ₁₀ ⁺ , C ₃ H ₇ -NH ₂ ⁺														1,5

Tableau VI.4 : Abondance relative des différentes espèces détectées [4]

Le pic situé à $m/z = 57$ correspond à la molécule d'allylamine ($C_3H_7N^+$), tandis que le pic situé à $m/z = 56$, associable à la perte d'un hydrogène en position α de l'amine par un mécanisme de clivage, correspond au fragment $C_3H_6N^+$. Trois autres pics de forte intensité sont également détectés. Le premier situé à $m/z = 28$ peut être attribué aux fragments $CH=NH^+$ et/ou $CH_2CH_2^+$ issus de la fragmentation de l'allylamine, mais également aux ions CO^+ et N_2^+ issus des polluants atmosphériques telles que le CO_2 et N_2 . Le pic situé à $m/z = 30$ provient directement de la fragmentation du précurseur et il est associable au fragment (CH_4N^+) avec une possible contribution de l'espèce stable $C_2H_6^+$. Le pic situé à $m/z = 40$ correspond quant à lui aux fragments $C_3H_4^+$ et CH_2-CN^+ , mais aussi à la fragmentation de l'argon (Ar^+). Il est également possible de détecter d'autres pics de plus faible intensité. Leur valeur m/z ainsi que leurs sources possibles sont résumés au Tableau VI.5.

On remarque également la présence de faibles pics pour des valeurs de m/z comprises entre 50 et 55 correspondant aux fragments moléculaires de formule $C_3H_xN^+$ avec x compris entre 0 et 5. La présence de ces fragments correspond à la progressive déshydrogénation de la molécule d'allylamine et confirme les résultats obtenus lors des analyses de spectroscopie d'émission optique décrites à la section 2. En plus des pics provenant de la fragmentation de l'allylamine, on retrouve au sein du réacteur des éléments (azote, oxygène, eau, dioxyde de carbone) dus à la présence d'air résiduel dans le réacteur. Cependant, aucun pic associé à la formation d'ions $C_nOH_{2n+1}^+$ (apparaissant aux masses 47, 61, 75, 89, etc.) ou $C_nOH_{2n-1}^+$ (apparaissant aux masses 31, 45, 59, etc.) n'est détecté. Ces résultats permettent d'arriver à la conclusion que l'oxygène n'intervient pas directement dans le processus de polymérisation. En revanche, il pourra intervenir soit par un processus de fonctionnalisation de la surface par excitation de l'oxygène résiduel, soit par des réactions de post-oxydation.

Lorsque la décharge plasma est allumée, on assiste à la modification des intensités des pics présents dans le spectre. Cependant, aucun pic n'a été détecté au-delà des valeurs de m/z supérieures à 60, bien que certains auteurs, disposant d'un système de prélèvement direct dans la décharge plasma grâce à un capillaire, ont réussi à mettre en évidence leur présence [12]. L'absence de telles observations peut être due à l'éloignement du système d'analyse par rapport à la décharge plasma. Cela peut conduire à la recombinaison des fragments à haut poids moléculaire ou à leur dépôt sur les parois du réacteur ou sur les raccords d'étanchéité avant d'atteindre la chambre d'ionisation du spectromètre de masse.

<u><i>m/z</i></u>	<u>Ions</u>	<u>Sources possibles</u>
2	H ₂ ⁺	H ₂
13	CH ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₅ NH ₂
14	N ⁺	NH ₃ , N ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
	CH ₂ ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
15	NH ⁺	NH ₃ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
	CH ₃ ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
16	NH ₂ ⁺	NH ₃ , CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
	CH ₄ ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
	O ⁺	H ₂ O, O ₂
17	OH ⁺	H ₂ O, O ₂
	NH ₃ ⁺	NH ₃ , CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
18	H ₂ O ⁺	H ₂ O
	NH ₄ ⁺	NH ₃ , CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
20	Ar ²⁺	Ar
26	CN ⁺	CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
27	HCN ⁺	CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
29	CH ₃ NH ⁺	CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
	C ₂ H ₅ ⁺	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
32	O ₂ ⁺	O ₂
41	C ₃ H ₅ ⁺	C ₃ H ₆ , C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
	CH ₃ CN ⁺	C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
42	C ₂ H ₂ NH ₂ ⁺	C ₂ H ₅ NH ₂ , Allylamine
	C ₃ H ₆ ⁺	C ₃ H ₆ , Allylamine

Tableau VI.5 : *Autres fragments identifiés au sein d'un spectre de masse d'un mélange Ar/allylamine sans ou avec décharge plasma et leurs molécules parentes*

3.2. Rôle de la puissance sur les espèces stables

3.2.1. Etude qualitative de l'influence de la puissance

Dans la section précédente (section 3.2), les espèces stables présentes au sein de la phase plasmagène ont été identifiées. Maintenant, l'objectif est d'étudier l'effet de la puissance de la décharge sur la composition d'une décharge plasma Ar/allylamine. En effet, en tenant compte du fait que l'intensité d'un pic correspond à la somme des intensités pondérées de toutes les espèces ayant un fragment présent à cette valeur, il est alors possible de calculer l'intensité de chaque espèce.

Tout d'abord, l'évolution du pic relatif à la molécule d'allylamine a été suivie. Afin de pouvoir choisir le pic qui permettra de suivre l'évolution de la concentration de cette molécule au sein de la phase plasmagène, le Tableau VI.4 montre l'identification des molécules dont sont issues les différentes espèces stables détectées. L'évolution du taux de dissociation de l'allylamine en fonction de la puissance a été évaluée à partir de l'analyse du pic situé à $m/z = 56$, car ce pic provient uniquement de la fragmentation de la molécule d'allylamine. Il est donc possible de calculer l'intensité de la molécule d'allylamine quand le plasma est éteint à l'aide de la relation suivante et les résultats du Tableau VI.4 :

$$I_{allylamine} = \frac{I(56)}{0,795} \quad (\text{Equation 6.1})$$

De la même façon, en utilisant le Tableau VI.4, il est possible de choisir les pics à utiliser pour le calcul de la consommation ou de la production des différentes espèces au sein de la décharge plasma. Par exemple, le pic situé à $m/z = 18$ peut être utilisé pour le calcul du taux de production (ou consommation) d'eau. L'intensité de ce pic est due à la contribution simultanée des espèces provenant de la fragmentation de la molécule d'eau, mais aussi d'allylamine et d'ammoniac (Tableau VI.5). En tenant compte des coefficients que l'on retrouve au Tableau VI.4, il est alors possible d'écrire la relation suivante :

$$I(18) = I(\text{H}_2\text{O}) + 4 \times 10^{-3} I(\text{NH}_3) + 0,081 I_{allylamine} \quad (\text{Equation 6.2})$$

