THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Génie des Procédés et Technologies Avancées

Présentée par
M. Alexandre VALT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Etude de deux procédés de polymérisation d'un précurseur gazeux dans un plasma radiofréquence basse pression et liquide déposé sur un substrat activé par décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique : application aux propriétés antifouling.

Soutenue le 26 Septembre 2008 devant le jury composé de :

LEONARD, D.	Rapporteur	Professeur de l'Université Claude Bernard-Lyon1
MANTOVANI, D.	Rapporteur	Professeur de l'Université Laval, Québec, Canada
AREFI-KHONSARI, F.	Examinateur	Professeur de l'Université Paris 6
BORRA, J.-P.	Directeur de thèse	Chargé de recherche au CNRS
DUFOUR-GERGAM, E.	Examinateur	Professeur de l'Université Paris 11
MORVAN, D.	Invité	Professeur de l'Université Paris 6
TATOULIAN, M.	Directeur de thèse	Professeur de l'Université Paris 6

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les procédés de dépôt de couches minces pour l'obtention de propriétés antifouling..... 21

I Formation et stratégie d'élimination des biofilms..... 21

I.1 Définition et étapes conduisant à la formation d'un biofilm.....21

I.1.1 Définition et historique 21

I.1.2 Formation d'un biofilm.....21

I.1.3 Contexte économique.....23

I.2 Moyens de lutte contre la présence de biofilms 24

I.2.1 Traitements curatifs des surfaces contaminées.....24

I.2.2 Traitements préventifs 24

I.2.3 Stratégie de formation de couches minces possédant des fonctions éther 25

II Procédé de polymérisation de couches minces par plasma basse pression..... 27

II.1 Le plasma.....27

II.1.1 Définition.....27

II.1.2 Classification 27

II.2 Polymérisation par plasma basse pression 28

II.2.1 Généralités.....28

II.2.2 Polymérisation de composés éthérés par plasma basse pression.....30

II.2.2.1 Choix du précurseur éthéré 30

II.2.2.2 Influence des paramètres opératoires du plasma sur la sélectivité 34

a Influence de la géométrie de l'enceinte.....34

b Influence de la puissance de la décharge 35

c Influence du paramètre de Yasuda (W/FM) 40

d Influence de la pression dans l'enceinte 41

II.2.3 Conclusion.....44

III Procédé de polymérisation de couches minces par plasma à pression atmosphérique 45

III.1 Principe de polymérisation à partir de précurseurs liquides et gazeux 45

III.2 Les décharges à barrières diélectriques 48

III.2.1 Caractéristiques électriques des DBD.....48

III.2.2 Paramètres de régulation de la DBD 51

III.2.2.1 Influence de la tension.....51

III.2.2.2 Fréquence 52

III.2.2.3 Distance inter-électrodes.....52

III.3 Traitement de surface par DBD à pression atmosphérique 53
III.3.1 Modifications morphologiques 53
III.3.2 Modifications chimiques 54
III.4 Polymérisation à pression atmosphérique en post-décharge 57
III.4.1 Paramètres influant sur la quantité de sites initiateurs de polymérisation en surface créée par décharge à pression atmosphérique 57
III.4.2 Paramètres influant sur les rendements de polymérisation à pression atmosphérique par greffage en post-décharge 59
III.4.2.1 Influence de la quantité de radicaux ou de fonctions peroxyde en surface 59
III.4.2.2 Influence du temps de polymérisation 60
III.4.2.3 Influence de la température de polymérisation 62
III.4.2.4 Influence de la concentration du monomère 63
III.5 Utilisation de la Pulvérisation électrohydrodynamique comme moyen de dépôt du monomère liquide 65
III.5.1 Principe de la Pulvérisation ElectroHydroDynamique 65
III.5.2 Influence des paramètres de régulation de la PEHD 68

IV Conclusions de l'étude bibliographique 70

Chapitre 2 : Etude et optimisation de la polymérisation de composés éthérés par plasma RF basse pression 85

I Description du réacteur de dépôt pour le procédé de polymérisation d'un monomère gazeux par plasma RF basse pression 87
I.1 Description du réacteur 87
I.2 Choix des précurseurs 89
I.3 Choix des substrats utilisés 91

II Optimisation du procédé plasma basse pression pour la polymérisation de composés éthérés 93
II.1 Caractérisation physico-chimique des dépôts par plasma basse pression 93
II.1.1 Mise en évidence de la polymérisation du monomère saturé (DEGDME) 93
II.1.2 Contrôle de la sélectivité du procédé 97
II.1.2.1 Influence du monomère 98
II.1.2.2 Influence de la puissance 100
a Analyse de la composition surfacique des dépôts par XPS 100
b Analyse par ToF-SIMS de la structure des polymères formés 103
II.1.2.3 Influence du débit de gaz vecteur 112

II.1.2.4 Influence de la fréquence de pulsation de la décharge....113
II.1.2.5 Influence du temps de traitement....114
II.2 Analyse de la phase plasmagène par spectrométrie de masse....116
II.2.1 Principe de mesures....116
II.2.2 Etude d'un plasma d'argon entraînant les vapeurs de monomère....116
II.2.2.1 Cas du monomère DEGDME....116
II.2.2.2 Cas du monomère DEGMVE....122
II.2.3 Corrélation entre les analyses in situ et ex situ....126
II.3 Conclusion....127

III Application aux propriétés antifouling.... 129

III.1 Etude de la résistance des couches de polyDEGDME à une immersion dans l'eau et à la stérilisation par autoclave....129
III.2 Analyses biologiques de la propriété d'anti-encrassement (« antifouling »)....131
III.2.1 Protocole expérimental....131
III.2.2 Résultats pour les dépôts de poly-DEGDME....132
III.2.3 Comparaison avec les dépôts de polyDEGMVE....135

IV Conclusion.... 137

Chapitre 3 : Etude de la polymérisation d'un précurseur liquide déposé par pulvérisation électrohydrodynamique en post-décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique.... 143

I Conception du procédé de dépôt de couches minces fonctionnalisées sur films polymère.... 143

I.1 Principe du procédé de dépôt de couches minces....143
I.2 Conditions de prétraitement par Décharge à Barrière Diélectrique....144
I.2.1 Choix et propriétés du substrat et préconditionnement....144
I.2.2 Dispositif expérimental....146
I.2.3 Conditions de prétraitement des substrats de polystyrène....148
I.2.3.1 Caractéristiques impulsionnelles des microdécharges dans l'air....148
I.2.3.2 Propriétés physico-chimiques des substrats prétraités par DBD en fonction de la densité surfacique d'énergie....151
I.2.3.3 Comparaison des systèmes de décharge sur les conditions critiques de prétraitement....156
I.2.4 Conclusion....160
I.3 Définition des conditions de Pulvérisation EHD....161
I.3.1 Dispositif expérimental et diagnostiques....161

I.3.2 Conditions d'obtention du mode cône-jet 162
I.3.2.1 Succession des modes de Pulvérisation EHD 162
I.3.2.2 Gamme de fonctionnement en débit de liquide du mode cône-jet 165
I.3.3 Définition des conditions de PEHD pour le dépôt de DEGMVE 165
I.4 Conditions de polymérisation et de séchage des couches de DEGMVE formées 167
I.5 Conclusion 172

II Dépôt de couches minces biofonctionnelles 173

II.1 Protocole de formation des couches 174
II.1.1 Paramètres critiques du procédé et moyens de régulation 174
II.1.2 Représentativité des résultats 175
II.2 Mise en évidence de la polymérisation 175
II.2.1 Variation de la masse du substrat avant et après dépôt 175
II.2.2 Morphologie du substrat avant et après dépôt 177
II.2.3 Structure de la couche formée 179
II.2.3.1 Composition chimique des dépôts 179
a Fonctionnalité des dépôts 179
b Composition surfacique des dépôts 180
c Composition volumique 185
II.2.3.2 Homogénéité sur la largeur des dépôts 193
a Homogénéité en volume 193
b Homogénéité en surface 194
II.3 Influence des conditions opératoires du procédé global sur les rendements de polymérisation par initiation radicalaire en surface 196
II.3.1 Analyse des dépôts sans prétraitement 196
II.3.2 Influence du délai entre la décharge DBD et le dépôt sur la durée de vie des espèces actives créées en surface 198
II.3.3 Influence de la densité surfacique d'énergie sur les rendements de polymérisation 200
II.3.4 Influence d'une variation de la masse déposée par unité de surface sur les masses finales polymérisées 202
II.4 Résistance des couches de polyDEGMVE à l'immersion dans l'eau 205
II.5 Conclusions 213

ANNEXE 1 : Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS) 223

ANNEXE 2 : Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry (ToF-SIMS) 225

ANNEXE 3 : Microscope Electronique à Balayage (MEB) 226

ANNEXE 4 : Protocole de mesures par High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) *227*

ANNEXE 5 : Fourier Transform InfraRed spectroscopy by Attenuated Total Reflectance (FTIR- ATR) *228*

ANNEXE 6 : Méthode de dosage des espèces actives en surface *230*

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : cycle de vie d'un biofilm 22

Figure 2 : Clichés MEB représentant a) une bactérie à l'état planctonique, b) l'adhésion permanente de microorganismes sur la surface sous forme sessile, c) le développement des microcolonies et d) le biofilm formé 22

Figure 3 : Mécanisme de polymérisation par plasma[55] 29

Figure 4 : Evolution des composantes du pic C1s en XPS en fonction des monomères (plasma RF, 80W pendant 2min puis 5W ou 20W pendant 5min avec W/FM_W=constante)[44]. 32

Figure 5 : Quantité de Fibrinogènes marqués par ^{125}I adsorbé et retenus après lavage sur des dépôts par plasma de glymes et d'éthers couronnes..... 33

Figure 6 : Evolution par IRTF a) de l'intensité et b) du rapport des bandes C-O (1100 cm^{-1}) et C-H (2800-3000 cm^{-1}), obtenus sur wafer de silicium avec le DEGDME à des puissances comprises entre 1 et 15W (échantillons en post-décharge, 20 mTorr, 30 min de dépôt).[40] 35

Figure 7 : Evolution des composantes du pic C1s par XPS en fonction de la puissance (en W) (échantillons en post-décharge, 20 mTorr, 30 min de dépôt)..... 36

Figure 8 : Pourcentages de cellules fibroblastes de souris L929 ayant adhéré sur les dépôts de poly-DEGDME après 1 ou 2 jours d'incubation et du surnageant après 1 jour d'incubation.[40] 37

Figure 9 : Représentation schématique d'un plasma en mode continu et d'un plasma en mode pulsé (N.B. si le time off est trop faible, il y a accumulation de la densité d'ions et d'électrons). 38

Figure 10 : Spectres XPS haute résolution du pic C1s de films de poly-(triéthylèneglycol monovinyl éther) déposés en mode pulsé en fonction de la puissance et du duty cycle.[46] 39

Figure 11 : Influence du paramètre W/F sur le pourcentage de rétention des quantités d'oxygène et de fonctions carboxylate (méthylméthacrylate, plasma RF, P = 10 W) [72] . 41

Figure 12 : Courbes V=f(pxd) de Paschen pour différents gaz. 43

Figure 13 : Dépôt par injection de gouttes neutres dans une décharge homogène à pression atmosphérique[80,81] 46

Figure 14 : Schéma représentant la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes à partir de radicaux créés en surface[-] 47

Figure 15 : Représentation des différentes géométries d'électrodes pour les décharges DBD 49
Figure 16 : Figure de Lichtenberg des pieds des microdécharges. 49
Figure 17 : Oscillogrammes de courant et de tension d'une DBD dans l'air et zoom sur une micro-décharge en impulsion positive 50
Figure 18 : Figures de Lichtenberg d'une DBD à différentes puissances (diélectrique : verre 2mm distance inter-électrodes : 3mm, 5kPa, 50kHz, air)[106] 51
Figure 19 : Evolution du nombre de microdécharges en fonction de la tension appliquée (diélectrique : verre 2mm distance inter-électrodes : 3mm, 5kPa, 50kHz, air)[106]..... 52
Figure 20 : Charge par microdécharge selon la distance inter-électrodes (verre, e=2 mm)[105]. 52
Figure 21 : PolyEthylène a) non traité et b) traité par DBD (distance inter-électrodes=0,5mm, 30kHz, 3J/cm²) 53
Figure 22 : Rugosité de surface d'un film de PET en fonction du temps de traitement. 54
Figure 23 : Evolution du rapport O/C mesuré par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) en fonction du temps de traitement pour un substrat laminé de PE/PET..... 55
Figure 24 : Spectres XPS du pic C1s obtenus pour (a) le PE/PET non traité et (b) traité par DBD dans l'air. (75 kHz, 5 mJ, 1 s de traitement, distance inter-électrides = 1,6 mm) .. 55
Figure 25 : Evolution de la forme d'une goutte d'eau sur a) du verre et b) du PET avant (haut) et après (bas) plasma (configuration pointe-plan, 50 kHz, sous flux d'argon à PA) [88] 56
Figure 26 : Masse de polyacide acrylique formé sur PE par unité de surface en fonction de la tension appliquée pour une décharge couronne à pression atmosphérique..... 58
Figure 27 : Masse de polyacide acrylique formé sur PE par unité de surface en fonction du temps de traitement pour une décharge couronne à pression atmosphérique. 58
Figure 28 : Corrélation entre le degré de greffage et de la quantité de peroxydes en fonction du temps de traitement par plasma. 60
Figure 29 : Etude du temps de polymérisation en fonction de la masse de polymère formé par unité de surface et de l'angle de contact (eau) des dépôts de polyAAc sur PU. 61
Figure 30 : Effet de la température de la réaction de greffage en fonction de la masse de polymère formé par unité de surface et de l'angle de contact (eau) des dépôts de polyAAc sur PU. 62
Figure 31 : Schéma représentant la différence entre les brins de polymérisation par greffage et par homopolymérisation. 62
Figure 32 : Evolution de la masse de polymère formé par unité de surface en fonction de la concentration en acide acrylique dans l'eau pour les dépôts de polyAAc sur PU. 63

Figure 33 : Schéma du dispositif nécessaire à la production de gouttelettes chargées par PEHD 65
Figure 34 : Représentation des deux rayons de courbure relatifs au cône pour le calcul de la pression capillaire. 66
Figure 35 : Principe physique de la Pulvérisation EHD. 67
Figure 36 : Evolution des modes de production de gouttes lors de l'augmentation de la tension appliquée entre la buse et le plan.[123-125] 68
Figure 37 : Stratégie de l'étude 86
Figure 38 : Schéma du réacteur de dépôt par plasma sous basse pression 87
Figure 39 : Spectre FTIR d'un dépôt de DEGDME réalisé par plasma basse pression sur wafer de silicium (1 0 0) (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, P=1W(CW), t=60min) 93
Figure 40 : Spectre FTIR du DEGDME pur[2] 94
Figure 41 : Spectre XPS basse résolution de wafer de silicium a) non traité et b) traité par plasma Ar / DEGDME. 95
Figure 42 : Spectre XPS du C1s à la surface d'un échantillon de Thermanox® a) non traité et b) traité par plasma Ar / DEGDME 96
Figure 43 : Spectres XPS du C1s à la surface d'un film de Thermanox® a) non traité, b) traité par plasma Ar/DEGDME et c) traité par plasma Ar/DEGMVE. 99
Figure 44 : Evolution du pourcentage relatif de fonctions éther en fonction de la puissance injectée dans le plasma RF pour le DEGDME. 101
Figure 45 : Evolution du pourcentage relatif de fonctions éther en fonction de la puissance injectée dans le plasma RF pour le DEGMVE. 103
Figure 46 : Evolution du rapport des intensités normalisées des pics m/z=45,03$^+$; 89,06$^+$ et 133,09$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGDME par ToF-SIMS en ode positif. 105
Figure 47 : Evolution du rapport des intensités normalisées des pics ToF-SIMS en mode positif m/z = 31,02$^+$; 45,03$^+$; 59,05$^+$; 87,04$^+$ et 103,07$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGDME. 106
Figure 48 : Schéma d'une chaîne de polymère a) peu et b) très réticulée. 106
Figure 49 : Evolution du rapport des intensités normalisées des pics m/=43, 55 et 69 en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGDME. 107
Figure 50 : Evolution du rapport des intensités normalisées par ToF-SIMS en mode continu des pics m/z=45,03$^+$; 89,06$^+$ et 133,09$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-

DEGMVE. 109
Figure 51 : Evolution du rapport des intensités normalisées par ToF-SIMS en mode continu des pics m/z=31,02$^+$; 43,02$^+$; 45,03$^+$; 55,02$^+$; 57,03$^+$; 59,05$^+$; 69,03$^+$; 71,05$^+$; 73,03$^+$; 73,06$^+$; 87,04$^+$; 103,07$^+$ et 115,07$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGMVE. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min**)** 110
Figure 52 : Evolution du rapport des intensités normalisées par ToF-SIMS en mode continu des pics m/z=43,05$^+$; 55,05$^+$; 57,07$^+$; 69,07$^+$; 71,09$^+$; 103,,05$^+$; 115,05$^+$ et 133,10$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGMVE. 111
Figure 53 : Evolution du débit de monomère en fonction du débit d'argon 113
Figure 54 : Evolution de l'épaisseur du dépôt de poly-DEGDME mesuré par ellipsométrie en fonction du temps de traitement 114
Figure 55 : Système de prélèvement du gaz pour la mesure de spectrométrie de masse. 116
Figure 56 : Spectre de fragmentation du DEGDME par spectrométrie de masse représentant le pourcentage normalisé par rapport au pic majoritaire à m/z=59 de chaque espèce en fonction du rapport m/z. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, p(SM)=5,4.10^{-5}mbar) 117
Figure 57 : Evolution de l'intensité du signal pour différents fragments mesurés par spectrométrie de masse en fonction de la puissance à partir d'un mélange Ar/DEGDME 121
Figure 58 : Spectre de fragmentation du DEGMVE par spectrométrie de masse représentant le pourcentage normalisé par rapport au pic majoritaire à m/z=45 de chaque espèce en fonction du rapport m/z. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, p(SM)=5,4.10^{-5}mbar) 122
Figure 59 : Evolution de l'intensité du signal pour différents fragments mesurés par spectrométrie de masse en fonction de la puissance à partir d'un mélange Ar/DEGMVE. 125
Figure 60 : Comparaison entre la valeur du pourcentage relatif d'éther mesuré en XPS et le rapport I(éther)/I(Ar) en spectrométrie de masse par modification de la puissance nette injectée au plasma. 127
Figure 61 : Evolution de l'épaisseur des dépôts mesurée par ellipsométrie à différents temps de traitement pour les échantillons non immergés (●) et immergés (■). 131
Figure 62 : Evolution de la mesure de fluorescence des cellules fibroblastes pour différentes puissances de plasma en fonction des temps de contact entre les dépôts de poly-

DEGDME et le milieu de culture cellulaire. (Conditions : DEGDME, Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)..... 133
Figure 63 : Clichés par microscope optique du a) PEG commercial, du b) Thermanox® non traité après 1 jour d'incubation et de polyDEGDME à a) 1W, b) 2W et c) 5W au bout de 5 jours d'incubation. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min) 133
Figure 64 : Evolution de la mesure de fluorescence des cellules fibroblastes pour différentes puissances de plasma en fonction des temps de contact entre les dépôts de poly-DEGMVE et le milieu de culture cellulaire. (Conditions : DEGMVE, Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)..... 135
Figure 65 : Clichés par microscope optique de polyDEGMVE à a) 1W, b) 2W et c) 5W au bout de 5 jours d'incubation. 136
Figure 66 : Principe du dépôt par Pulvérisation EHD en post-décharge dans l'air à pression atmosphérique. 143
Figure 67 : Formule chimique du PolyStyrène 144
Figure 68 : Formule chimique du PolyÉthylène. 145
Figure 69 : Dispositif expérimental pour le prétraitement des films de polymère avec caractérisation électrique de la décharge. 146
Figure 70 : Schéma du deuxième dispositif DBD avec plaque en laiton. 147
Figure 71 : Evolution de la puissance nette, des pertes par conduction et de la puissance réelle du plasma en fonction de la tension aux bornes des diélectriques dans l'air. 149
Figure 72 : Différence de physionomie de la décharge à barrière diélectrique pour des tensions a) inférieures et b) supérieures à 14 kV, pour le premier système de décharge. 150
Figure 73 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec des films de PS en fonction de la densité surfacique d'énergie par rapport au polystyrène non traité (E_s=0J/cm²). 151
Figure 74 : Spectres C1s par XPS d'un PS non traité et d'un PS traité par DBD (Conditions : PS 0,125mm, Es=4J/cm², f=45kHz, v=4,3mm/s, barreau alumine, die=0,5mm dans l'air) 152
Figure 75 : Evolution du rapport O/C (mesuré par XPS) en fonction de la densité surfacique d'énergie sur PS (le substrat non prétraité est caractérisé par une valeur de E_s égale à 0). 154
Figure 76 : Evolution des différentes composantes du pic C1s par XPS dans la direction parallèle à la décharge. 154

Figure 77 : Evolution de la morphologie (par MEB) du PS non traité et traité à différentes E_s par DBD. (Conditions : PS, barreau d'alumine, f=45kHz, die=0,5mm dans l'air)..... 155
Figure 78 : Evolution de la densité surfacique d'énergie critique en fonction de la vitesse de défilement du plateau pour la décharge barreau/plan sur PS (e=0,125mm). 156
Figure 79 : Densité surfacique d'énergie en fonction de la tension crête à crête pour un film de PE (e=0,100mm) 157
Figure 80 : Evolution de la densité surfacique d'énergie en fonction de la vitesse de défilement du substrat pour la décharge plan-plan sur a) PS et b) PE. 158
Figure 81 : Evolution de la densité surfacique de puissance pour le PS en fonction de la vitesse de défilement du substrat pour la décharge plan-plan. 159
Figure 82 : Dispositif expérimental et diagnostiques « in-situ » pour la production de gouttelettes monodispersées et chargées par Pulvérisation EHD..... 161
Figure 83 : Courant de nébulisât selon la tension pour une solution de DEGMVE (Conditions : 61µS.m^{-1}, Q=0,5mL/h, Dext(buse)=0,4mm, Dint(buse)=0,25mm, d(i-e)=4cm) 164
Figure 84 : Courant de nébulisât selon la tension pour une solution de DEGMVE (Conditions : 61µS.m^{-1}, Q=0,5mL/h, Dext(buse)=0,4mm, Dint(buse)=0,25mm, d(i-e)=4cm) 164
Figure 85 : Photos MEB de a) PS non traité, b) PS avec dépôt de AOE (décharge plan-plan, E_s=1,4J/cm², Δt=20s, m_s=450µg/cm²), c) inox 316L non traité[13] et d) inox avec dépôt d'Allylamine[13] (décharge barreau-plan, E_s=3J/cm², $t_{dépôt}$=10min, Qliq.=2 ml.h^{-1})..... 168
Figure 86 : Pression dans le dessiccateur contenant des échantillons, en fonction du temps, utilisé pour la mise sous vide des couches ($V_{dessiccateur}$ ~ 20L, trompe à eau) 169
Figure 87 : Dynamique de polymérisation en fonction du temps de séchage dans l'air et sous vide pour une masse de monomère déposée par unité de surface de a) 62,5µg/cm² et b) 179µg/cm² (Conditions : PS, DEGMVE, E_s=9,3J/cm², Δt=23s)..... 170
Figure 88: Organisation et stratégie de l'étude 173
Figure 89 : Schéma de principe du procédé pour le calcul des bilans matières. 176
Figure 90 : Observations au MEB d'un a) PS non traité, b) PS traité par DBD et c) PS traité ayant subit un dépôt..... 178
Figure 91 : Tranche d'un échantillon de polyDEGMVE par MEB 179
Figure 92 : Evolution de la valeur de l'angle de contact (AC) de l'eau aux différents stades du procédé sur le polystyrène et le polyéthylène. 180

Figure 93 : Spectres XPS globaux du a) PS non traité, b) PS traité par DBD et c) d'un dépôt de polyDEGMVE réalisé sur PS prétraité par DBD. 182
Figure 94 : Spectres XPS haute résolution du pic C1s de polystyrène a) traité par DBD (E_s=9,3J/cm², décharge barreau-plan, d(i-e)=0,5mm,) et b) d'un polystyrène traité dans les mêmes conditions avec ensuite un dépôt de polyDEGMVE formé par PEHD en mode cône-jet. 183
Figure 95 : Spectres XPS haute résolution du pic C1s de PS traités par DBD avec dépôt. (Conditions : décharge barreau-plan, a) E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=62,5g/cm² ; b) E_s=4,3J/cm², Δt=20s, m_s=90µg/cm²) 184
Figure 96 : Chromatogramme d'un mélange de référence DEGMVE/méthanol par HPLC. 186
Figure 97 : Chromatogrammes a) du mélange de méthanol et DEGMVE purs, b) de la solution de DEGMVE mise en contact avec du Polystyrène non traité et traité par DBD. 187
Figure 98 : chromatogramme par HPLC de la solution commerciale de HAP-16 et de trois composés purs (toluène, éthylbenzène, méthylnaphtalène). 189
Figure 99 : Spectre FTIR-ATR du PS non traité 190
Figure 100 : Spectre FTIR-ATR au centre du PS traité par DBD avec dépôt de DEGMVE. 191
Figure 101 : Spectre FTIR du DEGMVE pur liquide. (Sigma-Aldrich) 192
Figure 102 : Spectre FTIR-ATR à 2cm du centre du PS traité par DBD avec dépôt de DEGMVE. 193
Figure 103 : Evolution de l'absorbance de la fonction éther et de l'absorbance de la fonction C=O[13] en fonction de la position de l'analyse suivant l'axe perpendiculaire au déplacement du substrat. 194
Figure 104 : Evolution des pourcentages des différentes composantes du pic C1s par XPS d'un échantillon de PS traité DBD avec un dépôt de polyDEGMVE en fonction de la position suivant l'axe perpendiculaire au défilement du substrat. 195
Figure 105 : Mesure a) des masses initiales et b) des rendements de polymérisation pour des échantillons non prétraité, pulvérisé par PEHD ou déposé sans champ électrique, et polymérisés à la lumière ou dans le noir. 196
Figure 106 : Evolution du rendement de polymérisation en fonction du temps de transit entre le prétraitement par DBD et le dépôt sur PE. 199
Figure 107 : Evolution du rendement de polymérisation en fonction de la densité surfacique d'énergie pour différentes masses déposées par unité de surface. 201

Figure 108 : Evolution de la masse finale polymérisée en fonction de la masse déposée par unité de surface pour différentes densités surfaciques d'énergie. 203
Figure 109 : Evolution de l'angle de contact des échantillons de polystyrène non traités, traités par DBD, traité avec dépôt non immergé et immergé. 206
Figure 110 : Spectres XPS C1s haute résolution de a) PS traité DBD b) PS traité DBD avec dépôt de polyDEGMVE non immergé et c) PS traité avec dépôt de polyDEGMVE immergé dans l'eau. (Conditions : PS, DEGMVE, décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=62,5µg/cm²) 207
Figure 111 : Cliché réalisé par MEB sur un dépôt de polyDEGMVE avec lavage par dépôt d'une goutte d'eau de 0,3mL. 209
Figure 112 : Influence de la distance inter-électrodes sur la différence d'absorbance de la fonction éther mesuré par FTIR-ATR entre les zones lavées et non lavées pour deux densités surfaciques de puissance. 210
Figure 113 : Influence du couplage fréquence/tension sur la différence d'absorbance de la fonction éther mesurée par FTIR-ATR entre les zones lavées et non lavées pour deux flux surfaciques d'énergie. 211
Figure 114 : Influence de la tension sur la différence d'absorbance de la fonction éther mesurée par FTIR-ATR entre les zones lavées et non lavées pour deux fréquences de décharge. 212
Figure 115 : Composition en acétonitrile dans le mélange acétonitrile / eau en fonction du temps. 227
Figure 116 : Schéma du faisceau lumineux et des ondes évanescentes par FTIR-ATR 228
Figure 117 : Evolution des niveaux d'énergie d'un spin électronique soumis à un champ magnétique. 230
Figure 118 : Schéma réactionnel de différents radicaux carbonés avec de l'oxyde nitrique[2] 231
Figure 119 : Formule du 1,1-Diphényl-2-Picrylhydrazyl (DPPH) 232

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Données sur les différents produits éthérés utilisés dans la littérature pour la polymérisation de composés éthéré par plasma basse pression.[36-] 31
Tableau 2 : Caractéristiques typiques d'une microdécharge dans l'air avec une distance inter-électrodes de 1mm 50
Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des deux produits éthérés utilisés dans l'étude 90
Tableau 4 : Pourcentages atomiques des différents éléments sur les spectres du wafer non traité et traité par plasma Ar/DEGDME 94
Tableau 5 : Pourcentage relatif des différentes fonctions présentes dans le spectre C1S pour le Thermanox® non traité, traité par plasma Ar/DEGDME et par plasma Ar/DEGMVE. . 99
Tableau 6 : Corrélation entre le duty cycle et la puissance réelle, le time on et le time off en mode pulsé (f=1Hz) 101
Tableau 7 : Principales contributions et assignations des différents pics m/z présents sur les spectres ToF-SIMS de poly-DEGDME en polarité positive 104
Tableau 8 : Principales contributions et assignations des différents pics m/z présents sur les spectres ToF-SIMS de poly-DEGMVE en polarité positive. 108
Tableau 9 : Evolution entre 1 et 10W des proportions de chaque famille de composés pour les deux monomères. 111
Tableau 10 : Evolution du taux relatif de fonctions C-O par XPS en fonction du débit d'argon (Conditions : DEGDME, P(générateur)=1W pulsé; duty cycle=50% ;P(réelle)=0,5W fréquence du pulse=1Hz ; p=0,5mbar ; t=60min) 112
Tableau 11 : Evolution du pourcentage relatif en fonctions C-O en surface par XPS en fonction de la fréquence de pulsation du générateur 113
Tableau 12 : Résumé des conditions optimales de traitement par plasma basse pression 115
Tableau 13 : Valeurs de fragmentation pour les espèces les plus probables de la fragmentation du DEGDME par le plasma 119
Tableau 14 : Méthode de calcul de l'intensité des différents fragments produits par le DEGDME 120
Tableau 15 : Valeurs de fragmentation pour les espèces les plus probables de la fragmentation du DEGMVE par le plasma 124
Tableau 16 : Méthode de calcul de l'intensité des différents fragments produits par le DEGMVE 125

Tableau 17 : Evolution des pourcentages de carbone, d'oxygène et des différentes composantes du pic C1s par XPS en fonction du type de dépôt sur Thermanox® et de l'immersion ou de la stérilisation. (Conditions : DEGDME, Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, P=1W(CW), t=60min)..... 130
Tableau 18 : Caractéristiques du film de polystyrène (PS) cristal. (Goodfellow / ST311125) 145
Tableau 19 : Caractéristiques du film de polyéthylène basse densité (PE). (Goodfellow : ET311201)..... 145
Tableau 20 : Modification des pourcentages des différentes composantes du pic C1s et du rapport O/C par XPS en fonction du type de prétraitement DBD sur PS (le substrat non prétraité est caractérisé par une valeur de E_s égale à 0). 153
Tableau 21 : Conditions critiques de déformation des substrats de PS et PE par DBD dans l'air. (Conditions : di-e=0,5mm, f=30kHz, dans l'air)..... 160
Tableau 22 : Conditions de pulvérisation EHD en mode cône jet. 166
Tableau 23 : Caractéristiques physicochimiques de deux composés proches du DEGDME : le MEGMVE et le AOE 167
Tableau 24 : Noms et structures chimiques des composés de la solution de HAP-16 et des trois composés purs servant de références. 188
Tableau 25 : Composantes du pic C1s par XPS du PS prétraité, du PS avec dépôt non immergé et du PS avec dépôt immergé. 207

INTRODUCTION GENERALE

L'objectif de ce travail de recherche est de développer un procédé « voie sèche » et un procédé voie humide » afin de réaliser des dépôts de couches minces empêchant l'adhésion de microorganismes sur leur surface. La diminution de cette adhésion limite la formation de biofilms responsables, entre autres, des infections nosocomiales lors de leur développement sur le matériel médical (pompes d'hémodialyse, respirateurs artificiels, circuits d'air conditionné, implants, prothèses dentaires,…). La destruction de ces biofilms est difficile à cause de la présence d'une matrice polymère, entourant les microorganismes, qui empêche la pénétration des antibiotiques vers les cellules visées. L'utilisation d'agents antimicrobiens et antibactériens puissants (HOCl, NaOH, HNO_3, NH_2SO_3H,…) est alors nécessaire mais entraîne un risque pour l'environnement et pour le personnel médical. Le dépôt de couches minces permet donc de limiter les infections et l'utilisation de produits chimiques de désinfection, dangereux pour le personnel.

Les deux procédés de dépôt de couches minces étudiés sont réalisés sur des substrats sous forme de films de polymère :

1) en voie sèche par la polymérisation par plasma radiofréquence sous basse pression de deux monomères gazeux ;

2) et en voie humide par la polymérisation en post-décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique d'un monomère liquide déposé par pulvérisation électrohydrodynamique.

L'étude sous plasma basse pression a été réalisée dans le cadre du projet européen ACTECO (Eco efficient activation for hyper functional surfaces, responsable scientifique au LGPPTS : Pr F. Arefi-Khonsari). Ce projet réunit 28 partenaires et a pour objectif de répondre à des problématiques liées aux domaines de la santé, du textile et de l'emballage alimentaire.

Dans le premier chapitre, nous étudierons la formation des biofilms et les moyens de lutte en évitant leur formation ou en détruisant les biofilms formés. Le choix des précurseurs éthérés utilisés pour ce travail sera discuté en fonction de leur structure, de leur volatilité et de leur toxicité. La deuxième partie de ce chapitre portera sur les procédés de polymérisation par plasma basse pression et l'influence des différents paramètres de régulation sur l'optimisation de la proportion de fonctions éther en surface du dépôt. Enfin, dans la dernière partie, nous présenterons les différents procédés utilisés pour la réalisation de dépôts à pression

atmosphérique et le procédé original que nous avons choisi, couplant une décharge à barrière diélectrique (DBD) à un procédé de pulvérisation électrohydrodynamique (PEHD).

Le deuxième chapitre portera sur l'optimisation de la polymérisation par plasma basse pression de deux composés éthérés : le DiEthylèneGlycol DiMéthylEther (DEGDME : CH_3-O-(CH_2-CH_2-O)$_2$-CH_3) et le DiEthylèneGlycol MonoVinylEther (DEGMVE : CH_2=CH-(O-CH_2-CH_2)$_2$-OH). La première partie permettra de décrire le réacteur plasma, les propriétés des monomères et les substrats utilisés dans cette étude. La deuxième partie portera sur la mise en évidence de la polymérisation et l'influence des paramètres du procédé sur la proportion de fonctions éther en surface des dépôts. Afin de comprendre la différence de comportement des deux monomères sous l'action du plasma, les fragments générés par la décharge seront analysés par spectrométrie de masse. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous étudierons également la résistance des dépôts au lavage et à la stérilisation. La résistance des couches minces à l'adhésion de cellules fibroblastes sera également étudiée dans ce chapitre afin de définir les conditions optimum de traitement par plasma pour obtenir les propriétés d'anti-encrassement (ou « antifouling »).

Le troisième chapitre concernera la production de couches minces par plasma à pression atmosphérique. Des espèces actives (radicaux, peroxydes, hydroperoxydes) seront créées en surface des substrats (films de PolyStyrène et de PolyÉthylène) à l'aide d'une décharge à barrière diélectrique. Le monomère utilisé pour cette partie de l'étude sera le DiEthylèneGlycol MonoVinylEther (DEGMVE : CH_2=CH-(O-CH_2-CH_2)$_2$-OH) dont la double liaison vinylique permet la polymérisation en chaîne à partir de la surface. Le précurseur liquide sera déposé sous formes de gouttes Pulvérisation ElectroHydroDynamique en mode cône-jet. Ce mode de dépôt à pression atmosphérique permet de contrôler la masse déposée par unité de surface avec des temps de dépôt de quelques secondes. Dans une première partie, nous étudierons les conditions limites de prétraitement et de dépôt et les cinétiques de polymérisation et de séchage afin de définir un protocole de formation des couches minces polymérisées. La deuxième partie portera sur la mise en évidence de la polymérisation par le biais de plusieurs techniques d'analyse de la composition de la couche (angle de contact, XPS, FTIR-ATR) et de sa structure (MEB). Les différents paramètres opératoires (densité surfacique d'énergie, temps entre le prétraitement et le dépôt et la masse déposée par unité de surface) permettant de réguler le procédé seront identifiés en étudiant

leur influence sur les rendements et les masses finales polymérisées. Enfin, nous étudierons la résistance des couches de polymère au lavage et l'influence des variables opératoires du prétraitement (tension, fréquence, distance inter-électrodes) sur la cohésion au sein du dépôt formé.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les procédés de dépôt de couches minces pour l'obtention de propriétés antifouling

I Formation et stratégie d'élimination des biofilms

I.1 Définition et étapes conduisant à la formation d'un biofilm

I.1.1 Définition et historique

Depuis son appellation en 1976 par K.C. Marshall[1], la définition du biofilm a évolué au cours du temps[2-8]. Le terme actuel représente un consortium fonctionnel de micro-organismes (bactéries, champignons, algues ou protozoaires), caractérisé par :

i) un attachement irréversible de ces micro-organismes à un substrat ou à une interface

ii) la production d'une matrice polymérique extracellulaire (appelée glycocalyx ou slime)

iii) l'altération de l'expression des gènes (phénotype) des espèces par rapport à leur forme libre (ou planctonique).

Le biofilm peut contenir une ou plusieurs espèces de micro-organismes. Il est composé suivant les espèces de 10 à 25% de cellules et de 65 à 90% de matrice polymérique extracellulaire.

Le premier biofilm a été observé au microscope au XVII^{ème} siècle lorsque Anthonie van Leeuwenhoek étudia des fragments grattés de la surface de dents humaines. En 1934, Claude Zobell, examina les populations marines par microscopie et montra que des bactéries adhèrent sur des surfaces pour former des populations sessiles.

Cependant, ce n'est qu'en 1978 qu'est émise, par Costerton, la théorie indiquant que le biofilm est la forme prépondérante sous laquelle se trouvent les bactéries au sein d'un écosystème.

I.1.2 Formation d'un biofilm

La compréhension des mécanismes de formation d'un biofilm est importante pour explorer les différentes stratégies de lutte contre la création de ces biofilms.

Cette formation se déroule en 5 étapes principales (Figure 1) :

1) L'attachement réversible de micro-organismes à l'état libre (« planctonique ») sur une surface par des liaisons faibles non covalentes (type van der Waals, électrostatiques, acide-base de Lewis, …) (Figure 2.a) ;

2) L'adhésion irréversible qui est effectuée par la production de molécules protéiniques (appelées ligands) par les micro-organismes qui vont servir de points d'ancrage sur la surface colonisée (Figure 2.b) ;

3) La colonisation liée au développement des différents micro-organismes. A partir d'une certaine concentration en espèces commence la production de la matrice extracellulaire ou glycocalyx (Figure 2c) ;

4) La maturation du biofilm, qui se développe jusqu'à des tailles macroscopiques de plusieurs mètres dans des conditions optimales (Figure 2d) ;

5) La phase de dispersion qui relibère certain organismes sous forme planctonique (par manque de nutriments, …) après vieillissement du biofilm, afin qu'ils puissent aller coloniser de nouvelles surfaces (Figure 1, phase 5).

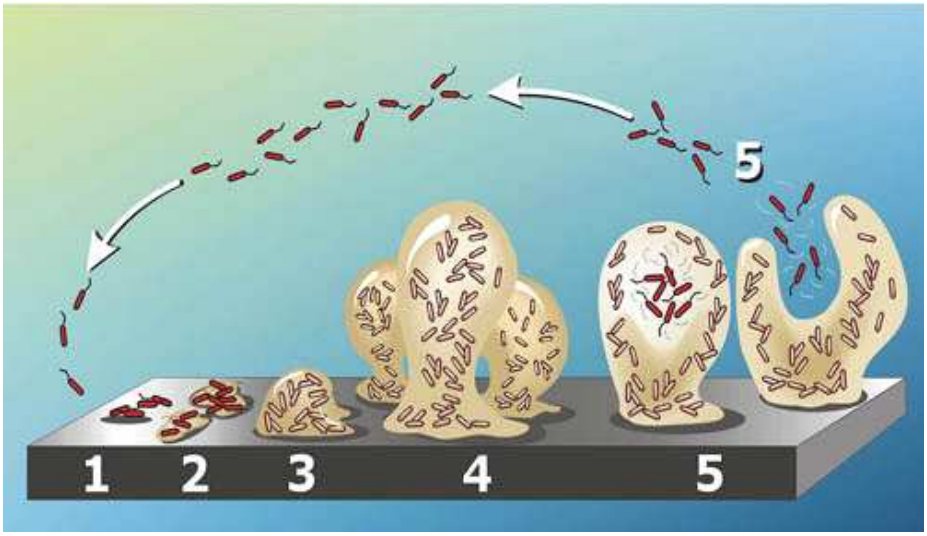


Figure 1 : cycle de vie d'un biofilm [9]

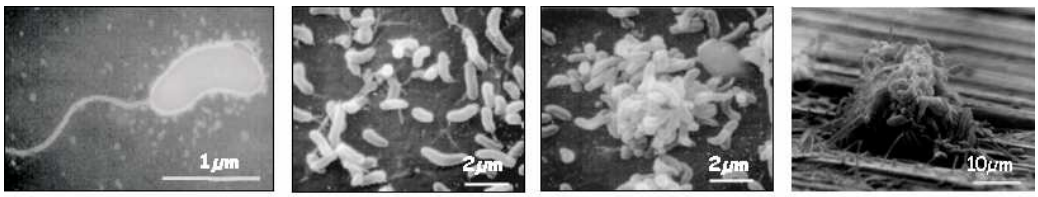


Figure 2 : Clichés MEB représentant a) une bactérie à l'état planctonique, b) l'adhésion permanente de microorganismes sur la surface sous forme sessile, c) le développement des microcolonies et d) le biofilm formé

D'après K.K. Jefferson[10], il existe plusieurs raisons qui poussent les micro-organismes, à l'état planctonique, à s'organiser sous forme de biofilms. Premièrement, la formation d'un biofilm permet la colonisation de surfaces riches en nutriments et la

prolifération des espèces. Ensuite, cela permet de bénéficier d'une action communautaire qui permet aux micro-organismes de muter beaucoup plus rapidement et donc de s'adapter au milieu bien plus vite. Enfin, la création de la gangue exopolysaccharidique permet de fournir une protection aux espèces contre des agressions extérieures, ce dont les bactéries à l'état planctonique ne bénéficient pas.

Cette protection rend les biofilms extrêmement difficiles à éliminer et induit des problèmes importants dans le domaine naval, médical, alimentaire, etc…

I.1.3 Contexte économique

Toutes les surfaces sont colonisables. Certains matériaux retardent la prolifération des micro-organismes mais ne l'empêchent pas totalement (sauf le cuivre et l'argent qui sont toxiques pour les cellules). Certains biofilms peuvent être utiles (formation ou altération de minéraux, bio-traitement des eaux) mais ils sont en général très nuisibles.

La présence de biofilms est de plus en plus souvent identifiée comme une source de problèmes à la fois industriels, économiques, de santé et sociétaux. Par exemple, la formation de biofilms sur les plaques internes des échangeurs de chaleur industriels peut diminuer de 20 à 30 % leur capacité de transfert thermique. L'industrie navale doit continuellement lutter contre la formation de bio-salissures sur les coques de navires et les structures portuaires, et contre la corrosion qui leur est associée. Le coût global de la corrosion est évalué à environ 4% du PNB des pays industrialisés (28 milliards d'Euros pour la France en 2004), et il est admis que la bio-corrosion est à l'origine de 10% de ces coûts.

De plus, en France, différentes études indiquent que 5 à 10% des malades (soit environ 800 000 patients) contractent une infection au sein même des hôpitaux (maladies nosocomiales), qui conduit à environ 10 000 décès par an et coûte à l'état près de 4 milliards d'euros/an. Il est généralement admis que 60% de ces infections sont dues à la présence de biofilms. Cette forte virulence provient du caractère immunodéprimé des patients (baisse de l'activité du système immunitaire) qui les rend fragiles aux attaques bactériennes. Par ailleurs, la présence de la matrice d'exopolysaccharide (glycocalyx), issue de la formation du biofilm, inhibe l'action des antibiotiques en limitant le processus de pénétration des agents actifs vers les microorganismes[11-13]. Le matériel médical, de même que les prothèses et autres implants, doit alors être traité pour limiter ce risque de contamination.

I.2 Moyens de lutte contre la présence de biofilms

Deux approches peuvent être utilisées pour lutter contre la présence de biofilms, à savoir le traitement curatif (élimination du biofilm après sa formation) ou préventif (avant le premier stade de formation du biofilm).

I.2.1 Traitements curatifs des surfaces contaminées

Différents composés chimiques sont utilisées dans l'industrie afin de nettoyer les surfaces contaminées par les biofilms, comme l'acide hypochloreux (HOCl) qui oxyde le cytoplasme des micro-organismes ou encore le chlore qui perturbe la production des molécules d'ATP (adénosine triphosphate) responsable de la respiration des bactéries. D'autres composés alcalins (NaOH, KOH, polyphosphates alcalins,…) ou acides (HNO_3, NH_2SO_3H, CH_3CO_3H,…) sont également utilisés mais leur toxicité limite leur utilisation dans certains domaines (ex : conduites d'eau potable, matériaux sensibles,…).

Une action mécanique telle que le brossage ou la pression est également nécessaire afin de fragiliser la structure du biofilm, mais ne convient pas à tous types de matériaux suivant leur taille et leur fragilité.

Dans le domaine biomédical, certains instruments peuvent être stérilisés. Cependant, le temps de développement des biofilms est parfois inférieur à la durée d'utilisation de ces ustensiles ce qui rend la contamination possible.

I.2.2 Traitements préventifs

L'élimination complète des biofilms est très difficile et de nouvelles voies de recherche, plus propres pour l'environnement, ont été créées afin d'éviter leur formation. Pour cela, différentes techniques sont utilisées pour empêcher le premier stade de leur formation qui est l'adhésion forte sur la surface ou le recrutement des espèces nécessaires à la formation du biofilms.

Certains produits naturels contiennent des composés qui limitent la prolifération bactérienne. Par exemple, le jus de cranberry inhibe l'adhésion d'*Escherichia coli*, responsable d'infections urinaires, ou encore la plante *Camilla sinensis* (thé vert) qui est composé de molécules capables d'interagir avec *Porphyromonas gingivalis* responsables des caries dentaires.

Des vaccins sont également élaborés afin d'empêcher la formation de biofilms nuisibles dans le corps, mais la facilité des micro-organismes à modifier leurs protéines antigéniques, que visent les vaccins, rend difficile leur élaboration.

Le recrutement et le développement des micro-organismes se produit par émission de petites molécules appelées AutoInducteurs (comme la N-acyl homosérine lactone). Au-delà d'une certaine population en micro-organismes, la concentration en AutoInducteur est telle qu'elle permet de réguler l'expression de certain gène comme celui de la production de glycocalyx ou encore les gènes responsables de la virulence du biofilm. Des recherches se sont donc développées afin de lutter contre cette communication appelée « quorum sensing »[14-16] ou « perception du quota », empêchant ainsi le recrutement des espèces et la formation du biofilm.

Une autre technique consiste à créer en surface de matériaux (destinés principalement aux domaines biomédical, alimentaire et textile) des couches minces polymériques possédant des fonctions éther. Ces fonctions sont connues pour repousser les micro-organismes de la surface, empêchant ainsi la phase d'adhésion des cellules et donc la formation du biofilm. Ces surfaces sont communément appelées « antifouling » ou « anti-encrassement ».

I.2.3 Stratégie de formation de couches minces possédant des fonctions éther

Il a été montré[17-22] que les surfaces possédant une structure proche du PolyEthylène Glycol (PEG : $(CH_2CH_2O)_n$) sont capables de réduire l'adsorption de protéines et l'attachement bactérien, bien que les mécanismes ne soient pas encore complètement explicités[17,23]. La résistance de l'attachement bactérien des surfaces « PEG-like » a été attribuée à certains facteurs comme le caractère hydrophile, la flexibilité des chaînes PEG, le fort volume d'exclusion dans l'eau et les effets de répulsion stérique[24-26]. Ces études concluent que de longues chaînes de PEG résistent mieux à l'adhésion bactérienne. Cependant, des recherches portant sur des monocouches auto-assemblées (SAMs : self assembled monolayers) indiquent que des surfaces contenant de courtes chaînes d'éthylène glycol (n=2, 3) sont suffisantes pour réduire l'adsorption de protéines ou de bactéries tant que la densité de fonctions éther dépasse une valeur seuil[27].

Différentes stratégies ont été utilisées pour générer des structures « PEG-like » en surface, tels que l'adsorption physique[28,29], le greffage induit par (i) UV[30], par (ii) des radiations à haute énergie[31,32], ou par (iii) une décharge luminescente[33,34]. Plusieurs de ces

méthodes impliquent des processus chimiques complexes ou utilisent des réactifs chimiques toxiques, ce qui limite leurs applications.

La technologie plasma est une méthode respectueuse de l'environnement (faible quantité de produit) permettant de graver, d'activer ou de modifier la surface de matériaux sans changer les propriétés de cœur du substrat. L'utilisation de la polymérisation par plasma de glymes[35-52], et d'éther couronnes[52,53] est un moyen bien contrôlé pour former des dépôts « PEG-like ».

II Procédé de polymérisation de couches minces par plasma basse pression

II.1 Le plasma

II.1.1 Définition

Le terme de plasma a été pour la première fois introduit en 1929 par le physicien américain Irving Langmuir (1881-1957) pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre[54]. Le plasma peut être considéré comme étant un gaz partiellement ou totalement ionisé composé d'électrons, de particules ioniques chargées positivement et négativement, de radicaux, de photons allant de l'UV à IR lointain, d'atomes neutres et de molécules et dont l'ensemble est électriquement neutre. Les propriétés uniques des plasmas ont amené les scientifiques à nommer le plasma « quatrième état de la matière » après le solide, le liquide et le gaz. Une grande majorité (99,9%) de la matière visible de l'univers est sous forme de plasma comme les étoiles, les nébuleuses gazeuses, les quasars, les pulsars ou encore les aurores boréales.

L'énergie requise pour générer un plasma peut provenir de différentes sources[55] et nécessite un "événement d'ionisation initial". Les processus d'ionisation peuvent se produire quand par exemple les molécules d'un gaz sont soumises à une radiation à haute énergie, à un champ électrique ou à une haute énergie thermique. Les électrons libres sont alors accélérés, acquièrent de l'énergie et entrent en collision (élastique ou inélastique) avec des molécules ou des atomes. Les chocs inélastiques provoquent l'ionisation des molécules de gaz. Le gaz passe alors d'un état d'isolant électrique à un état de conducteur par production d'espèces libres chargées. L'apparition d'espèces ionisées et excitées initie un grand nombre de phénomènes réactionnels complexes (ionisation, dissociation, émission, recombinaison, neutralisation, désexcitation, attachement, …).

II.1.2 Classification

Les plasmas peuvent être divisés en trois catégories d'après leur température, en mesurant l'énergie cinétique des électrons et des ions.

La première catégorie correspond aux plasmas dits « chauds ». La température de ce type de plasma est de l'ordre de quelques millions de degrés et correspond généralement aux plasmas stellaires (soleil,…). Le taux d'ionisation de ces plasmas est proche de 100%.

La deuxième catégorie représente les plasmas dits « thermiques » ou en équilibre thermodynamique locale (LTE en anglais). Ces plasmas sont caractérisés par une température égale pour toutes les espèces (électrons, ions, molécules) de quelques milliers de degrés, par une densité énergétique élevée et par un taux d'ionisation inférieur à 100%. Les plasmas thermiques sont utilisés principalement pour chauffer, fondre et dans certains cas vaporiser des matériaux à traiter. Ils peuvent également être utilisés pour la production de matériaux ultra purs comme le silicium[56] pour l'industrie photovoltaïque, pour les procédés de fusion dans les Tokamak[57] ou encore pour le traitement de déchets particuliers (hospitaliers par exemple).

La troisième catégorie représente les plasmas dits « froids » ou hors équilibre thermodynamique. Dans ce type de plasma, la température des ions et des neutres, proche de la température ambiante, est bien inférieure à celle des électrons (10^4-10^5 K). De plus, la densité d'énergie et le taux d'ionisation sont plus faibles que dans le cas des LTE. Ces plasmas peuvent être utilisés comme source de photons (lampes[58], écrans plasma[59], …) ou comme source d'espèces actives (traitement de surface[60,61] , dépollution[62], synthèse chimique[63], analyse de matériaux[64], stérilisation[65], …).

II.2 Polymérisation par plasma basse pression

II.2.1 Généralités

Il est possible grâce au procédé plasma « froids » de générer des couches minces de polymère par l'excitation d'un précurseur liquide ou gazeux et par la recombinaison des espèces excitées sur un substrat. Les polymères formés par ce procédé, appelés « polymères plasma » diffèrent des polymères dits conventionnels sur plusieurs points[66] :

- Les polymères plasma ne sont pas caractérisés par une répétition de motifs unitaires.
- Les propriétés des polymères plasma peuvent être contrôlées par les paramètres opératoires du plasma (puissance, pression,…).
- Le précurseur utilisé ne doit pas obligatoirement contenir un groupement fonctionnel comme une double liaison.
- Les polymères formés sont généralement très réticulés et ramifiés, en liaison avec les propriétés du plasma.

Cependant, la formation des « polymères plasma » provient de la fragmentation du précurseur dans la décharge. Cette fragmentation peut engendrer une diminution de la

fonctionnalité du précurseur initial. De plus, ce type de procédé nécessite l'utilisation de technologies de vide poussé augmentant le coût de l'installation.

La polymérisation par plasma se déroule selon plusieurs étapes (Figure 3) selon le mécanisme proposé par Yasuda[55] :

i) Lors de la phase d'initiation, des radicaux libres et des atomes sont produit par collision des électrons et des ions avec les molécules de précurseur, ou par la dissociation du précurseur adsorbé sur la surface de substrat.

ii) Dans un deuxième temps, la propagation de la polymérisation se déroule par réactions entre espèces excitées en phase gaz ou sur la surface du matériau.

iii) Et enfin, la terminaison se produit par recombinaisons radicalaires par formation de composés stables ou par cyclisation de chaînes.

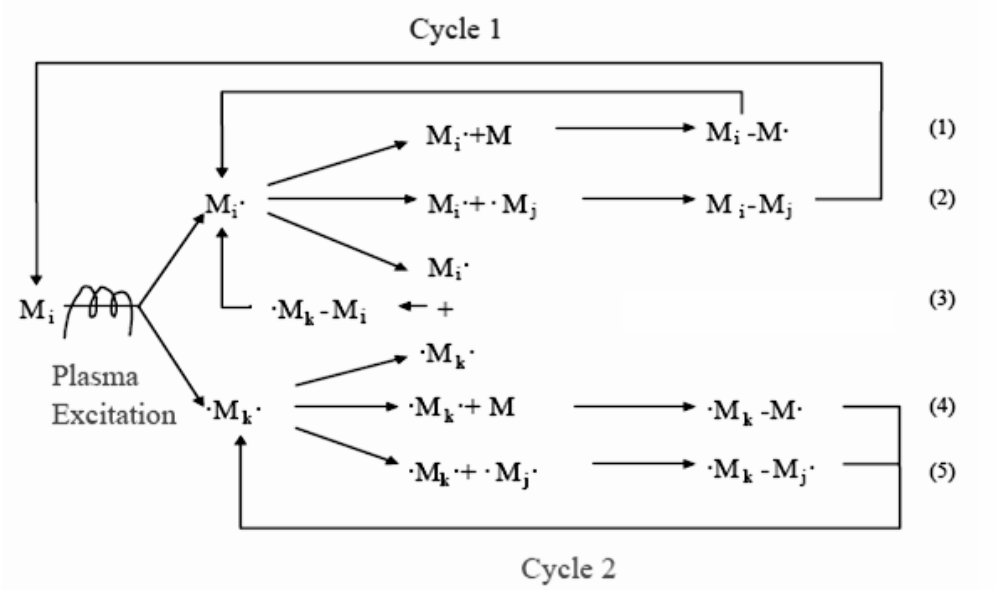


Figure 3 : Mécanisme de polymérisation par plasma[55]

Cette technique présente de nombreux avantages par rapport à la polymérisation dite classique. Premièrement, les quantités de monomère utilisées sont extrêmement faibles et la polymérisation n'entraîne pas de sous-produits à recycler, ce qui rend ce type de procédé propre pour l'environnement. Deuxièmement, cette technologie plasma est reproductible et applicable à différentes géométries d'échantillons de même qu'à différents types de matériaux tels que les métaux, les polymères, les céramiques et les composites. Troisièmement, il est possible de créer une grande variété de surfaces possédant différentes caractéristiques chimiques, tribologiques, électriques, optiques, et biologiques. Cette technique est facilement adaptable à l'industrie et il est possible d'utiliser des masques lors du dépôt pour créer des

surfaces « modelées » comme en microélectronique. Le précurseur utilisé pour la polymérisation par plasma peut être sous forme gazeuse ou sous forme d'un nébulisât injecté dans la décharge.

La décharge RadioFréquence (RF) a été utilisée dans notre étude pour initier le plasma. Ce type de plasma est largement utilisé dans les procédés de création de couches minces et ceci pour plusieurs raisons :

Il est possible de disposer les électrodes à l'extérieur des parois du réacteur ce qui évite la contamination du plasma et l'encrassement des électrodes.

A cette fréquence, le bombardement ionique est grandement limité car seuls les électrons arrivent à suivre les variations instantanées du champ alternatif, alors que les ions, plus lourds ne peuvent suivre que la moyenne dans le temps du champ électrique.

La température du plasma est proche de la température ambiante, ce qui permet de traiter des surfaces polymères dont la température de ramollissement est généralement compris entre 70 et 150°C.

Comme indiqué précédemment, le but de cette étude est la formation de surfaces à propriété antifouling par création de couches minces éthérées. La suite de cette étude va donc permettre de faire un état de l'art sur la polymérisation de monomères éthérés par plasma basse pression.

II.2.2 Polymérisation de composés éthérés par plasma basse pression

II.2.2.1 Choix du précurseur éthéré

La littérature indique trois classes de précurseurs éthérés : les éthers de glycol linéaires (appelés oligoglymes), les éthers de glycol insaturés (appelés éthers vinyliques) et les éthers cycliques (appelés éthers couronnes) (Tableau 1). La différence entre les composés à l'intérieur de ces classes repose sur le nombre d'unités éthylène glycol (EG : CH_2-CH_2-O).

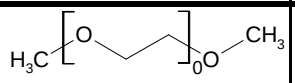
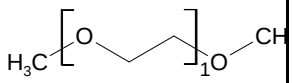
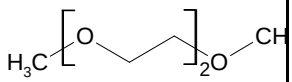
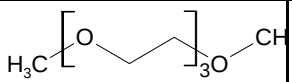
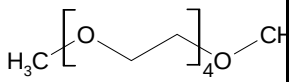
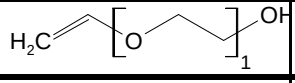
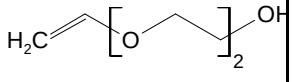
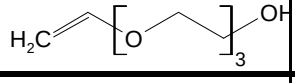
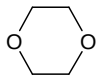
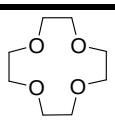
Famille	Précurseur	Formule	Teb (°C)	P*vap à 20°C (kPa)	Risques
Ethers saturés (oligoglymes)	Diméthyléther[36]		-25	532	Extrêmement inflammable
	Monoglyme[36,49]		85	6,3	Facilement inflammable, peut altérer la fertilité, nocif par inhalation
	Diglyme[36-38,40,44,49]		162	0,4	Produit inflammable, peut former des peroxydes explosifs, peut altérer la fertilité
	Triglyme[36,41,43,44,52]		216	0,1	Peut former des peroxydes explosifs, peut altérer la fertilité
	Tetraglyme[39,42,44,46]		275	$<10^{-3}$	Peut former des peroxydes explosifs, peut altérer la fertilité
Ethers insaturés	Monoéthylène glycol monovinyléther[45]		143	-	Inflammable
	Diéthylène glycol monovinyléther[45, 47,48, 50,51,53]		196	<1mmHg	Le produit est un irritant des muqueuses et des voies respiratoires supérieures
	Triéthylène glycol monovinyléther[46]		Fabriqué en laboratoire[46] pas d'informations fournies		
Ethers couronnes	Dioxane[44]		101	4,0	Facilement inflammable, peut former des peroxydes explosifs, effet cancérogène suspecté, irritant des muqueuses et voies respiratoires.
	12-Crown-4 éther[44,52]		238	-	Très toxique par inhalation
	15-Crown-5 éther[44]		-	-	Nocif en cas d'ingestion, irritant pour les yeux et la peau

Tableau 1 : Données sur les différents produits éthérés utilisés dans la littérature pour la polymérisation de composés éthéré par plasma basse pression.[36-53]

Deux contraintes principales sont à prendre en compte dans le choix du précurseur :

i) La volatilité pourrait être un critère de sélection du précurseur. A basse pression, la pression de vapeur des composés est diminuée par rapport à celle à pression atmosphérique, ce qui rend possible l'utilisation de monomères possédant des masses molaires jusqu'à 222g/mol comme le tetraglyme. Cependant, l'utilisation de monomères à faible pression de

vapeur saturante augmente les risques de condensation du précurseur sur les parois des lignes de gaz.

ii) La deuxième contrainte a été rapportée par Wu et al.[45] lors de leur étude sur les composés vinyliques. En comparant le Monoéthylène glycol monovinyléther et le Diéthylène glycol monovinyléther, ils se sont rendus compte qu'il faut au moins deux groupements EG pour conférer des propriétés antifouling à un substrat. Ceci est corroboré par l'étude de Prime et al.[27] qui démontrent avec des couches auto-assemblées (SAM : Self-Assembled Monolayers) qu'une longueur de chaîne de deux ou trois unités EG est suffisante pour diminuer l'adsorption de protéines. Les composés monoéthérés ne sont donc pas à priori appropriés pour mener à bien notre étude.

Une étude par XPS (Figure 4), menée par Johnston et al.[44] sur la comparaison entre des oligoglymes (n=1 à 4, soit du monoglyme au tetraglyme) et trois éthers couronnes (cités dans le Tableau 1) indique dans un premier temps que le dioxane et le monoglyme présentent les pourcentages relatifs de la fonction C-O (assimilée aux fonctions éther et alcool) les plus faibles.

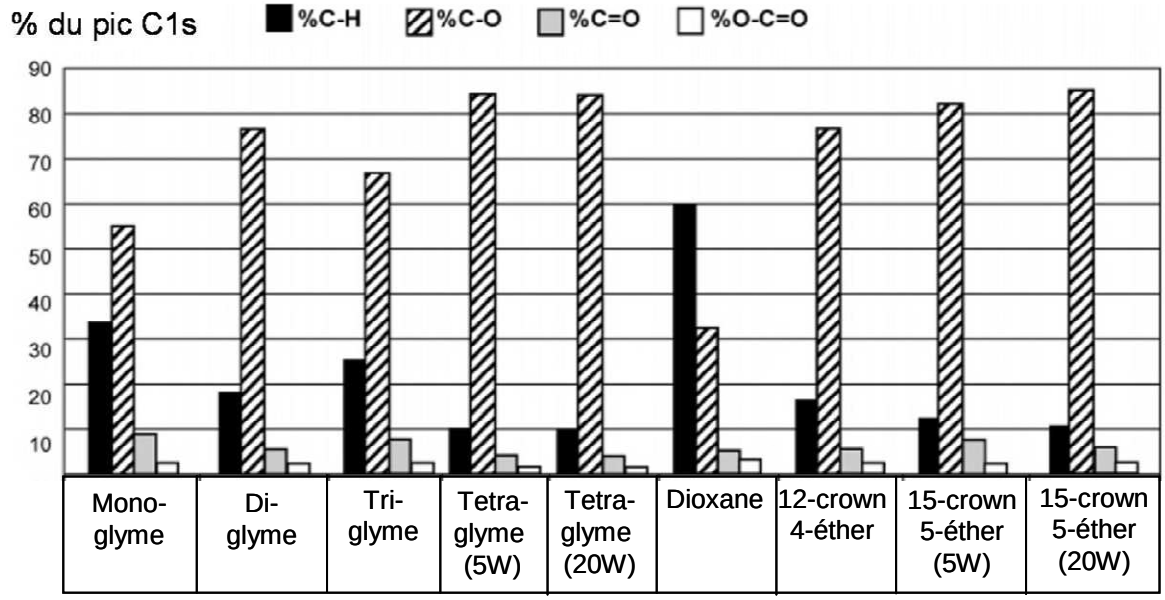


Figure 4 : Evolution des composantes du pic C1s en XPS en fonction des monomères (plasma RF, 80W pendant 2min puis 5W ou 20W pendant 5min avec W/FM_W=constante)[44].

Les autres précurseurs éthérés possèdent un %C-O au moins supérieur à 60%. Afin de déterminer la capacité de ces dépôts à repousser des micro-organismes, les auteurs ont utilisé des protéines fibrinogènes humaines marquées par de l'iode radioactif ^{125}I. La quantité de

protéines adsorbées sur les différentes surfaces avant et après lavage est indiquée sur la Figure 5.

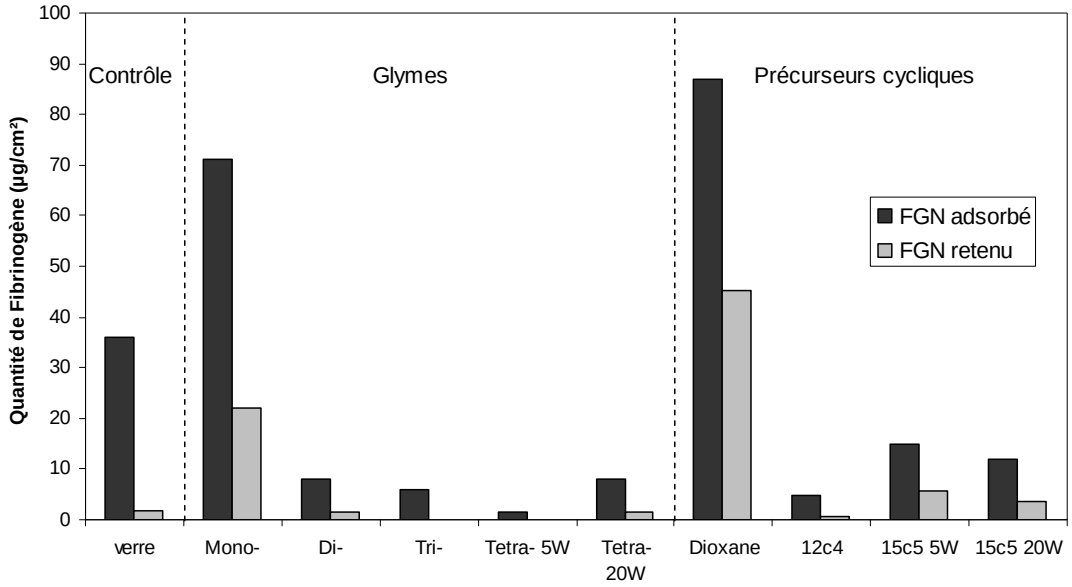


Figure 5 : Quantité de Fibrinogènes marqués par ^{125}I adsorbé et retenus après lavage sur des dépôts par plasma de glymes et d'éthers couronnes.
(Plasma RF, 80W pendant 2min puis 5W ou 20W pendant 5min avec W/FM_W=constante)[44]

Cette figure indique que le monoglyme et le dioxane adsorbent respectivement 71 et 87µg/cm² de fibroblastes contre moins de 20µg/cm² pour les autres dépôts par plasma. Ceci indique que la quantité de micro-organismes adsorbée sur un substrat dépend directement de la proportion de fonctions éther en surface du matériau. Ces recherches indiquent qu'il faut au minimum un %C-O de 60% pour posséder des propriétés antifouling, ce qui écarte l'utilisation possible du dioxane.

Le dioxane n'est donc pas utilisable pour ce type de dépôt mais les éthers couronnes possédant un plus grand nombre de carbones pourraient être utilisés comme précurseurs pour notre étude. Cependant, les éthers couronnes sont connus pour leur comportement toxique vis-à-vis du système nerveux, donc nous choisissons de ne pas étudier cette classe de composés.

Une étude comparative[45] entre deux composés éthérés vinyliques (le monoéthylèneglycol monovinyléther et le diéthylèneglycol monovinyléther) a permis de montrer que le composé comportant une seule unité éthylène glycol n'était pas apte à former des surfaces à propriétés antifouling. Cependant, le dépôt par plasma de diéthylèneglycol monovinyléther permet de limiter l'adsorption et la rétention de micro-organismes tels que

l'albumine (adsorption : 7ng/cm², rétention : 2ng/cm²) ou les protéines de fibrinogène (adsorption : 20ng/cm², rétention : 15ng/cm²).

Le compromis entre volatilité, quantité suffisante d'unités EG et toxicité nous ont conduit à envisager l'utilisation de deux composés appartenant à deux familles différentes pour l'étude sous basse pression : le diéthylèneglycol diméthyléther (DEGDME ou diglyme) et le diéthylèneglycol monovinyléther (DEGMVE). Dans une optique de comparaison, nous utiliserons également le DEGMVE pour le procédé plasma à pression atmosphérique car le procédé utilisé est susceptible d'initier la polymérisation en chaîne de précurseurs vinyliques liquides en film mince par pulvérisation électrohydrodynamique. Le DEGDME ne sera pas utilisé à pression atmosphérique car ce composé ne possède pas de double liaison vinylique indispensable à la polymérisation.

Nous allons désormais nous intéresser aux études menées dans la littérature portant sur l'influence des paramètres de régulation opératoires lors de la polymérisation par plasma RF basse pression de composés éthérés linéaires.

II.2.2.2 Influence des paramètres opératoires du plasma sur la sélectivité

La polymérisation par plasma basse pression s'effectue dans une enceinte sous vide en appliquant un champ électrique à un mélange gazeux contenant le précurseur. Les paramètres de régulation du plasma et du procédé, tels que la géométrie de l'enceinte, la puissance du champ électrique, le paramètre de Yasuda (W/FM) et la pression dans l'enceinte ont alors une grande importance sur la composition, l'épaisseur et la structure du dépôt.

a Influence de la géométrie de l'enceinte

Le volume de l'enceinte, sa forme, et la zone d'introduction du précurseur modifient les paramètres de transport des espèces intervenant dans le processus de dépôt[67,68]. De plus, la position du substrat par rapport à la décharge est également un paramètre clé du procédé. Dans la configuration où le gaz comportant l'espèce condensable passe dans la décharge et vient polymériser sur l'échantillon, le substrat peut alors se trouver directement dans la décharge ou en dehors en « post-décharge ». Lorsque le substrat se trouve directement dans la décharge, il se produit une réticulation et une modification du dépôt déjà formé par interaction avec le plasma[69] ce qu'il convient d'éviter afin de conserver au maximum la fonctionnalité du monomère. Il est alors préférable de placer l'échantillon toujours dans le flux des espèces

excitées par la décharge, afin de recueillir un maximum de fragments, mais en dehors de la zone plasma afin de ne pas transformer le polymère déposé.

Nous avons choisi pour cette étude une configuration de réacteur classique de type tubulaire verticale avec l'entrée du précurseur par le haut du réacteur et le système de pompage vers le bas. L'échantillon est alors placé sous le niveau de la décharge et dans le flux des espèces actives afin de conserver au maximum la fonctionnalité du précurseur.

b Influence de la puissance de la décharge

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la puissance sur la composition en surface des dépôts formés et sur les propriétés antifouling résultantes.

Brétagnol et al.[40] ont regardé l'évolution de l'absorbance de la liaison νC-O (éther) en surface de dépôts de poly-DEGDME par InfraRouge à Transformée de Fourrier (IRTF) en faisant varier la puissance de 1 à 15W en mode continu par le biais d'un générateur radiofréquence de 13,56 MHz (Figure 6).

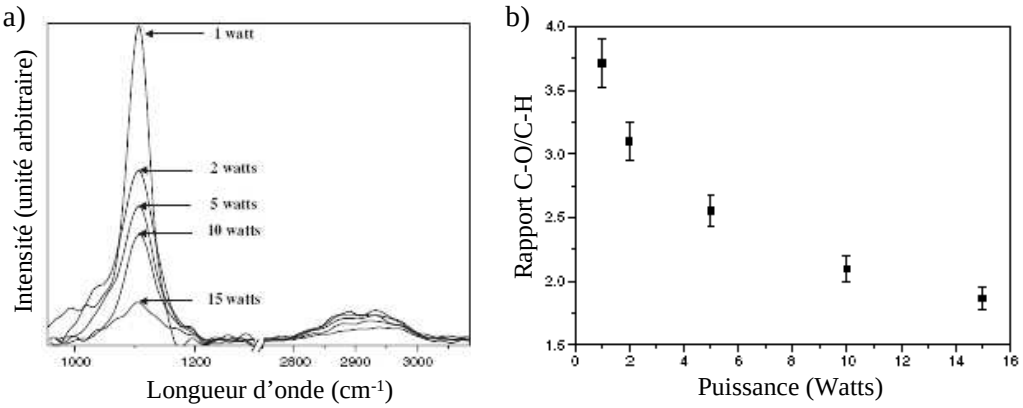


Figure 6 : Evolution par IRTF a) de l'intensité et b) du rapport des bandes C-O (1100 cm^{-1}) et C-H (2800-3000 cm^{-1}), obtenus sur wafer de silicium avec le DEGDME à des puissances comprises entre 1 et 15W (échantillons en post-décharge, 20 mTorr, 30 min de dépôt).[40]

La Figure 6a indique une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des éthers à 1100 cm^{-1} lorsque la puissance augmente de 1 à 15 W. Ce fait est confirmé par la diminution du rapport des aires des pics à 1100 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} (Figure 6b) et démontre la diminution de la quantité de fonctions éther en surface du matériau.

Ce résultat est corroboré par l'analyse XPS des dépôts reportée sur la Figure 7.

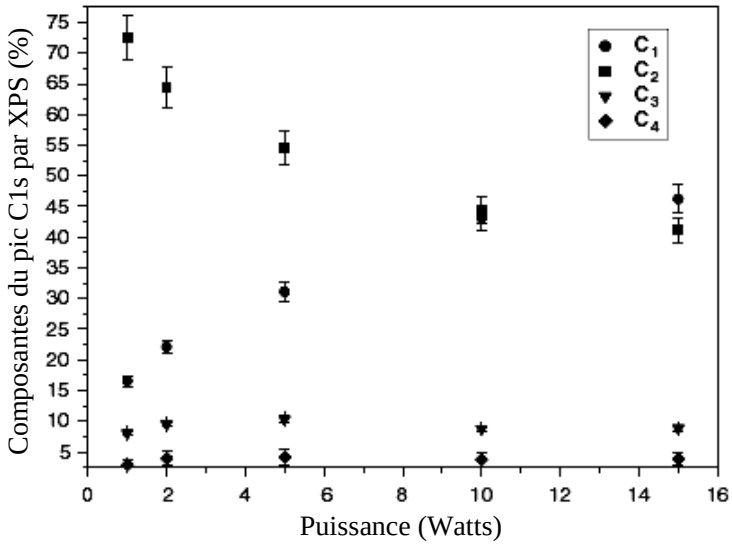


Figure 7 : Evolution des composantes du pic C1s par XPS en fonction de la puissance (en W) (échantillons en post-décharge, 20 mTorr, 30 min de dépôt)
(● : C-C/H, ■ : C-O, ▼ : C=0, ♦ : O- C=O)[40]

La Figure 7 représente le détail des pourcentages des différentes liaisons carbonées présentes en surface du dépôt. La composante C2, représentant les fonctions éthers et alcool (à 286,5 eV), passe de 73% pour 1 W à 40% pour 15 W alors que la composante C1, représentant les liaisons C-H et C-C (à 285,0 eV), augmente de 17% à 45%. Les composantes C3 (288,0 eV) et C4 (289,3 eV), correspondant respectivement aux fonctions carbonyles (C=O) et carboxyles (O-C=O), ne varient que très peu en fonction de la puissance.

Ces résultats, confirmés par les travaux de Sarella et al.[37], indiquent qu'une augmentation de la puissance engendre des dépôts fortement hydrocarbonés avec une perte de la sélectivité du procédé vis-à-vis de la rétention de la fonction éther. Il est donc préférable de travailler à faible puissance afin de conserver une structure proche du monomère initial avec une bonne sélectivité de la fonction éther.

Afin de mesurer l'activité antifouling des dépôts de poly-DEGDME générés par plasma (Brétagnol et al.[40]), les échantillons ont été mis en contact avec des cellules fibroblastes de souris L929 et l'adhésion cellulaire a été mesurée au bout d'un ou deux jours d'incubation (Figure 8).

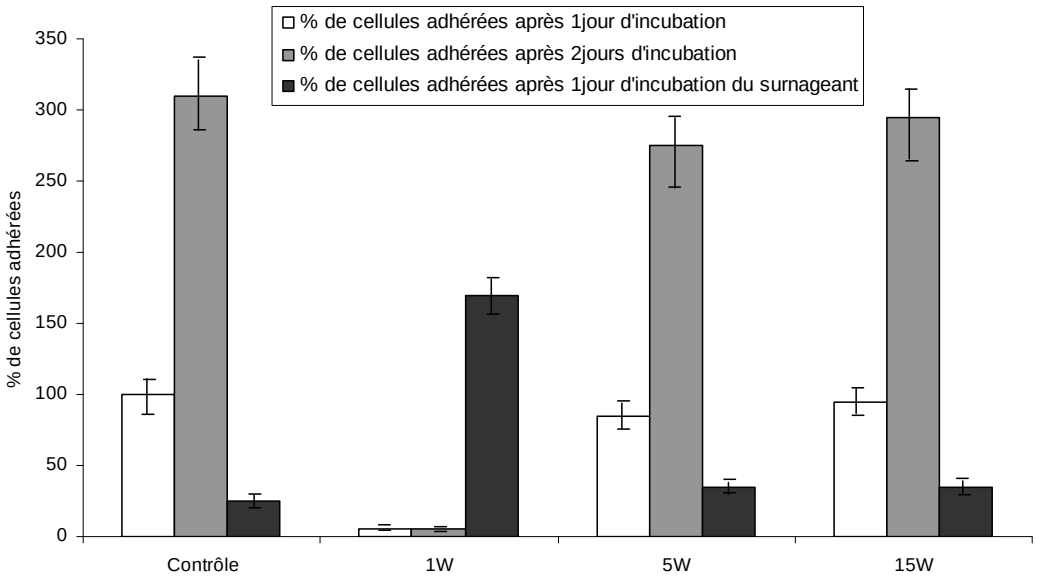


Figure 8 : Pourcentages de cellules fibroblastes de souris L929 ayant adhéré sur les dépôts de poly-DEGDME après 1 ou 2 jours d'incubation et du surnageant après 1 jour d'incubation.[40]

Cette figure montre que le dépôt réalisé à 1W, possédant un pourcentage relatif en fonctions C-O d'environ 70%, permet d'éviter l'adhésion cellulaire sur sa surface même après deux jours d'incubation. En revanche, les dépôt à 5 et 15 W (possédant respectivement 55 et 40% de fonctions C-O) ne contiennent pas suffisamment de fonctions éther pour empêcher l'adhésion cellulaire, ce qui entraîne une augmentation importante (de 80% à 300% environ) des cellules adhérées entre le premier et le deuxième jour d'incubation. La quantité de cellules présentes dans le surnageant est beaucoup plus importante dans le cas du poly-DEGDME réalisé à 1W vu que très peu de cellules ont pu adhérer sur la surface.

Ces mesures biologiques, confirmées également par Sardella et al.[37], démontrent qu'il faut un pourcentage relatif en fonctions C-O en surface d'au moins 70% pour obtenir les propriétés antifouling recherchées. L'écart avec la valeur déterminée par Johnston et al.[44] de 60% peut être expliqué par une proportion de fonctions éther et alcool différente dans les deux cas. Il est donc nécessaire de maximiser ce pourcentage en diminuant au maximum la puissance injectée dans le plasma.

La puissance peut être diminuée en utilisant une décharge pulsée au lieu d'une décharge continue. L'utilisation d'une décharge pulsée permet d'alterner les périodes où le plasma est allumé (appelé « time on ») et les périodes où le plasma est éteint (appelé « time off »). La Figure 9 indique les différences entre les décharges de type « continue » et « pulsée ».

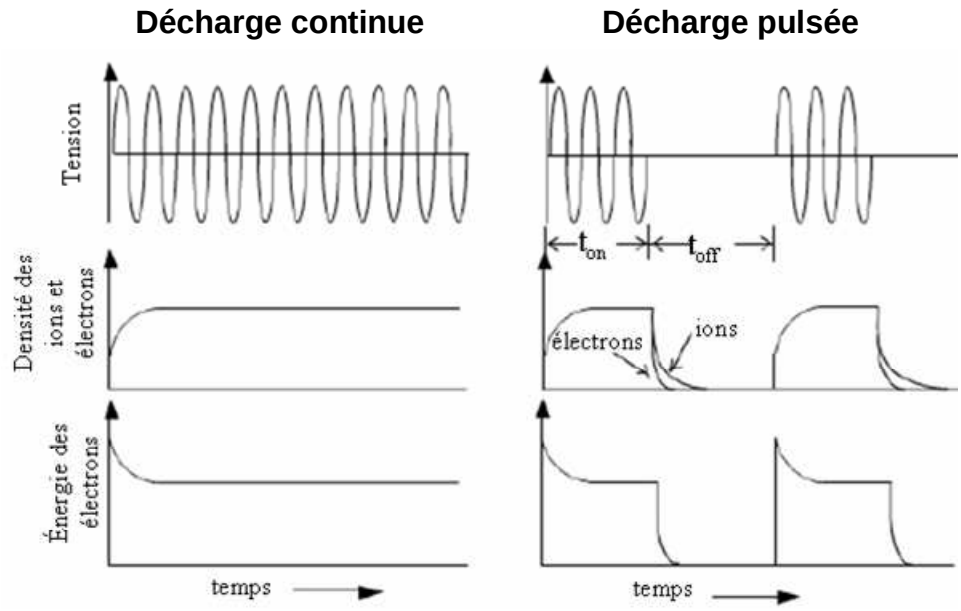


Figure 9 : Représentation schématique d'un plasma en mode continu et d'un plasma en mode pulsé (N.B. si le time off est trop faible, il y a accumulation de la densité d'ions et d'électrons).[70]

La décharge pulsée est caractérisée par une fréquence de pulsation (différente de celle du générateur), correspondant à l'inverse de la somme du time on et du time off :

$$fp\,(Hz) = \frac{1}{time\,on\,(s) + time\,off\ (s)} \qquad \textbf{Équation 1}$$

Elle est également définie par le duty cycle qui correspond au pourcentage du temps où le plasma est allumé :

$$duty\ cycle\,(\%) = \frac{time\ on\ (s)}{time\ on\ (s) + time\ off\ \ (s)} \qquad \textbf{Équation 2}$$

Afin de pouvoir comparer la puissance en mode pulsée à celle en mode continu, il est possible de calculer une puissance dite « équivalente » par le biais de la puissance nette délivrée par le générateur par la relation :

$$Péq\ (W) = Pnette\ (W) \times duty\ cycle\ (\%) \qquad \textbf{Équation 3}$$

Pendant le « time on », le monomère présent dans le plasma est excité et fragmenté alors que durant le « time off », la polymérisation a lieu de façon « conventionnelle », comme la polymérisation en chaîne par les radicaux. Le mode pulsé permet donc de réaliser une polymérisation plus douce que le mode continu et permet d'obtenir des taux de rétention de la fonction désirée plus grands.

Beyer et al.[46] ont regardé l'influence de la puissance et du « time off » d'une décharge pulsée à 13,56 MHz sur les réactions de polymérisation par plasma basse pression du composé insaturé triéthylèneglycol monovinyl éther. Les résultats sont présentés sur la Figure 10.

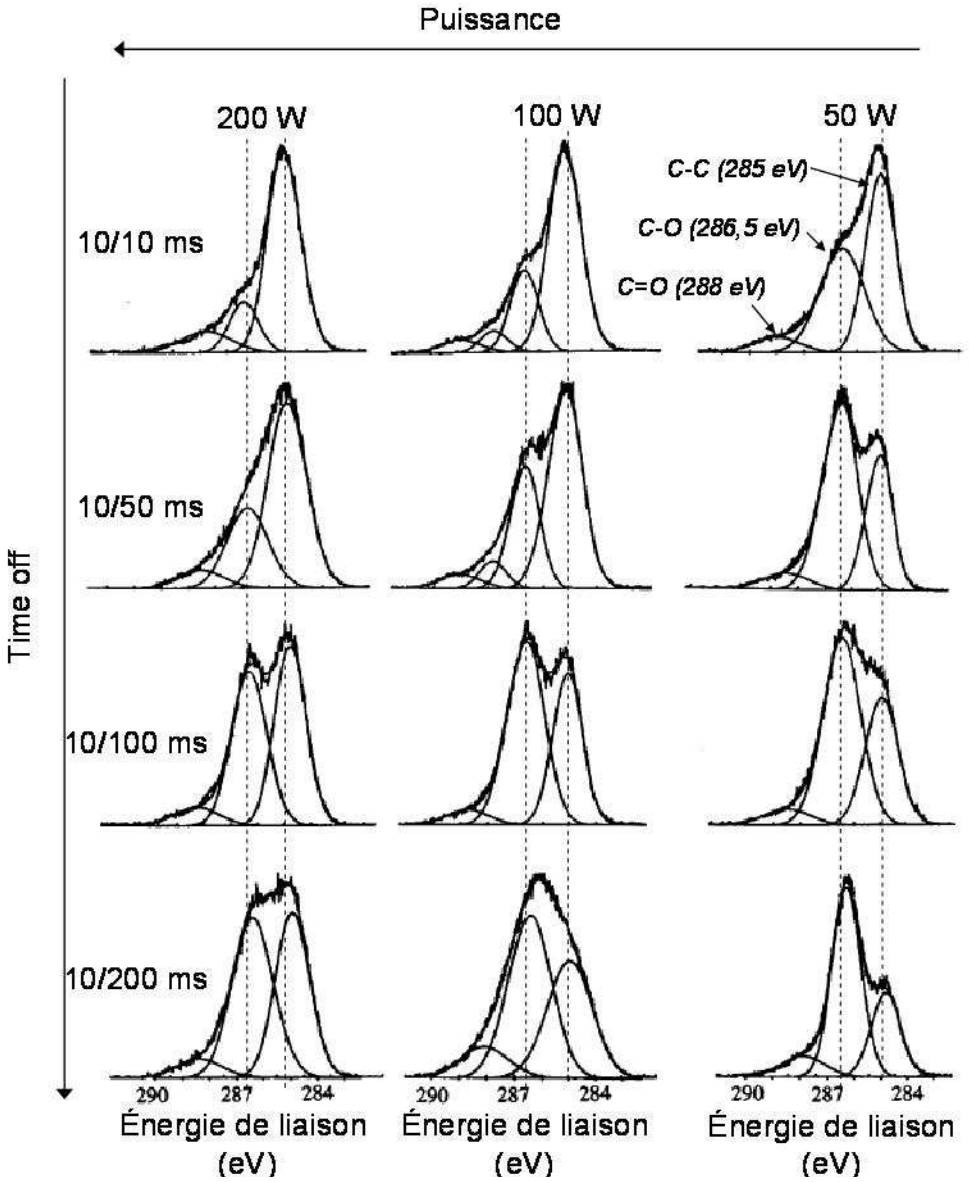


Figure 10 : Spectres XPS haute résolution du pic C1s de films de poly-(triéthylèneglycol monovinyl éther) déposés en mode pulsé en fonction de la puissance et du duty cycle.[46] *(Conditions : p = 100 mTorr, RF 13,56 MHz, échantillons en post-décharge)*

Cette figure montre l'évolution des spectres lors d'une évolution de la puissance (lecture horizontale) et du duty cycle (lecture verticale). Quel que soit le duty cycle utilisé, une augmentation de puissance tend à diminuer la composante C-O (à 286,5 eV) relative aux fonctions éther, au profit de la composante C-C/C-H (à 285 eV). En mode pulsé comme en

mode continu, une élévation de la puissance diminue la sélectivité du procédé en fonctions éther.

Le duty cycle a aussi une grande influence sur la chimie de surface des films déposés par plasma basse pression d'éthers de glycol. En effet, pour un « time on » donné de 10 ms, l'augmentation du « time off » augmente la composante C-O et diminue la composante C-C et ce d'autant plus que la puissance délivrée par le générateur est faible. Cette tendance indique que plus le « time off » est long, plus les espèces excitées peuvent polymériser avec de faibles pertes de sélectivité par rapport au monomère initial.

Afin d'obtenir des surfaces possédant un fort taux de fonctions éther en surface, il est donc important de travailler à des puissances très faibles. Si la décharge est pulsée, il faudra alors travailler à de faibles duty cycle ce qui contribue également à diminuer la puissance de traitement.

c Influence du paramètre de Yasuda (W/FM)

Le paramètre W/FM a été introduit par Yasuda[71] en 1975 et représente la quantité d'énergie apportée par unité de masse du précurseur (en J/g). Il est défini par le rapport entre l'énergie injectée dans le plasma (par le biais de la puissance (en J/s) et notée W) et le produit du nombre de molécules se partageant cette énergie pour se fragmenter (représenté par la masse molaire du précurseur M (en g/mol) par le flux F de molécules (en mol/s)). Ce paramètre est considéré comme étant proportionnel à la quantité d'espèces actives dans le plasma. Le paramètre W/FM est très important pour contrôler les propriétés physico-chimiques des dépôts réalisés par plasma.

A.J. Ward et al.[72] a étudié l'effet du paramètre W/F (M la masse molaire du composé restant constante) sur le pourcentage de rétention de la fonction carbonate (Figure 11) lors de la polymérisation du méthylméthacrylate (CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-CH_3). La puissance est maintenue à 10 W tout au long de l'expérience et le débit de précurseur varie afin d'obtenir les différents W/F.

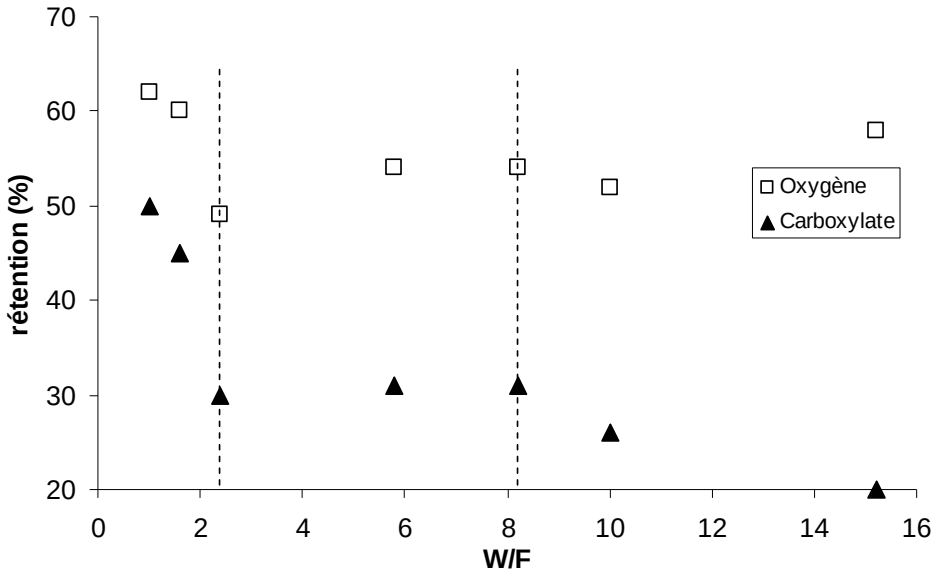


Figure 11 : Influence du paramètre W/F sur le pourcentage de rétention des quantités d'oxygène et de fonctions carboxylate (méthylméthacrylate, plasma RF, P = 10 W) [72]

Cette figure permet d'identifier trois domaines caractéristiques :

i) Pour W/F inférieur à 2,4 : le taux de rétention de la fonction carboxylate est élevé mais diminue lorsque la quantité d'énergie par molécule de précurseur augmente. Le précurseur est alors peu fragmenté et le polymère plasma formé conserve sa fonctionnalité.

ii) Entre 2,4 et 8,2 les quantités d'oxygène et de fonctions carboxylate restent quasiment constants : il s'agit de la phase d'équilibre entre la puissance injectée et la quantité de précurseur.

iii) Et au dessus de 8,2, la quantité d'oxygène reste constante mais la rétention de fonctionnalité chute, indiquant la destruction par le plasma des fonctions à conserver en d'autres espèces oxydées du fait de la plus grande fragmentation du monomère.

Il convient donc de travailler à un paramètre de Yasuda optimum afin de conserver la structure du précurseur, en diminuant la puissance et en augmentant le débit de précurseur injecté dans la décharge.

d Influence de la pression dans l'enceinte

L'utilisation d'un groupe de pompage dans les systèmes de plasma basse pression permet de faire varier la pression dans l'enceinte du réacteur, et le caractère énergétique de la décharge.

D'après la relation ci-dessous (Equation 4), lorsque la pression à l'intérieur du réacteur augmente, la densité de particules augmente également, diminuant ainsi le libre parcours moyen des espèces.

$$\lambda = \frac{1}{n_i \times \sigma} = \frac{k \times T_i}{p \times \sigma}$$ Équation 4

Avec λ : libre parcours moyen d'une particule entre deux collisions

n_i : densité de particules i

σ : section efficace de collision entre deux particules

k : constante de Boltzmann ($1{,}38.10^{-23}$ J/K)

T_i : température de la particule i

p : pression dans l'enceinte

Cette diminution du libre parcours moyen a pour conséquence de diminuer le temps d'accélération d'une particule par le champ électrique, ce qui entraîne une diminution de l'énergie cinétique des espèces chargées et une augmentation de la fréquence des collisions. 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.

Donc, pour une pression trop élevée, l'ionisation par collision devient trop faible et le plasma perd sa stabilité entraînant une tension de claquage minimum supérieure.

Dans le cas inverse, pour une pression trop faible, le libre parcours moyen des espèces est très grand et il n'existe pas suffisamment de collisions pour exciter le gaz en générant une avalanche électronique et la tension de claquage minimum augmente à nouveau.

Cette évolution de l'énergie minimum à fournir à un gaz en fonction du produit p.d (pression par la distance inter-électrodes) est représentée par la courbe de Paschen pour un système d'électrodes planes et parallèles (Figure 12).

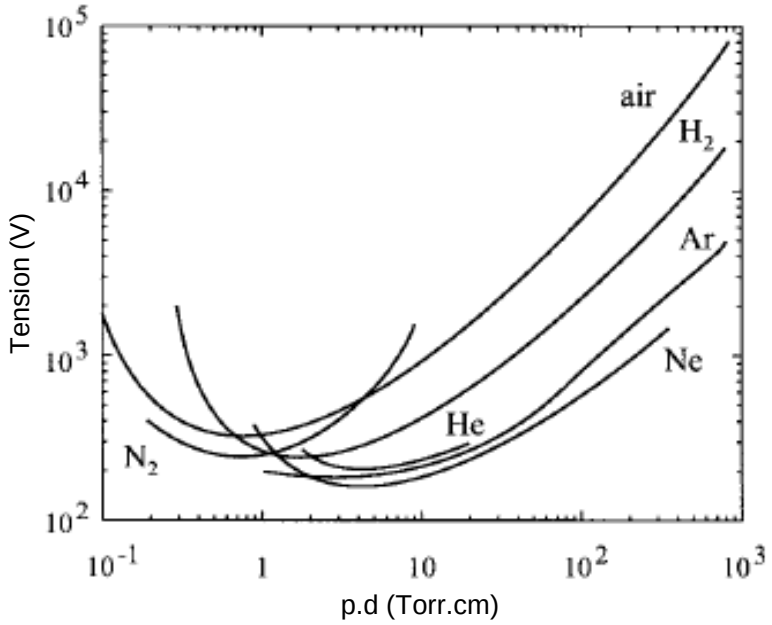


Figure 12 : Courbes V=f(pxd) de Paschen pour différents gaz.

Afin de limiter la fragmentation du monomère se trouvant dans la décharge, il convient de travailler à une pression suffisamment élevée afin de limiter l'énergie cinétique des espèces chargées et ainsi produire moins d'espèces excitées, qui sont à l'origine de la fragmentation du précurseur. Cependant, la diminution du nombre d'espèces excitées tend à diminuer la vitesse de dépôt du polymère plasma par dépôt RF-PECVD de tetraéthoxysilane (TEOS) sur wafer de silicium (100)[73].

Dans notre étude, la pression est limitée pour des raisons techniques ; la pression minimum est limitée par le débit d'argon et la pression de vapeur du précurseur et ne peut pas être inférieure à 0,4mbar. La pression maximale est quant à elle limitée par l'obtention du plasma à 1W. En effet, lorsque la pression est supérieure à 0,7mbar la décharge ne peut pas être initiée pour de faibles puissances. L'influence de la pression sur l'optimisation de la qualité des dépôts éthérés formés ne fera donc pas l'objet d'une étude et sera fixée à 0,5mbar.

L'étude des paramètres opératoires sur la qualité des couches polymères fonctionnalisées formées sera donc importante à réaliser, en prenant en compte les informations de la littérature fournies ci-dessus comme l'utilisation d'une faible puissance de décharge, un fort débit de monomère et le positionnement de l'échantillon en post-décharge.

II.2.3 Conclusion

Nous avons pu voir dans cette partie bibliographique l'utilisation du procédé plasma radiofréquence sous basse pression pour la création de couches minces à forte teneur en fonctions éther. L'étude des différents paramètres de la décharge a permis de montrer que la puissance injectée dans le plasma est le paramètre clé de ce procédé. A très faibles puissances, la fonctionnalité des monomères est conservée et le pourcentage relatif en groupements C-O peut atteindre jusqu'à 80%.

Les analyses biologiques, portant sur différents micro-organismes, ont permis de démontrer qu'une quantité minimale de 70% en fonctions C-O (éther et alcool) en surface était nécessaire pour empêcher l'adhésion cellulaire sur les substrats traités.

Les systèmes développés sous basse pression possèdent cependant quelques désavantages comme l'utilisation d'un équipement de mise sous vide coûteux, de faibles vitesses de dépôt de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres par minutes et la difficulté d'appliquer ces procédés à des traitements en continu. La technologie plasma à pression atmosphérique peut être une alternative à ces inconvénients. Nous allons donc désormais étudier les possibilités apportées par le plasma à pression atmosphérique pour la création de couches minces fonctionnalisées en faisant l'état de l'art des systèmes de dépôt à pression atmosphérique. Nous développerons ensuite le procédé original mis en œuvre au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas portant sur le couplage d'une décharge à barrière diélectrique et d'un système de pulvérisation électrohydrodynamique du précurseur éthéré vinylique.

III Procédé de polymérisation de couches minces par plasma à pression atmosphérique

Les plasmas froids, pour le traitement des polymères, sont généralement obtenus en basse pression, ce qui limite leur utilisation industrielle. Pour éviter cet inconvénient, de nombreux laboratoires ont travaillé sur l'obtention de plasmas à pression atmosphérique. Cependant, l'obtention d'une décharge luminescente dans ces conditions est difficile. En effet, pour obtenir une décharge à pression atmosphérique, il est nécessaire d'utiliser des tensions très élevées, ce qui mène généralement l'arc électrique. Pour éviter ce passage à l'arc, le courant doit être limité en intensité grâce à l'utilisation d'un ou plusieurs diélectriques.

De la même manière que les technologies à pression réduite, il est possible de distinguer deux types de plasmas :

i) les plasmas « chauds » ou en équilibre thermodynamique pour lesquels la température des espèces lourdes est identique à celle des électrons ;

ii) les plasmas « froids » ou hors équilibre thermodynamiques pour lesquels la température des électrons est très supérieure à celle des autres espèces du plasma.

Pour le traitement de polymère, nous nous intéresserons aux plasmas « froids » dont la température d'utilisation (proche de la température ambiante) permet de ne pas dégrader ces matériaux thermosensibles. Deux types de décharges sont particulièrement adaptées pour la création de sites actifs en surface de polymère permettant la polymérisation par greffage. Le premier correspond aux décharges homogènes (APGD : « Atmospheric Pressure Glow Discharge ») permettant de réaliser un traitement homogène comme en plasma basse pression. Le second correspond aux Décharges à Barrière Diélectrique (DBD) constituées de microdécharges mono-énergétiques en géométrie plan-plan et dont la répartition dans le temps et dans l'espace est contrôlée par les paramètres de régulation de la décharge.

III.1 Principe de polymérisation à partir de précurseurs liquides et gazeux

L'introduction de composés dans une décharge à pression atmosphérique est utilisée par exemple pour la dépollution de gaz d'échappement (automobile, industries chimiques et pétrochimiques, …) ou pour le craquage d'hydrocarbures grâce à la forte réactivité des plasmas.

Dans les procédés de polymérisation pour la formation de dépôts, le précurseur peut être injecté :

i) dans la décharge en contrôlant l'homogénéité de la décharge

ii) en post-décharge en contrôlant l'injection du précurseur.

Le précurseur peut être introduit sous forme gazeuse dans la décharge plasma à pression atmosphérique par un procédé de type CVD[74-78] (Chemical Vapour Deposition). Cependant, les études portant sur ce système de polymérisation indiquent que ce procédé induit une fragmentation importante du monomère dans la décharge. L'injection du précurseur gazeux dans la décharge à pression atmosphérique ne convient donc pas au but recherché dans cette étude, qui est de conserver la fonctionnalité du précurseur initial.

Le précurseur servant à la polymérisation pour la formation de dépôts de couches minces peut également être introduit sous forme liquide dans la décharge. Lorsqu'un monomère est injecté sous forme de nébulisât (gouttelettes en suspension dans un gaz), il est protégé du plasma jusqu'à son dépôt sur la surface[79]. Le monomère déposé sous la forme d'un film liquide est alors polymérisé pour former un dépôt, conservant ainsi la fonctionnalité du précurseur. Un tel système (Figure 13) a été étudié par Ward et al. pour former des couches de polyacide acrylique[80] et de polysiloxane[81].