Avant d'allumer la décharge plasma, il est possible de faire l'hypothèse que le taux d'ammoniac au sein du réacteur est proche de zéro ; le terme relatif à $I(\text{NH}_3)$ peut alors être négligé. En ayant obtenu $I_{allylamine}$ précédemment grâce à l'Equation 6.1, la

contribution de la molécule d'eau au pic de fragmentation situé à $m/z = 18$ peut être calculée en utilisant :

$$I(\text{H}_2\text{O}) = I(18) - 0,081 I_{\text{allylamine}}. \quad (\text{Equation 6.3})$$

Une fois $I(\text{H}_2\text{O})$ obtenu, il est alors possible d'évaluer l'intensité associée à la molécule d'ammoniac à partir du pic situé à $m/z = 17$:

$$I(17) = I(\text{NH}_3) + 0,21 I(\text{H}_2\text{O}) + 0,135 I_{\text{allylamine}}, \quad (\text{Equation 6.4a})$$

d'où :

$$I(\text{NH}_3) = I(17) - 0,21 I(\text{H}_2\text{O}) - 0,135 I_{\text{allylamine}}. \quad (\text{Equation 6.4b})$$

De la même façon, les pics situés à $m/z = 2, 32$ et 44 peuvent être utilisés pour évaluer l'intensité des pics relatifs aux molécules de H_2 , O_2 , et CO_2 , respectivement.

Pour les autres fragments issus de la fragmentation de la molécule d'allylamine (C_2H_4 , C_2H_6 , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$, C_3H_6), il n'est pas possible de séparer par un système d'équations l'intensité de chaque pic. Afin de pouvoir suivre l'évolution de ces espèces en fonction de la puissance, il est raisonnable de donner la somme de l'intensité de ces fragments à travers l'intensité du pic situé à $m/z = 27$ commun à toutes ces espèces (Tableau VI.5) en utilisant l'équation suivante :

$$I_{\text{autres fragments}} = I(27) - 0,138 I_{\text{allylamine}}. \quad (\text{Equation 6.5})$$

Les calculs effectués afin de déterminer l'intensité de chaque molécule parente présente dans la phase plasmagène sont résumés au sein du Tableau VI.6 et l'évolution de l'intensité des différentes espèces en fonction de la puissance est résumée à la Figure VI.7.

<u>Espèce</u>	<u>Pic utilisé</u> <u>(m/z)</u>	<u>Formule</u>
Allylamine	57	$I_{allylamine} = \frac{I(56)}{0,795}$
H ₂ O	18	$I(H_2O) = I(18) - 0,081 I_{allylamine}$
NH ₃	17	$I(NH_3) = I(17) - 0,21 I(H_2O) - 0,135 I_{allylamine}$
H ₂	2	$I(H_2) = I(2)$
O ₂	32	$I(O_2) = I(32)$
CO ₂	44	$I(CO_2) = I(44)$
Autres fragments (C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CH ₃ -NH ₂ , C ₂ H ₅ -NH ₂ , C ₃ H ₆)	27	$I_{Autres\ fragments} = I(27) - 0,138 I_{allylamine}$

Tableau VI.6: Méthode de calcul de l'intensité des différentes espèces produites par la fragmentation de la molécule d'allylamine

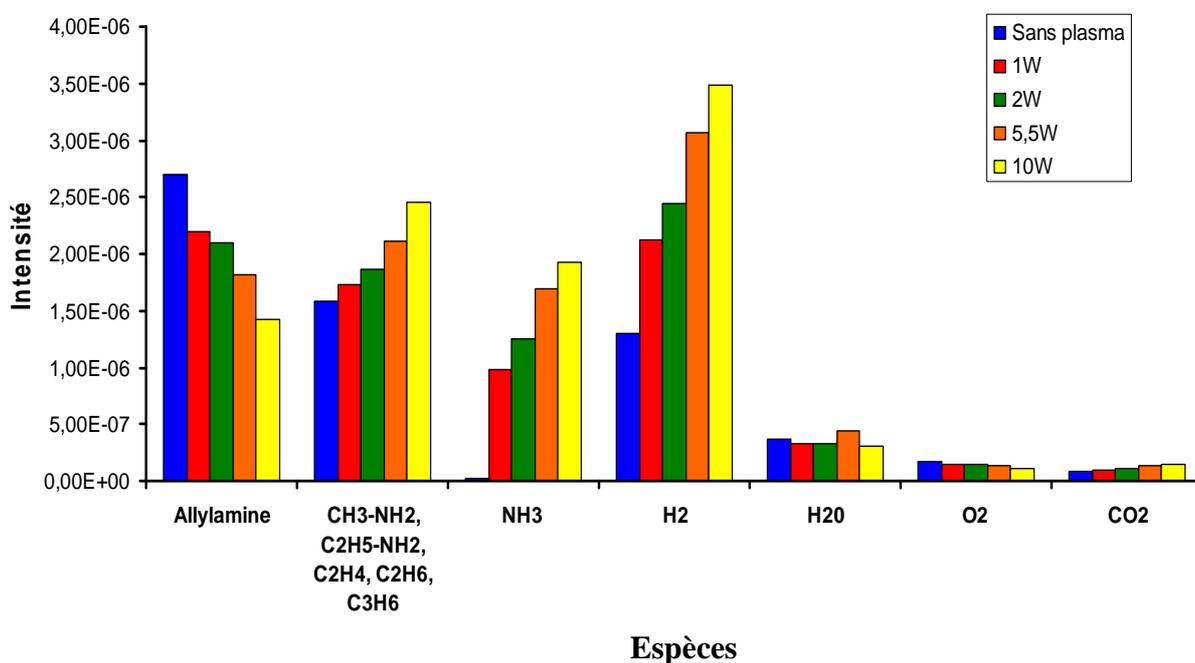


Figure VI.7 : Evolution de l'intensité des espèces produites dans un plasma Ar/allylamine en fonction de la puissance de la décharge
(Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar ; pression dans la chambre d'ionisation= $5,0 \times 10^{-5}$ mbar)

Plusieurs considérations peuvent être effectuées à partir des résultats obtenus :

- 1) L'intensité du pic relatif à la molécule d'allylamine diminue en fonction de la puissance de la décharge, attestant une augmentation du taux de fragmentation des molécules de précurseur dans la phase plasmagène. L'augmentation du taux de dissociation du précurseur est liée à l'augmentation du caractère énergétique de la décharge mis en évidence précédemment par les mesures de spectroscopie d'émission optique (section 2.2). Cela se traduit par la production d'un plus grand nombre d'électrons possédant une énergie suffisante pour briser les différentes liaisons chimiques présentes au sein de la molécule d'allylamine. Ceci a comme conséquence l'augmentation de l'ensemble des fragments générés par la décomposition du monomère (C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3-NH_2 , $C_2H_5-NH_2$, C_3H_6) dans le plasma.
- 2) Une augmentation des pics relatifs à l'hydrogène et à l'ammoniac est également observée. Ces résultats sont en accord avec les mesures de spectroscopie d'émission optique effectuées précédemment. Ces mesures avaient permis de mettre en évidence une augmentation du taux de déshydrogénation des molécules de précurseur lors d'une augmentation de la puissance de la décharge, ainsi que la production d'ammoniac suite au processus de polymérisation. La production d'ammoniac au cours des réactions de polymérisation est associée à l'addition de radicaux hydrogènes, produits par les réactions de déshydrogénation au cours de la fragmentation du précurseur, au niveau des atomes d'azote au sein des molécules de précurseur. Par la suite, les molécules d'ammoniac sont produites suite à la rupture des liaisons de type C-N. De plus, il a été démontré que cette réaction est exothermique (variation de l'énergie libre de Gibbs, $\Delta G = -2,05$ eV) et, donc, thermodynamiquement favorable [13].
- 3) Une réduction du taux d'oxygène lorsque la décharge plasma est allumée. En effet, cette espèce est consommée au cours du traitement plasma car, comme il a été observé précédemment (Chapitre IV, section 2), il participe d'une part à la formation de produits de dégradation (par exemple : CO_2) au sein du polymère en cours de formation et d'autre part à la création de fonctions chimiques oxygénées.

Les résultats obtenus sont en accord avec d'autres études de spectrométrie de masse pour un plasma d'allylamine présentées dans la littérature [6, 12].

De plus, une corrélation avec les résultats de dérivation chimique des fonctions amines primaires obtenus précédemment permet de confirmer que l'utilisation de faibles valeurs de puissance de décharge génère un faible taux de fragmentation du monomère, ce qui conduit à un taux élevé de sélectivité du procédé (pourcentage de fonctions amines compris entre 1,2-1,4%). En revanche, une augmentation de la puissance de la décharge favorise une augmentation du taux de fragmentation de monomère ainsi que des phénomènes de dégradation de la couche (augmentation du taux de CO₂ produit). Les couches polymères déposées en utilisant des conditions « dures » sont donc moins riches en fonctions amines (0,7%), plus réticulées (voir mesures d'ellipsométrie, Chapitre IV) et plus sensibles aux phénomènes de dégradation lors de leur immersion dans un milieu aqueux (solubilisation, délamination) (Chapitre IV). Une autre conséquence de l'augmentation du taux de fragmentation du précurseur est liée à la quantité élevée de radicaux dans la décharge qui entraîne des vitesses de dépôt plus élevées (mesures d'ellipsométrie, Chapitre IV).

3.2.2. Evolution temporelle de l'abondance des espèces présentes au sein de la décharge

Pour chaque puissance considérée, des spectres de type *MID*, permettant de suivre le courant ionique correspondant à une certaine espèce en fonction du temps, ont été acquis sur des périodes de 9 minutes, dont une minute avant l'allumage de la décharge plasma. A titre d'exemple, les courbes obtenues pour les pics $m/z = 17$ (associé à la formation d'ammoniac au sein de la décharge suite à la fragmentation du précurseur) et $m/z = 56$ (relatif au précurseur, l'allylamine) sont présentées aux Figures VI.8 et VI.9. Ces deux pics représentent deux comportements liés à la décharge plasma, soit l'augmentation, soit la diminution, d'intensité (le troisième comportement est l'insensibilité à la décharge comme l'argon ou l'eau par exemple).

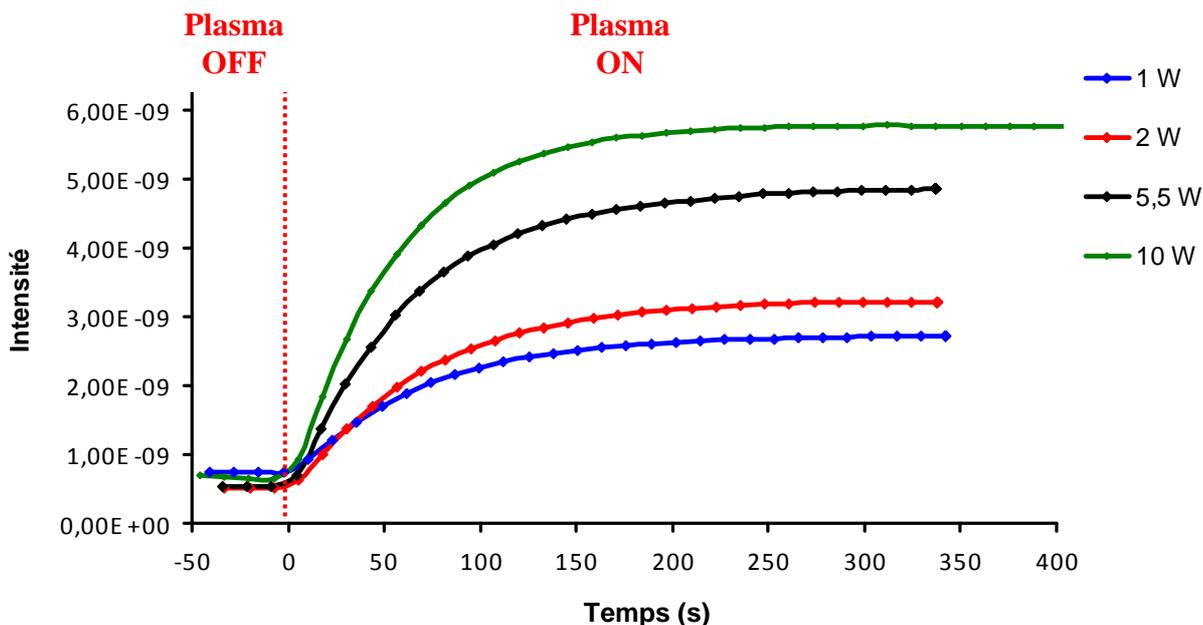


Figure VI.8 : Evolution de l'intensité du pic $m/z = 17$ en fonction du temps pour différentes valeurs de puissance de la décharge plasma