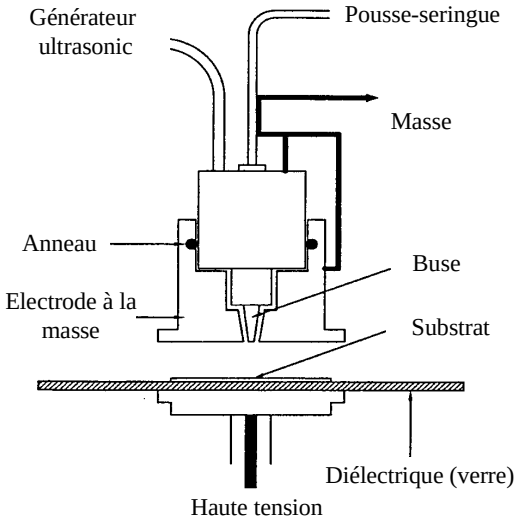


Figure 13 : Dépôt par injection de gouttes neutres dans une décharge homogène à pression atmosphérique[80,81]

Dans ces travaux, une décharge luminescente à pression atmosphérique (APGD : « Atmospheric Pressure Glow Discharge ») est utilisée pour son homogénéité par rapport aux décharges filamentaires. Elle est obtenue par l'application d'une haute tension de 15 kHz

entre deux électrodes parallèles espacées de 12 mm. L'électrode inférieure est recouverte d'une couche de diélectrique en verre sur laquelle est fixé le substrat à traiter. Le liquide, injecté par le biais d'un pousse-seringue, est alors fragmenté en gouttelettes par l'action d'un générateur ultrasonique et introduit directement au sein de la décharge. Pour la création de couches de polyacide acrylique, le mélange utilisé était composé de 1900 sccm d'hélium et de 0,1 mL/h de monomère (CH_2=CH-COOH).

Les analyses des dépôts formés par XPS et FT-IR ont indiqué que la polymérisation a eu lieu majoritairement par le biais de la double liaison de l'acide acrylique et que la conservation de la fonction acide carboxylique est de 80%. La vitesse de dépôt avec ce système atteint 231±95 nm/min, ce qui est bien supérieur aux vitesses obtenues en plasma basse pression (environ 10 nm/min).

Une méthode différente de polymérisation de précurseurs organiques à pression atmosphérique consiste à introduire le monomère sous forme vapeur ou liquide en post-décharge. Le plasma est utilisé pour activer la surface du substrat en formant des radicaux capables d'initier une polymérisation en chaîne de monomères vinyliques. Cette technique est couramment appelée « polymérisation par greffage » ou « graft-polymérisation » et peut être comparée à une polymérisation dite « conventionnelle » en milieu aqueux sans plasma. La majorité des études portant sur la polymérisation par greffage utilise une décharge plasma sous basse pression afin d'activer la surface. Les échantillons sont ensuite remis à pression atmosphérique et mis en contact avec un monomère vinylique pour la polymérisation.

Les radicaux formés par la décharge en surface ont une faible durée de vie à pression atmosphérique du fait de la recombinaison avec l'oxygène de l'air et/ou par réarrangement du squelette du substrat, réticulant ainsi la surface. Cependant, des espèces plus stables (fonctions peroxydes et hydroperoxydes) peuvent être formées par action des radicaux avec de l'oxygène (Figure 14).

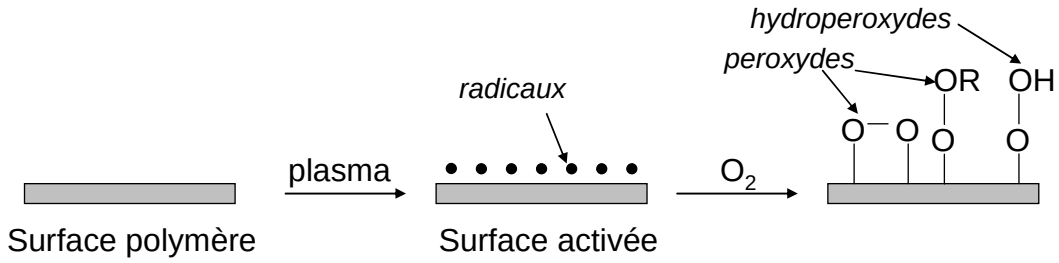


Figure 14 : Schéma représentant la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes à partir de radicaux créés en surface[82-84]

Ces espèces métastables sont capables de reformer spontanément des radicaux (par rupture de la liaison O-O) jusqu'à plusieurs heures après leur formation permettant d'augmenter le temps entre l'activation de la surface et la mise en contact avec le monomère.

La quantité de sites initiateurs de la polymérisation (radicaux, fonctions peroxyde et hydroperoxyde) est donc un paramètre important à contrôler dans ce type de procédé.

Pour activer les surfaces de polymère par plasma à pression atmosphérique, il est possible d'utiliser une décharge homogène (APGD : « Atmospheric Presssre Glow Discharge ») ou filamentaire. Les décharges filamentaires créées par une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) en géométrie plan-plan présentent un unique régime de décharge dont la répétition dans le temps et dans l'espace dépend des paramètres du plasma. Nous avons donc décidé d'utiliser ce type de décharge afin de prétraiter les surfaces de polymère en conditions contrôlées.

III.2 Les décharges à barrières diélectriques

III.2.1 Caractéristiques électriques des DBD

La Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) ou « décharge silencieuse » fait partie des plasmas hors équilibre thermodynamique et a été découverte par Siemens en 1857 pour la génération d'ozone. Elle est caractérisée par le recouvrement d'une ou des deux électrodes par une couche d'un matériau diélectrique. Ce matériau permet d'accumuler des charges sur sa surface ce qui limite le champ électrique entre les deux électrodes, évitant ainsi le passage à l'arc électrique[85]. L'utilisation d'une alimentation Haute Tension (HT) alternative est donc nécessaire dans ce cas, pour compenser ces charges créées en surface à chaque alternance, afin d'éviter l'extinction du plasma. L'utilisation du diélectrique permet également de répartir ces microdécharges sur l'ensemble de la surface de l'électrode grâce à « l'effet mémoire »[86] dû aux charges accumulées sur la surface. Pour le traitement de polymère, qui sont des matériaux diélectriques, ce type de décharge à pression atmosphérique est particulièrement adaptée.

La configuration géométrique des électrodes dans ce type de décharge peut être de nature plan-plan[86,87], pointe-plan[88-90], multipointes-plan[91-94], couteau-cylindre, fil-cylindre[95-97] et cylindre-cylindre[98] comme indiqué sur la Figure 15.

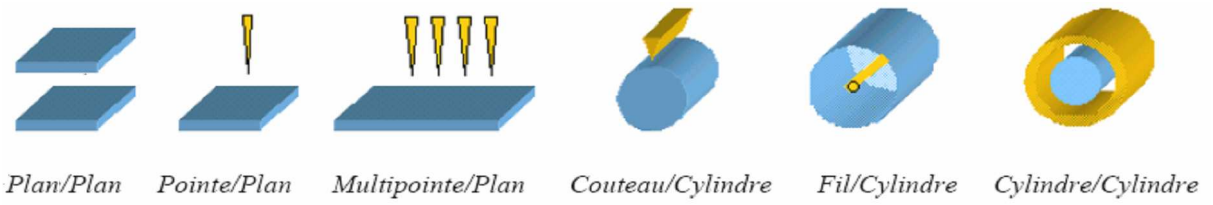


Figure 15 : Représentation des différentes géométries d'électrodes pour les décharges DBD[99]

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la configuration plan-plan double diélectrique qui présente un unique régime de décharges filamentaires (nommées également « streamers »). Leurs caractéristiques (énergie, taille, charge,…) et leur répartition dans le temps et l'espace peuvent être contrôlées[100]. Ces décharges se distinguent par l'homogénéité du champ géométrique (champ électrique sans charge dans l'espace inter-électrodes). Elles prennent naissance au voisinage du diélectrique recouvrant la cathode puis se propagent jusqu'à celui recouvrant l'anode[101].

Lorsque la tension dans le gaz entre les deux électrodes dépasse une valeur seuil, l'avalanche électronique débute en de multiples points du diélectrique et se propage par le biais de filaments (appelés également microdécharges ou streamers). La création d'une microdécharge induit une polarisation des diélectriques. La décharge suivante va donc se produire le plus loin possible de cette zone et ainsi de suite jusqu'à recouvrir de façon homogène la surface de l'électrode (Figure 16).

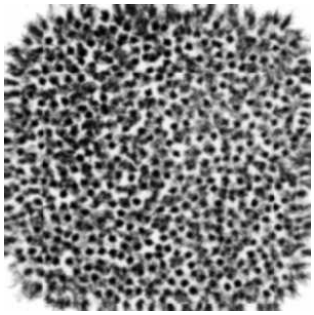


Figure 16 : Figure de Lichtenberg des pieds des microdécharges.
(Décharge dans l'air, 10 cycles d'excitation à 20,9kHz, d(ie)=0,762mm)[102]

Les caractéristiques courant-tension d'une décharge DBD dans l'air et le zoom d'une impulsion de décharge sont reproduits sur la Figure 17.

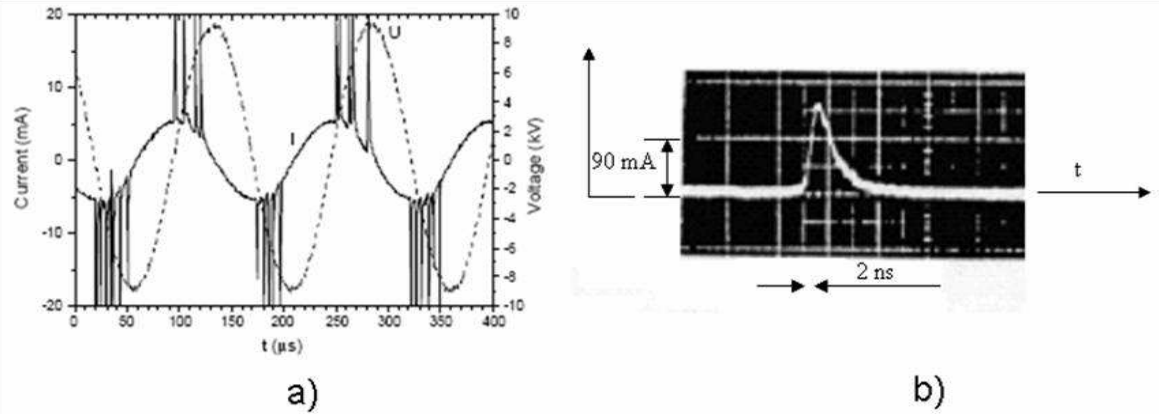


Figure 17 : Oscillogrammes de courant et de tension d'une DBD dans l'air[103] et zoom sur une micro-décharge en impulsion positive[104]

Couplée à l'analyse du courant de décharge, la visualisation de l'émission de la lumière permet de définir les principales caractéristiques des microdécharges pour une distance inter-électrodes de 1mm dans l'air :

Rayon des filaments	20-350 µm
Vitesse de propagation	7.10^5 m.s^{-1}
Amplitude	120 mA
Durée à mi-hauteur	1-10 ns
Densité de courant	100-1000 A.cm^{-2}
Quantité de charge	0,1-1 nC
Densité électronique moyenne	1013 cm^{-3}
Champ réduit (E/N)	100-200 V.cm^{-2}
Energie moyenne des électrons	5 eV

Tableau 2 : Caractéristiques typiques d'une microdécharge dans l'air avec une distance inter-électrodes de 1mm[85,105]

Pour traiter des polymères sans les dégrader, il faut éviter le passage à l'arc et contrôler la densité surfacique de puissance reçue par la surface (P_s en W.m^{-2} ou J.s^{-1}.m^{-2}).

Cette dernière peut être définie comme étant le produit du nombre de décharges filamentaires (N_{df} en s^{-1}.m^{-2}) par l'énergie d'un filament de décharge (Efil en J) :

$$P_s\ (W/m^2) = N_{df}\ (s^{-1}.m^{-2}) \times Efil\ (J) \qquad \text{Équation 5}$$

L'énergie par filament étant définie par la relation :

$$Efil = \int u(t)i(t)dt \qquad \text{Équation 6}$$

Avec u(t) la tension au borne du filament et i(t) le courant traversant le filament.

Or la tension traversant le filament n'est pas mesurable, donc elle sera considérée comme étant égale au produit de la tension seuil d'une décharge dans l'air (E=27kV/cm) par la distance interélectrode (d). De plus, i(t)dt sera calculé par la moyenne de la charge d'un filament de décharge (⟨Qfil⟩) en impulsion positive et négative. Donc l'énergie par filament est définie par la relation :

$$Efil(J) = E(V/m) \times d(m) \times \langle Qfil(C) \rangle \qquad \text{Équation 7}$$

La densité surfacique de puissance est indépendante du temps de traitement, donc il est possible de calculer une densité surfacique d'énergie (Equation 8) pour prendre en compte cette variable.

$$E_s\ (J/m^2) = P_s(J/s/m^2) \times t_{traitement}(s) = \frac{P\ (J/s)}{L\ (m) \times v\ (m/s)} \qquad \text{Équation 8}$$

Avec E_s la densité surfacique d'énergie, P_s la densité surfacique de puissance, P la puissance injectée dans la décharge, L la largeur de l'échantillon et v la vitesse de défilement du substrat sous la décharge.

III.2.2 Paramètres de régulation de la DBD

Nous allons désormais étudier l'influence des différents paramètres de la DBD sur les caractéristiques de la décharge et sur l'évolution de cette énergie surfacique (E_s).

III.2.2.1 Influence de la tension

La tension régule le nombre de microdécharges par cm^2 pendant une demi-alternance. Lorsque la tension augmente, le nombre de microdécharges par demi-alternance augmente également. Ceci est confirmé par les travaux de De Geyter et al.[106] représentés sur les Figure 18 et Figure 19.

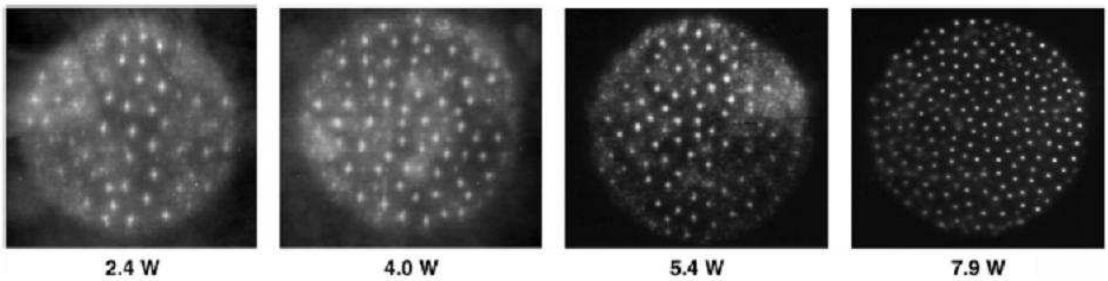


Figure 18 : Figures de Lichtenberg d'une DBD à différentes puissances (diélectrique : verre 2mm distance inter-électrodes : 3mm, 5kPa, 50kHz, air)[106]

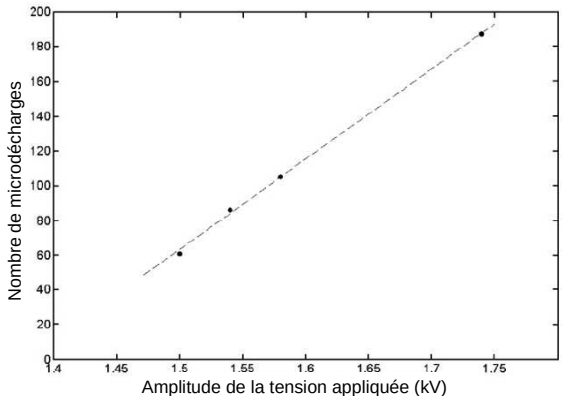


Figure 19 : Evolution du nombre de microdécharges en fonction de la tension appliquée (diélectrique : verre 2mm distance inter-électrodes : 3mm, 5kPa, 50kHz, air)[106]

III.2.2.2 Fréquence

Le nombre de décharges par unité de temps et le courant de décharge augmentent avec la fréquence d'alimentation. Plus la fréquence est élevée et plus le temps entre la dernière décharge d'une demi-alternance et la première de la demi-alternance suivante est court. Les charges ont moins de temps pour s'écouler et renforcent le champ. Les impulsions ont donc lieu pour des tensions plus faibles, réduisant les coûts énergétiques du procédé.

III.2.2.3 Distance inter-électrodes

Plusieurs auteurs[105,107] ont étudié l'évolution de la charge transférée par une microdécharge en fonction des paramètres de régulation. La charge moyenne par microdécharge en fonction de la distance inter-électrodes (Figure 20) est calculée à partir d'une valeur moyenne de 100 microdécharges. Le diélectrique utilisé est du verre de permittivité relative de 5 et d'une épaisseur de 2 mm.

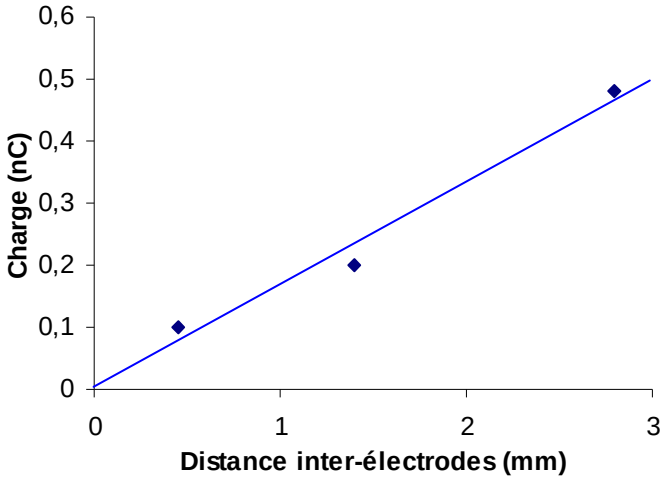


Figure 20 : Charge par microdécharge selon la distance inter-électrodes (verre, e=2 mm)[105]

La Figure 20 montre que la distance inter-électrodes régule la quantité de charge par impulsion, qui définit l'énergie d'un filament et celle-ci augmente avec la distance inter-électrodes[107].

Pour résumer, l'énergie d'un filament est définie par la distance inter-électrodes, le nombre de microdécharges par seconde est défini par la fréquence, et le nombre de microdécharges par unité de surface est corrélé à la tension appliquée au système. De plus, lorsque le substrat à traiter défile sous la décharge, la vitesse de défilement joue sur le nombre de microdécharges par seconde et par m² et donc influence la densité surfacique de puissance (P_s en J/s/m²).

III.3 Traitement de surface par DBD à pression atmosphérique

Lors du passage d'un substrat polymère dans ou à proximité d'une décharge électrique à pression atmosphérique, il survient une modification de la surface de l'échantillon tant sur le plan morphologique que chimique. En effet, l'énergie injectée sur le matériau peut permettre d'augmenter la température de surface du polymère ou de créer des liaisons chimiques en surface du matériau.

III.3.1 Modifications morphologiques

Les travaux de L. Tatoulian[108] (Figure 21) indiquent que la morphologie d'un substrat de Polyéthylène traité par DBD dans l'air diffère du substrat non traité. Les observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) révèlent, après traitement, une augmentation de la rugosité liée à l'évaporation du substrat sous le streamer qui forme des cratères de diamètre variable.

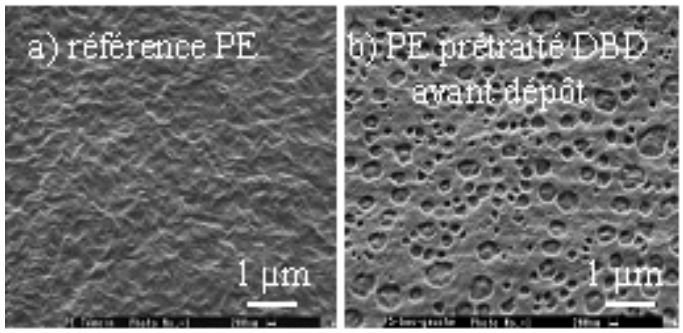


Figure 21 : PolyEthylène a) non traité et b) traité par DBD (distance inter-électrodes=0,5mm, 30kHz, 3J/cm²)[108]

Cela a également été démontré par P. Esena et al.[109] grâce à des mesures AFM servant à mesurer la rugosité d'un substrat de PolyEthylèneTerephtalate (PET) pour différents temps de traitement (Figure 22).

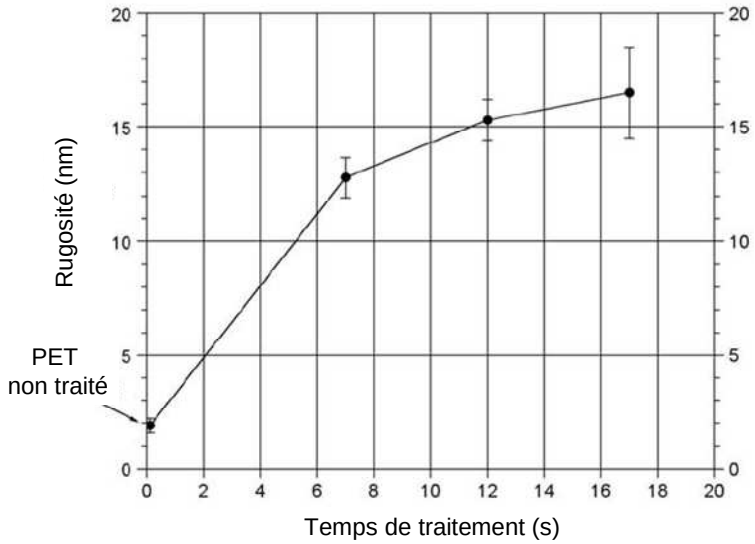


Figure 22 : Rugosité de surface d'un film de PET en fonction du temps de traitement. (DBD double céramique ; distance inter-électrodes= 0,5 mm ; vitesse de défilement film = 130m/min ; P = 150-300 W ; f = 3-100kHz ; Tgaz = 50-400 °C)[109]

La mesure, par AFM, de l'espacement moyen des pics locaux adjacents permet aux auteurs de confirmer le fait qu'un traitement par DBD d'un polymère entraîne une augmentation de la rugosité. Cette augmentation est attribuée au bombardement des espèces du plasma sur la surface ainsi qu'à la scission des chaînes de polymère. L'augmentation de la rugosité du polymère peut permettre d'améliorer l'ancrage mécanique du dépôt sur la surface du polymère. Cependant elle peut également diminuer la cohésion de la couche en extrême surface car l'augmentation de la rugosité par la décharge peut induire des fragments non cohésifs avec le reste du substrat permettant ainsi une délamination partielle du dépôt par un manque d'adhérence.

III.3.2 Modifications chimiques

Le traitement par plasma induit également des modifications chimiques en surface du polymère. La nature et la proportion des fonctions créées dépendent alors du gaz mais également des paramètres de la décharge. Par exemple, le temps de traitement influence le rapport O/C mesuré par XPS (Figure 23). Ce rapport O/C augmente avec l'accroissement de

la durée de traitement jusqu'à atteindre un plateau lorsque la quantité maximale d'oxygène a pu être incorporée.

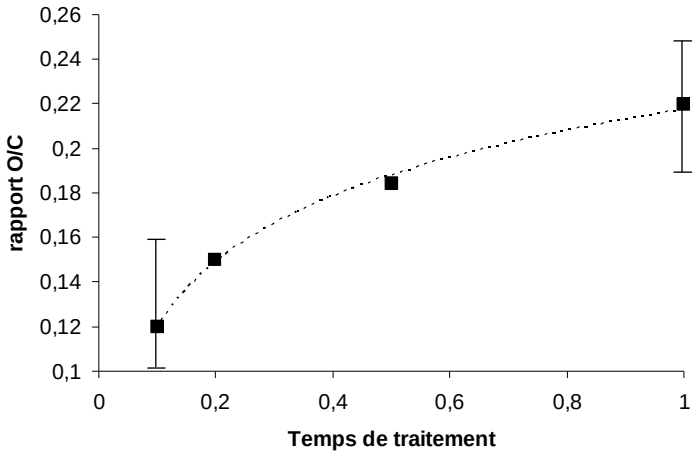


Figure 23 : Evolution du rapport O/C mesuré par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) en fonction du temps de traitement pour un substrat laminé de PE/PET. (Patm +; air ; 75 kHz ; $E_{déch}$ = 5 mJ, distance inter-électrides = 1,1 mm)[110]

En réalisant une analyse plus détaillée du pic C1s par XPS, Borcia et al.[110] indiquent les modifications chimiques survenues à un substrat de Polyéthylène/Polyéthylène téréphtalate (PE/PET) sous l'effet d'une DBD dans l'air à pression atmosphérique (Figure 24). Nous pouvons remarquer sur le spectre du PE/PET non traité deux pics correspondant aux groupements C-C/C-H, C=C et C-O. Après traitement par plasma, de nombreuses fonctions hydrocarbonées oxygénées apparaissent en quantité non négligeable telles que C=O, O-C-O et O-C=O rendant le substrat hydrophile.

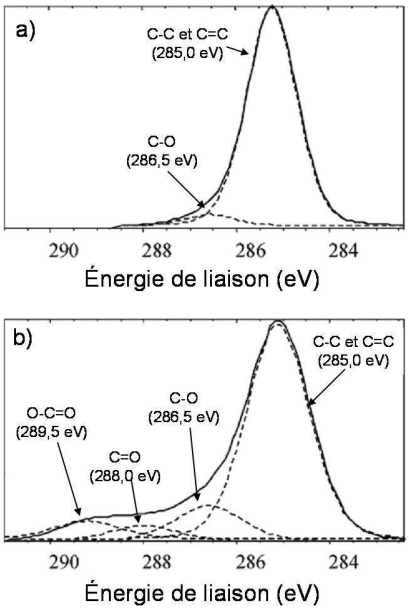


Figure 24 : Spectres XPS du pic C1s obtenus pour (a) le PE/PET non traité et (b) traité par DBD dans l'air. (75 kHz, 5 mJ, 1 s de traitement, distance inter-électrides = 1,6 mm)[110]

Le caractère hydrophile d'un substrat après traitement par plasma peut être démontré par une mesure d'angle de contact permettant de connaître la mouillabilité du matériau[88]. L'angle que forme une goutte d'eau avec une surface diminue fortement après un traitement par plasma d'air sur les substrats de verre et de Polyéthylènetéréphtalate. Ceci est dû à l'incorporation des fonctions polaires oxydées qui augmente le caractère hydrophile et la mouillabilité des substrats.

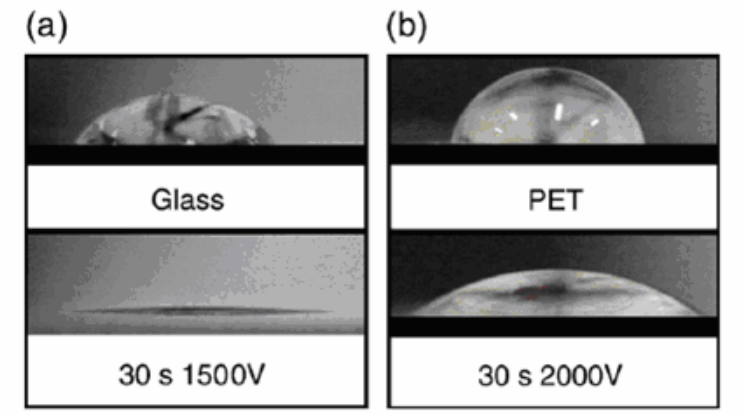


Figure 25 : Evolution de la forme d'une goutte d'eau sur a) du verre et b) du PET avant (haut) et après (bas) plasma (configuration pointe-plan, 50 kHz, sous flux d'argon à PA)[88]

Le traitement de surface par décharge électrique à pression atmosphérique modifie fortement les propriétés de surface des matériaux traités par interaction entre les espèces excitées du plasma et la chaîne du polymère. Nous allons désormais nous intéresser plus particulièrement aux paramètres influant sur le procédé de polymérisation à pression atmosphérique en post-décharge.

L'utilisation de la décharge à barrière diélectrique en géométrie plan-plan est motivée dans cette étude pour plusieurs raisons :

- Le traitement de matériaux diélectriques (polymères) impose l'utilisation d'une décharge à barrière diélectrique.
- La présence d'un phénomène unitaire (streamer) dont la répétition dans le temps et dans l'espace peut être contrôlée par les différents paramètres de la décharge (tension, fréquence, distance inter-électrodes).
- Ce système de décharge permet de traiter des surfaces polymères en contrôlant la densité d'énergie reçue par le substrat, afin d'éviter un échauffement trop important de la surface.

- Comme la majorité des technologies plasma froid, la DBD permet d'activer la surface en générant des sites initiateurs de polymérisation, dont la quantité est définie par les paramètres de régulation de la décharge.
- Les modifications morphologiques et chimiques induites en surface du substrat augmente la mouillabilité de l'échantillon traité, ce qui permet d'améliorer l'étalement des gouttelettes produites par Pulvérisation EHD sur la surface.

III.4 Polymérisation à pression atmosphérique en post-décharge

III.4.1 Paramètres influant sur la quantité de sites initiateurs de polymérisation en surface créée par décharge à pression atmosphérique

Les décharges à pression atmosphériques sont peu utilisées pour les réactions de greffage en post-décharge. Cependant certaines études portent sur des décharges homogènes à pression atmosphérique (APGD : « atmospheric pressure glow discharge ») comme les décharges couronnes[111-116].

Lei et Xiao[111] ont étudié les paramètres de la décharge pour le greffage de l'acide acrylique (AAc), sur du polyéthylène basse densité, en post-décharge couronne. La masse de polymère formé est mesurée par un dosage colorimétrique acide-base des fonctions acide carboxylique provenant du monomère.

L'étude de la tension appliquée à la décharge couronne (Figure 26) indique une augmentation de la masse de polymère formée par unité de surface jusqu'à 15kV. Cette tendance montre une augmentation des sites initiateurs de la polymérisation lors d'un accroissement de la tension appliquée. Cependant, pour une tension supérieure à 15kV, la masse de polymère formé diminue. Ce phénomène a été expliqué par les auteurs comme provenant d'une dégradation de la surface entraînant la création d'oxyde de faibles poids moléculaires qui facilitent les réactions d'homopolymérisation. Le même type de phénomène est observé lors de l'injection d'une puissance trop importante en plasma basse pression. Dans ce dernier cas, Choi et al.[117] ont attribué la diminution de la quantité de fonctions peroxyde en surface comme étant une conséquence de la densité surfacique de radicaux présents sur la surface. En effet, au-delà d'une valeur seuil, la quantité de radicaux devient trop importante et la majorité des radicaux formés se recombinent entre eux, augmentant ainsi la réticulation du substrat au détriment de la quantité de radicaux créés et donc de la masse de polymère formé par unité de surface.

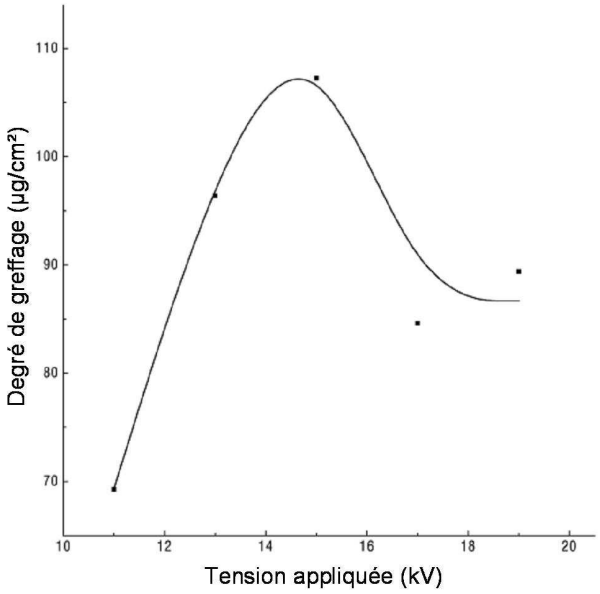


Figure 26 : Masse de polyacide acrylique formé sur PE par unité de surface en fonction de la tension appliquée pour une décharge couronne à pression atmosphérique. (Temps de traitement : 72 s, temps de polymérisation : 1,5 h, température de la polymérisation : 50 °C, concentration en AAc : 20%)[111]

L'effet du temps de traitement du substrat de polyéthylène basse densité par la décharge couronne a également été étudié en fonction de la masse de polyacide acrylique formé par unité de surface (Figure 27).

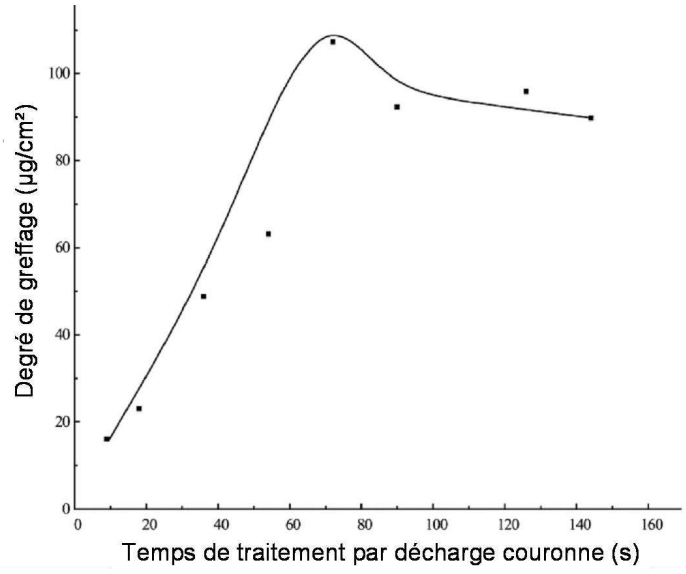


Figure 27 : Masse de polyacide acrylique formé sur PE par unité de surface en fonction du temps de traitement pour une décharge couronne à pression atmosphérique. (Tension appliquée : 15 kV, temps de polymérisation : 1,5 h, température de la polymérisation : 50 °C, concentration en AAc : 20%)[111]

Les résultats obtenus indiquent une tendance similaire à l'étude de la tension appliquée. En effet, entre 10 et 72 s de traitement, la masse de polymère formé par unité de

surface augmente de 18 à 110 µg/cm². Cependant, pour un temps de traitement supérieur à 72 s, la masse de polymère formé diminue jusqu'à atteindre 88 µg/cm² pour 150 s de traitement. Ceci peut être expliqué comme précédemment par une compétition entre la formation et la destruction des radicaux en surface. Au-delà de 72s la destruction des radicaux est prépondérante devant leur formation.

III.4.2 Paramètres influant sur les rendements de polymérisation à pression atmosphérique par greffage en post-décharge

III.4.2.1 Influence de la quantité de radicaux ou de fonctions peroxyde en surface

La quantité de sites initiateurs de la polymérisation (radicaux, peroxydes ou hydroperoxydes) en surface du matériau influence directement la quantité de monomères polymérisables comme indiqué par les travaux de Lu et al.[118] (Figure 28). Le prétraitement des substrats de PolyEthylène Haute Densité (HDPE) est réalisé par une décharge RF (13,56 MHz) d'argon sous basse pression. Après un temps variable d'exposition à l'air sous pression atmosphérique, les échantillons sont placés dans une solution d'éthanol contenant 1mol/L d'acrylamide (AAm : CH_2=CH-C(=O)NH_2) et 2.10^{-3} mol/L de Peroxyde de benzoyle (BPO : (C_6H_5-COO)$_2$). Le BPO est utilisé comme initiateur de polymérisation. La solution est alors maintenue à 70 °C pendant un temps variable.

La concentration en fonctions peroxyde est calculée par la méthode du DPPH (décrite en annexe 6). Le degré de greffage de l'acrylamide est mesuré par FTIR en faisant le rapport des absorbances des pics caractéristiques des groupements C=O (1722-1558 cm^{-1}) et C-H (1491-1339 cm^{-1}).

Dans ces conditions, le maximum de fonctions peroxyde générées par la décharge Radiofréquence est obtenu pour un temps de traitement de 3 min. La Figure 28 indique que le degré de greffage de l'acrylamide est fortement corrélé avec la concentration en peroxydes. Le degré de greffage maximum correspond donc au temps de traitement pour lequel la concentration en fonctions peroxyde est optimale.

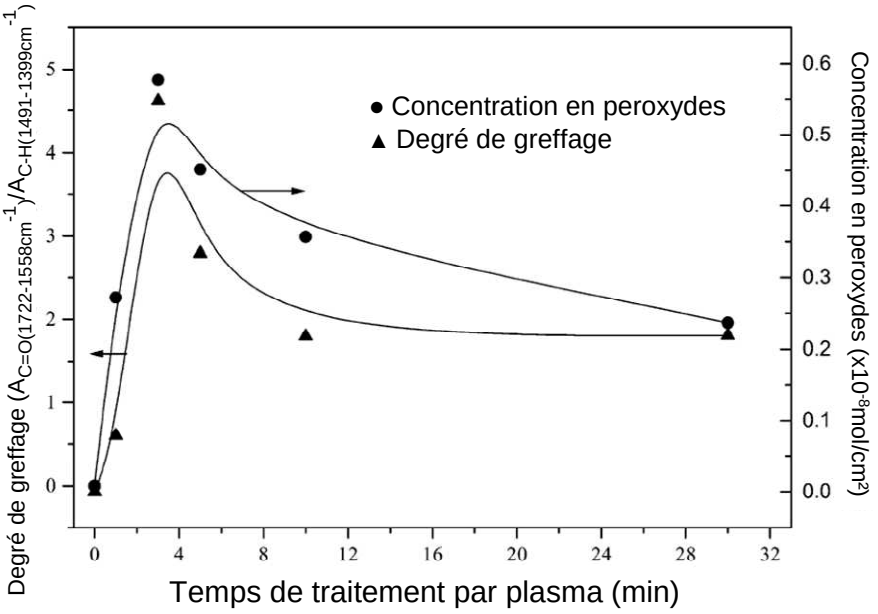


Figure 28 : Corrélation entre le degré de greffage et de la quantité de peroxydes en fonction du temps de traitement par plasma.
(Conditions : Argon, RF, 40W, 250mTorr, AAm + BPO 4h à 70°C)[118]

III.4.2.2 Influence du temps de polymérisation

D'autres paramètres tels que le temps de polymérisation peuvent jouer un rôle sur la quantité finale de monomère polymérisée comme indiqué par les travaux de Choi et al.[117] (Figure 29).

Dans cette étude, des films de PolyUrethane (PU) sont traités par un plasma d'oxygène radiofréquence (13,56MHz) à basse pression pendant 30 s et exposé à l'air abiant pendant 5min pour générer des peroxydes. Les échantillons prétraités sont ensuite immergés dans une solution composée de 70% d'acide acrylique (AAc : CH_2=CH-COOH) et de 30% d'eau. Cette solution est portée à 70°C sous atmosphère d'azote à pression atmosphérique, et le temps de polymérisation varie, dans ces conditions, de 0 à 4h.

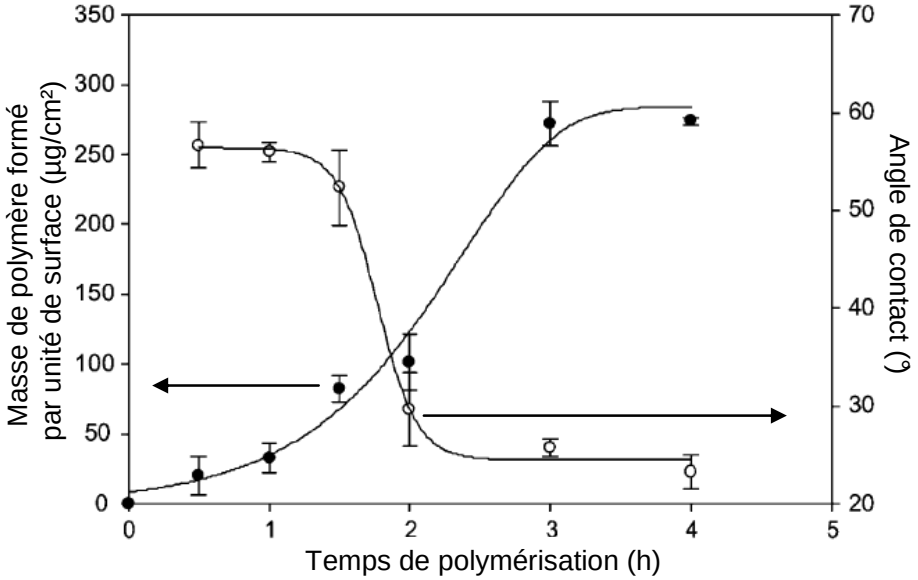


Figure 29 : Etude du temps de polymérisation en fonction de la masse de polymère formé par unité de surface et de l'angle de contact (eau) des dépôts de polyAAc sur PU. (Conditions : O_2, RF, 13,56MHz, 100W, 200mTorr, 30s ; AAc : 70%, eau : 30%, 70°C) [117]

La méthode utilisée pour mesurer la masse de polymère est identique à celle décrite par Lei et Xiao[111] Les échantillons formés sont préalablement lavés avec de l'eau distillée pour éliminer le monomère résiduel n'ayant pas polymérisé. Ils sont ensuite immergés dans une solution éthanol/soude chauffée à 80°C pendant 1h et refroidie à température ambiante. Cette réaction permet de convertir toutes les fonctions acides carboxyliques (R-COOH) en leur base conjuguée ($R\text{-}COO^-$). Un dosage colorimétrique par ajout d'acide chlorhydrique est alors utilisé pour connaître la concentration en acide carboxylique dans la couche de polymère (indicateur coloré : phénolphtaléine, rose vers incolore entre pH 8,2 et 10,0).

L'angle de contact (eau) des dépôts formés par greffage diminue avec le temps de polymérisation jusqu'à atteindre un plateau à 25° au bout de 2,5h. Cette modification de l'angle de contact confirme la présence de fonctions polaires (fonctions acides carboxyliques) lors de la réaction de greffage. La quantité d'acide acrylique greffé sur la surface augmente progressivement au cours du temps puis se stabilise à 270µg/cm² pour le même temps de polymérisation. La réaction de polymérisation est alors limitée soit par la quantité de monomère soumise à l'action des espèces actives, soit par la disparition progressive des sites initiateurs de polymérisation. La quantité de précurseur étant en très large excès, la fin de la polymérisation est déterminée par la terminaison spontanée des radicaux propageant la polymérisation.

III.4.2.3 Influence de la température de polymérisation

La température à laquelle se déroule la polymérisation est également un paramètre important pouvant contribuer à améliorer la cinétique de la réaction, comme indiqué sur la Figure 30. Choi et al.[117] ont étudié, comme indiqué dans le paragraphe précédent, la masse de polyacide acrylique (AAc) greffée sur du PolyUrethane (PU).

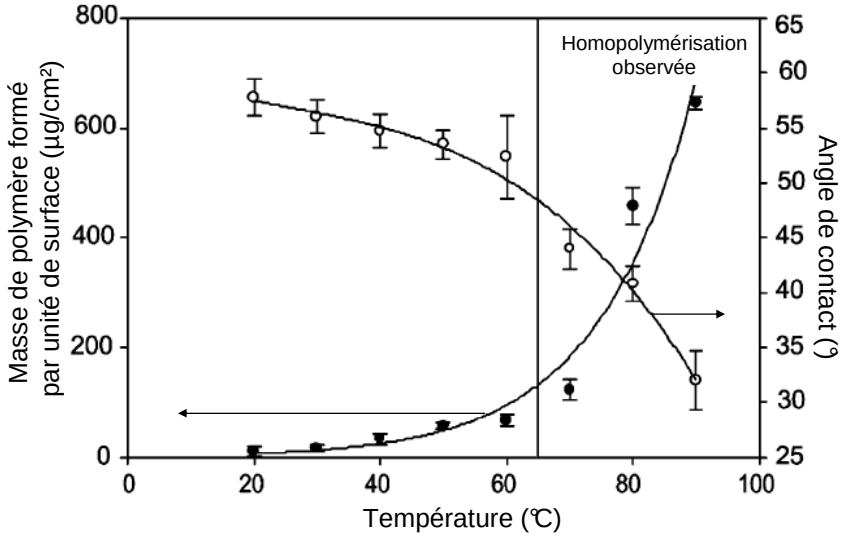


Figure 30 : Effet de la température de la réaction de greffage en fonction de la masse de polymère formé par unité de surface et de l'angle de contact (eau) des dépôts de polyAAc sur PU.
(Conditions : O_2, RF, 13,56MHz, 100W, 200mTorr, 30s ; AAc : 70%, eau : 30%, 1,5h)[117]

La Figure 30 indique que la masse de polymère formé par unité de surface varie de façon exponentielle avec la température. Les auteurs ont cependant observé que, lors de la réaction de greffage à forte température (>65°C), il existe une réaction d'homopolymérisation en compétition avec la polymérisation par greffage. Ce type de réaction correspond à une polymérisation inter-monomère, sans liaisons covalentes avec la surface (Figure 31).

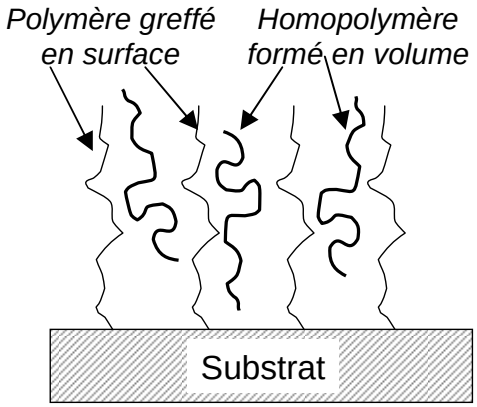


Figure 31 : Schéma représentant la différence entre les brins de polymérisation par greffage et par homopolymérisation.

Ce type de brins de polymère, s'éliminant généralement au lavage, consomme du monomère sans pour autant participer à l'élaboration du dépôt sur le substrat fonctionnalisé. Il est donc conseillé de réaliser les dépôts dans des conditions permettant d'éviter l'homopolymérisation (par exemple une température de polymérisation inférieure à 65°C pour l'AAc comme indiqué sur la Figure 30).

III.4.2.4 Influence de la concentration du monomère

La concentration du monomère dans la solution servant à réaliser le greffage joue également un rôle important dans l'optimisation de la quantité de monomère polymérisé en surface. D'après les travaux de Choi et al. [117] et de Ren et al.[119], il existe un optimum de concentration pour obtenir le maximum de matière greffée sur la surface (60% dans l'eau pour l'acide acrylique comme indiqué sur la Figure 32).

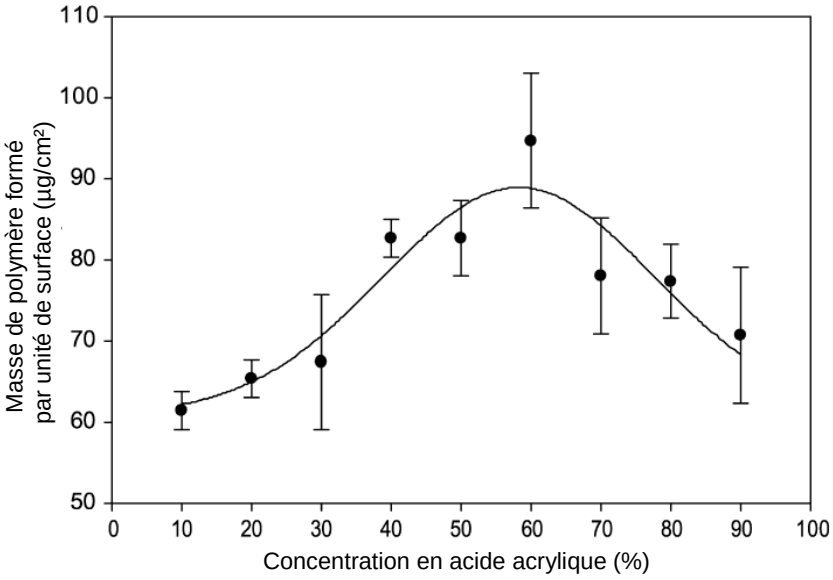


Figure 32 : Evolution de la masse de polymère formé par unité de surface en fonction de la concentration en acide acrylique dans l'eau pour les dépôts de polyAAc sur PU. (Conditions : O_2, RF, 13,56MHz, 100W, 200mTorr, 30s ; 60°C, 1,5h)) [117]

L'augmentation de la masse de polymère formé par unité de surface avec la proportion en acide acrylique jusqu'à 60% est expliquée par les auteurs par l'action de l'effet Trommsdorff-Norrish, également appelé effet d'auto-accéleration ou encore effet de gel. Lorsque la polymérisation a lieu, il survient une augmentation de la viscosité du milieu entraînant une forte diminution de la mobilité des chaînes de polymère par rapport à celle du monomère. Or, la réaction de terminaison nécessite la rencontre de deux radicaux présents sur les chaînes de polymère. Donc, la vitesse de terminaison décroît alors que la vitesse de polymérisation reste quasiment constante. Cependant, lorsque la concentration en monomère

augmente encore (>60% dans ce cas), l'accès du monomère aux sites de propagation de la polymérisation devient plus difficile. Cela tend à favoriser les réactions d'homopolymérisation au détriment du greffage, ce qui diminuer les rendements de polymérisation.

L'étude de l'optimisation de la polymérisation à pression atmosphérique en post-décharge par greffage d'un monomère vinylique, grâce à l'action des radicaux créés en surface par décharge électrique ou par le biais de l'oxydation de ces radicaux en fonctions peroxydes ou hydroperoxydes, conduit aux conclusions suivantes :

1) le nombre de radicaux ou de fonctions peroxydes en surface influe directement sur la quantité de monomère polymérisable. La maximisation de cette quantité d'espèces actives joue donc un rôle primordial dans le procédé de greffage ;

2) le temps de réaction entre le substrat prétraité par DBD et le monomère doit également être défini dans nos conditions car la cinétique de polymérisation dépend de la quantité de radicaux générés en surface, de la nature du monomère et de la température de la réaction ;

3) une élévation de la température de la réaction augmente la quantité de monomère polymérisable. Cependant, à trop forte température, la formation d'homopolymères est favorisée au détriment du greffage ;

4) une évolution dans la concentration du monomère permet également de favoriser la quantité de monomère polymérisable. A faible concentration, la réaction de polymérisation est accélérée par l'effet Trommsdorf-Norrish. Quand la concentration augmente, l'homopolymérisation est favorisée par rapport à la polymérisation par greffage dû à l'accroissement de la viscosité du milieu au cours de la polymérisation.

III.5 Utilisation de la Pulvérisation électrohydrodynamique comme moyen de dépôt du monomère liquide

Récemment, il a été développé un procédé de dépôt de couche mince à pression atmosphérique, en couplant une décharge à barrière diélectrique (DBD) avec un système de production de micro-gouttelettes chargées, basé sur le procédé de pulvérisation électrohydrodynamique (PEHD)[108,120-122]. La décharge électrique permet de générer en surface du matériau à traiter des espèces actives (radicaux et peroxydes) permettant la polymérisation de monomères vinyliques. La Pulvérisation EHD est alors utilisée pour déposer un film mince de liquide sur les surfaces activées.

La majeure partie des études portant sur la polymérisation par greffage de monomères vinyliques utilise l'immersion des échantillons prétraités dans un grand volume de liquide contenant le précurseur. Le procédé développé, utilisant la pulvérisation électrohydrodynamique, permet de contrôler la taille et le flux de gouttes déposé sur la surface.

Nous allons nous intéresser à la description du phénomène de pulvérisation électrohydrodynamique et aux paramètres permettant de réguler la reproductibilité (mode cône-jet) du procédé de dépôt et la masse déposée par unité de surface sur des échantillons prétraités par DBD.

III.5.1 Principe de la Pulvérisation ElectroHydroDynamique

La Pulvérisation ElectroHydroDynamique (PEHD) est une méthode de dépôt permettant de générer un nébulisât de gouttelettes de liquide chargées. Le procédé est constitué d'un réservoir contenant le monomère (capable de fournir un débit constant de liquide par le biais d'un pousse seringue), d'une buse métallique connectée au réservoir et reliée à une source haute tension et enfin, un plan à la masse servant de contre-électrode où sera effectuée la collecte des gouttes chargées (Figure 33).

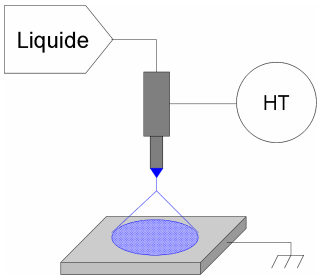


Figure 33 : Schéma du dispositif nécessaire à la production de gouttelettes chargées par PEHD

Lors de l'application d'un champ électrique continu sur un liquide, il y a séparation des charges au sein du liquide (impuretés ioniques). Le liquide est alors polarisé, ce qui entraîne l'apparition de différentes pressions[108], dépendantes du champ électrique appliqué, s'exercent sur ce liquide telles que :

1) la *Pression hydrostatique :* $P_g \propto \rho\ g\ z$, avec ρ la masse volumique du liquide (kg/m^3), g l'accélération gravitationnelle ($m.s^{-2}$) et z la hauteur d'un élément unitaire du cône par rapport au plan (m) ;

2) la *Pression hydrodynamique :* $P_{hydrodynamique} \propto \rho v^2 \propto \rho\ (Q/S)$ avec Q ($m^3.s^{-1}$) le débit de liquide traversant un élément de section S (m^2) ;

3) la *Contrainte de cisaillement :* $P_\eta \propto \eta\ v / z$, avec η la viscosité dynamique du fluide (Pa.s), v la vitesse de fluide ($m.s^{-1}$) ;

4) la *Pression et 5)* la *contrainte électriques :* $P_{En} \propto (1/2\ \sigma\ E_n)$ et $P_{Et} \propto (\sigma E_t)$, avec σ la densité surfacique de charges ($C.m^{-2}$), E_n et E_t les composantes normale et tangentielle du champ électrique ($V.m^{-1}$) (proportionnels à σ / ε_0 avec ε_0 la permittivité du vide ($J^{-1}.C^2.m^{-1}$)) ;

6) la *Pression capillaire :* $P_\gamma \propto \gamma\ (1/r_1 + 1/r_2)$, avec γ la tension superficielle ($N.m^{-1}$), r_1 et r_2 les rayons de courbure du cône (m) (Figure 34).

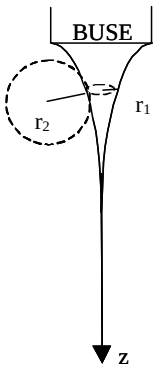


Figure 34 : Représentation des deux rayons de courbure relatifs au cône pour le calcul de la pression capillaire.

La Figure 35 représente l'évolution de ces différentes pressions lorsqu'un champ électrique est appliqué au liquide.

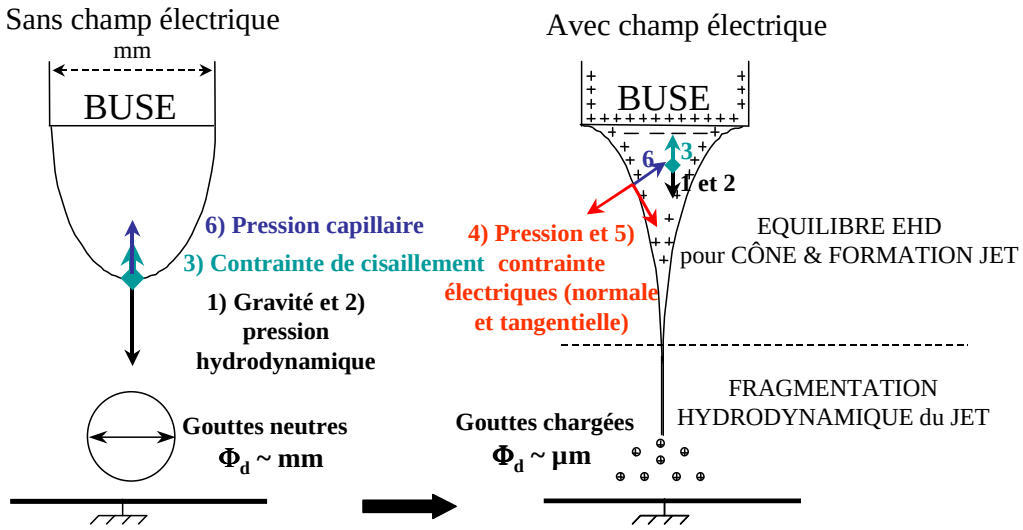


Figure 35 : Principe physique de la Pulvérisation EHD.

Sans champ électrique, le liquide à la sortie de la buse a la forme d'une goutte à cause de l'équilibre entre les pressions hydrodynamiques (gravité et pression hydrodynamique) et les pressions capillaires (pression capillaire et contrainte de cisaillement). Lorsque la gravité devient supérieure à la pression capillaire (6), il y a émission de gouttes neutres millimétriques dont la taille dépend de la tension de surface du liquide ($N.m^{-1}$).

Lorsqu'un potentiel non nul est appliqué à la buse, les impuretés ioniques présentes dans la goutte se séparent selon leur charge, ce qui a pour effet de polariser le liquide.

Lorsque le champ électrique à la surface de la goutte augmente, la pression électrique normale à la surface du liquide augmente également. Cet effet est équilibré par l'augmentation de la pression capillaire qui est dirigée vers l'intérieur de la goutte. Le liquide à la sortie de la buse prend alors une forme conique par l'équilibre des pressions. Le débit constant de liquide entraîne la formation d'un jet à l'extrémité du cône. Ce jet se fragmente suite à la propagation d'une instabilité hydrodynamique (ne dépendant donc pas du champ électrique), générant ainsi la production d'un nébulisât de gouttelettes submicroniques fortement chargées. Sachant que toutes les gouttelettes produites possèdent la même polarité, elles se repoussent pour former un spray. Ce mode de production est communément appelé « mode cône-jet ».

Selon le champ électrique appliqué, il peut exister différents modes de production comme en attestent les travaux de Bailey[123], Cloupeau et al.[124] et de Grace et al.[125]. Ces modes sont représentés sur la Figure 36 en fonction de l'augmentation de la différence de potentiel entre la buse et le plan de masse.

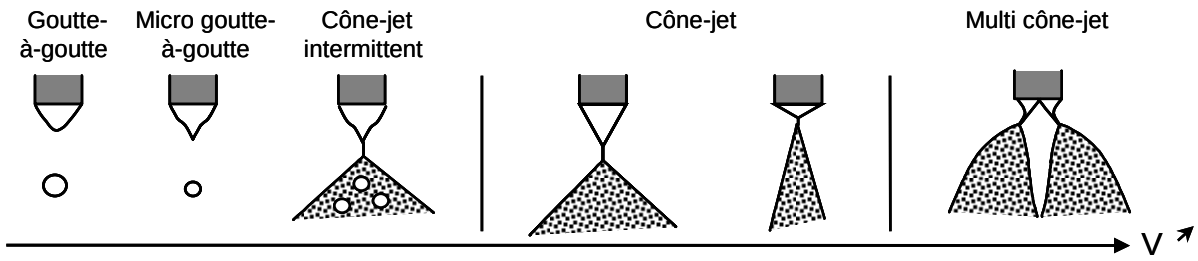


Figure 36 : Evolution des modes de production de gouttes lors de l'augmentation de la tension appliquée entre la buse et le plan.[123-125]

Le mode cône-jet possède de nombreux avantages tels que la production de gouttelettes monodispersées (taille uniforme) de façon stable dans le temps, ce qui favorise la reproductibilité des conditions de dépôt du monomère sur la surface. De plus, la présence de gouttelettes chargées avec la même polarité créée une répulsion des gouttes permettant de couvrir une surface à peu près égale à la hauteur buse-échantillon. La polarisation des gouttes empêche également la coalescence des gouttes et augmente leur vitesse. Et enfin, la distance buse-plan de plusieurs centimètres donne la possibilité de couvrir des objets tridimensionnels. Nous nous intéresserons donc à cette configuration de spray pour le reste de l'étude.

L'obtention du mode cône-jet est régit par les propriétés physiques et rhéologiques du liquide (comme la conductivité et la tension de surface) et par les paramètres de régulation du procédé (débit de liquide, tension, géométrie des électrodes). Nous allons regarder l'influence des paramètres de régulation du procédé sur les caractéristiques du spray.

III.5.2 Influence des paramètres de régulation de la PEHD

Si le **Débit de liquide (Q_{liq} en ml.h^{-1})** est inférieur au débit de liquide minimum du mode cône-jet, alors les pressions hydrodynamiques n'égalent pas les pressions et contraintes électriques, ce qui a pour effet de créer une instabilité dans le temps. Cette instabilité se traduit par une relaxation du cône de liquide qui se transforme en ménisque, interrompant ainsi la pulvérisation. Il faut alors attendre que la goutte grossisse pour que la pulvérisation reprenne. Si le débit est supérieur au débit de liquide maximum du mode cône-jet, l'équilibre EHD ne peut pas s'établir.

Lorsque la **Tension appliquée (U en kV)** est inférieure à la tension minimum du mode cône-jet, le champ électrique à la surface du liquide n'est pas suffisamment fort pour atteindre l'équilibre EHD et inversement lorsque la tension est supérieure à la tension maximum du mode cône-jet.

Comme la tension seuil d'ionisation de l'air est supérieure en **Polarité** positive, les expériences sont réalisées avec cette polarité afin de minimiser le risque de décharges électriques.

IV Conclusions de l'étude bibliographique

La première partie de ce chapitre bibliographique a permis de définir les étapes de la création d'un biofilm et les problèmes économiques, industriels, de santé et sociétaux qu'ils engendrent. Différent moyens de lutte (curatifs et préventifs), mis en œuvre depuis plusieurs années, ont été étudiés pour les éliminer ou empêcher leur formation.

A l'heure actuelle, une des voies les plus prometteuse est la création de surfaces à propriétés antifouling (ou anti-encrassement) par le biais de dépôts de couches minces contenant des fonctions éther. Ce type de surface permet d'éviter le premier stade de la formation des biofilms, qui est l'adhésion de micro-organismes sur une surface. Ce projet de recherche étant réalisé dans le cadre du projet ACTECO, nous avons décidé d'orienter les travaux pour une application au domaine biomédical. Nous nous intéresserons donc au revêtement de substrats polymères par des couches minces fonctionnelles à propriétés antifouling.

La deuxième partie de ce chapitre a permis de montrer la faisabilité d'un procédé utilisant la technologie plasma basse pression comme moyen de dépôt de couches minces à forte teneur en fonctions éther. Le plasma étant un milieu très réactif, il permet de réaliser en une seul étape la polymérisation de monomères éthérés tels que le DiEthylèneGlycol DiMéthylEther (DEGDME) et le DiEthylèneGlycol MonoVinylEther (DEGMVE). Les paramètres de régulation du procédé de polymérisation par plasma basse pression (puissance, pression, géométrie, …) permettent de contrôler la proportion de fonctions éther en surface du polymère.

La troisième partie de ce chapitre concerne la création de couches minces par la polymérisation en post-décharge à pression atmosphérique de monomères vinyliques. Dans ce cas, un plasma est utilisé pour générer, en surface du substrat, des sites susceptibles d'initier une polymérisation par greffage. Un monomère, possédant une double liaison vinylique, est alors mis en contact avec ces espèces permettant la polymérisation en chaîne du précurseur depuis la surface.

Cette partie a permis de montrer que la décharge à barrière diélectrique (DBD) en géométrie plan-plan génère un unique régime de décharges filamentaires. Les paramètres de régulation de la décharge plasma (tension appliquée, fréquence, distance inter-électrodes,…) permettent de contrôler l'énergie injectée sur le substrat et la répétition du phénomène unitaire

dans le temps et dans l'espace. Cependant, lors du prétraitement des échantillons, une certaine partie de l'énergie injectée échauffe le film de polymère. Il faudra donc définir les conditions de traitement critiques au-delà desquelles il y a déformation micro ou macroscopique du substrat.

Le dépôt du précurseur sur la surface de polymère activée par la décharge est réalisé par pulvérisation électrohydrodynamique (PEHD) en mode cône-jet. Ce mode permet la production de gouttelettes monodispersées microniques chargées à débit constant et taille de gouttes contrôlée. Les gouttes chargées avec la même polarité se repoussent et peuvent alors former un film de liquide de quelques microns d'épaisseur en utilisant de très faibles débits de précurseurs.

Les différentes méthodes d'analyses utilisées sont explicitées dans les annexes 1 à 5.

Références bibliographiques

1 K.C. Marshall
Interfaces in microbial ecology, 1976, p. 44-47
Harvard University Press, Cambridge, Mass.

2 J.W. Costerton, G.G. Geesey, G.K. Cheng
How bacteria stick?
Scientific American, 1978, 238, 86-95

3 J.W. Costerton, K.-J. Cheng, G.G. Geesey, T.I. Ladd, J.C. Nickel, M. Dasgupta, T.J. Marrie
Bacterial biofilms in nature and disease.
Annual Review of Microbiology, 1987, 41, 435-464

4 W.G. Characklis, K.C. Marshall
Biofilms: a basis for an interdisciplinary approach.
Biofilms, W.G. Characklis and K.C. Marshall (ed.),
John Wiley & Sons, New York, N.Y. p. 3-15, 1990

5 J.W. Costerton, Z. Lewandowski, D.E. Caldwell, D.R. Korber, H.M. Lappin-Scott
Microbial biofilms.
Annual Review of Microbiology, 1995, 49, 711-745

6 J.W. Costerton, H.M. Lappin-Scott
Introduction to microbial biofilms, Microbial biofilms, H. M. Lappin-Scott and J. W. Costerton (ed.),. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, p. 1-11, 1995

7 D.G. Davies, G.G. Geesey
Regulation of the alginate biosynthesis gene algC in Pseudomonas aeruginosa during biofilm development in continuous culture.
Applied and Environmental Microbiology, 1995, 61, 860-867

8 R.M. Donlan, J.W. Costerton
Biofilms: Survival Mechanisms of Clinically Relevant Microorganisms.
Clinical Microbiology Reviews, 2002, 15, 167-193

9 http://www.genomenewsnetwork.org

10 K.K. Jefferson
What drives bacteria to produce a biofilm?
FEMS Microbiology Letters, 2004, 236, 163-173

11 T.-F.C. Mah, G.A. O'Toole
Mechanisms of biofilm resistance to antimicrobial agents.
TRENDS in Microbiology, 2001, 9, 34-49

12 P.S. Stewart, J.W. Costerton
Antibiotic resistance of bacteria in biofilms.
Lancet, 2001, 358, 135-138

13 D. Hogan, R. Kolter
Why are bacteria refractory to antimicrobials?
Current Opinion in Microbiology, 2002, 5, 472-477

14 H. Suga, K.M. Smith
Molecular mechanisms of bacterial quorum sensing as a new drug target.
Current Opinion in Chemical Biology, 2003, 7, 586–591

15 J.M. Henke, B.L. Bassler
Bacterial social engagements.
TRENDS in Cell Biology, 2004, 14, 648-656

16 T. Hjelmgaard, T. Persson, T.B. Rasmussen, M. Givskov, J. Nielsen
Synthesis of furanone-based natural product analogues with quorum sensing antagonist activity.
Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2003, 11, 3261–3271

17 S.P. Massia, J. Stark, D.S. Letbetter
Surface-immobilized dextran limits cell adhesion and spreading.
Biomaterials, 2000, 21, 2253-2261

18 B. Dong, S. Manolache, E.B. Somers, A.C. Lee Wong, F.S. Denes
Generation of antifouling layers on stainless steel surfaces by plasma-enhanced crosslinking of polyethylene glycol.
Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97, 485-497

19 B. Balakrishnan, D.S. Kumar, Y. Yoshida, A. Jayakrishnan
Chemical modification of poly(vinyl chloride) resin using poly(ethylene glycol) to improve blood compatibility.
Biomaterials, 2005, 23, 3495-3502

20 P. Wang, K.L. Tan, E.T. Kang, K.G. Neoh
Plasma-induced immobilisation of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane.
Journal of Membrane Science, 2002, 195, 103-114

21 F.-Q. Nie, Z.-K. Xu, P. Ye, J. Wu, P. Seta
Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactive groups: effects of surface-immobilized poly(ethylene glycol)s on anti-fouling properties and blood compatibility.
Polymer, 2004, 45, 399-407

22 M. Malmsten, K. Emoto, J.M. van Alstine
Effect of chain density on inhibition of protein adsorption by poly(ethylene glycol) based coatings.
Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 202, 507-517

23 Y. Ikada
Surface modification of polymers for medical applications.
Biomaterials, 1994, 15, 725-736

24 J. Hermans
Excluded-volume theory of polymer–protein interactions based on polymer chain statistics.
Journal of Chemical Physics, 1982, 77, 2193-2203

25 D.H. Atha, K.C. Ingham
Mechanism of precipitation of proteins by polyethylene glycols. Analysis in terms of excluded volume.
Journal of biological Chemistry, 1981, 256, 12108-12117

26 D. Knoll, J. Hermans
Polymer-protein interactions. Comparison of experiment and excluded volume theory.
Journal of biological Chemistry, 1983, 258, 5710-5715

27 K.L. Prime, G.M. Whitesides
Adsorption of proteins onto surfaces containing end-attached oligo(ethylene oxide): a model system using self-assembled monolayers.
Journal of the American Chemical Society, 1993, 115, 10714-10721

28 J.S. Tan, D.E. Butterfield, C.L. Voycheck, K.D. Caldwell, J.T. Li
Surface modification of nanoparticles by PEO/PPO block copolymers to minimize interactions with blood components and prolong blood circulation in rats.
Biomaterials, 1993, 14, 823

29 D. Gingell, N. Owens
Inhibition of platelet spreading from plasma onto glass by an adsorbed layer of a novel fluorescent-labeled poly(ethylene oxide)/poly(butylene oxide) block copolymer: Characteristics of the exclusion zone probed by means of polystyrene beads and macromolecules.
Journal of Biomedical Materials Research, 1994, 28, 491

30 S. Rajam, C.-C. Ho
Graft coupling of PEO to mixed cellulose esters microfiltration membranes by UV irradiation.
Journal of Membrane Science, 2006, 281, 211–218

31 A. Kidane, T. McPherson, H.S. Shim, K. Park
Surface modification of polyethylene terephthalate using PEO-polybutadiene-PEO triblock copolymers.
Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2000, 18, 347–353

32 J. Chen, G. Wei, Y. Maekawa, M. Yoshida, N. Tsubokawa
Grafting of poly(ethylene-block-ethylene oxide) onto a vapor grown carbon fiber surface by γ-ray radiation grafting.
Polymer, 2003, 44, 3201-3207

33 Y.J. Kim, I.-K. Kang, M.W. Huh, S.-C. Yoon
Surface characterization and in vitro blood compatibility of poly(ethylene terephthalate) immobilized with insulin and/or heparin using plasma glow discharge.
Biomaterials, 2000, 21, 121-130

34 P. Kingshott, H. Thissen, H.J. Griesser,
Effects of cloud-point grafting, chain length, and density of PEG layers on competitive adsorption of ocular proteins.
Biomaterials, 2002, 23, 2043-2056

35 G.P. Lopez, B.D. Ratner, C.D. Tidwell, C.L. Haycox, R.J. Rapoza, T.A. Horbett
Glow discharge plasma deposition of tetraethylene glycol dimethyl ether for fouling-resistant biomaterial surfaces.
Journal of Biomedical Materials Research, 1992, 26, 415-439

36 G.P. Lopez, B.D. Ratner
Molecular adsorption and the chemistry of plasma-deposited thin organic films: deposition of oligomers of ethylene glycol.
Plasmas and Polymers, 1996, 1, 127-151

37 E. Sardella, R. Gristina, G.S. Senesi, R. d'Agostino, P. Favia
Homogeneous and micro-patterned plasma-deposited PEO-like coatings for biomedical surfaces.
Plasma Processes and Polymer, 2004, 1, 63-72

38 E. Sardella, R. Gristina, G. Ceccone, D. Gilliland, A. Papadopoulou-Bouraoui, F. Rossi, G.S. Senesi, L. Detomaso, P. Favia, R. d'Agostino
Control of cell adhesion and spreading by spatial microarranged PEO-like and pdAA domains.
Surface and Coatings Technology, 2005, 200, 51-57

39 Y. Hanein, Y.V. Pan, B.D. Ratner, D.D. Denton, K.F. Böhringer
Micromachining of non-fouling coatings for bio-MEMS applications.
Sensors and Actuators B, 2001, 81, 49-54

40 F. Brétagnol, M. Lejeune, A. Papadopoulou-Bouraoui, M. Hasiwa, H. Rauscher, G. Ceccone, P. Colpo, F. Rossi
Fouling and non-fouling surfaces produced by plasma polymerization of ethylene oxide monomer.
Acta Biomaterialia, 2006, 2, 165-172

41 M.N. Mar, B.D. Ratner, S.S. Yee
An intrinsically protein-resistant surface Plasmon resonance biosensor based upon a RF-plasma-deposited thin film.
Sensors and Actuators B: chemical, 1999, 54, 125-131

42 Y.V. Pan, Y. Hanein, D. Leach-Scampavia, K.F. Böhringer, B.D. Ratner, D.D. Denton
A precision technology for controlling protein adsorption and cell adhesion in bioMEMS.
IEEE conference on MicroElectro Mechanical Systems, Interlaken, Switzerland, 21-25 janvier 2001, 435-438

43 S.K. Hendricks, C. Kwok, M. Shen, T.A. Horbett, B.D. Ratner
Plasma-deposited membranes for controlled release of antibiotic to prevent bacterial adhesion and biofilm formation.
Journal of Biomedical Material Research, 2000, 50, 160-170

44 E.E. Johnston, J.D. Bryers, B.D. Ratner
Plasma deposition and surface characterization of oligoglymes, dioxane, and crown ether nonfouling films.
Langmuir, 2005, 21, 870-881

45 Y.J. Wu, R.B. Timmons, J.S. Jen, F.E. Molock
Non-fouling surfaces produced by gas phase pulsed plasma polymerization of an ultra low molecular weight ethylene oxide containing monomer.
Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2000, 18, 235-248

46 D. Beyer, W. Knoll, H. Ringsdorf, J.-H. Wang, R.B. Timmons, P. Sluka
Reduced protein adsorption on plastics via direct plasma deposition of triethylene glycol monoallyl ether.
Journal of Biomedical Material Research, 1997, 36, 181-189

47 Z. Ademovic, J. Wei, B.Winther-Jensen, X. Hou, P. Kingshott
Surface modification of PET films using pulsed AC plasma polymerisation aimed at preventing protein adsorption.
Plasma Processes and Polymers, 2005, 2, 53-63

48 Z. Zhang, B. Menges, R.B. Timmons, W. Knoll, R. Förch
Surface plasmon resonance studies of protein binding on plasma polymerized di(ethylene glycol) monovinyl ether films.
Langmuir, 2003, 19, 4765-4770

49 F. Brétagnol, L. Ceriotti, M. Lejeune, A. Papadopoulou-Bouraoui, M.Hasiwa, D. Gilliland, G. Ceccone, P. Colpo, F. Rossi
Functional micropatterned surfaces by combination of plasma polymerization and lift-off processes.
Plasma processes and polymers, 2006, 3, 30-38

50 L.-Q. Chu, W. Knoll, R. Förch
Pulsed Plasma Polymerized Di(ethylene glycol) Monovinyl Ether Coatings for Nonfouling Surfaces.
Chemistry of Materials, 2006, 18, 4840-4844

51 F. Brétagnol, A. Valsesia, G. Ceccone, P. Colpo, D. Gilliland, L. Ceriotti, M. Hasiwa, F. Rossi
Surface Functionalization and Patterning Techniques to Design Interfaces for Biomedical and Biosensor Applications.
Plasma Processes and Polymers, 2006, 3, 443-455

52 A.R. Denes, E.B. Somers, A.C.L. Wong, F. Denes
12-crown-4-ether and tri(ethylene glycol) dimethyl-ether plasma-coated stainless steel surfaces and their ability to reduce bacterial biofilm deposition.
Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81, 3425-3438

53 Y. Wang, E.B. Somers, S. Manolache, E.S. Denes, A.C.L. Wong
Cold plasma synthesis of poly(ethylene glycol)-like layers on stainless-steel surfaces to reduce attachment and biofilm formation by Listeria monocytogenes.
Journal of Food Science, 2003, 68, 2772-2779

54 I. Langmuir
Physical Revue, 1929, 33, 954

55 H. Yasuda (Editor)
Plasma Polymerization, 1985, Academic Press Inc., London.

56 S. Rousseau, M. Benmansour, D. Morvan, J. Amouroux
Purification of MG silicon by thermal plasma process coupled to DC bias of the liquid bath.
Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, 91, 1906-1915

57 S. C. Jardin, C. G. Bathke, D. A. Ehst, S. M. Kaye, C. E. Kessel Jr, B. J. Lee, T. K. Mau, J. Menard, R. Miller, F. Najmabadi
Physics basis for a tokamak fusion power plant.
Fusion Engineering and Design, 2000, 48, 281-298

58 P. A. Kruglenya, O. Y. Maslennikov
Advanced structure of cathode for gas discharge lamp of super high pressure.
Applied Surface Science, 2003, 215, 101-104

59 H. Oyama, N. Shiramatsu
Smaller and bigger displays.
Displays, 2002, 23, 31-39

60 D. Sun, G.K. Stylios
Fabric surface properties affected by low temperature plasma treatment.
Journal of Materials Processing Technology, 2006, 173, 172-177

61 R. Jafari, M. Tatoulian, W. Morscheidt, F. Arefi-Khonsari
Stable plasma polymerized acrylic acid coating deposited on polyethylene (PE) films in a low frequency discharge (70 kHz).
Reactive and Functional Polymers, 2006, 66, 1757-1765

62 S.Y. Park, B.R. Deshwal, S.H. Moon
NOx removal from the flue gas of oil-fired boiler using a multistage plasma-catalyst hybrid system.
Fuel Processing Technology, 2008, 89, 540-548

63 F. Rousseau, S. Awamat, M. Nikravech, D. Morvan, J. Amouroux
Deposit of dense YSZ electrolyte and porous NiO–YSZ anode for SOFC device by a low pressure plasma process.
Surface and Coatings Technology, 2007, 202, 1226-1230

64 A. Brysbaert, K. Melessanaki, D. Anglos
Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS).
Journal of Archaeological Science, 2006, 33, 1095-1104

65 M. Moisan, J. Barbeau, S. Moreau, J. Pelletier, M. Tabrizian, L'H. Yahia
Low-temperature sterilization using gas plasmas: a review of the experiments and an analysis of the inactivation mechanisms.
International Journal of Pharmaceutics, 2001, 226, 1-21

66 P.W. Kramer, Y.-S. Yeh, H. Yasuda
Low temperature plasma for the preparation of separation membranes.
Journal of Membrane Science, 1989, 46, 1-28

67 H. Yasuda
Glow discharge polymerization.
Journal of Macromolecular Science Chemistry, 1976, vol.10, n°3, 383-420

68 H. Caquineau and B. Despax
Influence of the reactor design in the case of silicon nitride PECVD.
Chemical Engineering Science, 1997, 52, 2901-2914

69 T. Belmonte, T. Czerwiec, H. Michel
Fundamentals and applications of late post-discharge processes.
Surface and Coatings Technology, 2001, 142-144, 306-313

70 F.S. Denes and S. Manolache
Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science.
Progress in Polymer Science, 2004, 29, 815-885

71 H. Yasuda, M.O. Bumgarner, J.J Hillman
Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed R.F. discharge.
Journal of Applied Polymer Science, 1975, 19, 1403-1408

72 A.J. Ward, R.D. Short
A t.o.f.s.i.m.s. and x.p.s. investigation of the structure of plasma polymers prepared from the methacrylate series of monomers: 2. The influence of the W/F parameter on structural and functional group retention.
Polymer, 1995, 36, 3439-3450

73 A.M. Mahajan, L.S. Patil, D.K. Gautam
Influence of process parameters on the properties of TEOS–PECVD-grown SiO2 films.
Surface and Coatings Technology, 2004, 188–189, 314– 318

74 A.M. Beers, H.T.J.M. Hintzen, H.G. Schaeken, J. Bloem
CVD silicon structures formed by amorphous and crystalline growth.
Journal of Crystal Growth, 1983, 64, 563-571

75 C.C. Chai, J. Peng, B.P. Yan
Characterization of α-Fe_20_3 thin films deposited by atmospheric pressure CVD onto alumina substrates.
Sensors and Actuators, 1996, B 34, 412-416

76 T. Ivanova, K.A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, E. Tzvetkova
Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO_3 and MoO_3–WO_3 films and their application in electrochromic devices.
Materials Science and Engineering, 2005, B 119, 232–239

77 J. Perez-Mariano, K.-H. Lau, A. Sanjurjo, J. Caro, J.M. Prado, C. Colominas
Multilayer coatings by chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor at atmospheric pressure (AP/FBR-CVD): TiN/TaN and TiN/W.
Surface and Coatings Technology, 2006, 201, 2174–2180

78 R.Y. Korotkov, R. Gupta, P. Ricou, R. Smith, G. Silverman
Atmospheric plasma discharge chemical vapor deposition of SnOx thin films using various tin precursors.
Thin Solid Films, 2008, 516, 4720–4727

79 M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, J.-P. Borra
Deposition of organic coatings at atmospheric pressure from liquid precursors.
Plasma Processes and Polymers, 2007, 4, 360–369

80 L.J. Ward, W.C.E. Scofield, J.P.S. Badyal, A.J. Goodwin, P.J. Merlin
Atmospheric pressure plasma deposition of structurally well-defined polyacrylic acid films.
Chemical Materials, 2003, 15, 1466-1469

81 L.J. Ward, W.C.E. Scofield, J.P.S. Badyal, A.J. Goodwin, P.J. Merlin
Atmospheric pressure glow discharge deposition of polysiloxane and SiOx films.
Langmuir, 2003, 19, 2110-2114

82 G. Zhao, Y. Chen, X. Wang
Surface modification of polyethylene film by acrylamide graft and alcoholysis for improvement of antithrombogenicity.
Applied Surface Science, 2007, 253, 4709–4714

83 C. Wang, J.-R. Chen
Studies on surface graft polymerization of acrylic acid onto PTFE film by remote argon plasma initiation.
Applied Surface Science, 2007, 253, 4599–4606

84 K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada
Polymer surface with graft chains.
Progress in Polymer Science, 2003, 28, 209–259

85 U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli
Dielectric barrier discharges. Principle and applications.
J. Phys. IV, France,1997, C4-47 à C4-66.

86 U. Kogelschatz
Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges.
HAKONE VII Int. Symp. On High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Greifswald, Sept. 2000.

87 L.A. Rosocha
Non thermal plasma as gas phase advanced oxidation processes.
Second Intern. Symp. on Non thermal Technology for gaseous pollution Control, Salvador, Brazil, 1997, 1-6

88 D.B. Kim, J.K. Rhee, S.Y. Moon, W. Choe
Feasibility study of material surface modification by millimeter size plasmas produced in a pin to plane electrode configuration.
Thin Solid Films, 2007, 515, 4913–4917

89 E. Francke, S. Robert, J. Amouroux
Hydrodynamic and electrical characterization of a corona discharge plasma reactor.
Journal of High Temperature Material Processes, 1999, 4, 139-150

90 K. Yan, S. Kanazawa, T. Ohkubo, Y. Nomoto
Oxidation and reduction processes during NOx removal with corona induced non-thermal plasma.
Plasma Chemical and Plasma Processes, 1999, 19, 421-443

91 A. Muaffaq, K. Takaki, T. Fujiwara
Low-voltage operation of a plasma reactor for exhaust gas treatment by dielectric barrier discharge.
Review of Scientific Instruments, 1998, 69, 1847-1849

92 E. Odic, L. Parissi, A. Goldman, M. Goldman, J. Amouroux
Depollution processes correlated to temperature control in non equilibrium plasmas. Application to VOC removal.
Journal of High Temperature Material Processes, Regell House Inc., 1998

93 K. Takaki, M.A. Jani, T. Fujiwara
Removal of nitric oxide in flue gases by multipoint to plane dielectric barrier discharge.
IEEE Transactions on Plasma Science, 1999, 27, 1137-1145

94 K. Toda, K. Takaki, S. Kato, T. Fujiwara
Removal of NO and NOx using a multipoint-type dielectric barrier discharge reactor at a narrow gap.
Journal of Physics D: Applied Physics, 2001, 34, 2032-2036

95 K. Mizuno, T. Yamamoto, M. Michalska, Y. Tamori
In Proceedings of electrostatic Soc Japan 3rd Special symposium Tokyo, Japan, 1994, 9-12

96 J. W. Rogers, J. A. Nejezchleb, C. William, I. J. Newhouse, S. P. Federle, D. M. Littrell
The removal of Nitric Oxide using a Non-Thermal Plasma Discharge Device.
2nd International Conference on Advanced Oxidation Technologies, San Francisco, 1996, 152-164

97 A. M. Tas, R. Van Hardeveld, E. M. Van Veldhuizen
Reactions of NO in a positive Streamer Corona Plasma.
Plasma Chemistry and Plasma processing, 1997, 17, 371-391

98 K Zhang, B. Eliasson, U Kogelschatz
Direct conversion of greenhouse gases to synthesis gas and C4 hydrocarbons over zeolite HY promoted by dielectric barrier discharge.
Industrial and Engineering Chemical Research, 2002, 41, 1462-1468

99 A.V. Randonnier
Conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote dans des effluents marqués par un isotope.
Thèse de doctorat, 2002, Université Paris VI (France)

100 N. Jidenko, J.-P. Borra
Electrical characterization of microdischarges produced in dielectric barrier discharge in dry air at atmospheric pressure.
Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39, 281–293

101 T. Murata, M. Tatcukawa, Y. Okita, K. Yasuoka
Polarity effect of silent discharge.
Ozone Science and Engineering, 1995, 17, 575-586

102 A. Chirokov
Self-Organization Of Microdischarges In DBD Plasma.
Thèse de Doctorat, 2003, Université Drexel (USA)

103 H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J.F. Behnke
The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment.
Vacuum, 2003, 71, 417–436

104 V. I. Gibalov, G. J. Pietsch
The developpement of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces.
Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 33, 2618-2636

105 B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz
Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges.
Journal of Physics D: Applied Physics, 1987, 20, 1421-1437

106 N. De Geyter, R. Morent, C. Leys
Surface modification of a polyester non-woven with a dielectric barrier discharge in air at medium pressure.
Surface and Coatings Technology, 2006, 201, 2460–2466

107 N. Jidenko
Caractérisation électrique et couplages électro-thermiques des décharges à barrières diélectriques dans l'air à pression atmosphérique : Faisabilité de l'électrofiltration d'aérosol.
Thèse de Doctorat, 2004, Université Paris XI (France)

108 L. Tatoulian
Polymérisation en post-décharge de film liquide déposé par Electro-Spray à Pression Atmosphérique : mécanismes, propriétés des couches minces et faisabilité du procédé.
Thèse de Doctorat, 2006, Université Paris VI (France)

109 P. Esena, C. Riccardi, S. Zanini, M. Tontini, G. Poletti, F. Orsini
Surface modification of PET film by a DBD device at atmospheric pressure.
Surface and Coatings Technology, 2005, 200, 664 – 667

110 G. Borcia, N.M.D. Brown, D. Dixon, R. McIlhagger
The effect of an air-dielectric barrier discharge on the surface properties and peel strength of medical packaging materials.
Surface and Coatings Technology, 2004, 179, 70–77

111 J. Lei, X. Xiao
Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge.
European Polymer Journal, 2001, 37, 771-779

112 L.-P. Zhu, B.-K. Zhu, L. Xu, Y.-X. Feng, F. Liu, Y.-Y. Xu
Corona-induced graft polymerization for surface modification of porous polyethersulfone membranes.
Applied Surface Science, 2007, 253, 6052–6059

113 E. Njatawidjaja, M. Kodama, K. Matsuzaki, K. Yasuda, T. Matsuda, M. Kogoma
Hydrophilic modification of expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) by atmospheric pressure glow discharge (APG) treatment.
Surface and Coatings Technology, 2006, 201, 699–706

114 Y.Ikada
Comparison of surface modification of polymers by different methods.
Radiation Physics and Chemistry, 1992, 39, 509-511

115 J. Lei, M. Shi, J. Zhang
Surface graft copolymerization of hydrogen silicone fluid onto fabric through corona discharge and water repellency of grafted fabric.
European Polymer Journal, 2000, 36, 1277-1281

116 S.-J. Park, J.-S. Jin
Effect of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film.
Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 236, 155–160

117 H.-S. Choi, Y.-S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S.-W. Myung, B.-C. Shin
Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface.
Surface and Coatings Technology, 2004, 182, 55–64

118 W.-L. Lu, C.-Y. Huang, M.-L. Roan
Effect of plasma treatment on the degree of AAm grafting for highdensity polyethylene.
Surface and Coatings Technology, 2003, 172, 251–261

119 C.S. Ren, D.Z. Wang, Y.N. Wang
Graft co-polymerization of acrylic acid onto the linen surface induced by DBD in air.
Surface and Coatings Technology, 2006, 201, 2867–2870

120 M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, L. Tatoulian, J. Amouroux and J.-P. Borra
Deposition of poly(acrylic acid) films by electrohydrodynamic atomization in postdischarge at atmospheric pressure in air.
Chemistry of Materials, 2006, 18, 5860-5863

121 J.-P. Borra, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari,
Brevet Français n° 0407084 – 28 Juin 2004 –
"Procédé et dispositif pour le dépôt de couches minces par pulvérisation électrohydrodynamique, notamment en post-décharge » (2004)

122 J.-P. Borra, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari,
Brevet USA enregistré le 06/28/2005 sous le n° de PCT/FR2005/001627
Method and device for depositing thin films by electrohydrodynamic spraying in particular post discharge" (2007)

123 A.G. Bailey
Electrostatic spraying of liquids.
Research Studies Press, 1988

124 M. Cloupeau, B. Prunet-Foch
Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes.
Journal of Electrostatics, 1990, 25, 165-190

125 J.M. Grace, J.C.M. Marijnissen
A review of liquid atomization by electrical means.
Journal of Aerosol Science, 1994, 25, 1005-1019

Chapitre 2 : Etude et optimisation de la polymérisation de composés éthérés par plasma RF basse pression

INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de générer, en surface d'un substrat, un polymère plasma possédant une forte teneur en fonctions éther, afin d'obtenir les propriétés antifouling recherchées. Le procédé de dépôt par plasma utilisé est composé d'un réacteur cylindrique vertical. La décharge radiofréquence est générée par un système d'électrodes externes capacitives. Les deux précurseurs éthérés utilisés dans cette étude sont le DiEthylèneGlycol DiMéthylEther (DEGDME) de formule CH_3-(O-CH_2-CH_2)$_2$-O-CH_3 et le DiEthylèneGlycol MonoVinylEther (DEGMVE) de formule : CH_2=CH-(O-CH_2-CH_2)$_2$-OH.

Nous devrons dans un premier temps valider la présence du polymère plasma à la surface de nos échantillons. Nous optimiserons également les différents paramètres opératoires du plasma tels que la puissance de la décharge, le débit d'argon injecté dans le bulleur, le temps de traitement ou encore la fréquence de pulsation afin de maximiser la sélectivité du procédé. Nous aurons pour cela recours à différentes analyses (Annexes 1 à 5). La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) sera utilisée afin de déterminer les différentes liaisons présentes dans le polymère et plus particulièrement la présence des fonctions éther. La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) permettra une analyse quantitative de l'environnement chimique du carbone à l'extrême surface du matériau. L'optimisation du procédé sera effectuée par cette analyse grâce au pourcentage relatif de fonctions C-O par rapport à l'ensemble des fonctions carbonées. Cette technique sera couplée avec une analyse ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry) permettant d'obtenir une empreinte chimique du polymère formé. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) nous permettra de connaître la morphologie de surface de nos échantillons afin de valider l'homogénéité des traitements. Et enfin, l'ellipsométrie nous renseignera sur l'épaisseur de nos couches et sur l'indice de réfraction du polymère créé par plasma afin de connaître la cohésion des couches formées face au lavage.

Nous étudierons dans un deuxième temps la phase plasmagène des deux monomères par le biais d'une analyse par spectrométrie de masse afin de quantifier la fragmentation des précurseurs dans le réacteur plasma.

Nous nous intéresserons enfin à la mesure des propriétés antifouling. Ces mesures seront réalisées par le laboratoire IHCP/JRC à Ispra (Italie) en étudiant l'évolution de la

fluorescence de cellules fibroblastes de souris (L929), au cours du temps d'incubation. Les dépôts et le substrat utilisés devront résister à une stérilisation par autoclave et à une immersion prolongée dans de l'eau afin de pouvoir réaliser ces expériences.

L'organigramme présenté ci-dessous, indique la stratégie utilisée pour cette étude réalisée à l'aide d'un procédé basse pression.

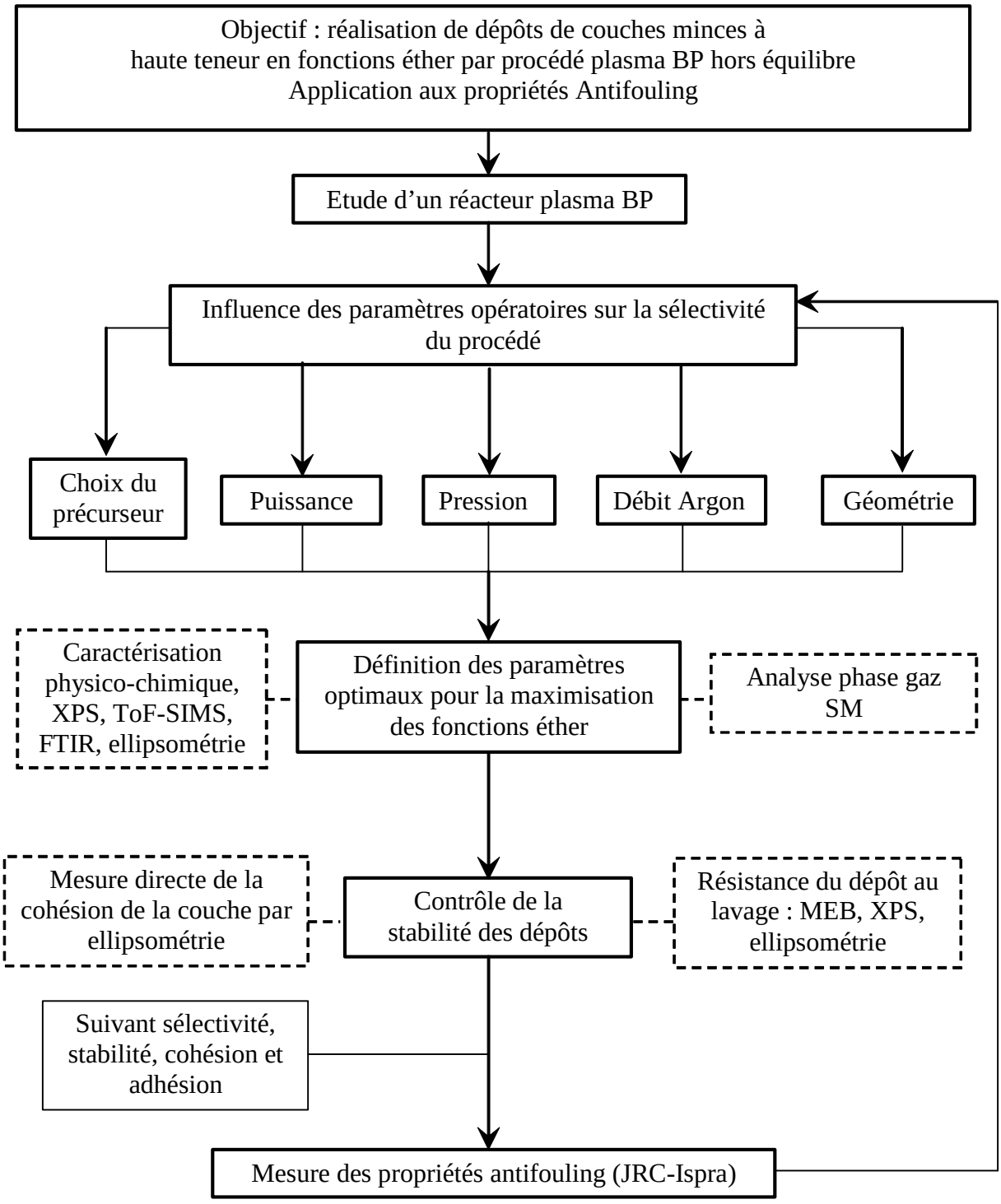


Figure 37 : Stratégie de l'étude

I Description du réacteur de dépôt pour le procédé de polymérisation d'un monomère gazeux par plasma RF basse pression

I.1 Description du réacteur

Le procédé de polymérisation par plasma basse pression est réalisé grâce à un réacteur tubulaire vertical en verre de 400 mm de longueur et 50 mm de diamètre (Figure 38). Le plasma est initié par un générateur radiofréquence (Dressler-Cesar133-RF13,56MHz) pouvant délivrer l'énergie en mode « continu » (noté CW pour Continuous Wave) ou en mode « pulsé » (noté PM pour Pulsed Mode).

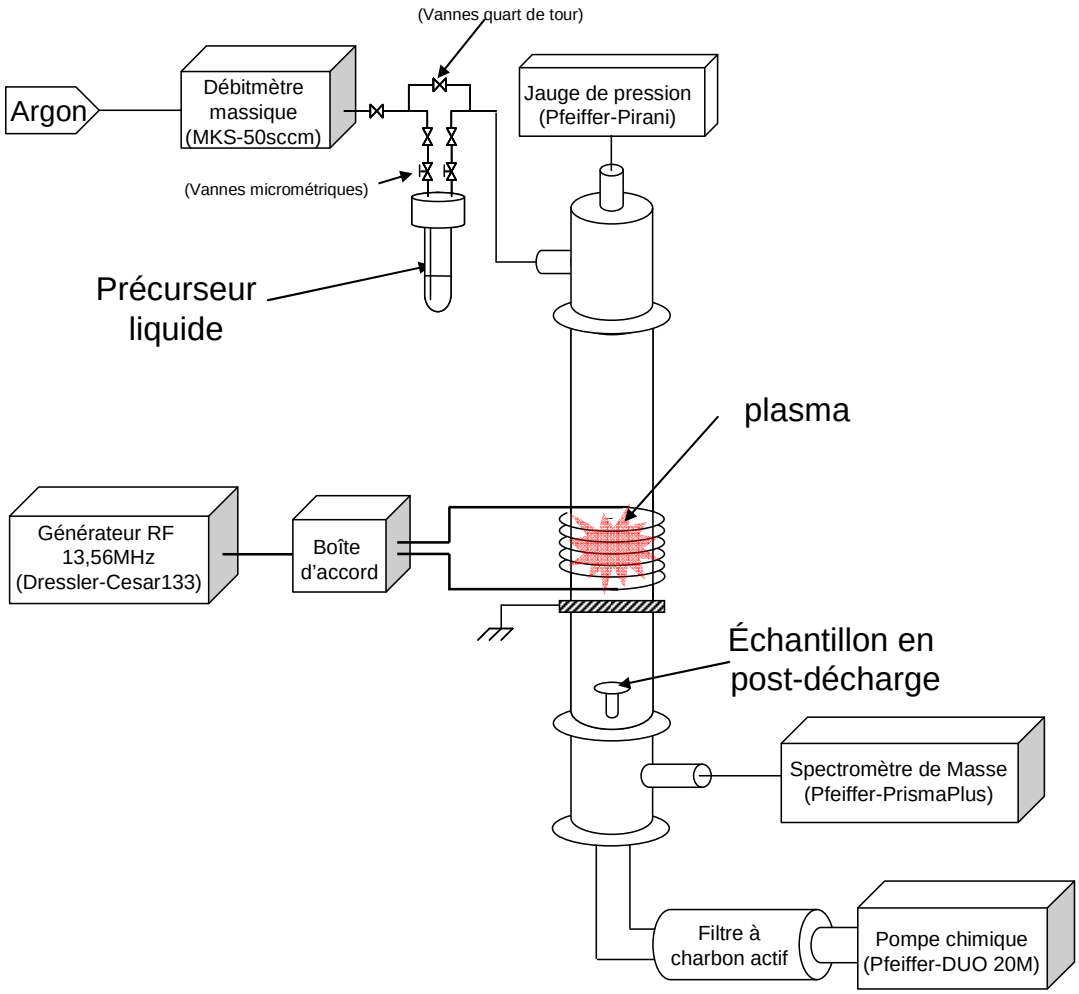


Figure 38 : Schéma du réacteur de dépôt par plasma sous basse pression

Le générateur est relié à une boite d'accord servant à minimiser la puissance réfléchie dans le circuit et donc, à diminuer les pertes de puissance entre le générateur et la zone de production du plasma. L'énergie provenant du générateur est délivrée au réacteur par le biais d'une bobine d'induction en cuivre de 3 mm de diamètre, placée à l'extérieur du réacteur afin

d'éviter la contamination du plasma et des électrodes. L'impédance générée par cette bobine est de 7µH.

Le réacteur est purgé à 5.10^{-2} mbar pendant 10 minutes, à l'aide d'une pompe chimique (Pfeiffer Vaccum-DUO 20M-20m^3/h) placée en aval du réacteur. De l'argon, utilisé comme gaz vecteur et dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique (MKS-50sccm), est alors envoyé vers le système de bullage constitué d'une éprouvette en verre contenant du monomère sous forme liquide. Par le biais d'un tube en Téflon plongeant dans le liquide, l'argon vient buller dans le monomère et entraîne vers le réacteur la vapeur saturante se trouvant au dessus du liquide. Le mélange argon / vapeur de monomère arrive par le haut du réacteur et est alors entraîné vers la bobine d'induction par le système de pompage. Afin que le système se mette à l'équilibre, un délai de 5 minutes est respecté avant de régler la pression à la pression de travail, généralement de l'ordre de 0,5 mbar. Les temps de purge et de mise en équilibre du réacteur ont été validés par spectrométrie de masse.

L'échantillon sur lequel va être effectué le dépôt est placé sur un porte-échantillon métallique en point d'arrêt. Afin de conserver un maximum de fonctions éther, nous avons décidé de placer l'échantillon à l'extérieur de la zone plasma, en post-décharge, à 9 cm sous la bobine d'induction. En effet, comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique, lorsque le substrat se trouve dans la zone de décharge, il se produit une réticulation et une modification du dépôt déjà formé, ce qui tend à diminuer la proportion de fonctions polymérisées[1]. L'échantillon à traiter est centré dans le tube constituant le réacteur, ce qui lui permet de recevoir le flux maximum d'espèces actives provenant de la décharge.

Une tresse de masse est ajoutée sous la bobine afin d'éviter le couplage du plasma avec la tige métallique du porte échantillon et donc de confiner le plasma dans le volume formé par la bobine.

L'étude bibliographique a permis de définir que les différents paramètres de régulation du procédé sont la puissance, la pression, la composition argon/monomère et la géométrie du réacteur.