(Paramètres de la décharge : $Q_{AA} = 10$ sccm, $Q_{Ar} = 10$ sccm, $p = 0,8$ mbar ; pression dans la chambre d'ionisation = 5×10^{-5} mbar)

Durant la période qui précède l'allumage de la décharge, l'intensité des pics des espèces suivies reste constante au cours du temps. Lorsque la décharge plasma est allumée, l'intensité des espèces se fragmentant ($m/z = 28, 30, 56$ et 57) diminue tandis que celle des fragments de masse faible ou peu fragmentables ($m/z = 2, 16, 17, 18, 26$ et 27) augmente. Dans les deux cas, l'augmentation comme la diminution, il s'agit d'un phénomène de courte durée (environ deux minutes) qui est ensuite remplacé par un palier où l'intensité ne varie plus significativement au cours du temps. Lorsque la puissance de la décharge est augmentée, la variation d'intensité est plus marquée, et de plus longue durée. Les pics ayant la plus forte augmentation d'intensité sont les pics de très petites masses qui correspondent à des petits fragments (type H_2^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , NH_3^+), provenant de la fragmentation d'allylamine directement ou de fragments d'allylamine.

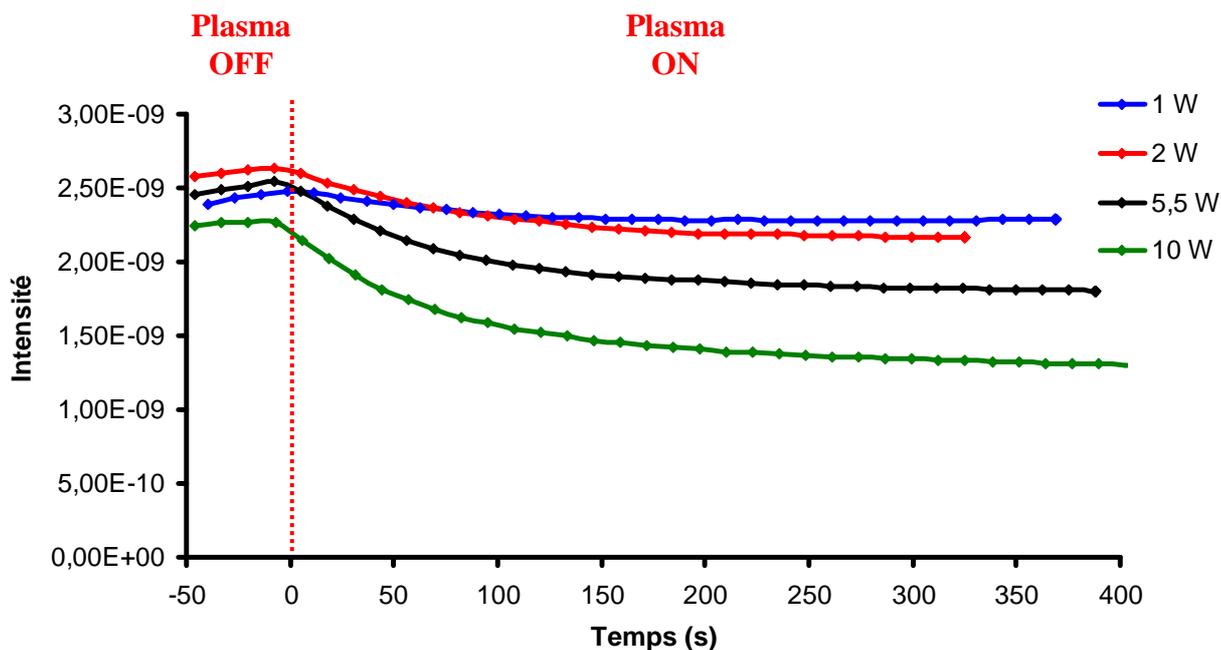


Figure VI.9 : Evolution de l'intensité du pic $m/z = 56$ en fonction du temps pour différentes valeurs de puissance de la décharge plasma
(Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar ; pression dans la chambre d'ionisation= $5,0 \times 10^{-5}$ mbar)

En effectuant la dérivée de la courbe de l'intensité du courant ionique mesurée par le spectromètre de masse en fonction du temps (dI/dt) il est possible de mettre en évidence deux comportements successifs dans la variation d'intensité (Figure VI.10)¹⁶.

Au cours des premières secondes qui suivent la décharge, la variation est de type linéaire, puis elle est modélisée par une courbe exponentielle décroissante de la forme :

$$I = a \cdot e^{-t/\tau} \quad (\text{Equation 6.6})$$

Un temps caractéristique τ est ainsi défini. La valeur de ce temps caractéristique, comme celui de la constante a , dépend de la puissance de la décharge et de l'espèce prise en considération. Des valeurs de τ calculées pour différentes puissances et pour des valeurs de $m/z = 17$ et $m/z = 56$ sont résumées au Tableau VI.7. Les valeurs présentées ont été obtenues en réalisant la moyenne des temps caractéristiques de deux mesures où la modélisation selon une exponentielle décroissante donne un coefficient de corrélation (R^2) supérieur à 0,96.

¹⁶ L'étude est menée sur le pic $m/z = 17$, car c'est celui dont la variation est la plus marquée.

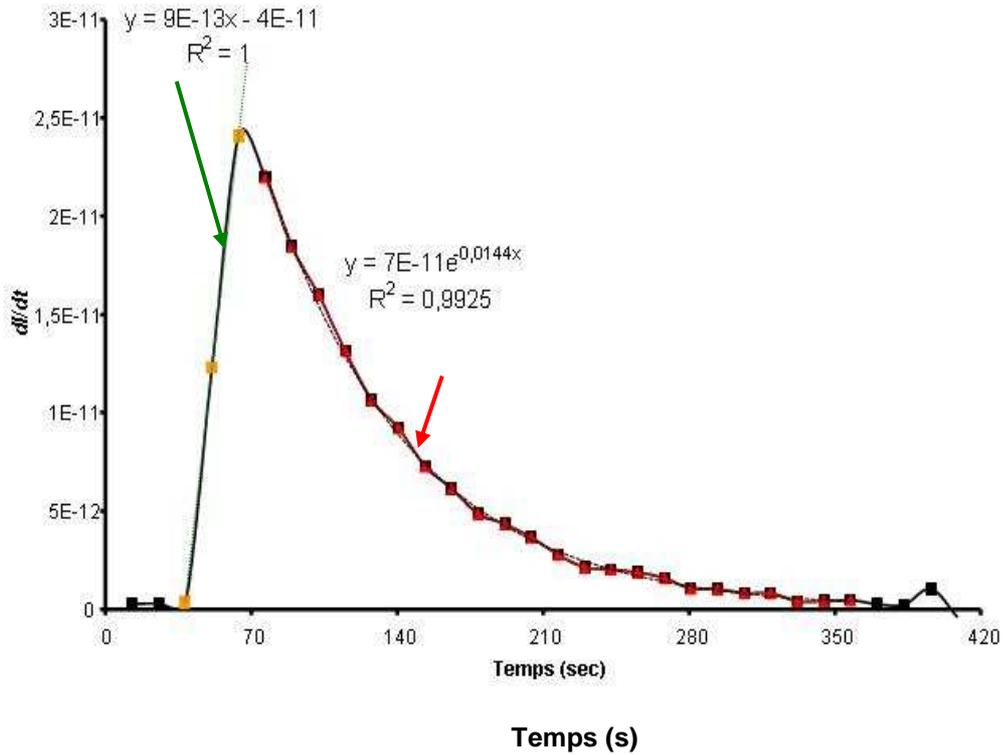


Figure VI.10 : Courbe représentative de l'évolution du rapport dI/dt au cours du temps pour le pic $m/z = 17$

(Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $P=1$ W, $p=0,8$ mbar ; pression dans la chambre d'ionisation= $5,0 \times 10^{-5}$ mbar)

Puissance (W)	τ ($m/z = 17$) (s)	τ ($m/z = 56$) (s)
1	74	100
2	69	87
5,5	63	75
10	49	71

Tableau VI.7 : Temps caractéristiques τ en fonction de la puissance de la décharge pour $m/z = 17$ et $m/z = 56$

(Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar ; pression dans la chambre d'ionisation= $5,0 \times 10^{-5}$ mbar)

Le maximum de la courbe de la Figure VI.10 représente un point d'inflexion de la courbe de la Figure VI.8. Le point d'inflexion traduit un changement de concavité de la courbe.

L'étude de ces courbes permet également de déterminer T , c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre le palier d'intensité (Figures VI.8 et VI.9). Le temps T est considéré comme atteint lorsque la dérivée dI/dt est proche de zéro. Les valeurs des temps T relatifs aux espèces $m/z = 17$ et $m/z = 56$ en fonction de différentes valeurs de puissance de la décharge sont données, à titre d'exemple, au sein du Tableau VI.8. Une tendance est remarquable à partir de ces résultats. Le temps pour atteindre le palier de l'ammoniac ($m/z = 17$) diminue quand la puissance augmente, alors que celui de l'allylamine déprotonée ($m/z = 56$) augmente avec la puissance. Les espèces issues de fragments du précurseur, dont l'intensité augmente lors de l'augmentation de la puissance de la décharge plasma, se comportent sensiblement de la même manière que l'ammoniac mais de façon moins marquée. De la même manière, l'allylamine se comporte comme l'allylamine déprotonée. Ces valeurs sont toutefois à considérer avec un certain recul, la détermination du début du palier étant peu précise. De plus, le logiciel prenant une mesure toute les six secondes, l'incertitude sur les valeurs à prendre en compte est alors de ± 6 s. Cependant, ces résultats permettent de mettre en évidence le fait que le plasma est stable tout au long du traitement, car le temps nécessaire (compris entre 238 et 276 s) pour atteindre un régime stationnaire est largement inférieur aux temps d'expérience utilisés pour effectuer les dépôts (20 minutes ou plus).

Puissance (W)	T ($m/z = 17$) (s)	T ($m/z = 56$) (s)
1	270	253
2	268	260
5,5	261	261
10	238	276

Tableau VI.8 : Temps nécessaires à l'établissement du palier d'intensité (T) en fonction de la puissance de la décharge pour les rapports $m/z = 17$ et $m/z = 56$

(Paramètres de la décharge : $Q_{AA}=10$ sccm, $Q_{Ar}=10$ sccm, $p=0,8$ mbar ;
pression dans la chambre d'ionisation= $5,0 \times 10^{-5}$ mbar)

4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'analyse de la phase plasmagène et l'évolution de sa composition en fonction de la puissance de la décharge plasma a été effectuée en utilisant deux techniques d'analyse complémentaires telles que la spectroscopie d'émission optique et la spectrométrie de masse.

La spectroscopie d'émission optique a permis, dans un premier temps, de mettre en évidence les états excités d'une décharge plasma d'un mélange Ar/allylamine. Le caractère énergétique de la décharge a été également évalué à travers le calcul de la température électronique (T_e). Les résultats obtenus ont permis de démontrer qu'une augmentation de la puissance de la décharge conduit à une augmentation du caractère énergétique de la décharge (augmentation de T_e) et, par conséquent, à une augmentation de la concentration des espèces réactives (NH, CN, H) dans le plasma. Cette augmentation du caractère énergétique de la décharge conduit à une augmentation du taux de dissociation des molécules de monomère.

Ces résultats ont été confirmés par les analyses de spectrométrie de masse qui ont permis de mettre en évidence la fragmentation du monomère au sein de la décharge ainsi que les espèces stables issues de cette fragmentation. Une dépendance entre le taux de fragmentation du précurseur et les propriétés physico-chimiques de surface précédemment obtenues a été observée. En particulier, un faible taux de fragmentation du monomère conduit à des dépôts présentant un taux élevé de fonctions amines primaires. En revanche, lorsque le taux de fragmentation du précurseur augmente, suite à une augmentation de la puissance de la décharge, les couches déposées sont caractérisées par un taux de réticulation élevée et une faible sélectivité vis-à-vis des fonctions amines. De plus, grâce à des mesures de spectrométrie de masse au cours du temps, il a été également démontré que, hormis les premiers instants (environ deux minutes) après l'allumage du plasma nécessaires à la stabilisation de l'intensité, la décharge plasma est stable tout au long des traitements effectués.

Ces résultats indiquent que les mesures de caractérisation *in situ* de la décharge peuvent être utilisées comme outil prédictif quant aux propriétés finales des couches déposées.