Afin de pouvoir comparer les valeurs de puissance en mode pulsé avec celles en mode continu, il est possible de calculer la puissance injectée dans le plasma par la formule suivante :

$$P = P(\textit{générateur}) \times \textit{duty cycle} \qquad \textbf{Équation 9}$$

Avec : $duty\ cycle\,(\%) = \dfrac{time\ on\,(s)}{time\ on\,(s) + time\ off\ (s)}$

$$duty\ cycle\,(\%) = \frac{time\ \ on\ (s)}{time\ on\ (s) + time\ off\ \ (s)} \qquad \textbf{Équation 2}$$

En mode pulsé, il est donc possible de réguler le procédé par le duty cycle mais également par la fréquence de pulsation de la décharge qui définit la valeur de la somme « time on + time off » par la relation :

$$Fréquence\,de\ pulsation = \frac{1}{time\ on + time\,off}$$

$$fp\,(Hz) = \frac{1}{time\,on\,(s) + time\,off\ (s)} \qquad \textbf{Équation 1}$$

Le générateur radiofréquence utilisé permet de faire varier cette fréquence de pulsation de 1Hz à 30kHz.

I.2 Choix des précurseurs

Dans cette étude, nous avons décidé de nous intéresser à la polymérisation par plasma basse pression de deux précurseurs liquides. Il s'agit du DiEthylèneGlycolDiMéthylEther (DEGDME) et du DiEthylèneGlycolMonoVinylEther (DEGMVE). Ils possèdent deux unités Ethylène Glycol (EG) et se différencient par la présence ou non d'une double liaison. Le DEGMVE possède également une fonction terminale alcool (–OH) car le composé proche finissant par un groupement $–CH_3$ est beaucoup plus toxique. Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux précurseurs sont indiquées dans le Tableau 3.

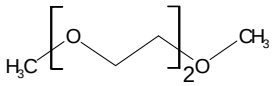
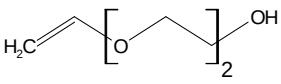
Nom	DiEthylèneGlycol DiMéthylEther	DiEthylèneGlycol MonoVinylEther
Nom usuel	DEGDME ou diglyme	DEGMVE
Formule brut	$C_6H_{14}O_3$	$C_6H_{12}O_3$
Formule		
N° CAS	111-96-6	929-37-3
Aspect	Liquide incolore et quasiment inodore	Liquide légèrement jaune, odeur d'éther
Masse molaire (g/mol)	134	132
Température ébullition (°C)	162	196
Point éclair (°C)	55	83
Pression vapeur (mbar) (20°C)	2,2	< 1
Densité (g/cm^3)	0,943	0,968
Pureté (%)	99,5	98
DL50 souris (mg/kg)	6000	4450
Limites d'explosivité (vol %)	1,5 – 17,4	?
Risque	R 10-61-60-19 Produit inflammable, peut altérer la fertilité, risque pour le bébé pendant la grossesse, peut former des peroxydes explosifs.	R 20-21-22-36-37 Peut irriter et être nocif par contact avec les yeux ou la peau, inhalation et ingestion. Le produit est un irritant des muqueuses et des voies respiratoires supérieures.
Sécurité	S 53 Eviter l'exposition - se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation	S 24-25-36 Utiliser les protections individuelles appropriées (gants, lunettes, blouse)

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des deux produits éthérés utilisés dans l'étude[2]

Les données fournies par la fiche de sécurité du DEGDME nous permettent de calculer dans un premier temps la concentration (en vol %) maximale de ce produit dans l'air par la formule :

$$C\max(\%) = \frac{P^*vap(bar)}{Patmo(bar)} * 100 = \frac{2{,}2.10^{-3}}{1} * 100 = 0{,}22\ \% \qquad \textbf{Équation 10}$$

Avec : *P*vap* la pression de vapeur saturante du monomère et *Cmax* la concentration maximale du produit dans l'air.

Cette concentration maximale étant inférieure à la limite inférieure d'explosivité (LIE), il n'y a donc pas de risque d'explosion avec ce produit. Cependant, il convient de

prendre en compte également la toxicité de ce composé. Nous devons alors calculer la concentration massique volumique des vapeurs dans l'air par la relation :

$$Cmv = C\max(vol\%) * \frac{M\,(g/mol)}{Vmol\,(L/mol)} = \frac{0,22}{100} * \frac{134}{24,3} = 12,1\ g/m^3 \qquad \textbf{Équation 11}$$

Cette valeur est supérieure à la valeur moyenne d'exposition (VME=4,7g/m^3). Il y a donc un risque pour la santé de l'utilisateur lors de l'inhalation de ces vapeurs. Il est donc obligatoire de manipuler ce composé sous hôte lors du remplissage du bulleur et de porter les équipements individuels de protection adéquats. Une fois le bulleur intégré à l'appareillage, le système est étanche et ne nécessite donc plus ces précautions.

Les mêmes précautions seront utilisées pour le composé vinylique.

I.3 Choix des substrats utilisés

Le choix du substrat a été déterminé par les contraintes thermiques liées à l'étape de stérilisation en autoclave. En effet, lors des analyses biologiques de mesure de l'activité antifouling, l'étape de stérilisation consiste à éliminer tous les microorganismes présents sur la surface afin de ne pas fausser les mesures. Notre choix s'est donc orienté vers le Thermanox® (noté TMX) qui est un polymère transparent de la famille des polyoléfines possédant des groupements p-phénylène dans la chaîne polymère. Il peut être utilisé jusqu'à des températures de 150°C, et supporte une stérilisation en autoclave. Cette dernière caractéristique revêt une importance particulière à cause de l'utilisation de ce substrat pour les analyses biologiques de mesure de l'activité antifouling.

Il est à noter que lors de la fabrication industrielle de ce produit, un traitement de surface est effectué sur une face afin d'améliorer la prolifération cellulaire. Nous réaliserons donc les dépôts de polyéthers par plasma sur cette même face afin de masquer cette modification de surface qui induit une propriété inverse à celle recherchée.

Ces substrats, sous forme de disques de 13 mm de diamètre, sont donc utilisés dans le protocole de mesure biologique de la propriété antifouling. Nous utiliserons ces mêmes substrats afin de caractériser les dépôts par XPS avant la mise en culture.

Le deuxième type de substrat utilisé est le wafer de silicium (1 0 0) qui servira pour les mesures par ellipsométrie du fait de son pouvoir réflecteur sur le faisceau incident et également en FT-IR du fait de sa transparence aux infrarouges grâce à sa structure orientée axialement. Les wafers de silicium seront également utilisés pour certaines analyses XPS afin de pouvoir observer la disparition ou non du signal relatif au silicium dans les spectres

étendus, ce qui nous donnera une indication plus claire sur la qualité du recouvrement du substrat.

II Optimisation du procédé plasma basse pression pour la polymérisation de composés éthérés

II.1 Caractérisation physico-chimique des dépôts par plasma basse pression

II.1.1 Mise en évidence de la polymérisation du monomère saturé (DEGDME)

La première technique d'analyse utilisée afin de mettre en évidence la polymérisation du monomère DEGDME avec rétention de la fonction éther est la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourrier (Figure 39). Le substrat utilisé pour ce dépôt est un wafer de silicium (100) qui n'absorbe pas en infrarouge, ce qui permet d'observer uniquement le dépôt généré sur sa surface.

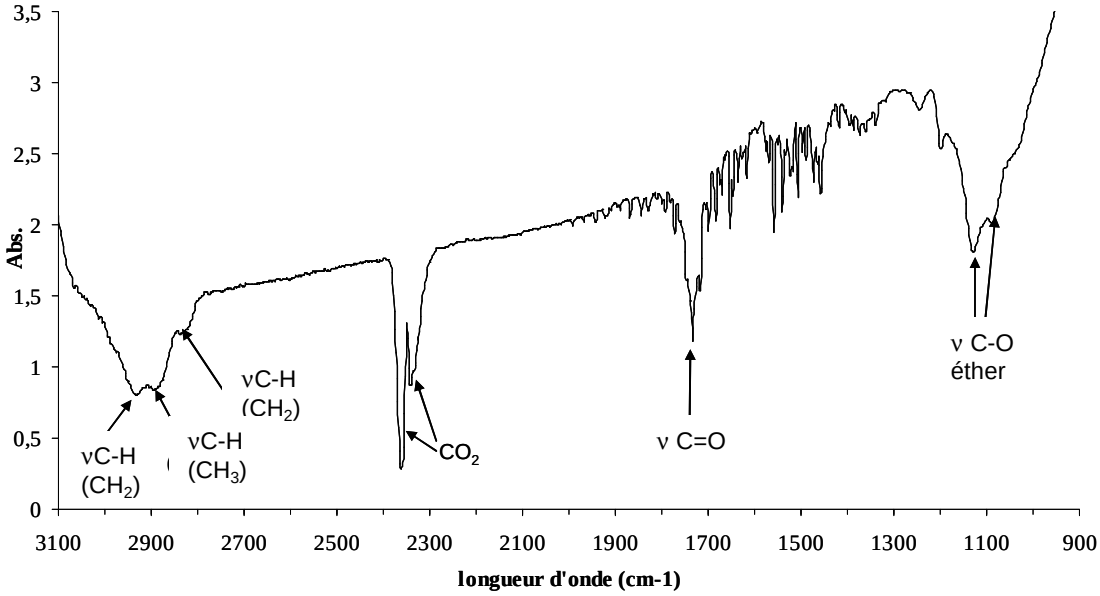


Figure 39 : Spectre FTIR d'un dépôt de DEGDME réalisé par plasma basse pression sur wafer de silicium (1 0 0) (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, P=1W(CW), t=60min)

Par comparaison avec le spectre de référence du DEGDME pur (Figure 40), nous pouvons remarquer sur ce spectre que le polymère généré conserve bien la fonction éther représentée par le doublet à 1085 et 1120cm^{-1}. Les liaisons C-H provenant des groupements CH_2 et CH_3 sont également identiques à ceux de la molécule de précurseur initiale à 2820, 2885 et 2927cm^{-1}. Cependant, les liaisons de type C=O, correspondant au pic à 1730cm^{-1} ne font pas partie des liaisons qui existent dans la structure du précurseur, comme indiqué sur le spectre de référence du monomère. Cela signifie, soit que ce type de groupement chimique a été généré par le passage du monomère dans la décharge plasma, soit que le mécanisme de polymérisation a entraîné la création de ces liaisons C=O.

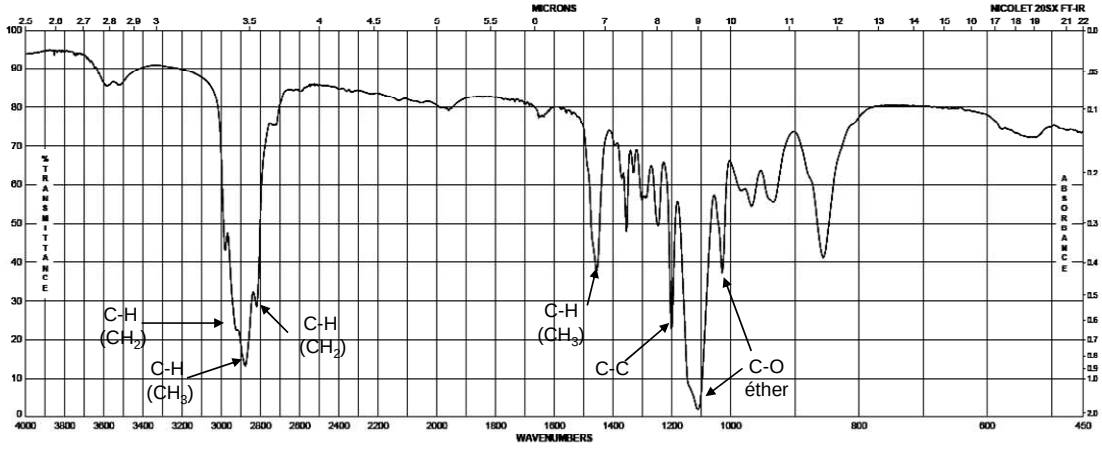


Figure 40 : Spectre FTIR du DEGDME pur[2]

Afin de pouvoir confirmer ces observations réalisées par FTIR, nous nous sommes intéressé dans un deuxième temps à l'analyse XPS des dépôts réalisés sur wafer de silicium (Figure 41).

L'utilisation du wafer de silicium pour cette analyse est motivée par la présence des pics de silicium sur le spectre du substrat non traité qui sont susceptibles d'indiquer l'efficacité du recouvrement de ce substrat par un polymère.

Le spectre basse résolution du wafer de silicium non traité (Figure 41.a) indique la présence d'une grande quantité d'oxygène provenant des liaisons Si-OH en surface, des pics relatifs au silicium, et des pics représentant des impuretés telles que le sodium, l'azote et le carbone comme indiqué dans le Tableau 4.

Elément	Energie de liaison (eV)	Attribution	Wafer non traité (% at)	Wafer traité DEGDME (% at)
Carbone	285	C1s	21,1	69,7
Oxygène	20	O2s	35,8	30,3
	530	O1s		
	980	Oa		
Silicium	100	Si2p	42,2	0
	150	Si2s		
Azote	400	N1s	0,3	0
Sodium	500	Na a	0,6	0
	1075	Na1s		

Tableau 4 : Pourcentages atomiques des différents éléments sur les spectres du wafer non traité et traité par plasma Ar/DEGDME
(Conditions : Q(Ar) = 20 sccm, P = 1W (CW), p = 0,5 mbar, t = 60 min)

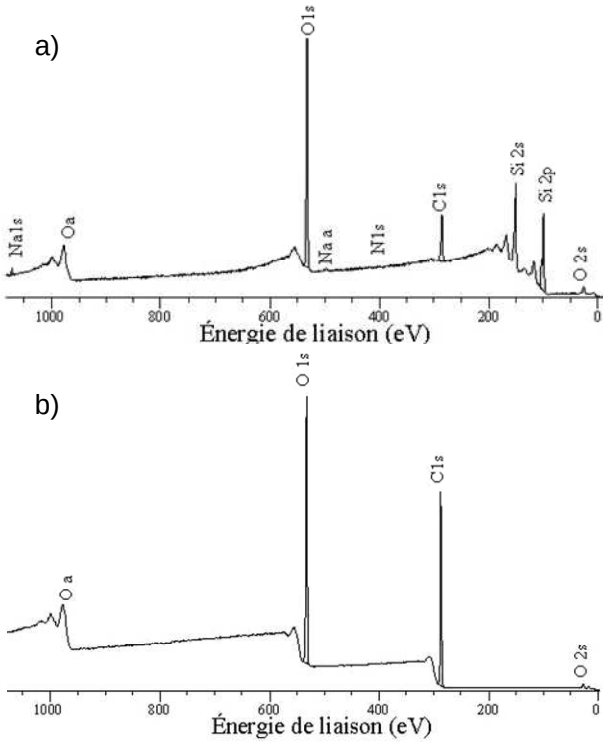


Figure 41 : Spectre XPS basse résolution de wafer de silicium a) non traité et b) traité par plasma Ar / DEGDME.
(Conditions : Q(Ar)=20sccm, P=1W (CW), p=0,5mbar, t=60min)

Lors du traitement par plasma avec le DEGDME (Figure 41.b), la disparition des pics du silicium vers 100 et 150 eV, de même que ceux du sodium et de l'azote, indique un bon recouvrement du substrat par un matériau de nature différente. Vu les proportions d'oxygène et de carbone, ce matériau correspond à un assemblage de fonctions hydrocarbonées oxygénées. De plus, nous pouvons en déduire que l'épaisseur de la couche de polymère formée est supérieure à la profondeur d'information du faisceau d'analyse de l'XPS soit environ 10 nm.

Afin d'obtenir des informations plus précises sur le type de fonctions rencontrés dans ce dépôt, nous avons effectué l'analyse des spectres XPS haute résolution des photoélectrons C1s. Pour cette étude, les dépôts ont été réalisés sur le substrat Thermanox®. De même que le wafer de silicium possède un « indicateur de dépôt » avec les pics Si2s et Si2p (respectivement à 150 et 100 eV), le Thermanox® possède un pic caractéristique à 291,5 eV correspondant aux doubles liaisons aromatiques π-π* présentes dans les groupements p-phénylène (Figure 42.a). La chaîne oléfinique du substrat non traité est caractérisée par une composante élevée des fonctions C-H/ C-C aliphatiques à 285,0 eV. Nous pouvons également observer une composante non négligeable liée à la présence de groupements

oxygénés, tels que C-O (286,5 eV) ou O-C=O (289,3 eV). Ces groupements chimiques sont liés au traitement de surface réalisé par le fournisseur dans le but d'améliorer l'adhésion cellulaire.

Après dépôt par plasma du polymère DEGDME, nous pouvons observer une diminution importante de l'enveloppe correspondant au squelette hydrocarboné. Par ailleurs, cette figure indique une majorité de fonctions C-O à 286,5 eV représentatives des groupements éthers et alcool. Nous pouvons retrouver aussi d'autres fonctions oxydées telles que des fonctions carbonyles et des fonctions ester ou acide. Enfin, la fonction π-π* à 291,5 eV qui représente les fonctions C=C aromatiques disparaît intégralement, indiquant un bon recouvrement du substrat.

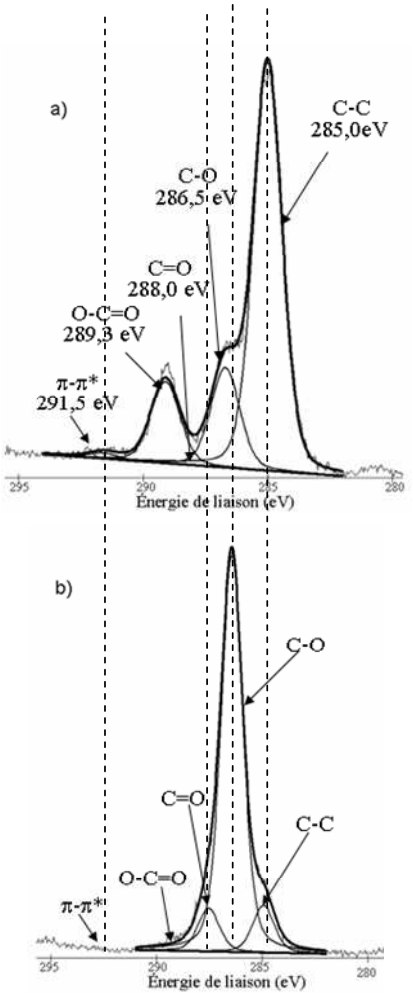


Figure 42 : Spectre XPS du C1s à la surface d'un échantillon de Thermanox® a) non traité et b) traité par plasma Ar / DEGDME
(Conditions : Q(Ar)=20sccm, P=1W (CW), p=0,5mbar, t=60min)

Ces informations permettent de conclure qu'il existe bien un dépôt homogène créé en surface du substrat et d'une épaisseur au moins supérieure à 10 nm. Ce nouveau matériau

généré par l'interaction entre le mélange argon/monomère, le plasma et le substrat à traiter sera nommé « polymère plasma » ou « poly-DEGDME ».

De plus, les analyses ont permis de démontrer que la fonction éther pouvait être conservée au cours du processus de polymérisation. Dans le cadre de l'application antifouling, la part de fonctions éther étant un critère essentiel[3-8], nous allons maintenant nous intéresser à la maximisation de la proportion de fonctions C-O en surface par XPS, par l'optimisation des différents paramètres opératoires du plasma.

II.1.2 Contrôle de la sélectivité du procédé

Dans la littérature[9-15], la valeur du rapport de l'aire du pic C-O par XPS à 286,5eV sur l'aire globale de l'enveloppe du carbone C1s est utilisée pour quantifier l'efficacité de la polymérisation d'éther par plasma. Cette valeur donne la proportion de fonction éther par rapport aux autres fonctions en assumant que le total des fonctions carbonées est normalisé à 100%. Cette grandeur ne tenant cependant pas compte de la proportion d'atomes de carbone et d'oxygène en surface du polymère, elle sera considérée comme relative et définie par la formule :

$$\%(C-O)relatif = \frac{Aire\ (C-O)}{Aire\ (C1s)} \times 100 \qquad \textbf{Équation 12}$$

Pour tenir compte de la variation du nombre d'atomes de carbone en surface, il est possible de calculer une valeur dite « absolue » par la relation :

$$\%(C-O)absolu = \frac{\%(C-O)relatif \times \%(C)}{100} \qquad \textbf{Équation 13}$$

La valeur absolue est plus proche de la quantité réelle de fonctions éther en surface du matériau que la valeur relative. Nous baserons cependant notre étude sur le pourcentage relatif de fonctions éther pour deux raisons :

1) le pourcentage de carbone dans les différents dépôts est constant ;

2) de plus, dans la littérature, le pourcentage relatif est largement utilisé. Nous pourrons donc comparer nos valeurs relatives de pourcentage de fonctions éther avec celles de la littérature.

D'après cette valeur de pourcentage relatif de fonctions éther, il est possible de calculer la sélectivité du procédé suivant le monomère utilisé. Pour cela, il faut, dans un premier temps, calculer pour chaque monomère le pourcentage relatif maximum théorique de

fonction éther en surface. Ce calcul peut être effectué d'après la formule brute des deux monomères étudiés et l'environnement chimique de chaque atome de carbone.

Pour le DEGDME (CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3), tous les carbones sont liés de façon covalente à un oxygène par le biais d'une simple liaison. Donc le nombre de carbones ayant un environnement du type C-O sur le nombre de carbones total est de 6/6. Le pourcentage maximum théorique des fonctions type C-O est donc de 100%. Si la molécule de DEGDME n'était pas modifiée lors de la polymérisation par plasma, le spectre XPS de cette espèce serait donc constitué d'un pic unique centré à 286,5eV.

Pour le DEGMVE (CH_2=CH-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH), sur les 6 carbones présents dans la molécule, 5 atomes de carbones ont un environnement du type C-O et 1 carbone du type C=C. Donc le pourcentage relatif maximum théorique de fonction éther est de 5/6 soit 83,3%.

Ces valeurs permettent de calculer la sélectivité du procédé grâce à la formule :

$$Sélectivité\ (\%) = \frac{\%C-O\ relatif\ \ par\ \ XPS}{\%C-O\ théorique} \times 100 \qquad \textbf{Équation 14}$$

La sélectivité rend compte de la conservation de la structure de base du monomère utilisé et permet de comparer de façon objective les deux précurseurs. Nous allons donc nous intéresser dans cette partie à l'optimisation des différents paramètres du procédé en commençant par le rôle du monomère.

II.1.2.1 Influence du monomère

Nous allons regarder, dans un premier temps, l'influence du monomère, dans des conditions de traitement identiques, sur le pourcentage relatif en fonctions éther en surface et sur la sélectivité du procédé. La Figure 43 montre l'évolution des spectres XPS entre le substrat non traité et traité par un plasma Ar/DEGDME ou Ar/DEGMVE et le Tableau 5 indique les pourcentages relatifs de chaque constituant de ces différents spectres. Les pourcentages d'erreur sont calculés par l'écart relatif des mesures de trois échantillons réalisés dans les mêmes conditions.

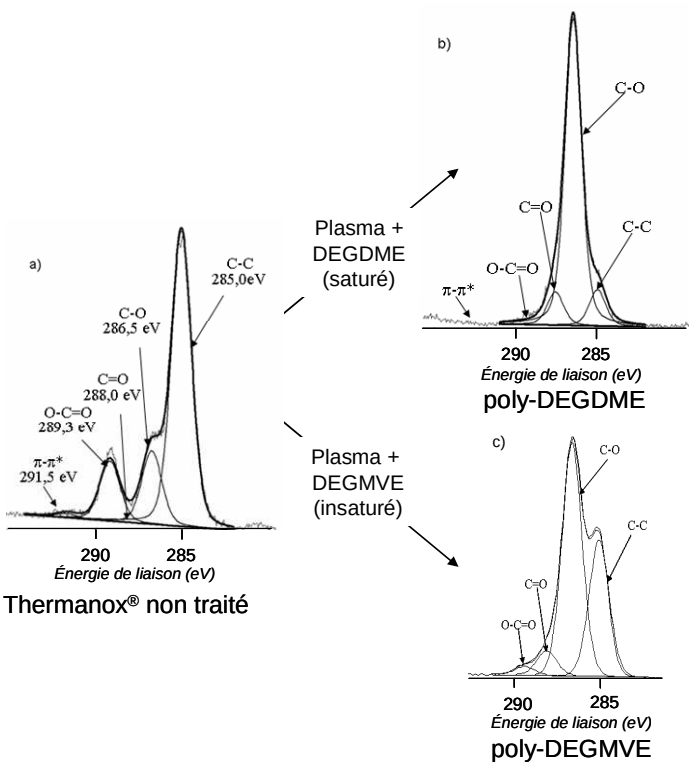


Figure 43 : Spectres XPS du C1s à la surface d'un film de Thermanox® a) non traité, b) traité par plasma Ar/DEGDME et c) traité par plasma Ar/DEGMVE. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, P=1W (CW), p=0,5mbar, t=60min)

Energie de liaison (eV)	Type de fonction	a) Thermanox®non traité	b) p-DEGDME	c) p-DEGMVE
285,0	C-C	68,3±2%	7,4±2%	33,9±2%
286,5	C-O	16,9±2%	86,1±2%	58,0±2%
288,0	C=O	0,0±2%	6,4±2%	6,0±2%
289,3	O-C=O	13,8±2%	0,1±2%	2,1±2%
291,5	π-π*	1,0±0,2%	0,0±0,2%	0,0±0,2%

Tableau 5 : Pourcentage relatif des différentes fonctions présentes dans le spectre C1S pour le Thermanox® non traité, traité par plasma Ar/DEGDME et par plasma Ar/DEGMVE. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, P=1W (CW), p=0,5mbar, t=60min)

La Figure 43 indique qu'il y a bien eu polymérisation des deux composés avec un bon recouvrement du fait de la disparition de la composante π–π*.

De plus, dans les deux cas de polymérisation, il existe une majorité de fonctions C-O en surface du matériau. Cependant, comme il est montré dans le Tableau 5, le pourcentage relatif de cette composante est plus important dans le cas du monomère saturé (DEGDME : 86,1%) que dans celui du monomère vinylique (DEGMVE : 58,0%). Cela est compensé par la proportion plus importante de la composante C-C dans le cas du DEGMVE.

Afin de pouvoir comparer les deux précurseurs, nous devons calculer leur sélectivité respective en tenant compte du pourcentage maximum théorique de fonctions C-O que chacun peut produire d'après leurs structures.

$$Sélectivité(DEGDME) = \frac{86,1}{100} \times 100 = 86,1\%$$

$$Sélectivité(DEGMVE) = \frac{58,0}{83,3} \times 100 = 69,6\%$$

La sélectivité de ces deux composés n'atteint pas 100% ce qui signifie que le squelette du précurseur a été modifié lors de son passage dans la décharge et lors de la polymérisation. Cette modification se traduit par la création, en proportions différentes, de fonctions C-C, C=O et O-C=O qui n'existent pas ou peu dans la structure de base des précurseurs.

En plus d'être inférieures à 100%, les sélectivités ne sont également pas identiques dans ces conditions, signifiant que le composé vinylique semble subir dans la décharge une modification structurelle plus importante que le DEGDME. Cela signifie que les monomères interagissent de façons différentes sous l'action du plasma. Le passage du composé vinylique dans la décharge et la recombinaison des fragments sur le substrat semblent former plus de liaisons C-C que celles contenues dans sa structure initiale, diminuant ainsi la proportion de fonctions C-O en surface.

Cette différence de comportement dans la décharge entre les deux composés peut être due à la présence de groupements réactifs dans la molécule de DEGMVE comme la double liaison vinylique ou la fonction alcool ou la différence de volatilité des deux précurseurs.

Nous allons étudier l'influence de la puissance du plasma sur la maximisation de la proportion de fonctions éther pour les deux précurseurs. Pour cela, les autres paramètres opératoires seront fixés aux valeurs optimales définies dans la suite de l'étude (pression = 0,5mbar, débit d'argon = 20sccm, temps de traitement = 60s).

II.1.2.2 Influence de la puissance

a Analyse de la composition surfacique des dépôts par XPS

Dans le but de maximiser la quantité de fonctions éther en surface du polymère plasma, nous avons étudié dans un premier temps l'effet de la puissance délivrée par le générateur pour les deux monomères. La Figure 44 montre l'évolution du pourcentage relatif

de fonctions C-O en fonction de la puissance injectée dans la chambre plasma dans le cas du DEGDME.

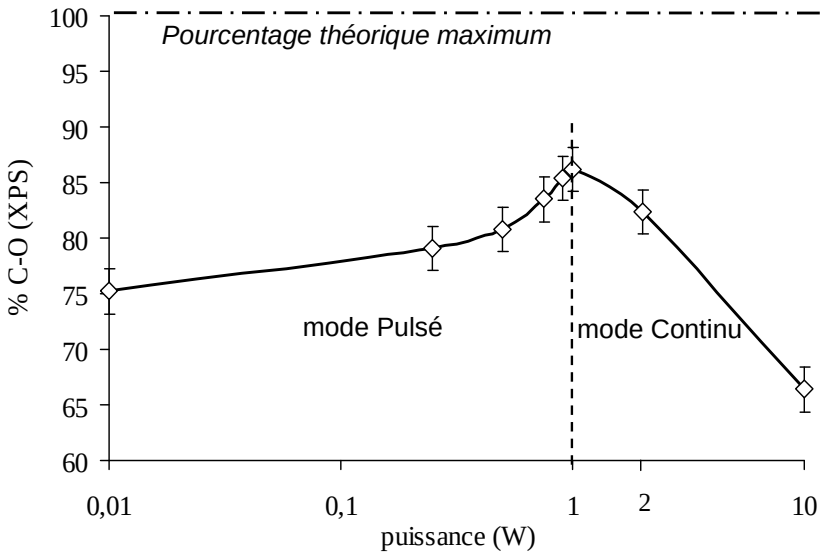


Figure 44 : Evolution du pourcentage relatif de fonctions éther en fonction de la puissance injectée dans le plasma RF pour le DEGDME.
(Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

Les puissances inférieures à 1W sont obtenues en mode pulsé avec une fréquence de pulsation de 1Hz, une puissance délivrée par le générateur de 1W et un duty cycle qui varie de 1% à 99%. La puissance réelle associée pour ces traitements ainsi que les valeurs de time on et time off sont résumés dans le Tableau 6.

Duty Cycle (%)	Puissance du générateur (W)	Puissance réelle (W)	Time on (s)	Time off (s)
1	1	0,01	0,01	0,99
25	1	0,25	0,25	0,75
50	1	0,50	0,50	0,50
75	1	0,75	0,75	0,25
99	1	0,99	0,99	0,01

Tableau 6 : Corrélation entre le duty cycle et la puissance réelle, le time on et le time off en mode pulsé (f=1Hz)

Afin d'éviter le couplage entre le plasma et l'échantillon pour des puissances trop élevées, les échantillons traités à 1, 2 et 10 W sont donc réalisés avec une décharge en mode continu (CW). L'optimisation de la puissance dans le cas du monomère DEGDME conduit à la formation de surfaces contenant une proportion de fonctions éther par rapport aux autres fonctions de 86% pour une puissance de 1W en mode continu.

Sur la Figure 44, deux comportements différents vis-à-vis de la puissance sont observés :

i) En mode continu, le pourcentage relatif de fonctions éther diminue de 86% à 65% lorsque la puissance augmente de 1 à 10W (CW). Cette tendance est largement observée dans la littérature[11,15] et provient du fait qu'à forte puissance, une plus grande quantité d'énergie est fournie aux molécules, entraînant une fragmentation plus importante de ces espèces qui détruit les liaisons éther.

ii) En mode pulsé, le pourcentage relatif en fonctions éther augmente lorsque la puissance augmente également. En comparant avec les travaux réalisés en mode pulsé avec des précurseurs éthérés[16-18], les auteurs ont remarqué au contraire une diminution du %C-O avec une augmentation du duty cycle ou une diminution du time off à time on constant. Dans notre décharge, l'augmentation du pourcentage de fonctions C-O avec le duty cycle traduit la nécessité de franchir une valeur seuil de puissance pour initier les réactions de polymérisation. Pour un duty cycle trop faible, la création d'espèces radicalaires doit être trop faible, ce qui limite les réactions de polymérisation.

La même tendance est observée pour la polymérisation de l'éther vinylique DEGMVE en fonction de la puissance (Figure 45), par rapport à celle du précurseur saturé. La valeur optimale de puissance est identique au monomère précédent (1W CW), mais la proportion de fonctions C-O en surface ne dépasse pas les 58% contre 86% pour le DEGDME. De plus, la composition chimique en fonctions éther du dépôt effectué à 10W est très inférieure (11%) à celle obtenue pour le monomère saturé (66%). Ceci indique une différence de comportement des deux précurseurs lors du passage dans la décharge et/ou lors de la recombinaison des fragments sur le substrat.

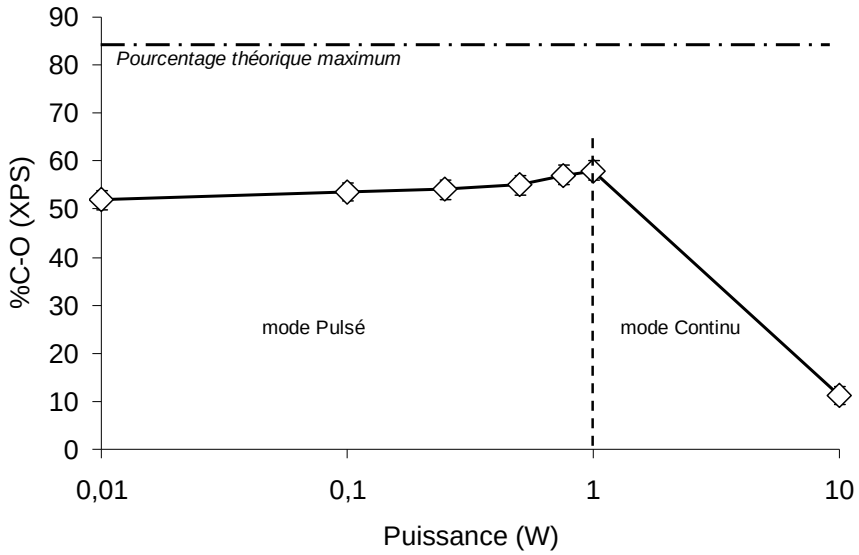


Figure 45 : Evolution du pourcentage relatif de fonctions éther en fonction de la puissance injectée dans le plasma RF pour le DEGMVE.
(Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

Afin de mieux comprendre le phénomène de fragmentation des précurseurs et la différence entre les deux monomères, nous avons effectué des analyses complémentaires de surface par ToF-SIMS.

b Analyse par ToF-SIMS de la structure des polymères formés

Dans un premier temps nous allons étudier l'analyse par ToF-SIMS du précurseur saturé, puis nous comparerons les résultats obtenus avec ceux du DEGMVE. Le principe de la méthode d'analyse par ToF-SIMS est indiqué en annexe 2.

b.1 DEGDME

Les ions secondaires produits par la pulvérisation du faisceau d'ions sur la surface de l'échantillon peuvent être répartis en trois catégories : les composés oxygénés, les composés purement aliphatiques et les composés correspondant à un assemblage plus ou moins long du motif éthylène glycol : $(-CH_2-CH_2-O-)_n$. Le Tableau 7 indique la corrélation entre le rapport masse sur charge (m/z) et la formule des composés la plus probable.

Famille		m/z	Principale contribution	Principale assignation
Composés oxygénés	Type M_n^+	$45,03^+$	$C_2H_5O^+$	$CH_3OCH_2^+$ / $HOCH_2CH_2^+$
		$89,06^+$	$C_4H_9O_2^+$	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2^+$
		$133,09^+$	$C_6H_{13}O_3^+$	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2^+$
	Type $C_xH_yO_z$	$31,02^+$	CH_3O^+	CH_2OH^+
		$43,02^+$	$C_2H_3O^+$	$HOCHCH^+$
		$59,05^+$	$C_3H_7O^+$	$CH_3OCH_2CH_2^+$
		$69,03^+$	$C_4H_5O^+$	$CH_2CHOCHCH^+$
		$73,03^+$	$C_3H_5O_2^+$	$[CH_3OCHCHO]^+$
		$73,06^+$	$C_4H_9O^+$	$CH_3CH_2OCH_2CH_2^+$
		$87,04^+$	$C_4H_7O_2^+$	$HOCH_2CH_2OCHCH^+$
		$103,07^+$	$C_5H_{11}O_2^+$	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2^+$
Composés hydrocarbonés CxHy		$43,06^+$	$C_3H_7^+$	$CH_3CH_2CH_2^+$
		$55,05^+$	$C_4H_7^+$	$CH_2CHCH_2CH_2^+$
		$69,07^+$	$C_5H_9^+$	$CH_2CHCH_2CH_2CH_2^+$

Tableau 7 : Principales contributions et assignations des différents pics m/z présents sur les spectres ToF-SIMS de poly-DEGDME en polarité positive[19]

Il est reporté dans la littérature[15] que les pics ayant une structure du type $C_xH_yO_z$ comme m/z = $31,02^+$; $45,03^+$; $59,05^+$; $87,04^+$ et $103,07^+$ sont des indicateurs d'un fort taux de ressemblance avec le Poly Oxyde d'Ethylène. En revanche, les pics m/z = $43,06^+$; $55,05^+$ et $69,07^+$ sont les indicateurs inverses, qui traduisent l'élimination des groupements éther au profit d'une structure hydrocarbonée du type C_xH_y.

L'intensité totale de l'ensemble des pics pouvant varier d'un spectre à l'autre, nous avons recours à l'utilisation de l'intensité normalisée, afin de pouvoir comparer les intensités des espèces pour différentes puissances. Elle correspond au rapport de l'intensité d'un pic sur la somme des intensités de tous les pics d'un spectre compris entre m/z = $31,02^+$ et $133,09^+$, comme indiqué sur l'Équation 19.

$$I(normalisée)\ de\ l'espèce\ i = \frac{Ii}{I(total)} \qquad \textbf{Équation 15}$$

La Figure 46 représente l'évolution de l'intensité normalisée des composés présentant une structure du type M_n^+ (avec M correspondant à l'unité éthylène glycol CH_2-CH_2-O) en fonction de la puissance injectée dans le plasma en mode continu.

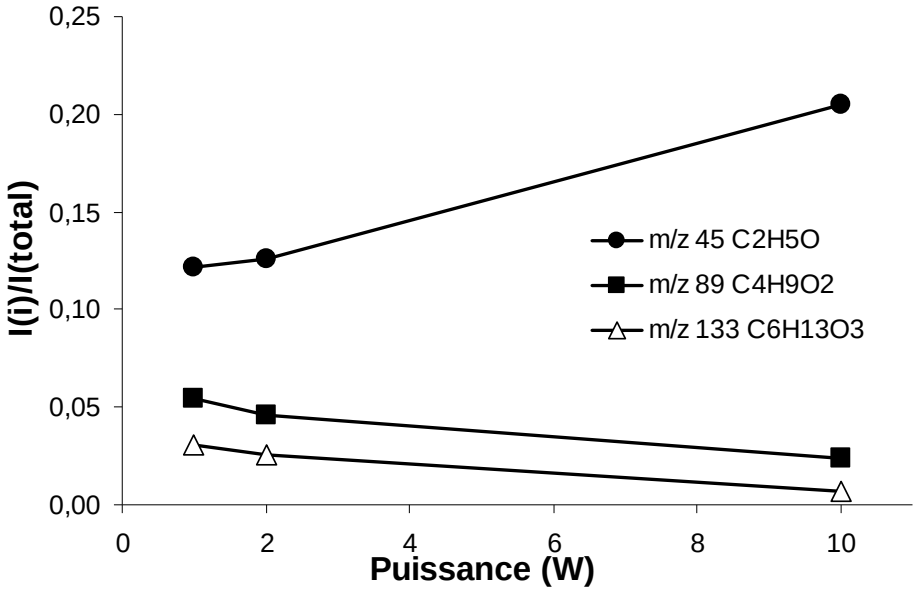


Figure 46 : Evolution du rapport des intensités normalisées des pics m/z=45,03$^+$; 89,06$^+$ et 133,09$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGDME par ToF-SIMS en ode positif.
(Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

Cette figure met clairement en évidence qu'une augmentation de la puissance conduit à une diminution des ions caractéristiques riches en motifs de répétition -(CH_2-CH_2-O)- (diminution des pics m/z = 89,06$^+$ et 133,09$^+$) au profit des ions en comportant moins. En diminuant la puissance (P=1W), il semblerait en effet que la fragmentation du précurseur dans la phase plasmagène soit moins importante, ce qui laisse une probabilité plus grande à la recombinaison radicalaire en phase gaz des fragments CH_2-CH_2-O. L'analyse par spectrométrie de masse (II.2) nous permettra d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes en phase gaz.

Par ailleurs, le suivi des groupements type $C_xH_yO_z$ en fonction de la puissance injectée dans le plasma (Figure 47) met en évidence d'autres caractéristiques.

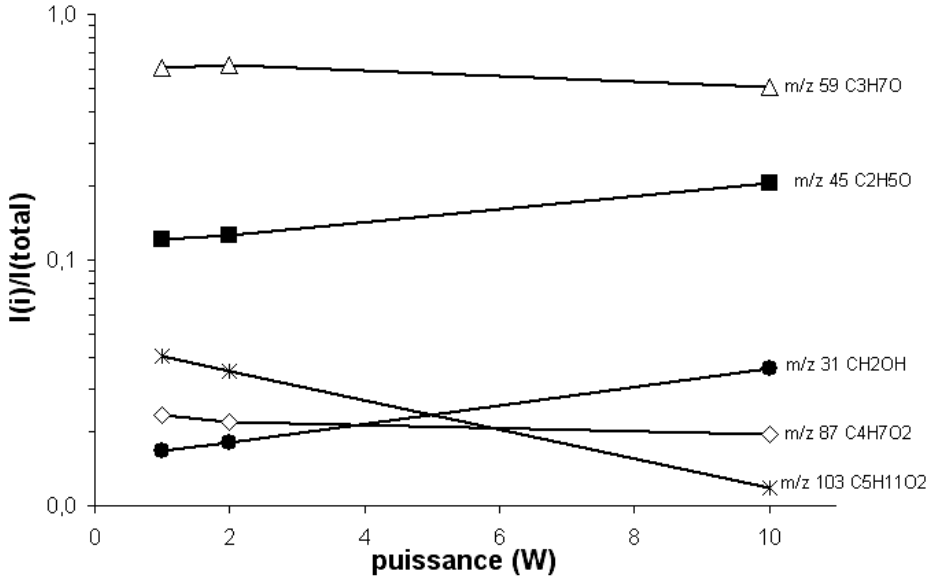


Figure 47 : Evolution du rapport des intensités normalisées des pics ToF-SIMS en mode positif m/z = 31,02$^+$; 45,03$^+$; 59,05$^+$; 87,04$^+$ et 103,07$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGDME.
(Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar,t=60min)

Nous pouvons remarquer que les espèces de faible poids moléculaire (m/z = 31,02$^+$ et 45,03$^+$) voient leur intensité augmenter lors de l'accroissement de la puissance. Pour les espèces constituées d'un plus grand nombre d'atomes (m/z = 59,05$^+$; 87,04$^+$ et 103,07$^+$) leur intensité décroît d'autant plus que le m/z est élevé. Cela provient du fait que la réticulation d'une couche polymérique créée par plasma à forte puissance est plus importante qu'à faible puissance, car le précurseur est beaucoup plus fragmenté[20]. En effet, lorsque la réticulation d'une couche de polymère généré par plasma augmente, la longueur d'une chaîne linéaire entre chaque nœud de réticulation diminue comme indiqué sur le schéma en Figure 48.

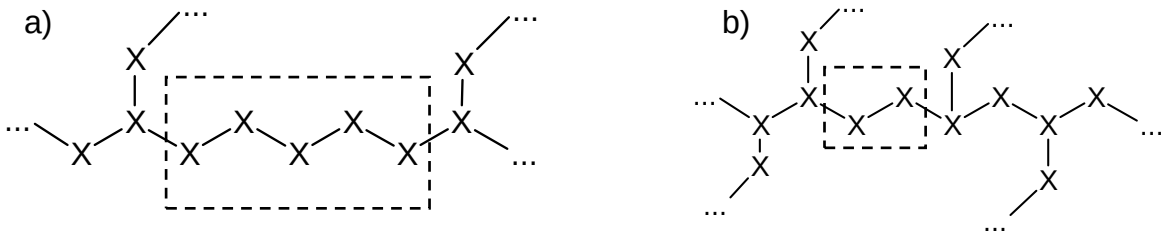


Figure 48 : Schéma d'une chaîne de polymère a) peu et b) très réticulée.

Les espèces hydrocarbonées ($C_xH_y^+$) ont une tendance inverse par rapport aux espèces du type $C_xH_yO_z^+$: leur intensité croît lorsque la puissance injectée dans le plasma augmente (Figure 49).

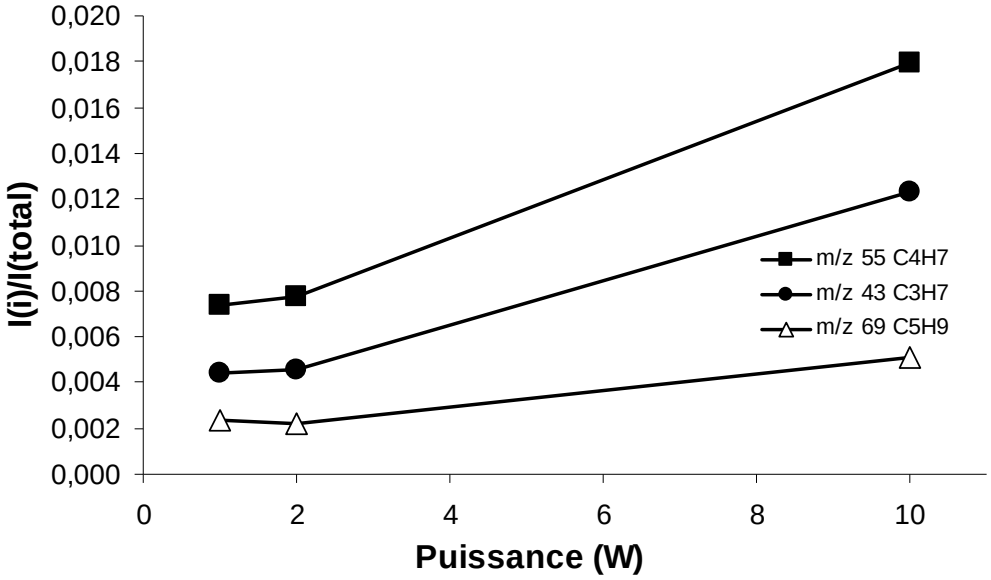


Figure 49 : Evolution du rapport des intensités normalisées des pics m/=43, 55 et 69 en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGDME. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

En observant la structure de la molécule du précurseur initial (CH_3-(O-CH_2-CH_2)$_2$-O-CH_3), il est possible de noter qu'un atome d'oxygène s'intercale entre des groupes de maximum deux atomes de carbone. Donc, pour former des molécules possédant une chaîne uniquement hydrocarbonée avec un nombre d'atomes de carbone consécutifs supérieur à deux, il doit se produire un ensemble de fragmentation puis réarrangement dans la phase plasmagène et lors du dépôt. Nous pouvons alors remarquer sur la Figure 49, qu'une augmentation de la puissance injectée dans le plasma favorise la création d'espèces hydrocarbonées à 3, 4 et 5 atomes de carbone. Cependant, il est important de noter que l'intensité de ces fragments est bien inférieure à celle des composés oxydocarbonés car ils ne représentent que 3% des espèces produites à 10W et moins de 1,5% à 1W.

La réticulation de la couche de polymère formée avec l'augmentation de la puissance tend à diminuer la longueur des motifs éthylène glycol (CH_2-CH_2-O) et à générer des composés purement hydrocarbonés, induisant une perte de fonctionnalité du dépôt. Ce fait est traduit en XPS par la diminution de la proportion de la composante C-O et une augmentation de celle de la fonction C-C/C-H entre 1 et 10W.

Afin de pouvoir comparer le comportement des deux précurseurs sous l'action du plasma, nous allons désormais nous intéresser à l'analyse ToF-SIMS du dépôt de polyDEGMVE.

b.2 DEGMVE

Les fragments présents sur les spectres du poly-DEGMVE sont recensés dans le Tableau 8 :

Famille		m/z	Principale contribution	Principale assignation
Composés oxygénés	Type M_n^+	$45,03^+$	$C_2H_5O^+$	$CH_3OCH_2^+$ / $HOCH_2CH_2^+$
		$89,06^+$	$C_4H_9O_2^+$	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2^+$
		$133,09^+$	$C_6H_{13}O_3^+$	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2^+$
	Type $C_xH_yO_z$	$31,02^+$	CH_3O^+	CH_2OH^+
		$43,02^+$	$C_2H_3O^+$	$HOCHCH^+$
		$55,02^+$	$C_3H_3O^+$	$CHCOCH_2^+$
		$57,03^+$	$C_3H_5O^+$	$CH_2CHOCH_2^+$
		$59,05^+$	$C_3H_7O^+$	$CH_3OCH_2CH_2^+$
		$69,03^+$	$C_4H_5O^+$	$CH_2CHOCHCH^+$
		$71,05^+$	$C_4H_7O^+$	$CH_2CHOCH_2CH_2^+$
		$73,03^+$	$C_3H_5O_2^+$	$[CH_3OCHCHO]^+$
		$73,06^+$	$C_4H_9O^+$	$CH_3CH_2OCH_2CH_2^+$
		$87,04^+$	$C_4H_7O_2^+$	$HOCH_2CH_2OCHCH^+$
		$103,07^+$	$C_5H_{11}O_2^+$	$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2^+$
		$115,07^+$	$C_6H_{11}O_2^+$	$CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2^+$
Composés hydrocarbonés C_xH_y		$43,05^+$	$C_3H_7^+$	$CH_3CH_2CH_2^+$
		$55,05^+$	$C_4H_7^+$	$CH_2CHCH_2CH_2^+$
		$57,07^+$	$C_4H_9^+$	$CH_3CH_2CH_2CH_2^+$
		$69,07^+$	$C_5H_9^+$	$CH_2CHCH_2CH_2CH_2^+$
		$71,09^+$	$C_5H_{11}^+$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2^+$
		$103,05^+$	$C_8H_7^+$	$CHCCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH^+$/ ϕ-$CHCH^+$
		$115,05^+$	$C_9H_7^+$	$CHCCH_2CH_2CH_2CH_2CCH$
		$133,10^+$	$C_{10}H_{13}^+$	$CH_2CHCHCHCHCHCHCHCH_2CH_2^+$

Tableau 8 : Principales contributions et assignations des différents pics m/z présents sur les spectres ToF-SIMS de poly-DEGMVE en polarité positive.

De la même façon que pour le polyDEGDME, nous pouvons classer ces fragments en trois familles distinctes : (i) la famille relative aux espèces hydrocarbonées oxygénées possédant une structure correspondant à un assemblage d'unité éthylène glycol du type M_n^+, (ii) celle des espèces oxydées du type $C_xH_yO_z$, et (iii) celle des fragments uniquement hydrocarbonés (C_xH_y).

La Figure 50 représente l'évolution des espèces du type M_n^+ en fonction de la puissance. Ces espèces voient leur intensité diminuer de façon importante avec l'augmentation de la puissance, jusqu'à atteindre une intensité normalisée de zéro pour les espèces m/z=89,06$^+$ et 133,09$^+$.

Dans le cas du polyDEGMVE, à 1W, la proportion de m/z=45,03$^+$ est nettement supérieure à celle obtenue pour le poly-DEGDME (0,26 contre 0,12) à cette même puissance. Nous pouvons également remarquer comme différence, la chute brutale d'intensité de cette espèce avec l'élévation de la puissance alors qu'elle était accrue dans le cas du monomère saturé.

L'intensité normalisée des espèces m/z=89,06$^+$ et 133,09$^+$ est cependant réduite respectivement d'un facteur 3 et 6 à 1W par rapport au polyDEGDME.

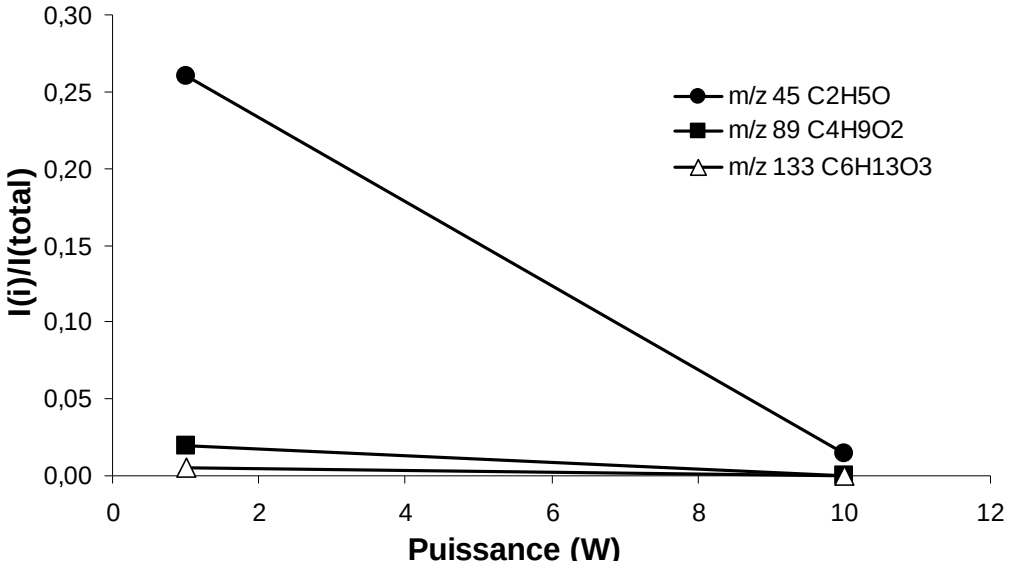


Figure 50 : Evolution du rapport des intensités normalisées par ToF-SIMS en mode continu des pics m/z=45,03$^+$; 89,06$^+$ et 133,09$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGMVE.
(Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

Cette tendance est également discernable sur la Figure 51 où la majorité des espèces hydrocarbonées oxygénées voient leur intensité décroître rapidement et en particulier les espèces à haut poids moléculaire, à m/z=73,03$^+$; 87,04$^+$; 103,07$^+$ et 115,07$^+$ dont l'intensité finale est quasiment égale à zéro.

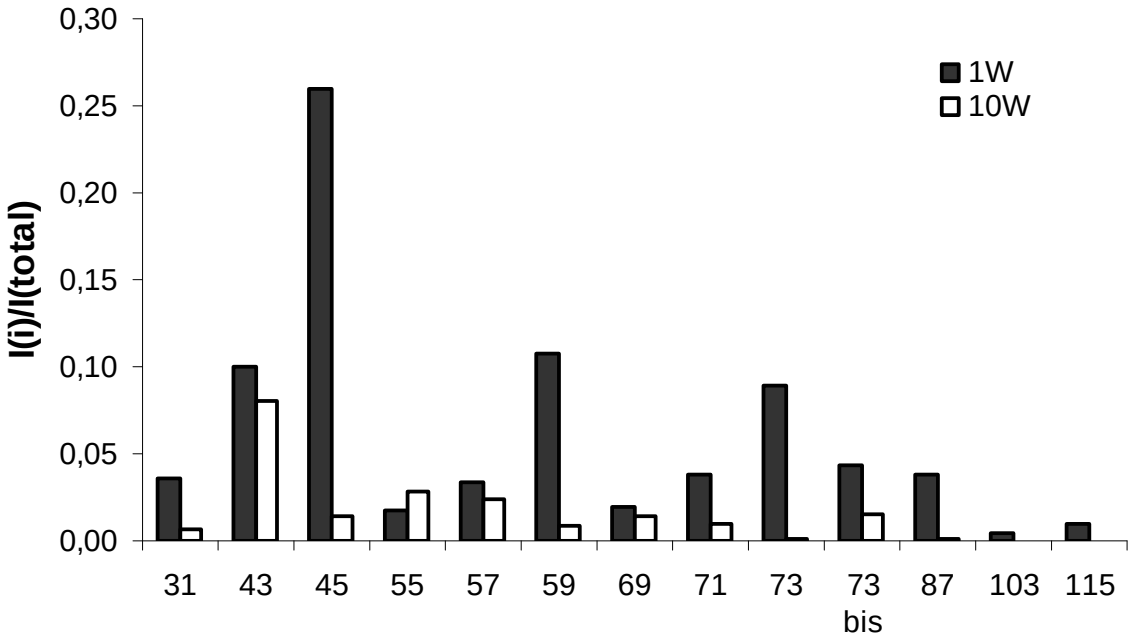


*Figure 51 : Evolution du rapport des intensités normalisées par ToF-SIMS en mode continu des pics m/z=31,02$^+$; 43,02$^+$; 45,03$^+$; 55,02$^+$; 57,03$^+$; 59,05$^+$; 69,03$^+$; 71,05$^+$; 73,03$^+$; 73,06$^+$; 87,04$^+$; 103,07$^+$ et 115,07$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGMVE. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min***)***

Pour ce monomère, le pic majoritaire à 1W est désormais celui à m/z=45,03$^+$ au lieu de celui à m/z=59,05$^+$ pour le poly-DEGDME. Contrairement au DEGDME, les espèces de faible poids moléculaires comme m/z=31,02$^+$; 43,02$^+$ ou 45,03$^+$ ont leurs intensités qui diminuent avec l'augmentation de la puissance. Ceci peut être expliqué par une plus grande aptitude à se fragmenter du précurseur vinylique formant alors un polymère encore plus réticulé que le polyDEGDME.

L'étude des composés hydrocarbonés (Figure 52) indique une augmentation de leur intensité normalisée avec une élévation de la puissance. De plus, des espèces possédant jusqu'à dix carbones consécutifs peuvent être observés, alors que le maximum de carbones des composés de type C_xH_y était de 5 pour le polyDEGDME.

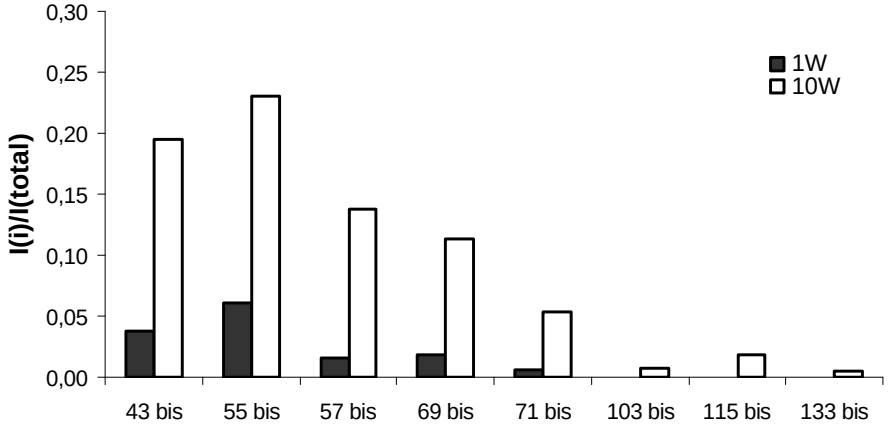


Figure 52 : Evolution du rapport des intensités normalisées par ToF-SIMS en mode continu des pics m/z=43,05$^+$; 55,05$^+$; 57,07$^+$; 69,07$^+$; 71,09$^+$; 103,,05$^+$; 115,05$^+$ et 133,10$^+$ en fonction de la puissance injectée pour le poly-DEGMVE. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

La quantité des composés hydrocarbonés, par rapport à l'ensemble des espèces produites, est désormais non négligeable. En effet, le calcul des proportions des différentes familles de composés (Tableau 9) indique que la quantité d'espèces de type C_xH_y varie de 14% (1W) à 76% (10W) contre 1,5% (1W) à 3% (10W) pour le DEGDME

Composé	DEGDME			DEGMVE		
Famille	M_n^+	$C_xH_yO_z$	C_xH_y	M_n^+	$C_xH_yO_z$	C_xH_y
1W	20,7%	77,9%	1,4%	28,4%	57,8%	13,8%
10W	23,6%	72,9%	3,5%	1,4%	22,4%	76,2%

Tableau 9 : Evolution entre 1 et 10W des proportions de chaque famille de composés pour les deux monomères.

L'étude des spectres obtenus avec des dépôts de polyDEGMVE à différentes puissances indique dans un premier temps une forte réticulation de la couche par la diminution de l'intensité des espèces hydrocarbonées oxygénées à faible et haut poids moléculaire. De plus, la présence non négligeable de composés du type C_xH_y, comportant jusqu'à dix carbones consécutifs, permet d'expliquer la forte diminution du pourcentage relatif d'éther en surface du matériau déterminé par XPS (11% de fonctions C-O à 10W).

La différence de sélectivité entre les deux précurseurs à faible puissance, mesurée par XPS, peut être corrélée à la quantité d'ions secondaires oxygénés, pouvant produire des fonctions C-O, c'est-à-dire les composés oxydocarbonés tels que $C_xH_yO_z$ et M_n^+. Dans le cas du polyDEGDME, 98,6% des espèces sont sous cette forme contre 86,2% pour le polyDEGMVE. Cela démontre qu'à 1W, le précurseur vinylique est déjà plus fragmenté que

le DEGDME, entraînant une réticulation plus importante des dépôts, ce qui nuit à la sélectivité du procédé.

Les analyses par XPS et ToF-SIMS tendent à privilégier la puissance de 1W en mode continu comme puissance optimale pour les dépôts. Cette faible puissance permet d'éviter une fragmentation trop importante des monomères qui entraînerait une réticulation prononcée des polymères formés et diminuerait le pourcentage de fonctions éther en surface. La différence de fragmentation entre les deux monomères sera étudiée par des analyses de spectrométrie de masse à la section II.2 de ce chapitre.

Après avoir étudié l'influence de la puissance, nous allons désormais nous intéresser aux autres paramètres clés du procédé pour le monomère saturé.

II.1.2.3 Influence du débit de gaz vecteur

L'utilisation d'un débit d'argon dans le bulleur permet d'entraîner la vapeur saturante du monomère vers le réacteur plasma. L'effet de ce paramètre sur la composition chimique en surface déterminée par XPS est indiqué dans le Tableau 10.

Q(Ar) en sccm	% relatif C-O	précision
5	76,4	±2%
10	80,3	
15	81,7	
20	77,5	

Tableau 10 : Evolution du taux relatif de fonctions C-O par XPS en fonction du débit d'argon (Conditions : DEGDME, P(générateur)=1W pulsé; duty cycle=50% ;P(réelle)=0,5W fréquence du pulse=1Hz ; p=0,5mbar ; t=60min)

Nous pouvons remarquer que l'augmentation du débit d'argon n'améliore pas significativement la qualité de surface des dépôts, car l'écart des pourcentages relatifs en fonctions éther est proche de la précision et de la reproductibilité des expériences.

La gamme de variation de débit d'argon est alors peut être trop faible pour remarquer une différence. Cependant, le procédé utilisé impose une limite à ce débit de gaz vecteur. En effet, pour un débit d'argon supérieur à 20sccm, le liquide présent dans le bulleur est entraîné vers le réacteur.

Lors de chaque expérience, nous avons pu noter la consommation de monomère liquide par le biais de graduations de volume sur le bulleur. Ainsi, une augmentation du débit d'argon permet d'accroître la quantité de monomère sous forme vapeur entraînée vers le réacteur (Figure 53). Nous choisirons donc le débit de 20sccm afin d'augmenter les vitesses de dépôt, à défaut de maximiser significativement la proportion de fonctions éther en surface du matériau.

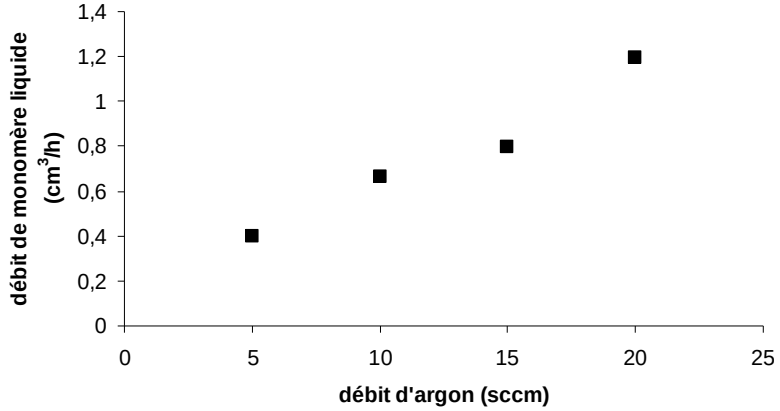


Figure 53 : Evolution du débit de monomère en fonction du débit d'argon (Conditions : p=0,5mbar)

II.1.2.4 Influence de la fréquence de pulsation de la décharge

Il convient, dans un premier temps, de différencier les deux types de fréquences délivrables par le générateur : (i) la fréquence propre du générateur qui est de 13,56MHz et (ii) la fréquence de pulsation de la décharge en mode pulsé qui correspond à l'inverse de la somme du temps où la décharge est allumée (appelé « time on ») et du temps où elle est éteinte (appelé « time off »). Ce paramètre permet de faire varier la durée de la décharge (time on + time off) en gardant un rapport « time on / time off » constant par le biais du duty cycle qui reste inchangé pendant cette étude et est égal à 1%.

Fréquence de pulsation (Hz)	% relatif C-O	précision
1	75,2	±2%
250	77,4	
500	78,5	
1000	77,4	

Tableau 11 : Evolution du pourcentage relatif en fonctions C-O en surface par XPS en fonction de la fréquence de pulsation du générateur (Conditions : Q(Ar)=20sccm ; P(nette)=1W pulsé ; duty cycle=1% ; p=0,5mbar ; t=60min)

Le Tableau 11 nous montre que la variation du pourcentage relatif de fonctions C-O est relativement faible en fonction de cette fréquence de pulsation. Nous ne pouvons donc pas considérer la fréquence de pulsation de la décharge comme étant un paramètre influençant le procédé dans la gamme étudiée. La puissance optimale étant précédemment définie comme étant égale à 1W en mode continu, ce paramètre n'interviendra donc plus dans le reste de l'étude.

II.1.2.5 Influence du temps de traitement

Le temps de traitement de l'échantillon est également un paramètre important du procédé car il permet de contrôler l'épaisseur des dépôts. Afin de mesurer cette épaisseur, nous avons eu recours à une analyse par ellipsométrie que nous avons réalisée sur des wafers de silicium afin d'avoir une surface capable de réfléchir le faisceau incident (Figure 54).

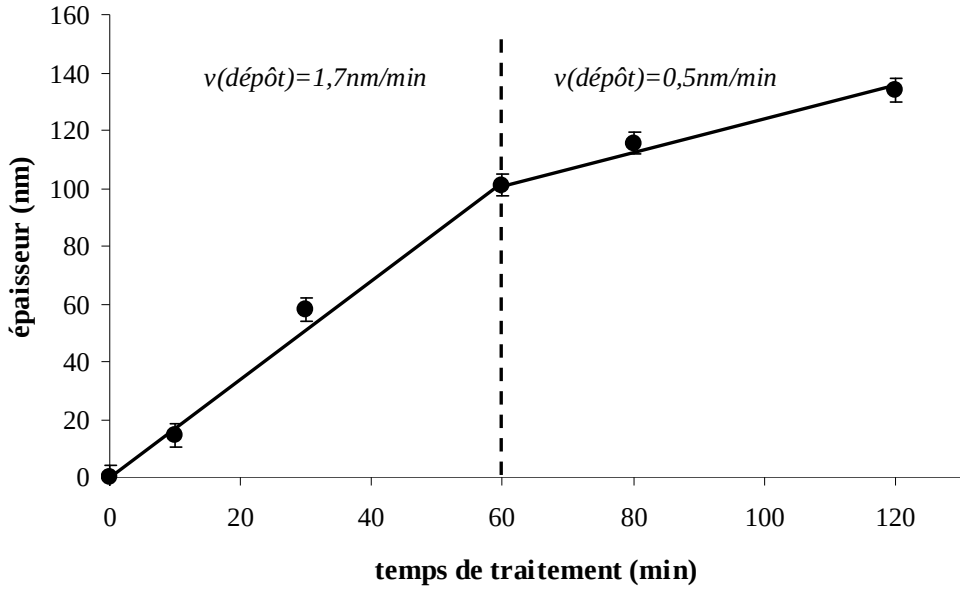


Figure 54 : Evolution de l'épaisseur du dépôt de poly-DEGDME mesuré par ellipsométrie en fonction du temps de traitement
(Conditions : Q(Ar)=20sccm, P=1W(CW), p=0,5mbar)

Nous pouvons remarquer sur cette figure que l'évolution de l'épaisseur du dépôt n'est pas linéaire avec le temps de traitement. Si l'on se réfère aux travaux de Kurosawa et al.[21] et de Tran et al.[22], il existe une compétition entre les processus de polymérisation et d'ablation de la couche lors du traitement et le phénomène majoritaire dépend des conditions d'obtention du dépôt. Après une heure de dépôt, le taux de polymérisation passe de 1,7 à 0,5 nm/min. Il est donc possible que le phénomène d'ablation commence à prendre le pas sur la polymérisation pour une épaisseur de couche d'environ 100 nm. Cependant, l'analyse XPS de

ces dépôts n'indique pas de modification de l'état de surface aux erreurs d'analyse et d'expérience près (± 2%).

Afin d'optimiser la proportion de fonctions éther en surface des polymères plasma, nous avons étudié l'influence de la puissance, du débit d'argon, de la fréquence de pulsation de la décharge, et du temps de traitement. La pression lors du traitement n'a pas été étudiée à cause d'une trop faible gamme de variation. Elle a été fixée pour l'ensemble des traitements à 0,5mbar.

Cette étude a conduit à choisir pour les deux précurseurs une puissance injectée dans le plasma de 1W en mode continu. Cette puissance permet d'obtenir, dans le cas du DEGDME, une proportion relative de fonctions C-O de 86% et de 58,1% pour le DEGMVE. La sélectivité pour le monomère saturé et pour le monomère vinylique est alors respectivement de 86% et de 70%.

Nous avons pu voir également que la variation du débit de gaz vecteur, entraînant les vapeurs du monomère vers la zone de décharge, influençait très peu le pourcentage relatif de fonctions éther. Nous avons donc choisi d'utiliser le débit maximum possible d'argon afin d'améliorer la quantité de monomère injectée dans le plasma, induisant une plus grande vitesse de polymérisation. Ce débit a donc été fixé à 20 sccm pour l'ensemble des traitements par plasma.

L'étude a permis de montrer que la fréquence de pulsation de la décharge n'était également pas un paramètre déterminant dans la maximisation des fonctions éther. De plus, la puissance optimale injectée étant délivrée en mode continu, ce paramètre n'est plus utilisé comme condition de dépôt.

Le temps de traitement ne modifie par la composition chimique en surface. Il a donc été choisi égale à 60min, formant ainsi des polymères plasma d'environ 100 nm d'épaisseur.
Les valeurs optimisées des différents paramètres sont résumées dans le Tableau 12.

Paramètre	Valeur optimisée	Commentaires
Puissance (W)	1W en mode continu	Correspond à la valeur pour laquelle le %C-O par XPS est le plus élevé.
Débit d'argon (sccm)	20sccm	L'augmentation du débit d'argon permet d'accroître la vitesse du dépôt mais au dessus de 20sscm il y a entraînement du liquide vers le réacteur.
Temps de traitement (min)	60min	Correspond à l'épaisseur la plus élevée pour la vitesse de dépôt la plus élevée.

Tableau 12 : Résumé des conditions optimales de traitement par plasma basse pression

Afin de comprendre plus finement le rôle de la puissance sur la fragmentation des monomères et les différences de comportement entre ces deux composés, nous avons eu recours à une analyse de la phase plasmagène par spectrométrie de masse (SM).

II.2 Analyse de la phase plasmagène par spectrométrie de masse

II.2.1 Principe de mesures

Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées avec un quadrupole électronique PrismaPlus^{TM} QME 200 M1 (Pfeiffer Vacuum, GmbH) dans une gamme de masse de 0 à 300 uma. Le gaz provenant du réacteur plasma est pompé sous la zone de décharge directement dans le flux de gaz par le biais d'un tube ¼" en inox comme indiqué sur la Figure 55. La longueur du tube entre le réacteur et la source du spectromètre doit être la plus faible possible afin de limiter l'adsorption des espèces à analyser sur les parois du tube et la recombinaison des espèces durant le parcours.

Cependant, la durée de vie des espèces excitées formées est faible et nous ne pourrons analyser que les effluents stables de la décharge issus des recombinaisons radicalaires. Ces espèces arrivant dans la source sont à nouveau fragmentées par impact électronique (70 eV) à une pression constante de $5{,}4.10^{-5}$ mbar pour toutes les expériences. Les espèces produites sont séparées en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) et comptabilisées.

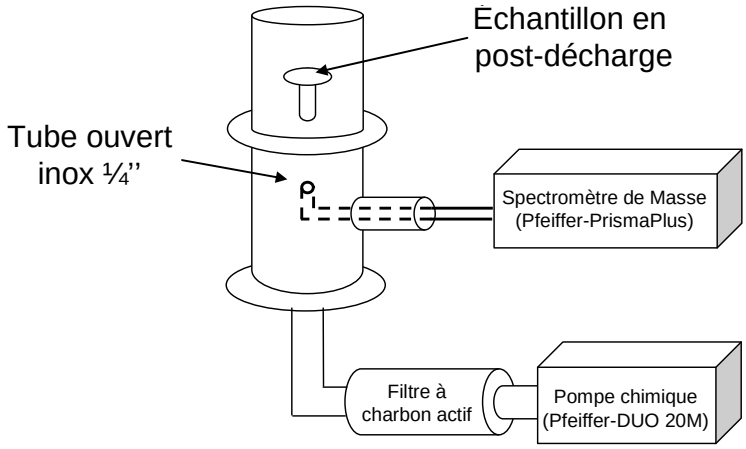


Figure 55 : Système de prélèvement du gaz pour la mesure de spectrométrie de masse.

II.2.2 Etude d'un plasma d'argon entraînant les vapeurs de monomère

II.2.2.1 Cas du monomère DEGDME

Lors du passage du monomère dans la décharge, il se forme un ensemble de molécules provenant de la fragmentation du DEGDME puis des réactions de recombinaison. Afin de

pouvoir interpréter les spectres générés par l'analyse de spectrométrie de masse, nous devons identifier le plus possible de fragments générés par le plasma et connaître la fragmentation de ces composés indépendamment les uns des autres. Le but de cette démarche est de pouvoir calculer l'intensité de chaque espèce produite d'après le spectre de masse global.

Le spectre de fragmentation du DiEthylèneGlycolDiMéthylEther (DEGDME) n'a pas pu être trouvé dans la littérature. Il a donc fallu le réaliser dans nos conditions d'étude. Pour cela, nous avons réalisé le spectre, avec la décharge plasma éteinte, en injectant le DEGDME par le biais de 20 sccm d'argon venant buller dans le tube contenant le monomère. Un tel spectre présente, outre les pics liés à la fragmentation du DEGDME, les pics relatifs au gaz vecteur argon et aux pollutions atmosphériques. Afin d'obtenir le spectre du fragmentation du monomère saturé, nous avons réalisé dans un premier temps le spectre de l'argon seul sans injection de monomère. En retranchant les valeurs des pics obtenus sur ce spectre (comprenant l'argon et les pollutions atmosphériques) au spectre global avec injection de monomère, nous avons pu obtenir l'intensité de chaque fragment provenant de la dissociation du DEGDME dans le plasma et le spectromètre de masse. Le spectre de fragmentation du DEGDME seul avec la décharge éteinte est présenté (Figure 56) en attribuant au pic dont l'intensité est la plus forte la valeur arbitraire de 100%. Les autres intensités sont normalisées par rapport à ce pic majoritaire.

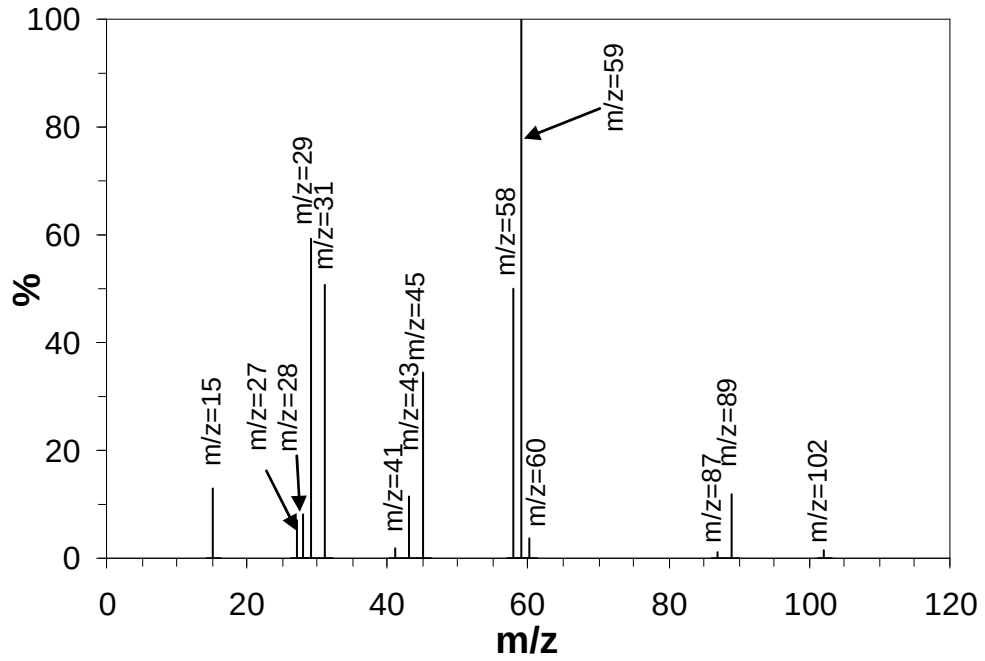


Figure 56 : Spectre de fragmentation du DEGDME par spectrométrie de masse représentant le pourcentage normalisé par rapport au pic majoritaire à m/z=59 de chaque espèce en fonction du rapport m/z. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, p(SM)=5,4.10^{-5}mbar)

Nous pouvons observer que le pic à m/z = 59 (correspondant à CH_3-O-CH_2-CH_2^+) est le pic majoritaire de cette fragmentation. Il serait donc possible d'utiliser ce pic afin de calculer l'intensité du DEGDME dans le mélange des produits formés par la décharge. Or, le Tableau 13, qui recense les fragmentations intrinsèques aux espèces majoritairement créées dans le plasma, montre que deux autres molécules probablement formées par le plasma ont un de leurs fragments à m/z = 59. Il n'est donc pas judicieux de prendre ce pic comme référence pour le DEGDME. En revanche, les pics à m/z = 87 et 102 proviennent sans ambiguïté de la molécule de DEGDME. Il est donc possible de calculer l'intensité de la molécule de DEGDME lorsque le plasma est allumé par la relation :

$$I(DEGDME) = \frac{I(m/z = 87)}{1{,}2\%} = \frac{I(m/z = 102)}{1{,}6\%} \qquad \textbf{Équation 16}$$

m/z	Ar	Air	H2O	CO2	CO	CH4	C2H4	C2H6	CH4O	C2H4O		C2H6O		C2H6O2	C3H8O	C3H8O2	C5H12O3	DEGDME (valeurs expérimentales)	m/z
							H2C=CH2	CH3-CH3	CH3-OH	CH3-CH=O		CH3-CH2-OH	CH3-O-CH3	HO-CH2-CH2-OH	CH3-O-CH2-CH3	CH3-O-CH2-CH2-OH	CH3-O-CH2-CH2-O-CH2-CH2-OH		
12				6	4,5					3,9									12
13				0,1		10,7				7,9		1,3							13
14		7,2			0,6	20,5		3,1		10,8	25,8	1,5	2,5	1,5	6,8				14
15						88,9		4,3	12,3	36,7	65,3	6,6	24,1	9,5	24,9	10,7	10	13	15
16		1,8	1,1	8,5	0,9	100				5,7	8,2		1						16
17			23																17
18	0,7	0,1	100											2,1					18
19			0,1									2,6							19
20	20	0,1	0,3																20
24							2,1				1,5								24
25							7,8	3,6		2,3	4,8	2,5							25
26							53,2	23,3		5,5	13,7	9,8		1,1	8,1				26
27							62,4	33,3		3,7	4,4	22,6		4,8	20,4	3,4	6,9	7,2	27
28		100		11,4	100		100	100	4,4	3,4	6,5	3,4	1	2	7,8		5,2	8	28
29		0,8		0,1	1,1		2,3	21,6	44,6	100	100	29,7	38,7	13,1	49,1	13,9	12,3	59,4	29
30								26,4	6,4	1,1	1,9	8	1,1	2,1	3,4				30
31									100		1,1	100	3,3	100	19,7	14,5	20,4	50,6	31
32		16							74,4					10,8					32
33														34,9					33
40	100	1,4								1,1									40
41										5,2	1,9							1,8	41
42										12,8	12,1	4,6		2,6					42
43										47,5	15,7	11,5		8,2	6,9	6,1	10,3	11,4	43
44				100						82,7	65,4	51,5		3			4,5		44
45				1,3						2,6	2,3	21,6	100		100	100	100	34,3	45
46				0,4									60,8			4	2,4		46
47																7,1			47
57																			57
58																3,2	22,3	50	58
59															10,8		4,6	100	59
60															25,8		5,7	3,6	60
61														1,6					61
62														3,3					62
75																	11,1		75
76																6			76
87																		1,2	87
88																			88
89																	12,3	11,7	89
90																	14,4		90
101																			101
102																		1,6	102

Tableau 13 : Valeurs de fragmentation pour les espèces les plus probables de la fragmentation du DEGDME par le plasma

Il est ainsi possible, grâce au Tableau 13, de choisir les pics pouvant servir au calcul des différentes espèces produites par le plasma. L'intensité d'un pic correspondant à la somme des

intensités pondérées de toutes les espèces ayant un fragment présent à cette valeur, nous pouvons calculer l'intensité de chaque espèce.

Il est donc possible d'utiliser le pic m/z=75 pour calculer l'intensité du fragment $C_5H_{12}O_3$ et les pics m/z=47 ou 76 pour le fragment $C_3H_8O_2$.

Pour le composé C_3H_8O, la façon la plus simple d'obtenir son intensité est d'utiliser le pic m/z=60. Cependant, comme il est indiqué dans le Tableau 13, des fragments issus d'autres espèces comme le DEGDME et le $C_5H_{12}O_3$ apportent aussi leur contribution de telle sorte que :

$$I(m/z=60) = 3{,}6\% I(DEGDME) + 5{,}7\% I(C_5H_{12}O_3) + 25{,}8\% I(C_3H_8O) \qquad \textbf{Équation 17}$$

Or, connaissant déjà l'intensité du DEGDME et du $C_5H_{12}O_3$ par les relations ci-dessus, il est possible de calculer l'intensité du C_3H_8O.

Pour les autres fragments, nous ne sommes pas en mesure de séparer, par un système d'équations, l'intensité de chaque pic. Afin de pouvoir également discuter de l'évolution de l'intensité de ces espèces, nous donnerons uniquement la somme de l'intensité de tous ces fragments par le biais du pic m/z=30.

Le Tableau 14 résume l'ensemble des calculs effectués afin de déterminer les intensités de chaque espèce présente dans la phase plasmagène.

Espèce	Pic(s) utilisé(s)	Formule
DEGDME	m/z=87 ou 102	$I(DEGDME) = \frac{I(m/z=87)}{1{,}2\%} = \frac{I(m/z=102)}{1{,}6\%}$
$C_5H_{12}O_3$	m/z=75	$I(C_5H_{12}O_3) = \frac{I(m/z=75)}{11{,}1\%}$
$C_3H_8O_2$	m/z=47 ou 76	$I(C_3H_8O_2) = \frac{I(m/z=47)}{7{,}1\%} = \frac{I(m/z=76)}{6{,}0\%}$
C_3H_8O	m/z=60	$I(C_3H_8O) = \frac{I(m/z=60) - 3{,}6\% I(DEGDME) - 5{,}7\% I(C_5H_{12}O_3)}{25{,}8\%}$
C_2H_40	m/z=41	$I(C_2H_4O) = \frac{I(m/z=41) - 1{,}8\% I(DEGDME)}{7{,}1\%}$
Autres fragments	m/z=30	$I(autres) = \frac{I(m/z=30) - 3{,}0\% I(C_2H_4O) - 3{,}4\% I(C_3H_8O)}{44{,}0\%}$

Tableau 14 : Méthode de calcul de l'intensité des différents fragments produits par le DEGDME

La Figure 57 montre l'évolution de l'intensité de ces différentes espèces en fonction de la puissance.

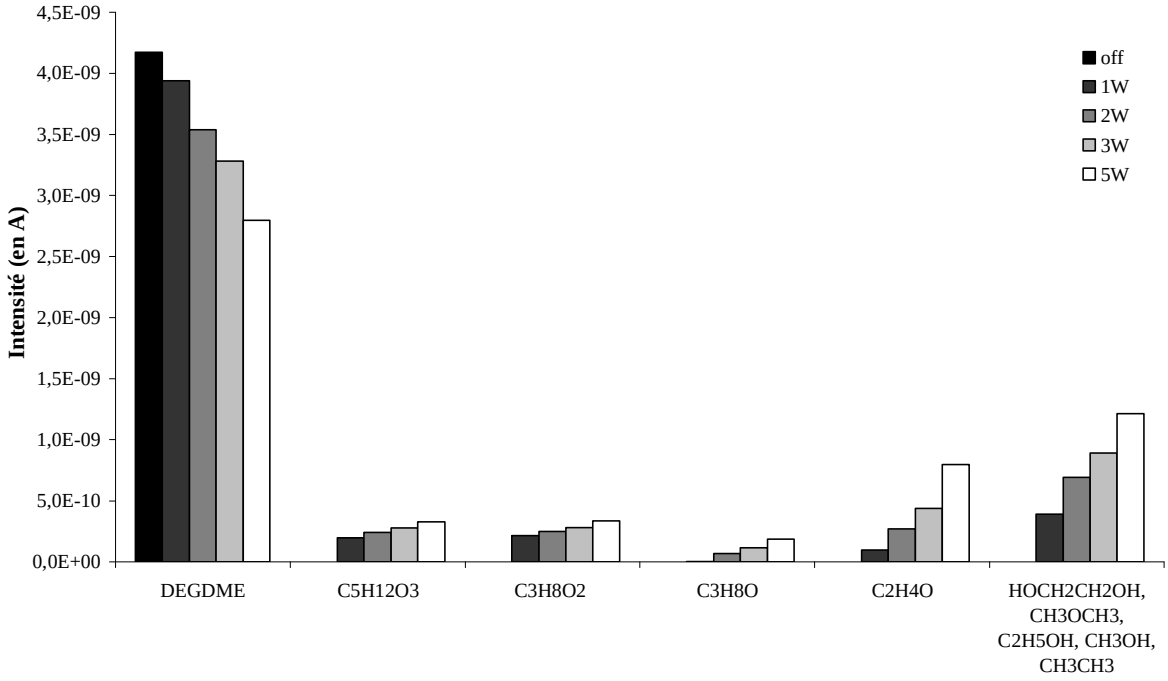


Figure 57 : Evolution de l'intensité du signal pour différents fragments mesurés par spectrométrie de masse en fonction de la puissance à partir d'un mélange Ar/DEGDME (Conditions : Q(Ar)=20 sccm, p=0,5 mbar, p(SM)=5,4.10^{-5} mbar)

La Figure 57 laisse apparaître certaines tendances :

i) Dans un premier temps, l'intensité du DEGDME diminue linéairement en fonction de la puissance. Cela signifie que des molécules de précurseur ont bien été fragmentées lors du passage dans le plasma. Cependant, de 0 à 5W, le DEGDME reste l'espèce majoritaire. Cela signifie que la matrice polymère formée sera essentiellement composée par un enchevêtrement de molécules de précurseur non détériorées.

ii) Dans un deuxième temps, l'intensité de l'ensemble des fragments générés par la décomposition du monomère dans le plasma augmente lorsque la puissance évolue de 0 à 5W. Cette fragmentation se fait au profit des fragments de faible poids moléculaire tels que C_2H_4O, $HOCH_2CH_2OH$, CH_3OCH_3, C_2H_5OH, CH_3OH et CH_3CH_3.

Nous allons désormais nous intéresser à la fragmentation du monomère vinylique afin de comprendre les différences entre ces deux espèces.

II.2.2.2 Cas du monomère DEGMVE

Comme précédemment, nous devons connaître le spectre de fragmentation du DEGMVE seul afin de pouvoir servir de base aux calculs, vu que ce spectre n'existe pas dans la littérature. Nous avons procédé comme pour le DEGDME, en soustrayant au spectre global du mélange Ar/DEGMVE sans plasma, le spectre de fragmentation de l'argon et des pollutions atmosphériques dans l'enceinte du spectromètre de masse (Figure 58).

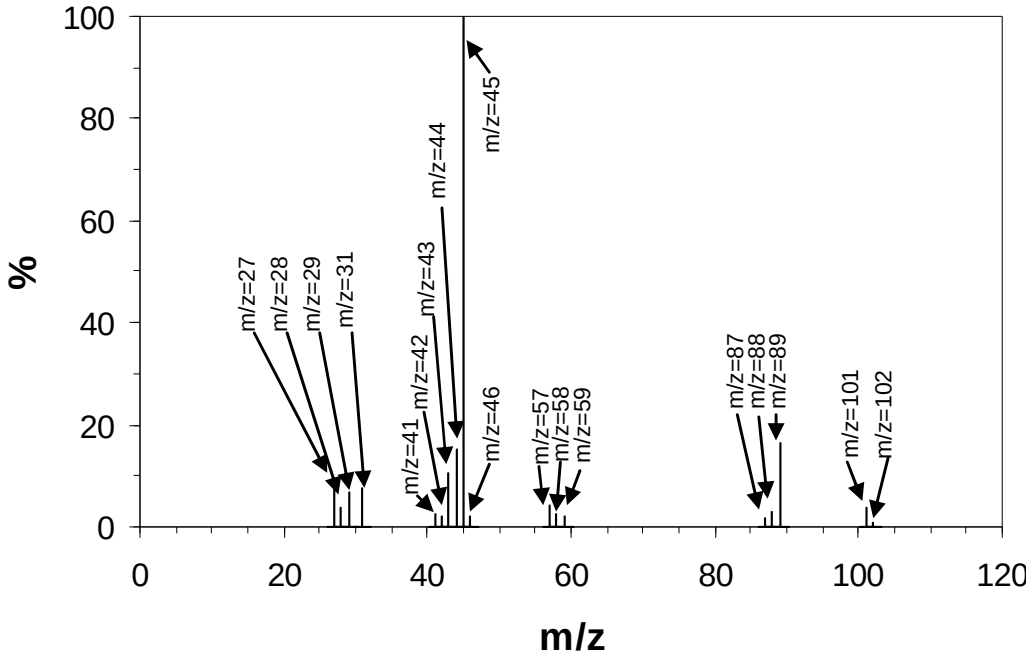


Figure 58 : Spectre de fragmentation du DEGMVE par spectrométrie de masse représentant le pourcentage normalisé par rapport au pic majoritaire à m/z=45 de chaque espèce en fonction du rapport m/z. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, p(SM)=5,4.10^{-5}mbar)

Le pic majoritaire issu de la fragmentation de ce monomère est le pic m/z=45. Cependant, de la même manière que pour le DEGDME, de nombreuses autres espèces peuvent être à l'origine de l'apparition de ce pic lors de leur fragmentation (Tableau 15). Nous devons donc choisir un ou des pic(s) référence(s) indiscutable(s) pour l'attribution de la contribution du DEGMVE, c'est-à-dire des pics que seul le DEGMVE peut générer. L'intensité du DEGMVE sera ainsi calculée par le biais des pics m/z=89 ou 101 selon la formule :

$$I(DEGMVE) = \frac{I(89)}{16{,}4\%} = \frac{I(101)}{3{,}9\%} \qquad \textbf{Équation 18}$$

Les deux autres espèces majoritaires, à haute masse moléculaire, sont le $C_5H_{10}O_2$ et le $C_4H_{10}O_2$. Leurs intensités sont calculées respectivement par le biais des pics m/z=73 et 72

comme indiqué sur l’ $I(C_5H_{10}O_2) = \frac{I(73)}{2,3\%} \quad et \quad I(C_4H_{10}O_2) = \frac{I(72)}{21,6\%}$

Équation 19 :

$$I(C_5H_{10}O_2) = \frac{I(73)}{2,3\%} \quad et \quad I(C_4H_{10}O_2) = \frac{I(72)}{21,6\%} \qquad \textbf{Équation 19}$$

m/z	Ar	Air	H20	CO2	CO	CH4O	C2H4O		C2H6O		C2H6O2	C4H10O2	C5H10O2	DEGMVE	m/z
						CH3-OH	CH3-CH=O		CH3-CH2-OH	CH3-O-CH3	HO-CH2-CH2-OH	CH3-CH2-O-CH2-CH2-OH	CH2=CH-O-CH2-CH2-O-CH3	(valeurs expérimentales)	
12				6	4,5			3,9							12
13				0,1			2,7	7,9	1,3						13
14		7,2			0,6		10,8	25,8	1,5	2,5	1,5		2,6		14
15						12,3	36,7	65,3	6,6	24,1	9,5	4	28,1		15
16		1,8	1,1	8,5	0,9		5,7	8,2		1					16
17			23												17
18	0,7	0,1	100								2,1		2,7		18
19			0,1						2,6			2,9			19
20	20	0,1	0,3												20
24								1,5							24
25							2,3	4,8	2,5						25
26							5,5	13,7	9,8		1,1	1,9	3,2		26
27							3,7	4,4	22,6		4,8	14,4	18,3	9,3	27
28		100		11,4	100	4,4	3,4	6,5	3,4	1	2	6,8	10,8	3,8	28
29		0,8		0,1	1,1	44,6	100	100	29,7	38,7	13,1	32	64,9	6,9	29
30						6,4	1,1	1,9	8	1,1	2,1	1,8	2,6		30
31						100		1,1	100	3,3	100	100	58,8	7,4	31
32		16				74,4					10,8	3,1	1,9		32
33											34,9				33
40	100	1,4					1,1								40
41							5,2	1,9				4,7	5,8	2,5	41
42							12,8	12,1	4,6		2,6	1,9	6,6	2,3	42
43							47,5	15,7	11,5		8,2	13,6	28,9	10,5	43
44				100			82,7	65,4	51,5		3	3,1	4,8	15,1	44
45				1,3			2,6	2,3	21,6	100		30,9	100	100	45
46				0,4						60,8		1,6	2,4	2,3	46
47													1		47
57													7,6	4,4	57
58													94,8	2,5	58
59												67,9	73,3	2,3	59
60												3,1	3,1		60
61											1,6	2,4			61
62											3,3				62
72												21,6			72
73													2,3		73
75															75
76															76
87													9,9	1,5	87
88														3,1	88
89														16,4	89
90															90
101														3,9	101
102													6,8	0,8	102

Tableau 15 : Valeurs de fragmentation pour les espèces les plus probables de la fragmentation du DEGMVE par le plasma

Pour l'ensemble des petits fragments non discernables par notre méthode de calcul, de la même manière que précédemment nous ne donnerons que la somme des intensités des constituants. La méthode de calcul pour déterminer l'intensité de chacun de ces composés est détaillée dans le Tableau 16.

Espèce	Pic(s) utilisé(s)	Formule
DEGMVE	m/z=89 et 101	$I(DEGMVE) = \frac{I(m/z=89)}{16{,}4\%} = \frac{I(m/z=101)}{3{,}9\%}$
$C_5H_{10}O_2$	m/z=73	$I(C_5H_{10}O_2) = \frac{I(m/z=73)}{2{,}3\%}$
$C_4H_{10}O_2$	m/z=72	$I(C_4H_{10}O_2) = \frac{I(m/z=72)}{21{,}6\%}$
Autres fragments	m/z=30	$I(autres) = \frac{I(m/z=30) - 2{,}6\% I(C_5H_{10}O_2) - 1{,}8\% I(C_4H_{10}O_2)}{20{,}0\%}$

Tableau 16 : Méthode de calcul de l'intensité des différents fragments produits par le DEGMVE

Les résultats de ces calculs sont représentés sur la Figure 59.

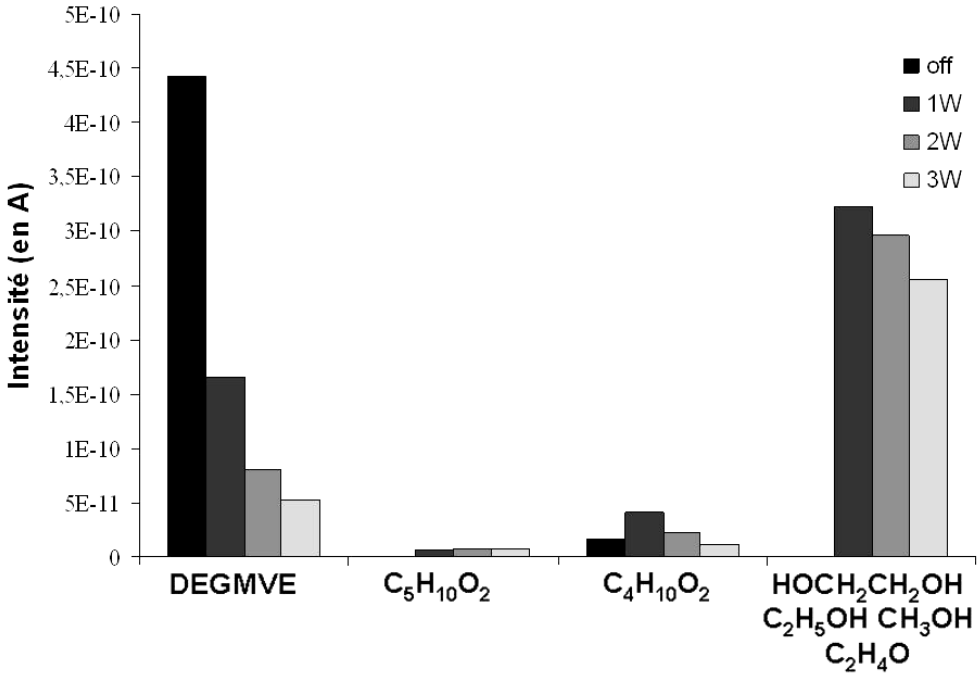


Figure 59 : Evolution de l'intensité du signal pour différents fragments mesurés par spectrométrie de masse en fonction de la puissance à partir d'un mélange Ar/DEGMVE. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, p(SM)=5,4.10^{-5}mbar)

Nous pouvons remarquer dans un premier temps qu'à faible puissance, la décomposition du précurseur contribue à la formation de composés oxygénés de type $C_xH_yO_z$. En augmentant encore la puissance, on constate une diminution de l'intensité de ces fragments alors que le monomère continue d'être consommé. Ceci signifie que l'augmentation de la puissance contribue à former des molécules de très faible poids moléculaire comme CO ou CO_2 qui n'ont pu être calculés.

Nous pouvons remarquer, dans un second temps, que l'intensité du monomère vinylique à 1W diminue de plus de la moitié par rapport à la valeur avec le plasma éteint. Ceci indique une très forte fragmentation de ce monomère. Lorsque le monomère est fragmenté par le plasma, les espèces majoritaires deviennent les espèces de faible poids moléculaire.

La comparaison des Figure 57 et Figure 59 nous permet de remarquer que :

i) dans un premier temps, l'intensité du monomère vinylique en plasma off correspond à environ 25% de celle du DEGDME. Ceci peut être expliqué par la différence de pression de vapeur saturante et donc de volatilité des deux monomères ;

ii) ensuite, alors que le DEGDME demeure l'espèce majoritaire même à 5W, l'intensité du DEGMVE est inférieure à celle des petites molécules créées par la décomposition du monomère vinylique à 1W. Ceci corrobore les faits déjà remarqués lors des analyses XPS et ToF-SIMS, selon lequel le DEGMVE montre un pourcentage de fonctions C-O faible, probablement dû à une très forte fragmentation du monomère dans la décharge. Nous pouvons alors supposer que les dépôts formés par polymérisation du DEGDME auront une structure proche d'un assemblage de groupements oxyde d'éthylène (CH_2-CH_2-O) alors que le polymère formé par le composé insaturé correspondra à un assemblage de fragments de faible poids moléculaire ayant, pour la plupart, perdu la fonction éther.

Cette différence de fragmentabilité entre les deux précurseurs peut provenir de la différence entre leur structure. La présence d'une double liaison dans la structure du composé vinylique (DEGMVE) rend ce précurseur beaucoup plus réactif que le monomère saturé.

II.2.3 Corrélation entre les analyses in situ et ex situ

Une corrélation entre le niveau de fragmentation du monomère dans la décharge plasma et la composition chimique en surface des dépôts pourrait être intéressante car elle permettrait de prédire l'efficacité de la fonctionnalisation de surface. Cette corrélation est indiquée sur la Figure 60 pour la gamme de notre étude. L'abscisse de ce graphique correspond au pourcentage relatif de fonctions éther en surface du matériau obtenu par XPS,

et l'ordonnée est calculée en effectuant le ratio entre l'intensité du DEGDME (obtenu par l'Equation 16) et l'intensité du pic m/z 40 représentant l'argon pour différentes puissances.

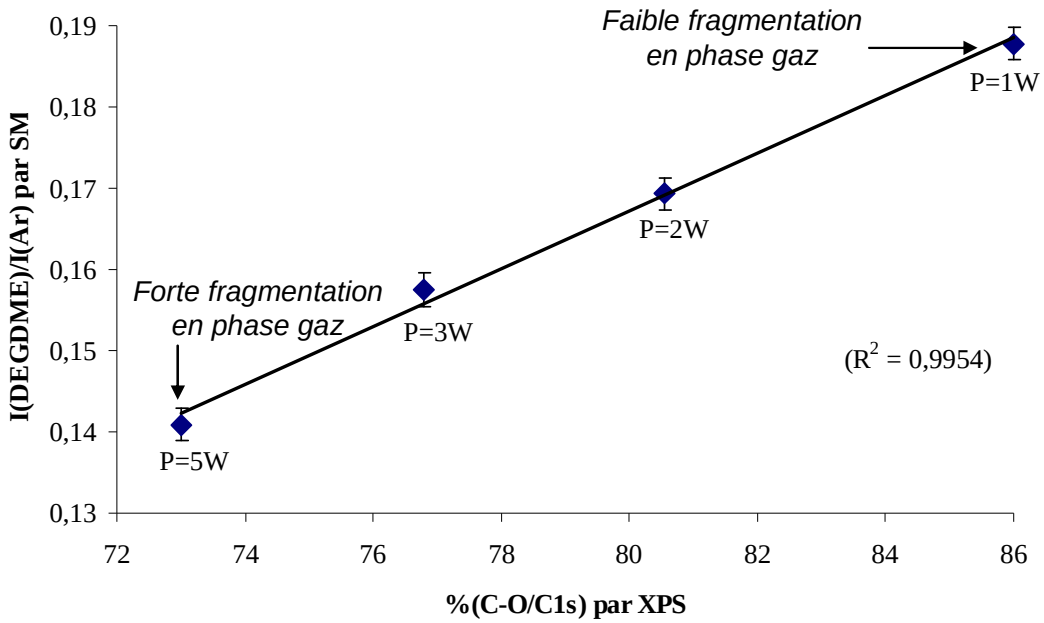


Figure 60 : Comparaison entre la valeur du pourcentage relatif d'éther mesuré en XPS et le rapport I(éther)/I(Ar) en spectrométrie de masse par modification de la puissance nette injectée au plasma.
(Conditions : DEGDME, Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, p(SM)=5,4.10^{-5}mbar, t=60min)

Cette figure indique que plus la proportion de monomère non dissocié par rapport à un pic de référence (pic de l'argon à m/z=40) est importante, et plus le pourcentage relatif de fonctions C-O en surface est grand. Le coefficient de corrélation étant suffisamment bon, nous pouvons assumer une interdépendance entre la composition de l'état de surface de la couche et la fragmentation du précurseur au sein de la phase plasmagène. Ces résultats indiquent que les mesures in situ peuvent servir de modèle prédictif quant à la composition chimique finale du dépôt.