5. Bibliographie

- [1] Pearse R.W.B., Gaydon A.G., *The identification of molecular spectra*, 4eme Edition, Wiley, New York (1976)
- [2] Bretagnol F., *Traitement de surface de particules polymères dans un réacteur plasma basse pression à lit fluidisé pour l'incorporation de fonctions amines primaires*, 238 pages, Thèse en Génie des Procédés, Université Pierre et Marie Curie - Paris, France (2004)
- [3] Tran D.T., Mori S., Tsuboi D., Suzuki M., *Plasma Process. Polym.* **6**, 110 (2009)
- [4] Base de données du National Institute of Standard and Technology (NIST), <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [5] Choukourov A., Biedermann H., Slavinska D., Hanley L., Grinevich A., Boldryeva H., Mackova A., *J. Phys. Chem. B.* **109**, 23086 (2005)
- [6] Denis L., Cossement D., Godfroid T., Renaux F., Bittencourt C., Snyders R., Hecq M., *Plasma Process. Polym.* **6**, 199 (2009)
- [7] Atkins P.W., *The elements of physical chemistry*, 2eme Edition, Oxford University Press, Oxford (1996)
- [8] D'Agostino R., Cramarossa F., De Benedictis S., Ferraro G., *Plasma Chem. Plasma Process.* **1**, 19 (1981)
- [9] Krishnamurthy V., Kamel I.L., *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* **27**, 1211 (1989)
- [10] Ricard A., *Ann. Chem. Fr.* **8**, 303 (1983)
- [11] Jafari Aminabadi R., *Etude des procédés plasmas pour l'élaboration de surfaces présentant des fonctions carboxyliques sur substrat plan ou divisé. Application aux secteurs biotechnologique et biomédical*, Thèse en Génie des Procédés, Université Pierre et Marie Curie - Paris, France (2006)
- [12] Beck A.J., Candan S., Short R., D., Goodyear A., Braithwaite N.S.J., *J. Phys. Chem. B* **105**, 5730 (2001)
- [13] Denis L., Marsal P., Olivier Y., Godfroid T., Lazzaroni R., Hecq M., Cornil J., Snyders R., *Plasma Process. Polym.* **7**, 172 (2009)

Conclusion générale

1. Conclusion générale

Les *stents* coronariens sont des dispositifs médicaux, en forme de treillis et généralement fabriqués en acier inoxydable 316L, utilisés au cours d'une angioplastie pour apporter un soutien mécanique aux artères affectées par des problèmes d'athérosclérose. Bien que largement utilisés (plus d'un million d'implantations par an dans le monde), ces dispositifs présentent encore des inconvénients. Le risque essentiel est la formation d'une nouvelle plaque athérosclérotique (resténose) au cours de la période post-implantation. De plus, à cause de l'agressivité du milieu physiologique, la surface métallique des *stents* peut être également soumise à des phénomènes de corrosion qui peuvent conduire au relargage dans le corps du patient d'éléments métalliques potentiellement toxiques et cancérigènes (Cr, Ni) ou, dans le pire des cas, à la fracture du dispositif.

Le dépôt d'un revêtement à la surface des *stents* métalliques s'est révélé une stratégie efficace pour réduire ces problématiques. Ces revêtements, en plus d'augmenter la résistance à la corrosion du dispositif, peuvent être utilisés pour le greffage de molécules bioactives ou de médicaments à la surface du dispositif dans le but d'augmenter les performances biologiques du *stent*. Les recherches dans ce domaine ont ainsi conduit à la commercialisation de *stents* à relargage de médicaments (*Drug Eluting Stents*) permettant la réduction du taux de resténose. Cependant, après l'expansion du *stent* sur le site malade, des défaillances peuvent être observées (fissuration ou délamination du revêtement). Ces défaillances peuvent avoir de graves conséquences pour le patient comme l'embolie ou la libération non contrôlée des médicaments. La FDA (*Food and Drugs Administration*) a donc publié un guide destiné aux industries productrices de *stents* recouverts dans lequel est établi le cahier des charges à respecter pour un revêtement d'un *stent* cardiovasculaire.

Dans ce contexte, l'objectif de ce projet de doctorat, effectué dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le LGPPTS (UPMC, France) et le LBB (Université Laval, Canada), était de développer un procédé efficace de modification de surface de l'acier inoxydable 316L par PECVD permettant le dépôt, en une seule étape, d'une couche mince de polymère très adhérente au substrat, suffisamment cohésive et stable en milieu liquide. En plus, elle devait présenter une sélectivité adéquate vis-à-vis des fonctions amines primaires sur lesquelles il sera possible, par la suite, d'envisager le greffage de

molécules pharmacologiquement bioactives (exemple : la phosphorylcholine ou la fibronectine).

Parmi les différents précurseurs répertoriés dans la littérature et utilisés pour le dépôt de couches minces de polymère présentant dans leur structure des fonctions amines primaires, l'allylamine a été retenue. Les avantages d'utiliser ce précurseur sont :

- 1) sa haute volatilité qui permet un acheminement facile vers le réacteur,
- 2) la présence d'une double liaison C=C à partir de laquelle les réactions de polymérisation peuvent avoir lieu tout en permettant d'augmenter le taux de rétention de fonctions amines primaires.

Afin d'avoir une meilleure compréhension du procédé et de l'influence des différents paramètres opératoires sur les propriétés de la décharge, une analyse *in situ* de la décharge plasma par spectroscopie d'émission optique et spectrométrie de masse a été effectuée en parallèle à la caractérisation physico-chimique des dépôts.

Tout d'abord, l'analyse physico-chimique des dépôts (XPS et FTIR) a permis de montrer que la composition chimique des dépôts, caractérisés par un rapport N/C proche de celui du monomère de départ, n'est pas influencée sensiblement par une variation des paramètres opératoires telles que la puissance de la décharge ou le temps de traitement. Cependant, à l'aide d'une technique de dérivation chimique en phase gazeuse couplée à la spectroscopie XPS, il a été mis en évidence qu'un maximum de fonctions amines (1,4%) est obtenu en utilisant une puissance intermédiaire de 2 W. De plus, les couches déposées dans ces conditions sont stables à l'immersion statique dans l'eau déionisée pour une période d'une semaine. Grâce à l'analyse physico-chimique des dépôts, il a été montré que des valeurs de puissance élevées conduisent à une perte de sélectivité vis-à-vis des fonctions amines primaires, et à l'augmentation de l'épaisseur et du taux de réticulation des couches déposées. Cette deuxième caractéristique rend les dépôts plus fragiles et donc sensibles aux phénomènes de délamination en milieu liquide. En revanche, l'utilisation de valeurs faibles de puissance (1 W) conduit à des couches présentant une sélectivité élevée, mais un faible degré de réticulation qui rend ces couches sensibles à des phénomènes de solubilisation en milieu liquide.

Il a aussi été montré que l'emploi d'une puissance plus élevée (10 W) conduit à une augmentation du caractère énergétique de la décharge et, par conséquent, à une augmentation du taux de fragmentation du précurseur. Cela a été mis en évidence grâce

à l'utilisation de techniques de diagnostic *in situ* de la phase plasmagène. En particulier, les mesures de spectroscopie d'émission optique ont permis de mettre en évidence que l'augmentation de la puissance de la décharge conduit à une augmentation de la température électronique et de la concentration d'espèces réactives au sein de la décharge. Ces résultats ont été confirmés par les analyses de spectrométrie de masse qui ont permis de mettre en évidence la fragmentation du monomère au sein de la décharge ainsi que les espèces stables issues de cette fragmentation. Les mesures de caractérisation *in situ* de la décharge se révèlent ainsi être un outil de caractérisation très puissant afin de prédire les propriétés finales des couches déposées.

L'importance d'une étape de prétraitement du substrat et de post-traitement des couches déposées par un plasma d'argon afin d'améliorer, respectivement, les propriétés à l'interface substrat/dépôt et la cohésion des couches a été également mise en évidence. Enfin, la méthode du *small-punch test* a permis de déformer les échantillons jusqu'à un taux de déformation plastique de 25% et, ainsi, de reproduire les conditions que l'on retrouve lorsque les *stents* sont déployés dans les artères. Les résultats obtenus révèlent que les dépôts présentent des propriétés de cohésion et d'adhérence au substrat telles qu'ils peuvent répondre à la déformation sans se fissurer et/ou se délaminer.

Bien que les résultats obtenus au cours de cette étude préliminaire aient permis d'optimiser les paramètres opératoires du réacteur afin d'obtenir des couches stables en milieu liquide au cours d'une semaine, adhérentes au substrat et riches en fonctions amines primaires, les perspectives liées à ce projet sont nombreuses. En particulier, un travail important reste encore à mener avant de parvenir à la mise au point définitive de *stents* recouverts commercialisables.

Tout d'abord, la stabilité de dépôts en milieu liquide (eau déionisée, milieu pseudo-physiologique type PBS ou solution *Hanks*) devrait être vérifiée pour des périodes de vieillissement plus longues (plusieurs semaines). De plus, comme les analyses XPS et MEB ne permettent pas la mise en évidence de micro-défauts des couches suite à la déformation des échantillons, l'utilisation d'une technique plus appropriée est indispensable. Pour cela, une technique basée sur l'électrodéposition sélective au bismuth sur les zones métalliques non recouvertes est en phase d'optimisation au sein du LBB dans le cas de dépôts fluorocarbonés [1]. En effet, compte tenu de son numéro atomique très élevée ($z = 83$) comparé aux autres éléments présents dans la composition chimique du substrat ou du dépôt, cet élément est

facilement identifiable par analyse MEB, car il donne naissance à des zones à fort contraste (zones claires) là où il est déposé (Figure 1). De plus, c'est un élément qui possède un facteur de sensibilité élevé en XPS (9,1 pour le bismuth par rapport à 2,9 pour le fer et 0,8 pour l'oxygène), ce qui permettrait une identification aisée même pour de faibles quantités de bismuth électrodeposées à la surface des échantillons.

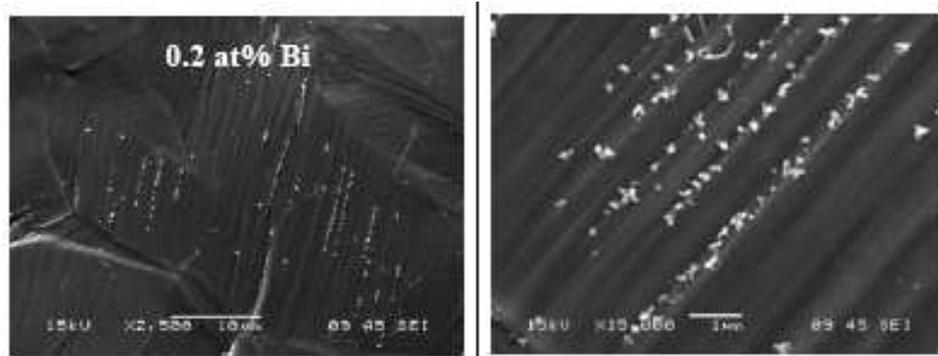


Figure 1 : Images MEB mettant en évidence l'électrodeposition du bismuth (zones claires) sur des substrats d'acier 316L électropoli recouverts par un dépôt fluorocarboné après déformation plastique de 25% [1]

Les dépôts devront également être mis à l'épreuve vis-à-vis les procédés de stérilisation, étape obligatoire avant toute commercialisation de dispositif biomédical. Cependant, les résultats obtenus par Harsch *et al.* ont montré la stabilité des propriétés des dépôts d'allylamine même après trois cycles successifs de stérilisation en autoclave à 120°C pendant 20 minutes [2].

Au cours de cette étude, les dépôts ont été effectués sur des surfaces planes (disques) afin de simplifier leur caractérisation physico-chimique. Cependant, compte tenu de la géométrie cylindrique des *stents*, il faudra étendre les études à des substrats de géométrie tridimensionnelle. Dans un premier temps, il sera nécessaire d'effectuer un réoptimisation de la procédure d'électropolissage des échantillons. Par la suite, il faudra adapter le réacteur plasma afin de pouvoir obtenir un procédé efficace de dépôt sur les *stents*. Pour cela, une solution envisageable est l'application d'une polarisation négative (*bias*) sur l'échantillon. Des résultats prometteurs ont montré la possibilité de traiter efficacement de mini-tubes d'acier sur une profondeur de 5 mm [3]. De plus, l'utilisation de la polarisation négative peut se révéler également utile pour augmenter ultérieurement l'adhérence dépôt/substrat [4].

Une autre étape essentielle à effectuer est l'évaluation des propriétés biologiques des matériaux ainsi développés. Afin de faciliter l'endothélialisation des dispositifs, la stratégie du projet prévoit l'utilisation d'une procédure permettant le greffage de molécules bioactives à partir des fonctions amines primaires présentes à la surface des dépôts. Bien évidemment, cette procédure doit être optimisée. En ce qui concerne le choix des molécules à immobiliser, le choix pourrait se restreindre, dans un premier temps, à la phosphorylcholine ou à la fibronectine, molécules dont le greffage a déjà été effectué avec des résultats prometteurs concernant la prolifération de cellules endothéliales au LBB sur des prothèses cardiovasculaire de *Teflon* aminées par traitement plasma [5, 6]. Une fois la procédure de greffage optimisée, il sera alors possible d'évaluer les performances biologiques des matériaux ainsi obtenus à l'aide de tests *in vitro* (par exemple : adhésion cellulaire et hémocompatibilité).