II.3 Conclusion

Cette partie a permis de mieux comprendre la diminution du pourcentage relatif en fonctions C-O par XPS lorsque la puissance augmentait. Premièrement, les analyses ToF-SIMS ont montré que les monomères étaient d'autant plus fragmentés que la puissance injectée dans le plasma était importante. Cette tendance a été confirmée par les analyses par spectrométrie de masse qui ont permis de démontrer la fragmentation des monomères DEGDME et DEGMVE en molécules à faible poids moléculaire, entraînant ainsi une chute

du pourcentage de fonctions C-O en surface. De plus, le DEGDME reste l'espèce majoritaire par spectrométrie de masse même à 5W alors que le monomère vinylique DEGMVE est très fortement fragmenté et n'est plus l'espèce majoritaire dès l'allumage du plasma à 1W. A forte puissance pour le monomère insaturé, 76% des espèces analysées par ToF-SIMS sont des espèces purement hydrocarbonées, contre 3,4% pour le DEGDME. Ce phénomène peut alors expliquer la différence entre les pourcentages relatifs en fonctions C-O du DEGDME et du DEGMVE à 10W (66,4% pour le monomère saturé contre 11,2% pour le précurseur insaturé).

Nous avons pu grâce à cette partie maximiser la proportion de fonctions éther en surface du matériau, qui est un critère essentiel pour l'obtention de propriétés antifouling. La prochaine partie sera donc consacrée à la mesure de l'activité antifouling des surfaces générées par plasma vis-à-vis de cellules fibroblastes. Une partie préliminaire va permettre de tester la stabilité de nos dépôts à une immersion prolongée dans de l'eau et à une stérilisation par autoclave.

III Application aux propriétés antifouling

La mesure des propriétés antifouling de nos échantillons a été réalisée par le laboratoire Institute for Health and Consumer Protection (IHCP, Directeur : Pr. F Rossi) attaché au Joint Research Center basé à Ispra (Italie). Cette collaboration a eu lieu dans le cadre du projet européen ACTECO (acronyme de "ECO EFFICIENT ACTIVATION FOR HYPER FUNCTIONAL SURFACES"). Ce projet rassemble 25 partenaires de huit pays différents comprenant des industriels (80% dont 65% de PME) et des unités de recherche (20%). L'objectif de ce projet est de développer des technologies plasma de fonctionnalisation de surfaces pour des applications liées au textile, au secteur biomédical et à l'industrie alimentaire. Cette étude s'inscrit dans le domaine biomédical et plus particulièrement sur l'effet antifouling.

Le protocole de mesure de l'activité antifouling des échantillons nécessite que les couches de polymère créées par plasma soient, en plus d'être fonctionnelles, résistantes à une immersion prolongée dans un liquide (eau) et à une stérilisation par autoclave dans les conditions standard d'utilisation.

Dans le cadre de ce projet, l'équipe de biologistes du laboratoire IHCP a développé un protocole de mesure sur l'activité de cellules fibroblastes de souris L929 par spectro-fluorescence. La stérilisation des échantillons par autoclave a été effectuée à Ispra, alors que les tests préliminaires de résistance des couches a été réalisée par nos soins. Les protocoles utilisés sont cependant identiques.

Nous allons donc nous intéresser, dans un premier temps, à la résistance des couches de polyéther au lavage et à la stérilisation. Nous mesurerons ensuite l'activité antifouling des dépôts générés avec les deux précurseurs, à différentes puissances.

III.1 Etude de la résistance des couches de polyDEGDME à une immersion dans l'eau et à la stérilisation par autoclave

Lors de la mesure des propriétés antifouling, les échantillons sont immergés pendant plusieurs heures dans un milieu de culture (cf. III.2.1) contenant les cellules étudiées. Pour ce type d'analyse, la couche formée par plasma doit donc être cohésive et adhésive au substrat Thermanox®. De plus, la mesure n'étant pas effectuée immédiatement après la polymérisation par plasma, le protocole indique qu'il faut d'abord stériliser les échantillons afin d'éliminer les microorganismes éventuellement adsorbés sur la surface.

Le protocole d'immersion des échantillons consiste en une immersion en statique des échantillons dans un grand volume d'eau bidistillée pendant 12h à température ambiante. La stérilisation est effectuée dans un autoclave par de la vapeur d'eau à 121°C sous 2 bars pendant 19min.

Pour s'assurer de la résistance des couches, nous avons eu recours à des analyses par XPS et ellipsométrie sur les échantillons avant et après lavage et stérilisation.

Le Tableau 17 regroupe les pourcentages des différentes fonctions chimiques présentes en surface des dépôts de polyDEGDME en fonction de l'immersion ou de la stérilisation réalisé dans notre laboratoire.

Echantillon	%O/C	%C-C	%C-O	%C=O	%O-C=O	%π-π*
TMX non traité	39,1	68,3	16,9	0,0	13,8	1,0
TMX+DEGDME 1W non immergé	52,9	7,4	86,1	6,4	0,1	0,0
TMX+DEGDME 1W immergé 12h dans l'eau	51,1	11,3	78,4	7,2	1,3	0,0
TMX+DEGDME 1W stérilisé par autoclave (19min 2bars)	48,6	16,7	80,5	1,3	1,6	0,0

Tableau 17 : Evolution des pourcentages de carbone, d'oxygène et des différentes composantes du pic C1s par XPS en fonction du type de dépôt sur Thermanox® et de l'immersion ou de la stérilisation. (Conditions : DEGDME, Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, P=1W(CW), t=60min)

La composante π–π* à 291,5 eV, servant à indiquer la présence du substrat, n'est pas visible sur les spectres des échantillons soumis à l'immersion et à la stérilisation. Cela signifie que l'immersion et la stérilisation n'entraînent pas une délamination complète du dépôt, et qu'il subsiste une épaisseur au moins supérieure à la profondeur d'information de l'XPS, soit environ 10 nm. De plus, la proportion de fonctions C-O n'étant quasiment pas modifiée par l'immersion ou la stérilisation, la fonctionnalisation de surface est globalement conservée.

L'épaisseur des dépôts a également été mesurée avant et après immersion pour différents temps de traitement (Figure 61).

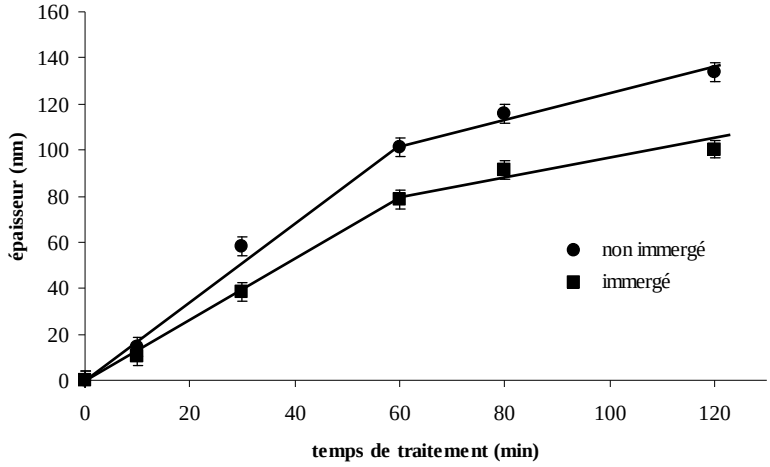


Figure 61 : Evolution de l'épaisseur des dépôts mesurée par ellipsométrie à différents temps de traitement pour les échantillons non immergés (●) et immergés (■).
(Conditions : DEGDME, Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, P=1W(CW), lavage 12h dans eau)

L'analyse de la variation d'épaisseur de ces dépôts indique qu'environ 25% de l'épaisseur du dépôt est éliminé lors de l'immersion, quel que soit le temps de traitement. Pour un traitement de 60min, cela correspond à une diminution de l'épaisseur d'environ 20 nm. Ceci nous indique que la cohésion à l'intérieur de la couche du polymère formé est suffisamment forte pour éviter l'élimination complète de la couche.

Ces résultats indiquent que les dépôts résistent à une immersion prolongée dans l'eau et à la stérilisation, ce qui reflète une bonne cohésion et adhésion de la couche. Leur utilisation pour les analyses biologiques est donc possible et reflètera bien l'interaction du milieu biologique avec le dépôt formé par plasma.

III.2 Analyses biologiques de la propriété d'anti-encrassement (« antifouling »)

III.2.1 Protocole expérimental

Le protocole de mesure de l'activité antifouling utilisé par l'équipe de biologistes du laboratoire IHCP utilise des cellules fibroblastes de souris L929. Par la méthode du comptage, la densité de cellules est déterminée et calibrée à 1.10^5/mL dans le milieu de culture (RPMI ultraglutamax, 10% sérum de veau, et 1% pen-strep). 400 µL de cette solution est ajouté sur chaque échantillon et mis en incubation à 37°C. Toutes les 24 h, un test alamarblue^{TM} est effectué en enlevant le milieu et en le remplaçant par du milieu de culture frais contenant 10% de resazurine. Ce composé va permettre de mesurer par fluorescence les cellules fibroblastes adhérées sur la surface.

Après 1h, 100 µL de la solution sont transférés dans une plaque 96 puits et mesurés avec un spectromètre à fluorescence aux longueurs d'onde de 544 et 590 nm. Pour ces analyses, les différents échantillons sont déposés dans des boîtes de Pétri en TCPS et trois duplicatas au minimum sont utilisés pour calculer le pourcentage de cellules adhérées. Pour tous les tests, la quantité de cellules restant sur le Thermanox® non traité après deux jours d'incubation est utilisée comme facteur de normalisation et considéré comme étant égal à 100%.

Le processus de stérilisation est effectué, avant les testes biologiques, par un autoclave à 121°C pendant 19 min sous 2 bars. Les échantillons que nous avons testés correspondent aux conditions optimales de traitement définies précédemment. Nous ferons cependant varier la puissance injectée dans le plasma, afin de vérifier l'influence de cette variable sur l'aptitude des dépôts ainsi créés à repousser les cellules, et de permettre une corrélation avec le pourcentage de fonctions éther en surface du matériau.

III.2.2 Résultats pour les dépôts de poly-DEGDME

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'interaction du milieu biologique vis-à-vis des dépôts de poly-DEGDME en fonction de la puissance injectée dans le plasma. La mesure de fluorescence reflète le nombre de cellules ayant adhéré sur la surface et plus cette valeur est faible et plus l'activité antifouling recherchée est importante. Afin d'analyser ces résultats, nous utiliserons le ratio entre la valeur de fluorescence des échantillons et celle du TMX non traité. En guise de référence, une surface commerciale de PolyEthylèneGlycol (PEG) ayant les propriétés antifouling requises est également utilisée pour comparaison.

La Figure 62 indique que le dépôt effectué à 1W possède les mêmes propriétés que le dépôt de PEG commercial, soit une très bonne activité antifouling vis-à-vis des cellules fibroblastes L929. La réduction du nombre de cellules adhérées est d'environ 80% par rapport à la référence TMX non traité. Les dépôts réalisés à 2 et 5W ont également une bonne activité au bout d'un jour mais elle se détériore rapidement les jours suivants. Les valeurs restent cependant inférieures à la référence du Thermanox® non traité, même après 5 jours d'incubation.

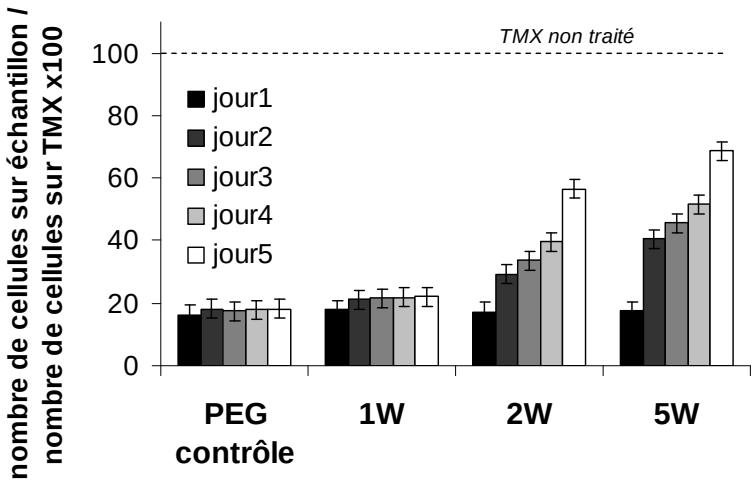


Figure 62 : Evolution de la mesure de fluorescence des cellules fibroblastes pour différentes puissances de plasma en fonction des temps de contact entre les dépôts de poly-DEGDME et le milieu de culture cellulaire. (Conditions : DEGDME, Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

Pour corroborer ces analyses, des photos prises au microscope optique ont été réalisées afin d'observer la morphologie des cellules présentes sur l'échantillon. La Figure 63 représente l'état de surface des échantillons de références a) Thermanox® non traité et b) PEG au bout d'un jour d'incubation et du poly-DEGDME au bout de cinq jours, en fonction de la puissance injectée dans le plasma (puissance de c) 1W, d) 2W et e) 5W).

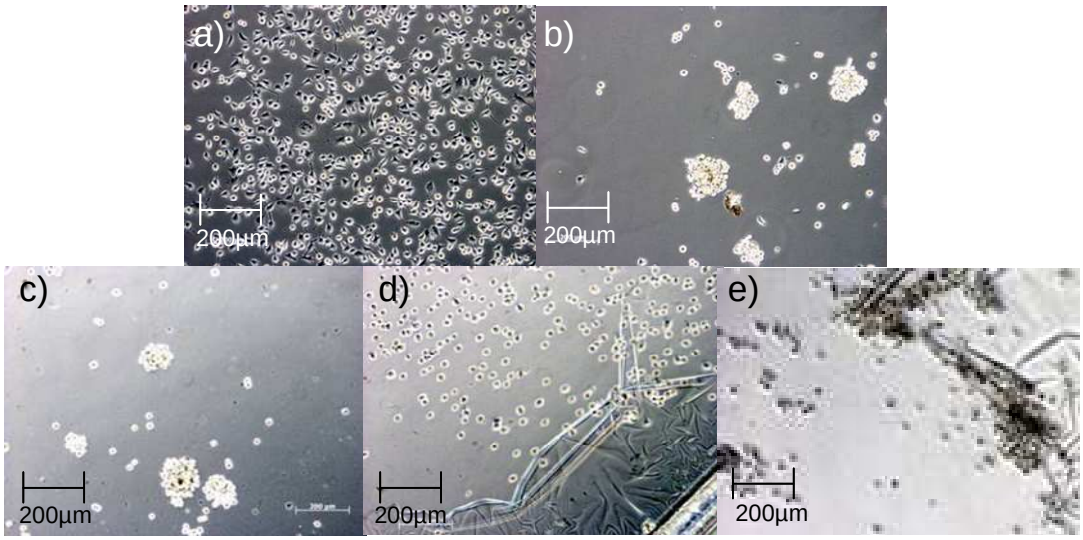


Figure 63 : Clichés par microscope optique du a) PEG commercial, du b) Thermanox® non traité après 1 jour d'incubation et de polyDEGDME à a) 1W, b) 2W et c) 5W au bout de 5 jours d'incubation. (Conditions : Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

La Figure 63, représentant les références de l'étude, indique une concentration cellulaire beaucoup plus importante dans le cas du Thermanox® non traité que dans celui du

PEG. Les cellules présentes sur une surface destinées à améliorer l'adhésion cellulaire (Figure 63a) possèdent pour la plupart une forme étalée et sont dispersées et indépendantes les unes des autres. En revanche, les cellules présentes sur la surface possédant des propriétés antifouling (Figure 63b) ont tendance à avoir une forme parfaitement sphérique et à se regrouper en agrégats. Ces observations ont déjà été réalisées par différents auteurs[12,13,23,24] et la présence d'agrégats sur le PEG a été expliquée par une faible affinité des cellules avec la surface. Les cellules préfèrent donc se regrouper entre elles et adopter une forme sphérique pour limiter le contact avec le milieu. L'affinité de ces cellules avec le Thermanox® non traité étant beaucoup plus importante, ce regroupement n'a pas lieu et certaines cellules se sont même étalées.

Nous pouvons remarquer que pour un dépôt réalisé à 1W (Figure 63c), la morphologie de surface est très proche du PEG commercial, ce qui est conforme aux analyses par fluorescence indiquant une bonne activité antifouling. En revanche, pour les dépôts à 2 et 5W (Figure 63d et e), les cellules sont séparées même si pour 5W elles sont concentrées plus spécifiquement sur les défauts du polymère liés à la manipulation des échantillons lors du test. Donc, afin d'obtenir les propriétés antifouling recherchées, nous devons effectuer les dépôts dans les conditions optimales de traitement et à une puissance de 1W car, lorsque la puissance est supérieure à cette valeur, les surfaces perdent leur caractère d'anti-encrassement. La valeur minimale de pourcentage relatif en fonction éther en surface, mesurée par XPS, se situe donc entre 82,4% (valeur pour 2W) et 86,2% (valeur pour 1W dans les conditions optimales).

Les travaux de Brétagnol et al.[13] utilisant le même monomère dans des conditions de plasma proches (RF 13,56MHz, couplage capacitif avec électrodes planes, 0,2mTorr, t=30min, 1<P<15W) indiquent une réduction de 95% des cellules fibroblastes L929 sur l'échantillon traité à 1W, avec un pourcentage relatif en fonctions C-O d'environ 72%. Bien que la proportion de fonctions C-O en surface soit inférieure à celle obtenue dans nos conditions, l'efficacité des dépôts vis-à-vis des cellules est sensiblement plus important. Cela peut provenir soit d'une réticulation moins importante de la couche de polyDEGDME formée, permettant une meilleure mobilité des chaînes de polymère[8], soit que la proportion de fonctions éther dans la composante C-O à 286,5 eV (représentant les éthers et les alcools) est différentes par rapport à leur dépôts.

Nous allons désormais nous intéresser à l'interaction des cellules fibroblastes avec les dépôts de polyDEGMVE créés par plasma.

III.2.3 Comparaison avec les dépôts de polyDEGMVE

De la même façon, nous allons étudier l'influence de la puissance lors du dépôt de poly-DEGMVE sur la quantité de cellules adhérées dans les conditions optimisées de débit d'argon, de pression et de temps de traitement.

La Figure 64 représente cette évolution en comparaison avec le PEG commercial. Dans le cas du poly-DEGMVE, quelle que soit la puissance à laquelle les dépôts ont été réalisés, l'activité antifouling au bout d'un jour est sensiblement égale au PEG commercial. Cependant, à partir du deuxième jour, la surface perd son activité antifouling vis-à-vis du milieu biologique quelle que soit la puissance plasma et devient même plus propice au développement cellulaire que le TMX non traité pour le dépôt créé à 1W.

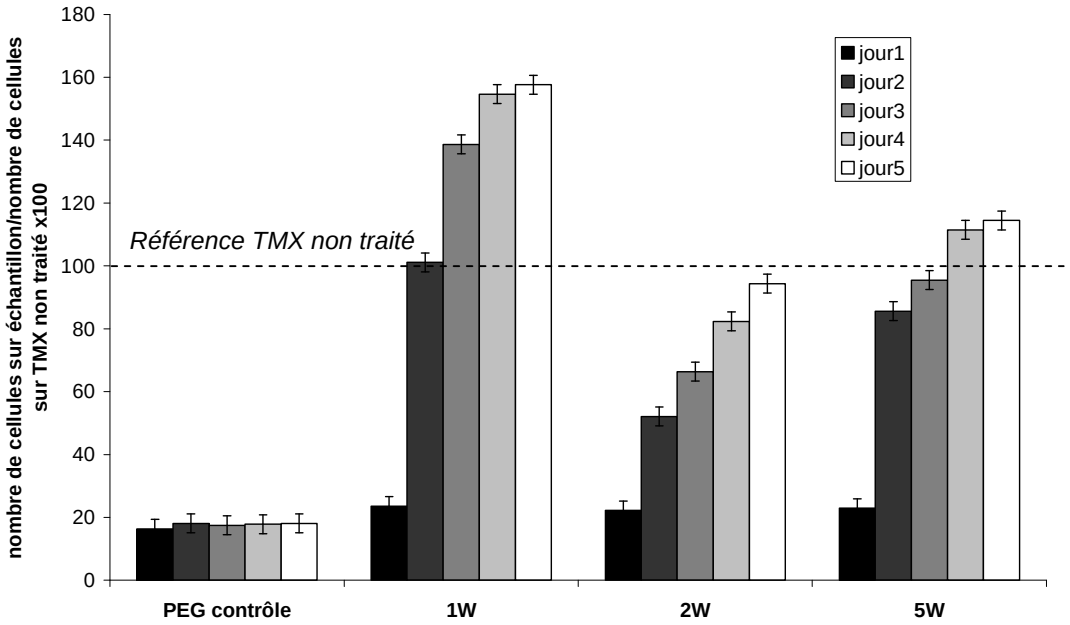


Figure 64 : Evolution de la mesure de fluorescence des cellules fibroblastes pour différentes puissances de plasma en fonction des temps de contact entre les dépôts de poly-DEGMVE et le milieu de culture cellulaire. (Conditions : DEGMVE, Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

Ces résultats sont confirmés également par les clichés des cultures biologiques prises au bout de 5 jours d'incubation (Figure 65). La formation d'agrégats n'est présente sur aucune de ces surfaces et la densité cellulaire est bien plus importante que pour le poly-DEGDME.

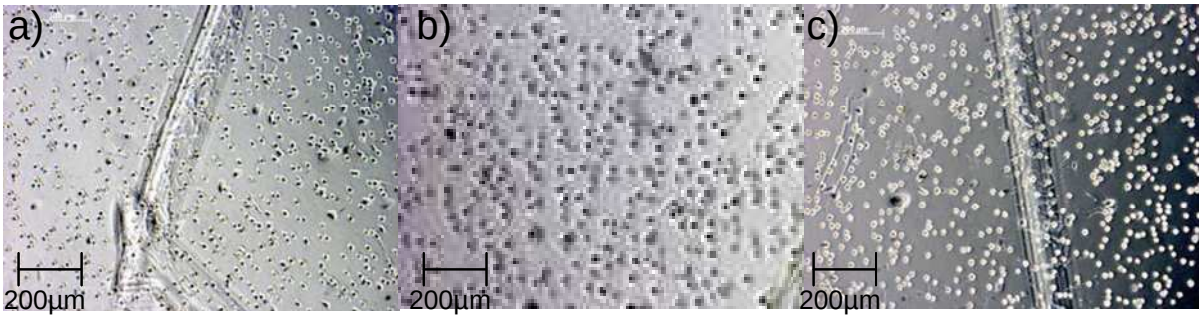


Figure 65 : Clichés par microscope optique de polyDEGMVE à a) 1W, b) 2W et c) 5W au bout de 5 jours d'incubation.
(Conditions : DEGMVE, Q(Ar)=20sccm, p=0,5mbar, t=60min)

Ces résultats soulignent l'importance de la teneur en fonctions éther pour l'obtention des propriétés antifouling. En effet, le pourcentage maximal de fonctions C-O mesuré par XPS pour ces dépôts est de 58,0%. Or la partie précédente concernant les dépôts de polyDEGDME nous a permis de monter qu'il fallait au minimum entre 82,4% et 86,2% de fonctions C-O pour obtenir la propriété antifouling.

Cette inaptitude des dépôts de polyDEGMVE à repousser les cellules fibroblastes provient donc de la proportion en fonctions éther en surface du matériau.

IV Conclusion

Cette étude du procédé de polymérisation par plasma basse pression a permis de montrer la faisabilité du dépôt de couches minces homogènes, isolantes, adhésives au substrat et dont l'épaisseur est d'une centaine de nanomètres.

L'optimisation de ce procédé a montré une forte influence de la puissance injectée dans la décharge sur la proportion de fonctions C-O (représentant les fonctions éther et alcool) en surface des dépôts. Cependant, l'évolution de cette proportion en fonction de la puissance n'est pas identique pour les deux précurseurs. En effet, les analyses XPS indiquent que les dépôts de polyDEGMVE, réalisés à forte puissance, possèdent un pourcentage de fonctions C-O très faible (11%) par rapport aux dépôts de polyDEGDME (65%).

La différence de comportement des deux précurseurs dans la décharge a pu être étudiée par spectrométrie de masse (SM) et spectrométrie de masse des ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS) et indiquent que :

i) à forte puissance, la fragmentation du DEGDME conduit majoritairement à la formation d'espèces hydrocarbonées oxygénées ($C_xH_yO_z$ représentent 97% des espèces produites en mode positif) alors que les composés purement hydrocarbonés (C_xH_y) correspondent à 80% des espèces produites par la fragmentation du précurseur insaturé à cette même puissance.

ii) l'étude des espèces gazeuses produites dans la phase plasmagène montre que l'intensité du monomère saturé diminue faiblement avec la puissance (taux de fragmentation du DEGDME de 32% à 5W) et que cette espèce est présente majoritairement dans la décharge même à forte puissance. En revanche, le taux de fragmentation du monomère insaturé est de 63% à faible puissance (1W) et évolue jusqu'à 88% à plus forte puissance (3W). La fragmentation de ce précurseur conduit à la formation de molécules à très faible poids moléculaire et de composés hydrocarbonés.

Ces résultats mettent en évidence une fragmentation de la molécule de DEGMVE plus importante que celle du monomère saturé, induisant une diminution brutale de la proportion de fonctions C-O en surface des dépôts.

La polymérisation des précurseurs, dans les conditions de traitement optimisées (P=1W, Q(Ar)=20sscm, temps de traitement=60min), conduisent à la formation de dépôts dont la sélectivité en fonctions C-O est respectivement de 86% et de 70% pour le monomère saturé et insaturé.

L’influence de la proportion de fonctions C-O en surface du matériau sur l’obtention des propriétés d’anti-encrassement ou « antifouling » a été mesurée par des analyses d’adhérence de microorganismes. Lors des tests biologiques portant sur l’étude du nombre de cellules fibroblastes L929 adhérées sur les échantillons formés à différentes puissances en fonction du temps d’incubation, seuls les dépôts de polyDEGDME réalisés à 1W ont montré une forte activité antifouling, proche d’une surface commerciale de PEG. Cela démontre l’importance de la maximisation de la proportion des fonctions éther en surface du matériau créé par plasma.

Références bibliographiques

1 T. Belmonte, T. Czerwiec, H. Michel
Fundamentals and applications of late post-discharge processes
Surface and Coatings Technology, 2001, 142-144, 306-313 (ref 35 biblio)

2 www.sigmaaldrich.com

3 S.P. Massia, J. Stark, D.S. Letbetter
Surface-immobilized dextran limits cell adhesion and spreading.
Biomaterials, 2000, 21, 2253-2261

4 B. Dong, S. Manolache, E.B. Somers, A.C. Lee Wong, F.S. Denes
Generation of antifouling layers on stainless steel surfaces by plasma-enhanced crosslinking of polyethylene glycol.
Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97, 485-497

5 B. Balakrishnan, D.S. Kumar, Y. Yoshida, A. Jayakrishnan
Chemical modification of poly(vinyl chloride) resin using poly(ethylene glycol) to improve blood compatibility.
Biomaterials, 2005, 23, 3495-3502

6 P. Wang, K.L. Tan, E.T. Kang, K.G. Neoh
Plasma-induced immobilisation of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane.
Journal of Membrane Science, 2002, 195, 103-114

7 F.-Q. Nie, Z.-K. Xu, P. Ye, J. Wu, P. Seta
Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactive groups: effects of surface-immobilized poly(ethylene glycol)s on anti-fouling properties and blood compatibility.
Polymer, 2004, 45, 399-407

8 M. Malmsten, K. Emoto, J.M. van Alstine
Effect of chain density on inhibition of protein adsorption by poly(ethylene glycol) based coatings.
Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 202, 507-517

9 A.R. Denes, E.B. Somers, A.C.L. Wong, F. Denes
12-crown-4-ether and tri(ethylene glycol) dimethyl-ether plasma-coated stainless steel surfaces and their ability to reduce bacterial biofilm deposition.
Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81, 3425-3438

10 Y.V. Pan, Y. Hanein, D. Leach-Scampavia, K.F. Böhringer, B.D. Ratner, D.D. Denton
A precision technology for controlling protein adsorption and cell adhesion in bioMEMS.
IEEE conference on MicroElectro Mechanical Systems, Interlaken, Switzerland, 21-25 janvier 2001, 435-438

11 Y. Wang, E.B. Somers, S. Manolache, E.S. Denes, A.C.L. Wong
Cold plasma synthesis of poly(ethylene glycol)-like layers on stainless-steel surfaces to reduce attachment and biofilm formation by Listeria monocytogenes.
Journal of Food Science, 2003, 68, N°9, 2772-2779

12 E. Sardella, R. Gristina, G.S. Senesi, R. d'Agostino, P. Favia
Homogeneous and micro-patterned plasma-deposited PEO-like coatings for biomedical surfaces.
Plasma Processes and Polymers, 2004, 1, 63-72

13 F. Bretagnol, M. Lejeune, A. Papadopoulou-Bouraoui, M. Hasiwa, H. Rauscher, G. Ceccone, P. Colpo, F. Rossi
Fouling and non-fouling surfaces produced by plasma polymerization of ethylene oxide monomer.
Acta Biomaterialia, 2006, 2, 165-172

14 E.E. Johnston, J.D. Bryers, B.D. Ratner
Plasma deposition and surface characterization of oligoglymes, dioxane, and crown ether nonfouling films.
Langmuir, 2005, 21, 870-881

15 F. Brétagnol, L. Ceriotti, M. Lejeune, A. Papadopoulou-Bouraoui, M.Hasiwa, D. Gilliland, G. Ceccone, P. Colpo, F. Rossi
Functional micropatterned surfaces by combination of plasma polymerization and lift-off processes.
Plasma Processes and Polymers, 2006, vol.3, 30-38

16 Z. Ademovic, J. Wei, B.Winther-Jensen, X. Hou, P. Kingshott
Surface modification of PET films using pulsed AC plasma polymerisation aimed at preventing protein adsorption.
Plasma Processes and Polymers, 2005, 2, 53-63

17 Z. Zhang, B. Menges, R.B. Timmons, W. Knoll, R. Förch
Surface plasmon resonance studies of protein binding on plasma polymerized di(ethylene glycol) monovinyl ether films.
Langmuir, 2003, 19, 4765-4770

18 L.-Q. Chu, W. Knoll, R. Förch
Pulsed plasma polymerized di(ethylene glycol) monovinyl ether coatings for nonfouling surfaces.
Chemistry of Materials, 2006, 18, 4840-4844

19 P. Kingshott, S. McArthur, H. Thissen, D.G. Castner, H.J. Griesser
Ultrasensitive probing of the protein resistance of PEG surfaces by secondary ion mass spectrometry.
Biomaterials, 2002, 23, 4775-4785

20 M.M Silván, A. Valesia, D. Gilliland, G. Ceccone, F. Rossi
An evaluation of poly(ethylene-glycol) films stabilized by plasma and ion beam methods.
Applied Surface Science, 2004, 235, 119-125

21 S. Kurosawa, H. Aizawa, J. Miyake, M. Yoshimoto, J. Hilborn, Z. Abidin Talib,
Detection of deposition rate of plasma-polymerized silicon-containing films by quartz crystal microbalance.
Thin Solid Films, 2002, 407, 1-6

22 N.D. Tran, N.K. Dutta, N. Roy Choudhury,
Plasma-polymerized perfluoro(methylcyclohexane) coating on ethylene propylene diene elastomer surface: Effect of plasma processing condition on the deposition kinetics, morphology and surface energy of the film.
Thin Solid Films, 2005, 491, 123 – 132

23 J.K. Tessmar, A.M. Göpferich
Customized PEG-derived copolymers for tissue-engineering applications.
Macromolecular Bioscience, 2007, 7, 23–39

24 B. Balakrishnan, D.S. Kumar, Y. Yoshida, A. Jayakrishnan
Chemical modification of poly(vinyl chloride) resin using poly(ethylene glycol) to improve blood compatibility.
Biomaterials, 2005, 26, 3495–3502

Chapitre 3 : Etude de la polymérisation d'un précurseur liquide déposé par pulvérisation électrohydrodynamique en post-décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique

I Conception du procédé de dépôt de couches minces fonctionnalisées sur films polymère

I.1 Principe du procédé de dépôt de couches minces

Le procédé mis au point a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2004[1,2]. Afin de réaliser des dépôts de couche mince à forte teneur en fonctions éther en surface, il permet, dans un premier temps, d'activer la surface du substrat polymère par le biais d'une décharge à barrière diélectrique. Dans un deuxième temps, les espèces actives ayant été générées en surface du substrat, le dépôt du monomère liquide est réalisé grâce à la pulvérisation électrohydrodynamique. Après ce dépôt, la polymérisation et le séchage de ces couches en conditions contrôlées conduit à la formation des substrats fonctionnalisés (Figure 66).

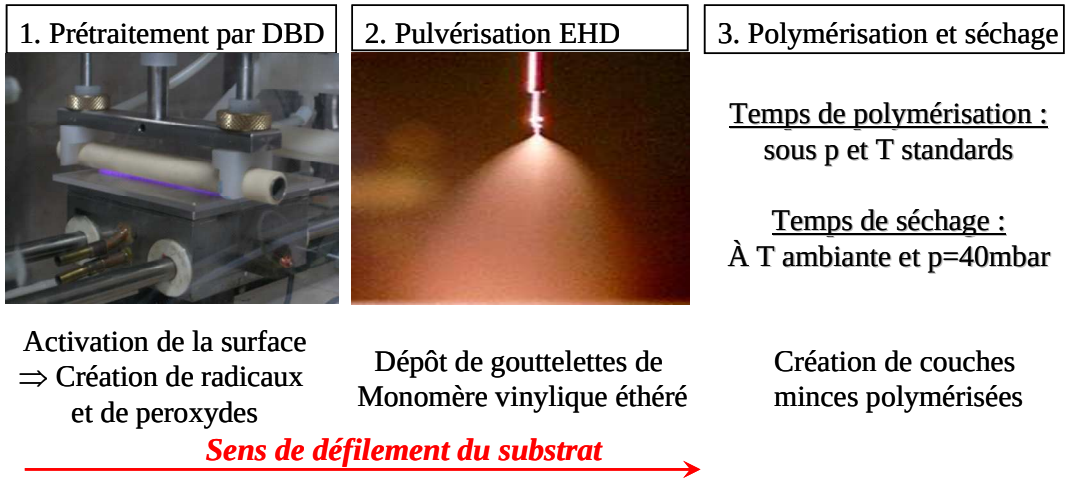


Figure 66 : Principe du dépôt par Pulvérisation EHD en post-décharge dans l'air à pression atmosphérique.

La première partie de ce chapitre va permettre de définir les gammes de fonctionnement des paramètres de régulation de chaque étape de traitement des substrats polymère. Les limites du procédé peuvent provenir du procédé lui-même (configuration du système, vitesse du banc de déplacement,…), du substrat à traiter (capacité calorifique, températures d'utilisation,…) ou encore du monomère utilisé. Cette partie est donc le point de départ de l'étude sur la polymérisation en post-décharge à barrière diélectrique (DBD) de couches minces déposées par pulvérisation électrohydrodynamique (PEHD) d'un monomère vinylique éthéré.

I.2 Conditions de prétraitement par Décharge à Barrière Diélectrique

Dans cette étude, les substrats traités par plasma sont des polymères organiques, électriquement isolants. La décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique est donc utilisée pour le prétraitement de ces substrats. L'étude bibliographique[3-5] a montré l'intérêt de la décharge à barrière diélectrique pour la création de sites actifs (radicaux, fonctions peroxydes,…) en surface du substrat, permettant la polymérisation par greffage de monomères vinyliques. L'étude des modifications chimiques et morphologiques du substrat sous la décharge permettront de déduire la gamme de densité surfacique d'énergie (E_s en J/cm²), représentant la quantité d'énergie injectée sur le substrat par unité de surface.

I.2.1 Choix et propriétés du substrat et préconditionnement

La majorité des expériences a été réalisée avec des films minces de polystyrène. On distingue trois types de polystyrènes : le polystyrène "cristal" (PS, non cristallin mais portant ce nom à cause de son aspect transparent), le polystyrène "choc" et le polystyrène expansé (PSE). Dans cette étude, le polystyrène type « cristal » sera utilisé, dont l'épaisseur est de 0,125mm et dont la formule chimique est représentée ci-dessous.

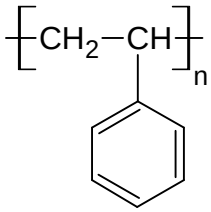


Figure 67 : Formule chimique du PolyStyrène

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ce polymère sont regroupées dans le Tableau 18. Sans aucun ajout, le polystyrène est solide à 20°C, pâteux à 120°C et la fusion s'opère entre 150°C et 170°C. Le polystyrène est généralement inflammable et combustible, sa dégradation commençant dès 350°C et l'auto-inflammation vers 490°C. D'une densité réelle de 1,03 à 1,05, le polystyrène est soluble dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques. C'est un thermoplastique commercial, amorphe, transparent et incolore, rigide, relativement dur et cassant. Ses propriétés électriques sont bonnes, sa résistance aux rayons gamma est excellente et il peut être stérilisé par radiations.

Densité (g/cm3)	1,05
Tension de surface ($mN.m^{-1}$)	-
Epaisseur du film (µm)	125
Indice de réfraction (%)	1,59-1,60
Taux de cristallinité (%)	0
Température maximale d'exploitation (°C)	110
Température minimale d'exploitation (°C)	-20
Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.°C^{-1}$)	1200

Tableau 18 : Caractéristiques du film de polystyrène (PS) cristal. (Goodfellow / ST311125)

Le second substrat utilisé sera le polyéthylène basse densité (PE), largement utilisé dans la vie de tous les jours (sacs plastiques, bouteilles, jouets,…) pour sa transparence, sa flexibilité et sa résistance aux produits chimiques. Il est de plus l'un des polymères les plus simples et les moins chers à réaliser. Sa formule et ses caractéristiques générales sont données respectivement dans la Figure 68 et le Tableau 19.

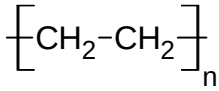


Figure 68 : Formule chimique du PolyÉthylène.

Densité (g/cm3)	0,92
Tension de surface ($mN.m^{-1}$)	31
Epaisseur du film (µm)	100
Indice de réfraction (%)	1,51
Taux de cristallinité (%)	50
Température maximale d'exploitation (°C)	70
Température minimale d'exploitation (°C)	- 60
Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.°C^{-1}$)	1900-2300

Tableau 19 : Caractéristiques du film de polyéthylène basse densité (PE). (Goodfellow : ET311201)

Les caractéristiques des deux polymères indiquent que le polystyrène supporte des températures plus élevées que le polyéthylène (110°C pour le PS au lieu de 70°C pour le PE). Sachant que l'énergie de la décharge se convertit en énergie chimique (création et rupture de liaisons,…) mais également en énergie thermique, l'utilisation du PS semble plus indiquée pour résister à des conditions de traitement plus énergétiques impliquant une augmentation de la température de surface du substrat.

Cependant, la capacité calorifique du PS est plus faible que celle du PE. Cela signifie que le PS peut emmagasiner une quantité moins importante de chaleur que le PE. La rigidité du PS est également à prendre en compte car elle permet une meilleure manutention des échantillons et une meilleure fixation sur la contre électrode.

Les films de polymères subissent avant traitement un lavage à l'éthanol afin de nettoyer et d'éliminer les charges électrostatiques résiduelles qui attirent les poussières présentes dans l'atmosphère. Une partie des résultats sur les analyses de masse a été faussée du fait d'un séchage partiel de la couche résiduelle d'éthanol. Il faut donc contrôler par pesée que tout l'éthanol a bien été évaporé afin d'éviter cette erreur de protocole et réaliser l'évaporation sous vide pour diminuer les temps de séchage.

I.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental retenu pour effectuer le traitement par Décharge à Barrière Diélectrique est composé d'une électrode haute tension cylindrique (1,5cm de diamètre extérieur) couverte d'une couche d'alumine (Al_2O_3) de 2mm d'épaisseur. Cette électrode est reliée à une alimentation haute tension alternative (Calvatron – SG2) couplée à un transformateur, de fréquence comprise entre 20kHz et 60kHz. L'électrode est placée à une distance de 0,5mm d'une contre-électrode métallique reliée à la masse. Les films de polystyrène ou de polyéthylène à traiter sont placés sur la contre-électrode qui peut défiler à des vitesses comprises entre 0,05 à 0,43cm/s grâce à l'action d'une vis sans fin reliée à un moteur par le biais d'un variateur de tension.

Un schéma et une photo du montage du procédé et de la décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique utilisé sont représentés sur la Figure 69.

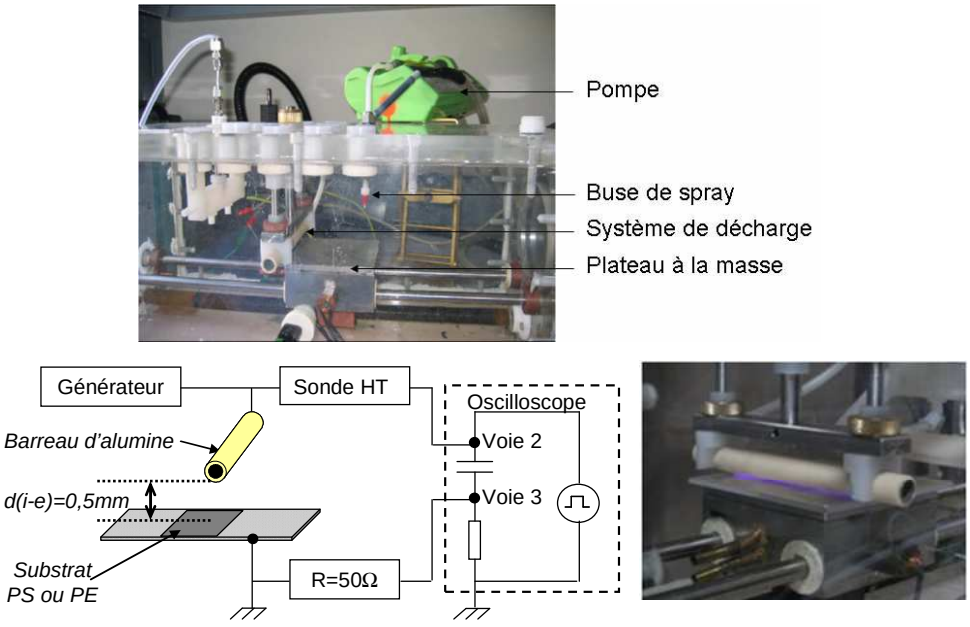


Figure 69 : Dispositif expérimental pour le prétraitement des films de polymère avec caractérisation électrique de la décharge.

Une autre géométrie de décharge a été développée pour :

i) Permettre un déplacement plus rapide du substrat sous les différentes unités de prétraitement et de dépôt, réduisant ainsi le temps entre la DBD et le spray.

ii) Augmenter la densité surfacique de puissance (P_s en J/s/cm²) déposée sur la surface des échantillons à prétraiter.

Pour cela, un banc moteur linéaire type PDU-2 (HepcoMotion) est utilisé, et piloté par un variateur de fréquence (type FI-D-1-220-037) par le biais d'un motoréducteur (Minimotor). Cette installation permet d'atteindre des vitesses comprises entre 0,6 et 5cm/s soit un rapport supérieur à 10 par rapport à l'unité précédente. Le système de décharge est composé d'une plaque de laiton de dimension 40x20x4mm^3, fixée sur une plaque d'alumine de 0,5mm d'épaisseur servant de diélectrique. La contre-électrode se compose comme dans le cas précédent, du PS ou du PE à traiter, fixé sur une plaque métallique de 3mm d'épaisseur reliée à la masse du circuit (Figure 70).

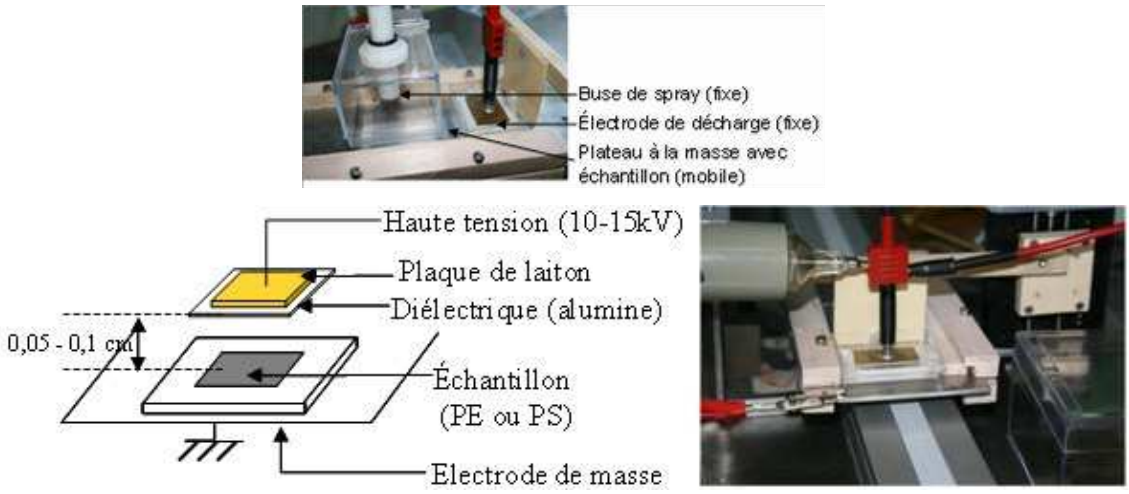


Figure 70 : Schéma du deuxième dispositif DBD avec plaque en laiton.

La densité d'énergie par unité de surface reçu par le polystyrène ou de polyéthylène (E_s en J.cm^{-2}) sous forme de décharges filamentaires sera mesurée pour différents traitements grâce à des mesures électriques (oscilloscope type Tektronix TDS 3054) et à untraitement de données..

I.2.3 Conditions de prétraitement des substrats de polystyrène

L'énergie injectée sur les films de polystyrène lors du prétraitement par DBD va permettre de modifier les propriétés physico-chimiques de la surface du matériau mais augmente également la température de surface du substrat. L'échantillon accumule alors de la chaleur tout au long du prétraitement. Si la température de surface dépasse la température de ramollissement du polystyrène (~120°C) ou du polyéthylène (~70°C), l'échantillon fond en se recroquevillant. Il faut donc déterminer la densité surfacique d'énergie critique ($J.cm^{-2}$) dans l'air au-delà de laquelle les substrats sont déformés, afin de travailler en dessous des conditions critiques de traitement liées à l'échauffement du film. De plus, afin de diminuer l'énergie par filament, la distance inter-électrodes sera réduite à 0,5mm.

I.2.3.1 Caractéristiques impulsionnelles des microdécharges dans l'air

La géométrie cylindre-plan de décharge présente les mêmes caractéristiques électriques qu'une géométrie plan-plan (faibles écarts entre les caractéristiques impulsionnelles moyennes dans les alternances positives et négatives de la tension : $\Delta Qimp$, Δt et $\Delta I < 15\%$).

A l'aide du montage représenté sur la Figure 69, il est possible de caractériser électriquement la décharge à barrière diélectrique. Ce montage comprend, outre le système de décharge, une sonde haute tension placée entre le générateur et le barreau d'alumine et reliée à la voie 2 de l'oscilloscope qui permet de mesurer la tension dans le système. Le montage comprend également une résistance de 50Ω placée entre la voie 3 de l'oscilloscope et la masse du plateau, permettant la mesure de l'intensité du courant transitant dans la décharge.

L'intégrale du produit de la tension appliquée au système par le courant le traversant en fonction du temps donne la puissance nette du système :

$$Pnette = \int U(t).I(t).dt \qquad \textbf{Équation 20}$$

Pour connaître la puissance réelle du plasma il faut retrancher, à la puissance nette, les pertes par conduction. Nous ferons l'hypothèse que seules ces pertes dissipent la puissance.

Une étude a été menée sur un film de polystyrène avec une distance inter-électrodes de 0,5mm dans l'air (Figure 71) pour le premier système de décharge.

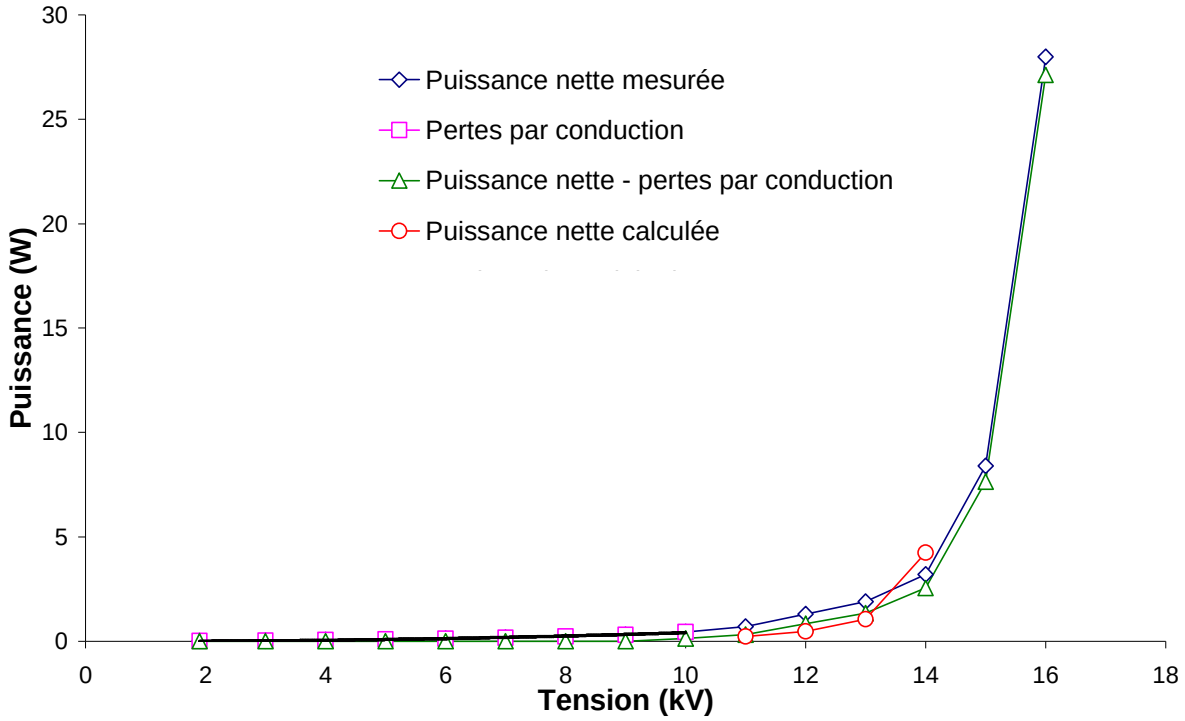


Figure 71 : Evolution de la puissance nette, des pertes par conduction et de la puissance réelle du plasma en fonction de la tension aux bornes des diélectriques dans l'air. (Conditions : PolyStyrène, épaisseur=0,125mm, barreau d'alumine, d(i-e)=0,5mm, air)

Pour une tension inférieure ou égale à 10kV, il n'y a pas de décharge, donc la puissance mesurée est la puissance dissipée par les courants de conduction. Une courbe de tendance polynomiale a été utilisée pour modéliser cette puissance. La puissance délivrée par le plasma est alors obtenue en soustrayant l'extrapolation de l'influence polynomiale de la conduction à la puissance nette délivrée par le générateur.