Les fonctions amines présentes à la surface des dépôts peuvent également être utilisées comme initiateur pour les réactions de polymérisation de matrices polymères hydrosolubles utilisées dans le cas des *stents* à relargage de médicaments (par exemple : le poly(caprolactone) ou le poly(acide lactique)) [7]. Cette approche permettrait ainsi d'obtenir un ancrage chimique entre la couche d'allylamine et la couche de polymère biodégradable, dans laquelle il serait possible d'incorporer des principes actifs. Le relargage de ces dernières se ferait durant la dégradation de la matrice polymère. L'avantage de cette approche par rapport au dépôt direct d'une couche de polymère biodégradable à la surface du *stent* est représenté du fait que, une fois les médicaments relargués et la couche biodégradable disparue, la protection de la surface métallique serait assurée par la couche d'allylamine.

Une fois ces études complétées, des essais *in vivo* seront nécessaires afin d'évaluer les performances des *stents* recouverts chez l'animal avant de passer aux essais cliniques permettant d'obtenir l'autorisation de la part des organismes internationaux pour la commercialisation des dispositifs (FDA aux Etats-Unis et l'Agence Européenne des Médicaments ou EMA en Europe).

En plus de l'application comme revêtement pour les *stents* coronariens, les propriétés de stabilité, d'adhérence et de mouillabilité obtenues pour les couches d'allylamine optimisée au cours de cette étude peuvent trouver d'autres applications. Un exemple est représenté par la microfluidique, un domaine de recherche dans lequel le LGPPTS est également impliqué. La microfluidique est une discipline en plein essor, rendue indispensable dans un premier temps avec l'expansion considérable des

systèmes miniaturisés, puis à travers la diversification des applications dans des domaines très variés (génie des procédés, chimie, science du vivant). Le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) est actuellement le matériau le plus utilisé pour réaliser des microcanaux compte tenu de ses nombreux avantages (élasticité, transparence, inertie biologique, perméabilité aux gaz, coût). Malgré tous ces avantages, le PDMS présente un caractère hydrophobe qui limite son utilisation pour les systèmes biphasiques (formation de gouttes d'huile dans l'eau par exemple) où les propriétés de mouillage des surfaces sont primordiales. L'utilisation d'un dépôt d'allylamine, hydrophile et stable en milieu liquide, à l'intérieur des microcanaux permettrait de limiter l'interaction de la goutte d'huile avec la surface des microcanaux. De plus, ces microcanaux recouverts d'un dépôt d'allylamine pourraient permettre d'établir un lien direct entre la microfluidique et le projet des *stents* coronariens recouverts. En effet, il serait possible d'effectuer un suivi en temps réel, en mode dynamique, des interactions dépôt/milieu liquide ou dépôt/cellules en faisant couler un liquide (eau déionisée ou une solution pseudo-physiologique) ou des cellules dans les microcanaux, permettant ainsi de simuler l'efficacité des revêtements dans un système présentant les meilleures ressemblances avec une artère.

2. Bibliographie

- [1] Holvoet S., Horny P., Turgeon S., Chevallier P., Pireaux J.J., Mantovani D., *Electrochim. Acta* **55**, 1042 (2010)
- [2] Harsch, A., Calderon J., Timmons R.B., Gross G.W., *J. Neurosci. Methods* **98**, 135-144 (2000)
- [3] Nelea V., Holvoet S., Turgeon S., Mantovani D., *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **42**, 225208 (2008)
- [4] Yang Z.L., Wang J., Luo R.F., Maitz M.F., Jing F.J., Sun H., Huang N., *Biomaterials* **31**, 2072 (2010)
- [5] Chevallier P., Janvier R., Mantovani D., Laroche G., *Macromol. Biosci* **5**, 829 (2005)
- [6] Vallieres K., Petitclerc E., Laroche G., *Macromol. Biosci.* **7**, 738 (2007)
- [7] Sui Y., Zhao J., Gan S., Zhao H., Yang W., *J. Appl. Polym. Sci.* **105**, 877 (2007)

Annexe 1

1. Publications avec comité de lecture

- 1) E. Gallino, S. Massey, M. Tatoulian, D. Mantovani, *Plasma polymerized allylamine films deposited on 316L stainless steel for cardiovascular stent coatings*, Surface and Coatings Technology (Article Soumis, Janvier 2010)
- 2) S. Massey, E. Gallino, P. Cloutier, M. Tatoulian, L. Sanche, D. Mantovani, D. Roy, *Low-energy electrons and X-ray irradiation effects on plasma-polymerized allylamine bioactive coatings for stents*, Polymer Degradation and Stability Vol. 95 (2010) p. 153-163
- 3) E. Gallino, F. Arefi-Khonsari, M. Tatoulian, D. Mantovani, *Plasma surface modification of 316L stainless steel for cardiovascular stent coating*, Journal of Advanced Material Reserach Vols. 89-91 (2010) p.196-201
- 4) M. Tatoulian, E. Gallino, R. Jafari, F. Arefi-Khonsari, L. Tatoulian, J.P. Borra, F. Lewis, D. Mantovani, *Plasma and electrospray deposition to improve the biocompatibility of stents*, Materials Science Forum Vols. 539-543 (2007) p. 529-534

2. Conférences internationales

- 1) E. Gallino, S. Massey, D. Mantovani, M. Tatoulian*, *Towards the optimization of plasma polymerized allylamine thin films for cardiovascular stent coating: correlation between plasma diagnostic and film characteristics*, 53rd SVC Technical Annual Conference, Orlando – Etats-Unis (17-22 Avril 2010) – *Présentation orale*
- 2) E. Gallino*, F. Arefi-Khonsari, M. Tatoulian, D. Mantovani, *Plasma surface modification of 316L stainless steel for cardiovascular stent coating*, Thermec' 2009, Berlin – Allemagne (25-29 Août 2009) – *Présentation poster*

- 3) E. Gallino*, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, D. Mantovani, *Plasma deposition of allylamine thin films to improve the performance of coronary stents*, 27th Canadian Biomaterial Society Meeting, Québec City – Canada (20-23 Mai 2009) – *Présentation orale*

- 4) E. Gallino*, F. Arefi-Khonsari, D. Mantovani, M. Tatoulian, *Plasma polymerized allylamine films deposited on 316L stainless steel for cardiovascular stent coating*, 1st International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Tours – France (15-19 Mars 2009) – *Présentation poster*

- 5) M. Tatoulian*, E. Gallino, R. Jafari, F. Arefi-Khonsari, L. Tatoulian, J.P. Borra, F. Lewis, D. Mantovani, *Plasma and electrospray deposition to improve the biocompatibility of stents*, Thermec' 2006, Vancouver – Canada (4-8 Juillet 2006) – *Présentation orale*