La puissance dissipée par la conduction est toujours inférieure à 1W dans notre gamme d'étude. La précision de la mesure étant supérieure à cette valeur, cette composante sera négligée dans le reste de l'étude.

Une seconde méthode de calcul peut être appliquée. Elle est basée sur l'étude des caractéristiques impulsionnelles des décharges. Pour les alternances positives et négatives, on regarde le nombre d'impulsions, leur tension, leur durée, leur charge et leur intensité.

La puissance plasma est alors donnée par la formule suivante :

$$P(plasma) = (N^+ \times Q^+ + N^- \times Q^-) \times E(seuil) \times d \times \alpha \times F \qquad \textbf{Équation 21}$$

Avec N : nombre d'impulsions ;

Q : charge d'une impulsion (en C) ;

E(seuil) : tension seuil d'allumage de la décharge = 27kV/cm ;

d : distance inter-électrodes (cm)

α : Uappliquée / (E(seuil) $\times$ d) qui vaut 3,54 dans cette étude ;

et f : fréquence de la décharge (en Hz).

Les deux méthodes sont cohérentes de 11 à 13kV (Figure 71). Pour le point à 14kV, la décharge n'était plus homogène du fait d'un trop grand nombre de streamers. Un deuxième « rideau » de décharge plus énergétique a alors été créé en périphérie du barreau d'alumine (Figure 72), d'où cet écart par rapport à l'autre méthode de calcul. La trop grande quantité de streamers rend l'étude difficile au dessus de 14kV.

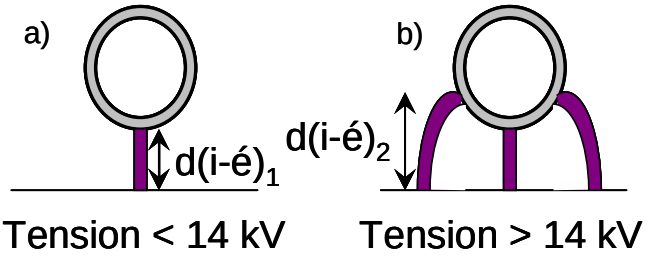


Figure 72 : Différence de physionomie de la décharge à barrière diélectrique pour des tensions a) inférieures et b) supérieures à 14 kV, pour le premier système de décharge.

La première méthode décrite sera donc utilisée pour calculer la puissance injectée dans le plasma pour sa rapidité d'exécution et sa simplicité et afin de ne pas être limité dans le calcul par un nombre trop important de microdécharges.

Il est donc possible de calculer une densité surfacique de puissance (P_s en J/s/cm²) en faisant le rapport entre la puissance (P) injectée dans la décharge et la surface (S) de l'échantillon.

$$P_s\,(J/s/cm^2) = \frac{P\,(J/s)}{S\,(cm^2)} \qquad \textbf{Équation 22}$$

La densité surfacique d'énergie (E_s) sera donc calculé par l'Equation 8 décrite dans le chapitre bibliographique :

$$E_s\ \ (J/m^2) = P_s\,(J/s/cm^2) \times t_{traitement}\,(s) = \frac{P\,(J/s)}{L\,(m) * v\,(m/s)}$$

Avec E_s la densité surfacique d'énergie, P_s la densité surfacique de puissance, P la puissance injectée dans la décharge, $t_{traitement}$ le temps de traitement de l'échantillon par la DBD, L la largeur de l'échantillon et v la vitesse de défilement du substrat sous la décharge.

Cette méthode permet de réaliser des mesures simples et rapides. Cependant, le champ électrique subissant quelques fluctuations (variation de la tension d'alimentation, de la distance inter-électrodes, de l'épaisseur du substrat, …), la puissance injectée sera calculée par la moyenne d'au moins cinq points de mesure.

I.2.3.2 Propriétés physico-chimiques des substrats prétraités par DBD en fonction de la densité surfacique d'énergie

Comme indiqué dans le chapitre bibliographique[6-9], les propriétés physico-chimiques d'un substrat sont modifiées après passage dans une décharge à barrière diélectrique. L'évolution de morphologie et de composition surfaciques des substrats prétraités par DBD va donc être étudiée grâce à des mesures d'angle de contact, de microscopie électronique à balayage (MEB) et de spectroscopie de photoélectrons X (XPS), par comparaison avec le substrat non prétraité.

Une des mesures les plus simples pour déterminer une modification de la surface d'un matériau est la mesure de l'angle de contact formé entre une goutte d'eau et le substrat à analyser. Les résultats de la mesure d'angle de contact (AC avec de l'eau) sont représentés sur la Figure 73 pour différentes valeurs de densité surfacique d'énergie (E_s en J/cm²) en comparaison avec le PS non traité (E_s=0 J/cm²) des substrats non lavés.

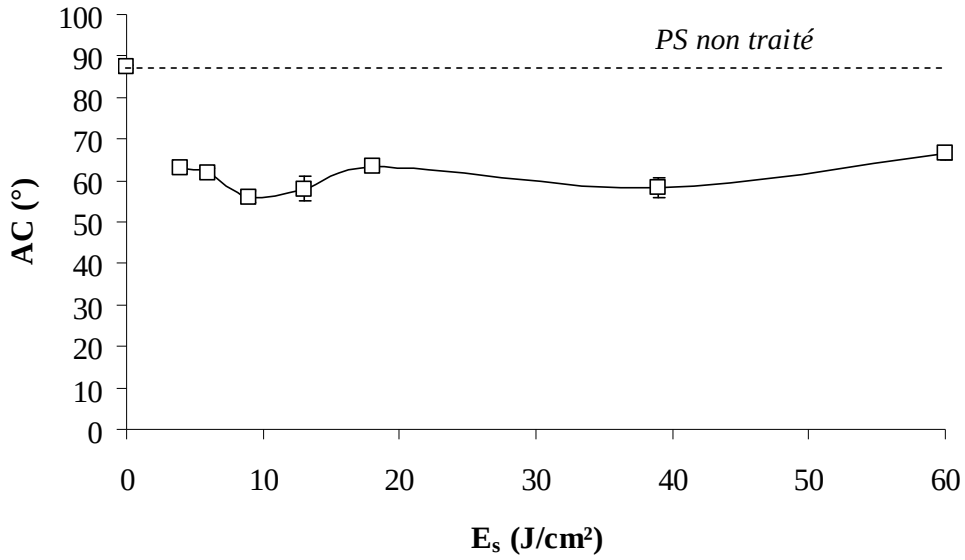


Figure 73 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec des films de PS en fonction de la densité surfacique d'énergie par rapport au polystyrène non traité (E_s=0J/cm²).

Quel que soit la densité surfacique d'énergie utilisée, l'angle de contact des films de PS est toujours inférieur à celui du PS non traité. Cela signifie que le traitement par plasma a permis le greffage de groupements polaires en surface du substrat. Sans variation notable de

l'AC selon la densité surfacique d'énergie, il n'est pas possible de définir les conditions optimales de traitement.

Les résultats fournis par les autres analyses vont permettre de mieux connaître les mécanismes et/ou la nature de ces transformations (composition, structure, rugosité, …)

L'incorporation de fonctions polaires peut être mise en évidence par une analyse XPS de ces surfaces. Les spectres XPS du pic C1s pour le PS non traité et le PS ayant subi un traitement par DBD (E_s=4 J/cm²) sont représentés sur la Figure 74.

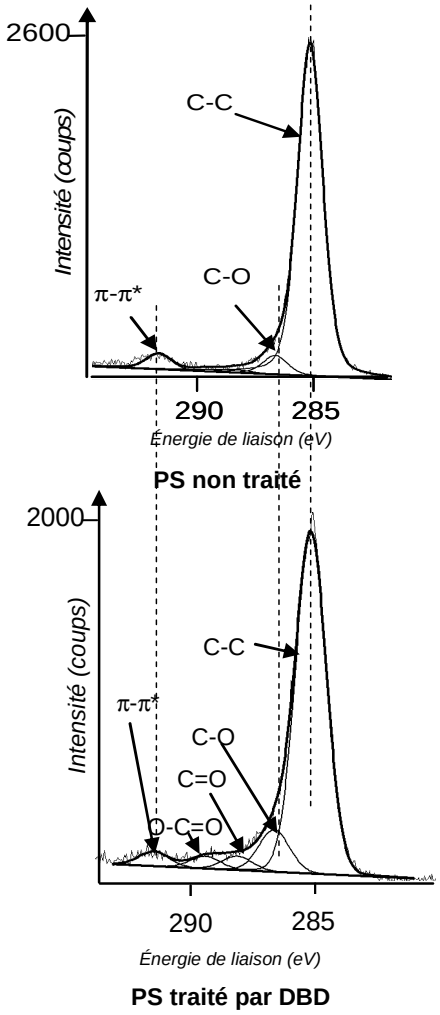


Figure 74 : Spectres C1s par XPS d'un PS non traité et d'un PS traité par DBD (Conditions : PS 0,125mm, Es=4J/cm², f=45kHz, v=4,3mm/s, barreau alumine, die=0,5mm dans l'air)

L'enveloppe globale du carbone représente alors l'ensemble des fonctions carbonées à plus ou moins grand degré d'oxydation et le pic à 291,5eV est lié aux doubles liaisons carbone-carbone des groupements phényliques du polystyrène. Les atomes d'oxygène dans le PS non traité (environ 3% de l'ensemble des éléments chimiques) proviennent des additifs ou des impuretés présents dans le polymère. Le traitement par plasma crée de nouvelles liaisons

carbone-oxygène (C=O (288,0 eV) et O-C=O (189,3 eV)) et augmente le pourcentage de fonctions C-O, déjà présentes sur le spectre du PS non traité.

Le pourcentage d'oxygène par rapport au carbone passe donc de 5,8% pour le PS non traité à 14,4% pour le PS traité par DBD avec E_s=4J/cm².

Le Tableau 20 regroupe les valeurs de chaque composante du pic C1s et le rapport O/C (mesuré en %) obtenus pour les différentes valeurs de prétraitement.

E_s (J/cm²)	0	4	6	9	17	60
% C-C (285,0eV)	89,5	83,2	83,8	80,4	82,4	77,0
% C-O (286,5eV)	5,1	8,7	9,1	10,0	8,8	11,5
% C=O (288,0eV)	0,7	2,5	2,3	3,3	2,8	4,3
% O-C=O (289,3eV)	0,6	2,3	2,0	2,9	2,8	3,7
% π-π* (291,5eV)	4,1	3,3	2,8	3,4	3,2	3,5
% O/C	5,8	14,4	15,5	16,8	17,0	20,9

Tableau 20 : Modification des pourcentages des différentes composantes du pic C1s et du rapport O/C par XPS en fonction du type de prétraitement DBD sur PS (le substrat non prétraité est caractérisé par une valeur de E_s égale à 0).
(Conditions : PS, barreau d'alumine, die=0,5mm dans l'air)

Une modification de la composition chimique en surface du PS traité par DBD existe lors de la modification des paramètres opératoires (tels que la vitesse de défilement du substrat sous la décharge et la tension appliquée aux bornes des diélectriques) influant sur la densité surfacique d'énergie. L'incorporation d'atomes d'oxygène augmente brusquement, même pour des traitements de faible densité surfacique d'énergie et devient linéaire au-delà de 6J/cm² (Figure 75).

Cependant, l'augmentation du %O/C, qui implique une élévation du nombre de fonctions polaires oxygénées par unité de surface, n'est pas traduite par une diminution de l'angle de contact du substrat. Cette différence était prévisible à cause du délai différent entre les deux méthodes avant analyse. La mesure de l'angle de contact est réalisée 30 s après le prétraitement du film. Les mesures par XPS sont réalisées à l'unité de biomatériaux et bioingénierie de l'hôpital St. François d'Assise de Quebec (Quebec, Canada). Le délai entre le prétraitement et l'analyse XPS est donc au minimum de plusieurs semaines. Une post-oxydation des substrats prétraités avec l'oxygène atmosphérique a donc lieu, incorporant une quantité d'atomes d'oxygène plus importante qu'immédiatement après le traitement.

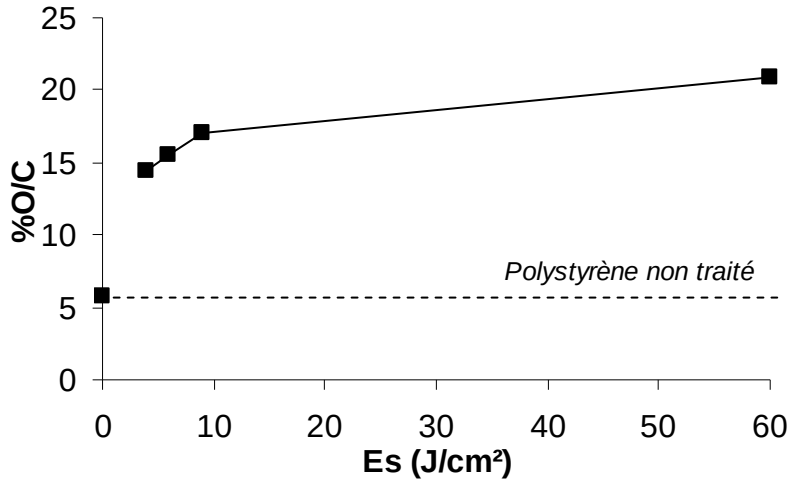


Figure 75 : Evolution du rapport O/C (mesuré par XPS) en fonction de la densité surfacique d'énergie sur PS (le substrat non prétraité est caractérisé par une valeur de E_s égale à 0). (Conditions : PS (e=0,125mm), barreau d'alumine, f=45kHz, die=0,5mm dans l'air)

L'homogénéité du prétraitement suivant l'axe parallèle à la décharge a également fait l'objet d'une étude (Figure 76).

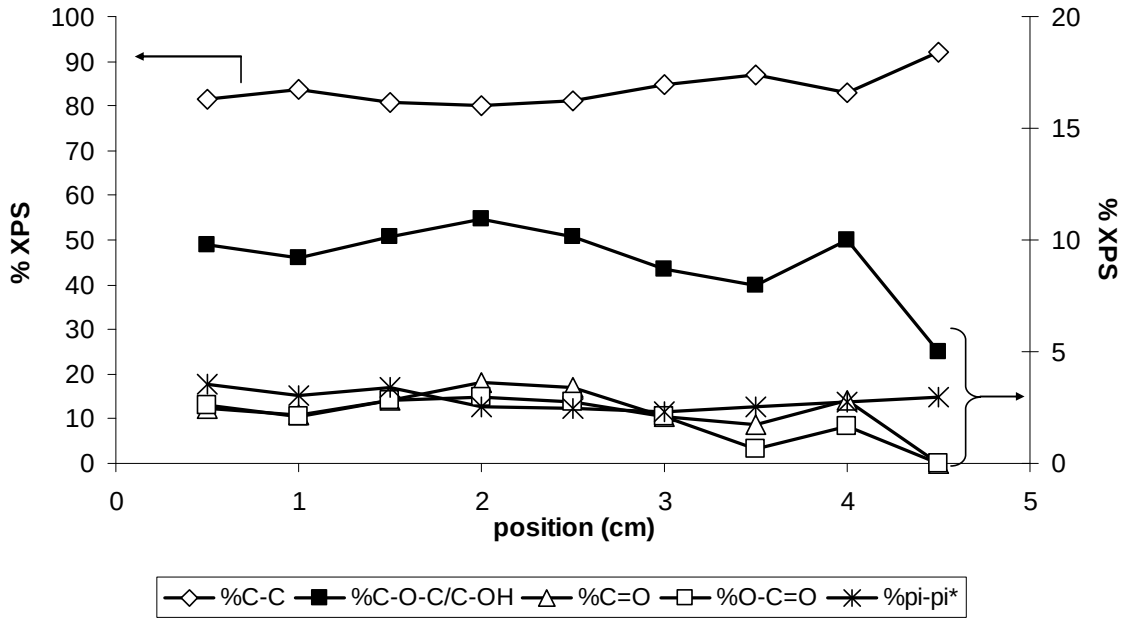


Figure 76 : Evolution des différentes composantes du pic C1s par XPS dans la direction parallèle à la décharge.
(Conditions : PS 0,125mm, barreau alumine, E_s=6J/cm², f=45kHz, die=0,5mm dans l'air)

Sur les quatre premiers centimètres de l'échantillon, l'écart type du pourcentage mesuré par XPS est de 2% pour les différentes fonctions (C-C, C-O, C=O, O-C=O et π–π*). Ceci confirme l'homogénéité de la décharge et cette valeur sera conservée pour le reste de l'étude. Seule une bande de 0,5 cm sur la partie haute du film n'est pas homogène avec le reste du traitement (composition chimique identique au polystyrène non traité) donc cette

zone ne sera pas utilisée lors des analyses vu qu'elle n'a pas été prétraitée comme le reste de l'échantillon.

La modification de la densité surfacique d'énergie affecte également la morphologie des substrats prétraités (Figure 77).

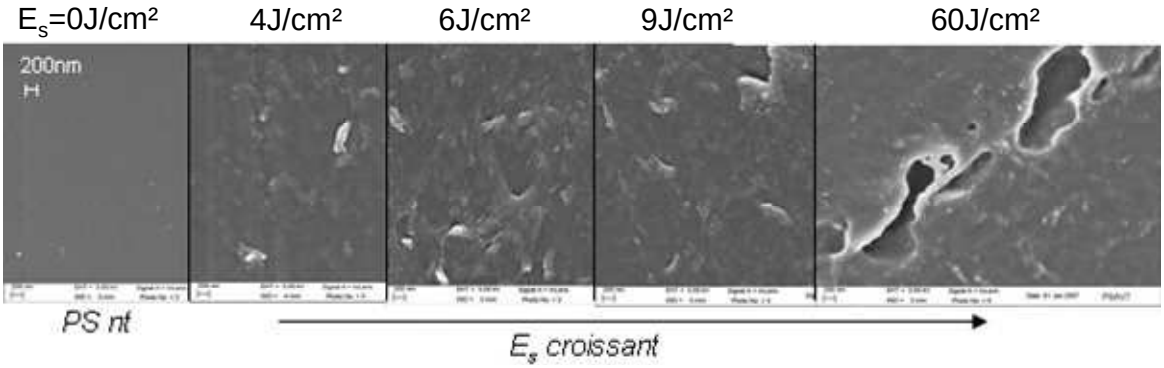


Figure 77 : Evolution de la morphologie (par MEB) du PS non traité et traité à différentes E_s par DBD. (Conditions : PS, barreau d'alumine, f=45kHz, die=0,5mm dans l'air)

Les clichés MEB indiquent qu'une modification de la densité surfacique d'énergie modifie dans un premier temps la rugosité de surface par transfert de matière. Au-delà d'une valeur critique de densité surfacique d'énergie, cela entraîne une déformation microscopique ou macroscopique prononcée du substrat, caractéristique d'un échauffement. L'augmentation de la température en surface du matériau lors de l'élévation de la puissance injectée semble être à l'origine de ces observations, car le substrat étant un isolant thermique ne permet pas un écoulement rapide de la chaleur.

L'observation d'une densité surfacique d'énergie critique pour le prétraitement des films polymères nous a conduit à réaliser le second système de décharge en géométrie plan-plan. Ce second système, possédant un banc moteur linéaire pouvant atteindre des vitesse plus importantes que le premier système et une surface d'électrode plus importante permet :

i) d'augmenter la vitesse de déplacement du substrat sous la décharge afin de limiter l'accumulation de chaleur

ii) et de conserver une densité surfacique d'énergie identique au premier système en compensant l'augmentation de vitesse par une répartition des microdécharges sur une surface plus grande.

I.2.3.3 Comparaison des systèmes de décharge sur les conditions critiques de prétraitement

En théorie, la puissance injectée sur le polymère par le biais des microdécharges pourrait être augmentée indéfiniment, mais la capacité du substrat à écouler la chaleur limite cette puissance. Les polymères sont des isolants thermiques donc l'accumulation de chaleur en surface de ces matériaux entraîne l'augmentation de leur température de surface. Lors de ces traitements, une valeur critique de la densité surfacique d'énergie injectée apparaît qu'il ne faut pas dépasser, sous peine d'atteindre la température de ramollissement du polymère, occasionnant une déformation de l'échantillon. Pour un substrat donné, la chaleur accumulée sur la surface dépend du temps de passage sous la décharge lors de traitements dynamiques. La valeur critique de la densité surfacique d'énergie ou de puissance est définie comme étant la valeur à laquelle le substrat subit une déformation macroscopique, visible à l'œil nu.

La densité surfacique d'énergie dépend fortement de la vitesse, contrairement à la densité surfacique de puissance P_s en J/s/cm² qui correspond, pour une unité de surface, au produit de l'énergie d'un filament par le nombre de filaments pendant une alternance. La densité surfacique d'énergie permet donc d'évaluer l'importance de la dynamique de dépôt d'énergie sur la valeur critique de l'énergie injectée par unité de surface. (Figure 78).

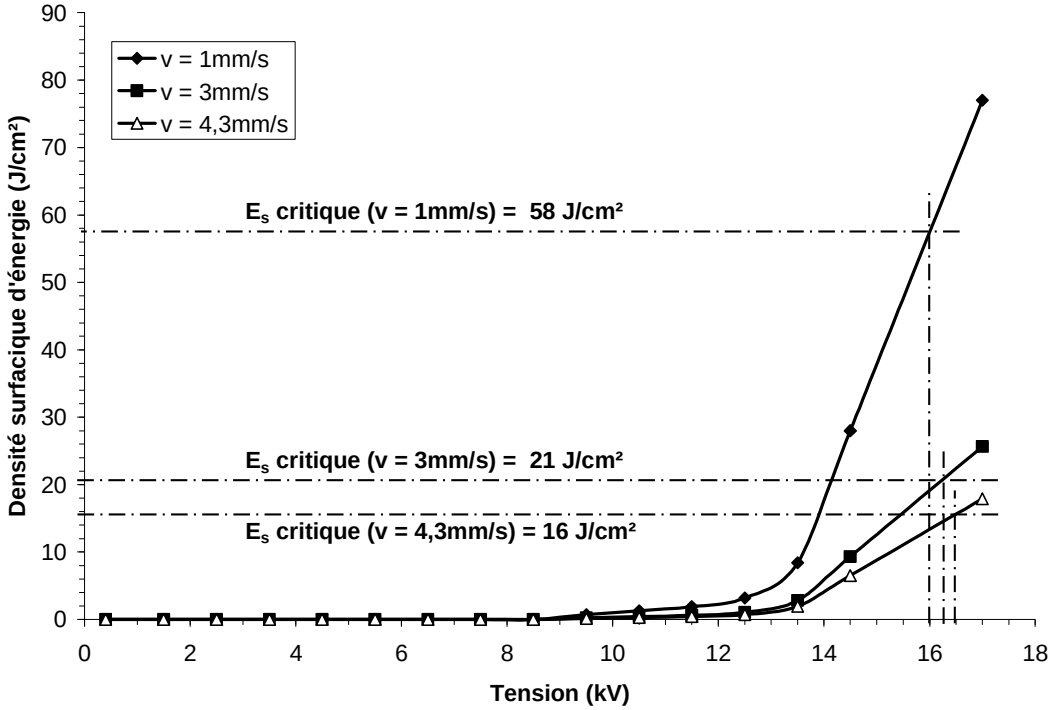


Figure 78 : Evolution de la densité surfacique d'énergie critique en fonction de la vitesse de défilement du plateau pour la décharge barreau/plan sur PS (e=0,125mm). (Conditions : barreau d'alumine, d(i-e)=0,5mm, f=30kHz, dans l'air)

Les courbes de la Figure 78 présentent trois phases distinctes :

1) Entre 0 et 10kV : la puissance fournie au système ne dépasse pas la valeur seuil d'ionisation de l'air à la pression atmosphérique, il n'y a donc pas de décharge.

2) Entre 10 et 13kV : une décharge filamentaire est créée et la densité d'énergie reçue par unité de surface augmente faiblement avec l'élévation de la tension.

3) Entre 13 et 17kV : la densité surfacique d'énergie augmente toujours linéairement avec la tension mais avec une pente plus prononcée. Cette brusque variation est due à la création du second rideau de décharge qui augmente brusquement le nombre de microdécharges filamentaires par unité de surface.

Il est possible de modifier la dynamique d'injection d'énergie sur le substrat en jouant sur le nombre de microdécharges par unité de surface (par le biais de la tension appliquée au système[10]) ou par unité de temps (par le biais de la fréquence ou de la vitesse de défilement du substrat). La distance inter-électrodes reste constante lors de toutes les expériences, donc l'énergie des streamers ne sera pas modifiée[11,12].

Avec le même système de décharge, les travaux précédemment réalisés au laboratoire[13] ont permis de mesurer la densité surfacique d'énergie critique pour des films de PE, le substrat se déplaçant à une vitesse de 3 mm/s (Figure 79).

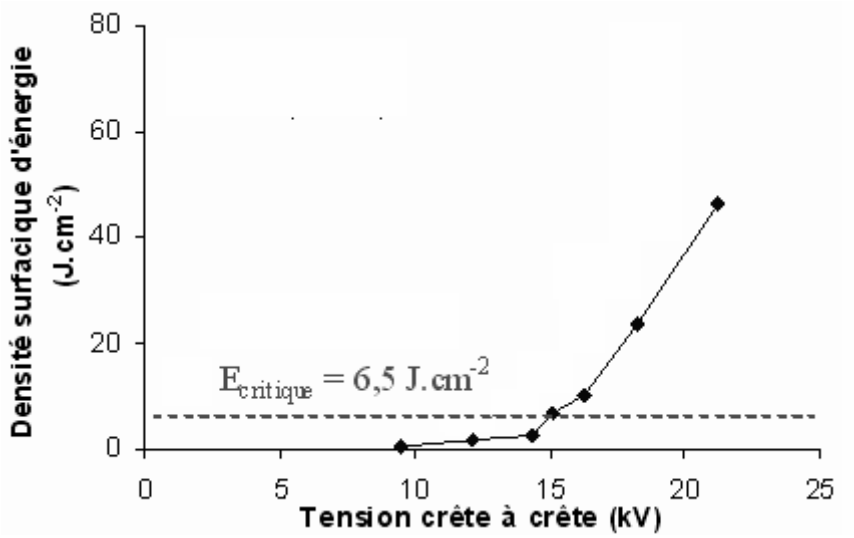


Figure 79 : Densité surfacique d'énergie en fonction de la tension crête à crête pour un film de PE (e=0,100mm)[13]
(Conditions : barreau d'alumine, d(i-e)=0,5mm, $V_{défilement}$=3mm/s, f=30kHz, dans l'air)

La densité surfacique d'énergie critique déterminée dans ces conditions est de 6,5J/cm². Pour une même vitesse, le PolyStyrène supporte jusqu'à 21 J/cm² soit environ trois fois plus que le PE. Cette différence s'explique facilement par l'écart entre les températures maximales d'utilisation (70°C pour le PE et 110°C pour le PS), et peut-être également, par la légère différence d'épaisseur entre ces deux matériaux (0,125 mm pour le PS et 0,100 mm pour le PE).

La seconde géométrie plan-plan utilisée pour les vitesses plus importantes de déplacement se compose d'une plaque de laiton de 40x20mm² et d'épaisseur 4mm, fixée sur une plaque d'alumine de 0,5mm d'épaisseur servant de diélectrique. La contre-électrode se compose comme dans le cas précédent d'un film de polystyrène (épaisseur : 0,125 mm), fixé sur une plaque métallique de 3 mm d'épaisseur. La caractéristique tension-densité surfacique d'énergie aux vitesses de 0,6 et 5,0 cm/s, pour les deux substrats, est représentée sur la Figure 80.

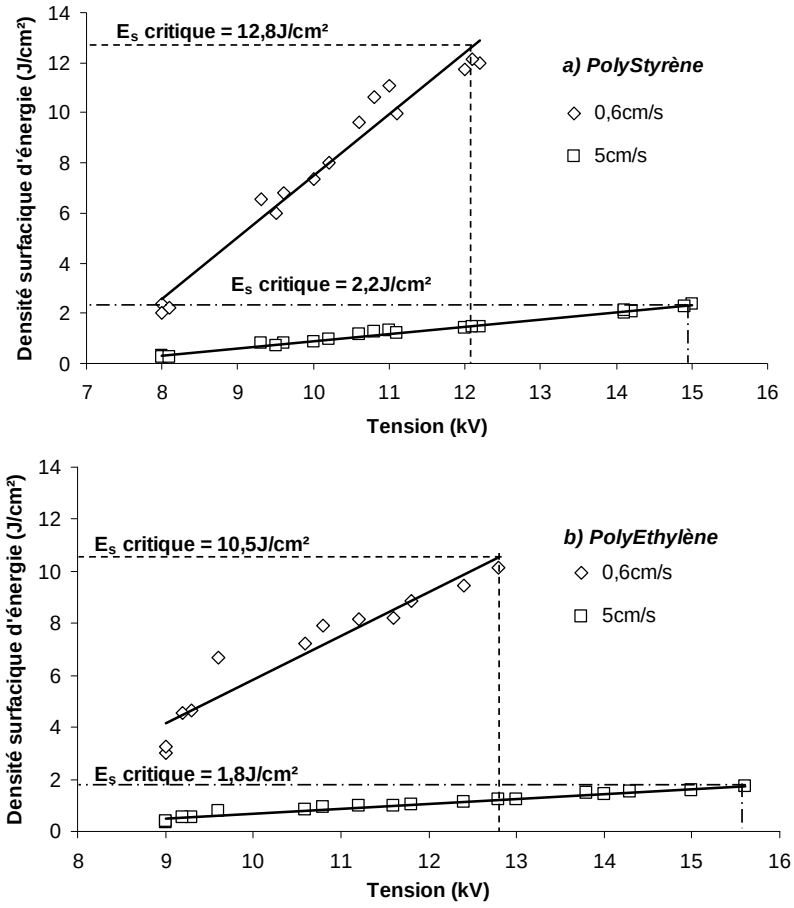


Figure 80 : Evolution de la densité surfacique d'énergie en fonction de la vitesse de défilement du substrat pour la décharge plan-plan sur a) PS et b) PE. (Conditions : plaque de laiton, d(i-e)=0,5mm, f=30kHz, dans l'air)

A la différence du premier système de décharge, la densité surfacique d'énergie évolue linéairement en fonction de la tension. Pour le premier système, la création d'un deuxième rideau de décharge permettait d'augmenter brusquement le nombre de décharges filamentaires par unité de surface générant deux régimes de décharge représentés par deux pentes de courbes différentes. Pour la décharge plan-plan, le nombre de microdécharges évolue linéairement avec la puissance injectée.

Pour le second système de décharge, comme pour le premier, la densité surfacique d'énergie est plus faible à forte vitesse de déplacement du substrat. La vitesse ne modifie pas la densité surfacique de puissance (P_s en J/s/cm²) ou très peu (à cause de la vitesse de renouvellement du substrat non polarisé sous la décharge) mais cette variation est inférieure à la précision de la mesure. Cependant, l'élévation de la vitesse permet d'augmenter la densité surfacique de puissance critique comme indiqué sur la Figure 81, pour un substrat de polystyrène.

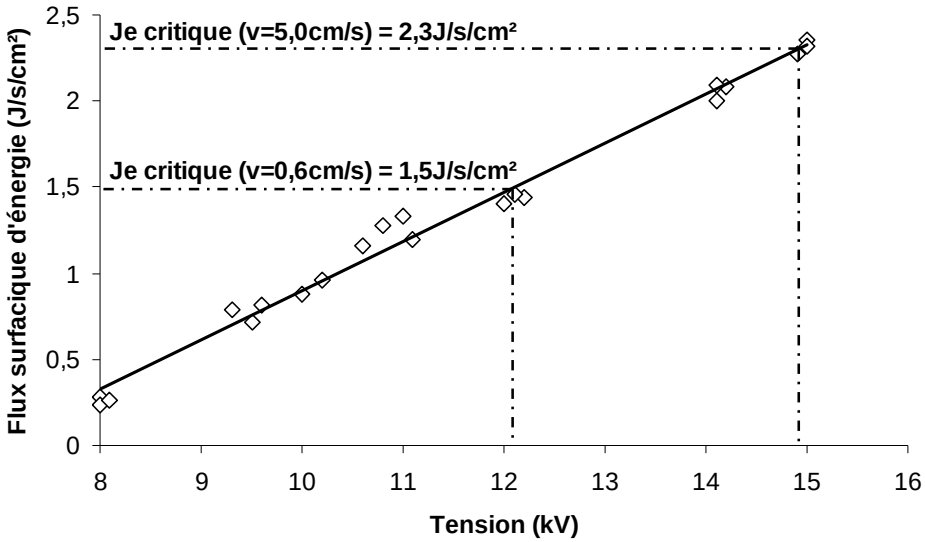


Figure 81 : Evolution de la densité surfacique de puissance pour le PS en fonction de la vitesse de défilement du substrat pour la décharge plan-plan.
(Conditions : plaque de laiton, d(i-e)=0,5mm, f=30kHz, dans l'air)

Les conditions critiques de prétraitement dans l'air pour le PS et le PE sont résumées dans le Tableau 21.

Système de décharge	Substrat	Epaisseur (mm)	Vitesse (cm/s)	Tension (kV)	E_s critique (J/cm²)	P_s critique (J/s/cm²)
1er système (barreau d'alumine)	PS	0,125	0,1	16	58,0	1,2
			0,43	16,5	16,0	1,4
	PE	0,100	0,3	15	6,5	0,4
2ème système (plaque de laiton)	PS	0,125	0,6	12,1	12,1	1,5
			5	14,9	2,3	2,3
	PE	0,100	0,6	12,8	10,1	1,2
			5	15,6	1,7	1,7

Tableau 21 : Conditions critiques de déformation des substrats de PS et PE par DBD dans l'air. (Conditions : di-e=0,5mm, f=30kHz, dans l'air)

I.2.4 Conclusion

Cette étude préliminaire sur le prétraitement par DBD a servi, dans un premier temps, à présenter les substrats utilisés et les deux systèmes de décharge à barrière diélectrique. Différentes analyses ont permis de regarder l'influence du prétraitement sur l'évolution des propriétés physico-chimiques induites en surface du polystyrène. La diminution de l'angle de contact et l'augmentation du rapport O/C par XPS indiquent une augmentation de la mouillabilité des dépôts grâce à l'incorporation de fonctions oxydées telles que C-O, C=O et O-C=O. De plus, les clichés réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB), en fonction des conditions de prétraitement, montrent qu'il existe une densité surfacique d'énergie ou de puissance au-delà desquelles le substrat est déformé macroscopiquement. Ces valeurs critiques ont alors été étudiées en fonction des variables de régulation du procédé (vitesse, tension, …) pour les deux systèmes de décharge et pour les différents substrats.

I.3 Définition des conditions de Pulvérisation EHD

La Pulvérisation ElectroHydroDynamique (PEHD) permet de pulvériser un liquide sous forme de gouttelettes monodispersées électriquement chargées grâce à l'application d'un champ électrique continu entre une buse par laquelle arrive le liquide et un plan de masse sur lequel est déposé l'échantillon. Ce chapitre va permettre d'étudier le dispositif mis en place afin de réaliser ce procédé de dépôt, les caractéristiques du nébulisât chargé ainsi que les contraintes liées à son utilisation.

I.3.1 Dispositif expérimental et diagnostiques

Le dispositif expérimental utilisé pour la pulvérisation électrohydrodynamique et les diagnostiques électriques et visuels sont présentés sur la Figure 82.

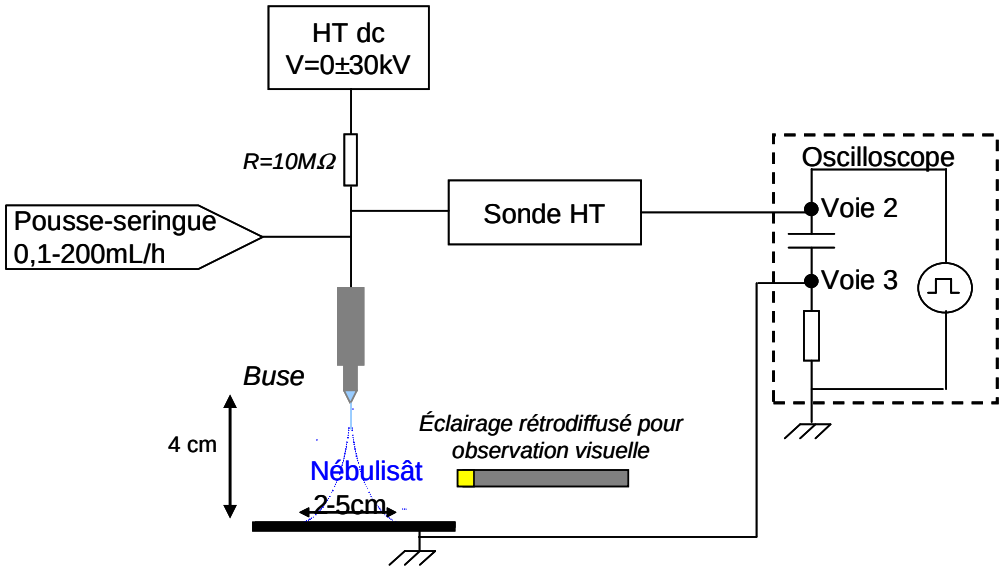


Figure 82 : Dispositif expérimental et diagnostiques « in-situ » pour la production de gouttelettes monodispersées et chargées par Pulvérisation EHD.

Le dispositif est constitué d'un pousse-seringue (modèle B-D Pilote C) qui délivre un débit de liquide constant de 0,1 à 200 ml.h^{-1}. Ce type de matériel est régulièrement utilisé dans les hôpitaux afin de réguler les flux de médicaments aux patients. Le liquide sortant du pousse seringue à débit constant est alors acheminé dans des tubes en Téflon® vers une buse métallique en acier inoxydable.

La polarisation de la buse et du liquide est réalisé par le biais d'une alimentation haute tension continue (Brandenburg, série Alpha III, modèle 3807, 50 Watts, -30 à +30 kV). La

contre-électrode, placée perpendiculairement à la buse et à 4cm de celle-ci, est constituée, comme pour le prétraitement, d'un plan à la masse où est fixé le substrat sur lequel doit être effectué le dépôt. L'utilisation d'une résistance de protection de 10 MΩ entre le générateur et la buse permet de créer une chute de tension lorsque le courant augmente brusquement, ce qui limite alors le courant de décharge et évite le passage à l'arc entre les deux électrodes.

La caractérisation des modes de production de gouttes par Pulvérisation EHD a été réalisée grâce, d'une part, à l'utilisation d'un oscilloscope permettant de mesurer la tension appliquée au système et le courant de nébulisation, récupéré au niveau de la masse du plateau métallique. Cet appareil signale également la présence de microdécharges indésirables et dangereuses (du fait de l'utilisation d'un monomère inflammable) pouvant être générées au niveau de l'extrémité de la buse. D'autre part, l'utilisation d'une lumière blanche rétro-diffusée permet de valider visuellement la stabilité des différents modes de production.

Ces deux diagnostics sont indissociables lors de l'étude ou de la mise en fonctionnement du spray.

I.3.2 Conditions d'obtention du mode cône-jet

L'objectif de cette partie est de définir les conditions d'obtention du mode cône-jet pour notre utilisation, de les caractériser en tension, courant et débit de liquide, de définir la succession des modes de Pulvérisation EHD et de justifier le choix du mode cône-jet pour réaliser nos dépôts.

I.3.2.1 Succession des modes de Pulvérisation EHD

Comme indiqué dans le chapitre bibliographique (II.2.4.1.), une augmentation de la tension appliquée aux bornes des deux électrodes permet d'obtenir différents modes de production de gouttes[14-16]. Lorsque le champ électrique est nul, le mode goutte à goutte est généré par la pression exercée sur le liquide par le pousse-seringue. Les gouttes produites sont alors millimétriques. Si la différence de potentiel augmente, alors le diamètre des gouttes diminue progressivement à cause de l'accélération des espèces chargées en surface du liquide (mode micro goutte à goutte). En augmentant encore la tension, l'équilibre électrohydrodynamique se forme, générant ainsi un cône de liquide à la sortie de la buse suivi d'un jet qui se fragmente de manière purement hydrodynamique afin de créer le spray. Cependant lorsque la tension n'est pas suffisante, cet équilibre se rompt par intermittence pour reformer le mode micro goutte à goutte. Ce mode instable est appelé mode cône-jet

intermittent. Pour des tensions supérieures et sur une gamme de quelques kilovolts, le mode cône-jet est stable.

Il existe également pour le mode cône-jet une ségrégation des gouttes principales et secondaires en fonction de leur charge massique, donc en fonction de leur taille. En effet, lorsqu'une goutte est de diamètre inférieur au diamètre moyen des gouttelettes produites par PEHD en mode cône-jet (gouttes secondaires) ses caractéristiques électriques et inertielles sont différentes. Les gouttes secondaires, ayant une vitesse plus importante, se rapprochent des gouttes principales. A cause des forces de répulsions électrostatiques, les gouttes secondaires acquièrent une accélération radiale plus importante ce qui a pour effet de les repousser vers l'extérieur du cône. Ce phénomène tend donc à créer deux spray concentriques et séparés par une zone de faible concentration de gouttes appelée « black zone »[17,18].

Ensuite, pour une différence de potentiel supérieure à la tension maximale du mode cône jet, la pression capillaire (dirigée vers l'intérieur du cône) augmente afin de compenser l'élévation de la pression électrique (dirigée vers l'extérieur du cône) ce qui a pour conséquence de diminuer la taille du cône. Lorsque la pression électrique est trop forte, la pression capillaire du cône ne peut plus contrebalancer ces forces électriques et le cône est contraint de se subdiviser en deux cônes qui se fragmentent indépendamment pour former chacun un spray en mode multi cône-jet.

La caractérisation de la succession des modes de pulvérisation en courant/tension à débit de liquide constant permet de valider la présence du mode cône-jet. En effet, ce mode de production de gouttelettes chargées est caractérisé par un courant de nébulisât quasi constant ($\Delta I<20\%$) sur une plage de tension de quelques kV.

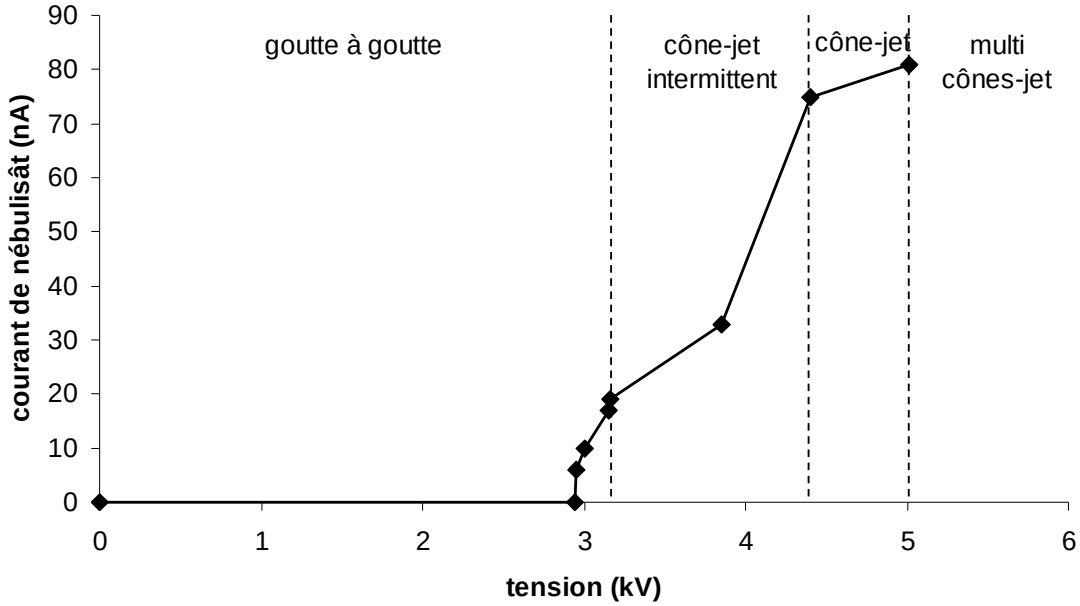


Figure 83 : Courant de nébulisât selon la tension pour une solution de DEGMVE (Conditions : 61µS.m^{-1}, Q=0,5mL/h, Dext(buse)=0,4mm, Dint(buse)=0,25mm, d(i-e)=4cm)

Pour le débit de 0,5mL/h (Figure 83), les quatre domaines de production de gouttes expliqués précédemment sont indiqués. Le mode cône-jet est stable pour une gamme de tension allant de 4,4 à 5,0kV et dont le courant de nébulisât est compris entre 75 et 81nA (ΔI=7%).

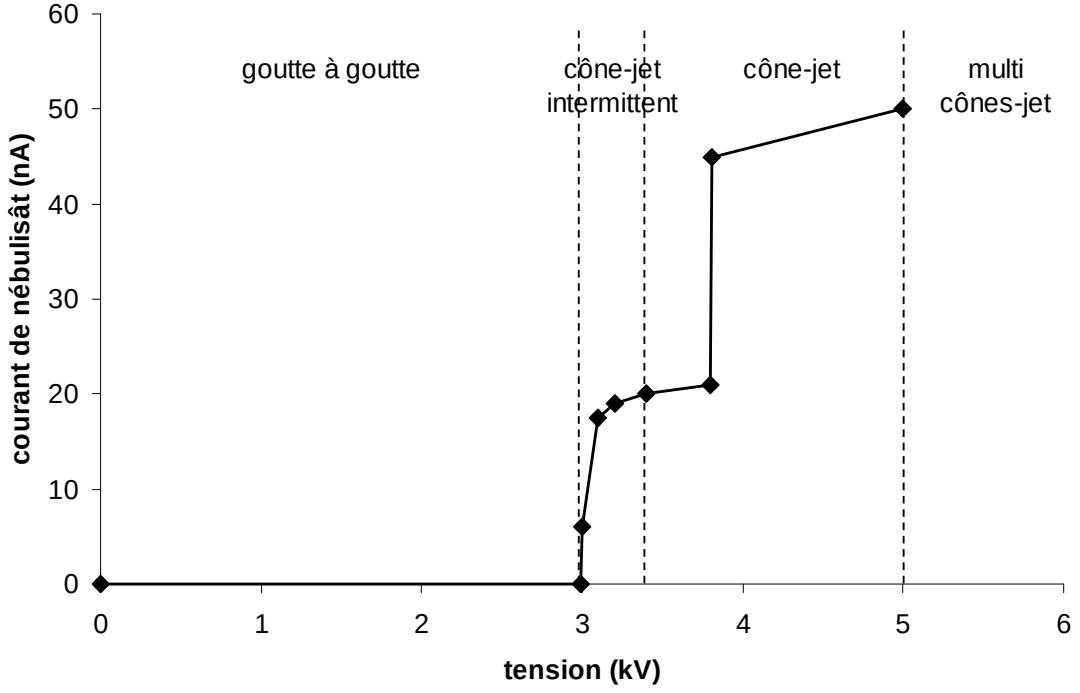


Figure 84 : Courant de nébulisât selon la tension pour une solution de DEGMVE (Conditions : 61µS.m^{-1}, Q=0,5mL/h, Dext(buse)=0,4mm, Dint(buse)=0,25mm, d(i-e)=4cm)

Pour un débit de 0,2mL/h (Figure 84), il existe deux domaines du mode cône-jet différents : le premier compris entre 3,4 et 3,8kV et le second entre 3,8 et 5,0kV. Le premier domaine génère un spray stable d'environ 5cm de diamètre sur le substrat et possède une ségrégation des gouttelettes en formant ainsi une « black zone ». Le second domaine tend à créer un spray de diamètre plus important (8 cm environ) sans apparition de ségrégation. Les échantillons à traiter possédant une largeur de 5 cm, l'utilisation d'un spray de 8cm entraîne des pertes de masse non négligeables qu'il convient d'éviter. Nous nous placerons donc, lors de l'utilisation d'un tel débit, dans le premier domaine de production de gouttelettes en mode cône-jet.

I.3.2.2 Gamme de fonctionnement en débit de liquide du mode cône-jet

Le choix des débits de liquide utilisés a été déterminé suivant plusieurs critères liés au procédé et aux caractéristiques physiques du liquide à pulvériser. En effet, la première contrainte prise en compte dans ce choix est la masse déposée par unité de surface (m_s en mg/cm²) désirée sur la surface de l'échantillon suivant la vitesse de défilement du substrat sous le spray. Cette valeur de la m_s est déterminée en fonction de l'épaisseur désirée pour les différentes analyses prévues sur les échantillons.

Il faut savoir également que le débit minimum imposé par le pousse seringue est de 0,1 mL/h afin d'obtenir une bonne stabilité du débit dans le temps. En plus de la limite du constructeur, une marge de sécurité sera laissée afin d'éviter tous risques de perturbation du débit de liquide. Le débit minimum que nous avons choisi en fonction des contraintes du procédé est donc de 0,2 mL/h. En testant la pulvérisation à ce débit, la plage de tension permettant d'obtenir le mode cône-jet est de 1,2 kV. Lors d'une augmentation progressive du débit, le domaine de stabilité en tension du mode cône-jet diminue. A 0,5mL/h, ce domaine ne s'étend plus que sur 0,6 kV. A cause d'une légère modification en tension des gammes de fonctionnement de la pulvérisation en fonction des conditions atmosphériques, nous avons décidé d'utiliser ce débit de 0,5 mL/h comme débit maximum d'utilisation, afin de conserver une marge de sûreté.

I.3.3 Définition des conditions de PEHD pour le dépôt de DEGMVE

La définition des conditions de fonctionnement de la Pulvérisation EHD de DEGMVE en mode cône-jet s'appuie sur la définition d'un domaine de fonctionnement du mode cône-jet avec une distance buse-plan fixe et une géométrie de buse définie. Comme il a été

démontré[19,20] que les paramètres de régulation du spray n'influaient pas sur les rendements de polymérisation ou sur les propriétés finales du dépôt, les conditions de pulvérisation seront alors définies selon les masses déposées par unités de surface recherchées et non selon les mécanismes fondamentaux impliqués dans la polymérisation du diéthylèneglycol monovinyléther.

Les conditions de pulvérisation EHD du monomère vinylique sont reportées dans le Tableau 22.

Dext(buse) /Dint(buse)	Distance buse/plan	Diamètre spray	Vitesse substrat	Débit liquide	Masse déposée par unité de surface (m_s)
0,4mm/0,25mm	4cm	5cm	0,1 à 5cm/s	0,2 à 0,5mL/h	0 à 265µg/cm²

Tableau 22 : Conditions de pulvérisation EHD en mode cône jet.

Afin d'obtenir une masse déposée par unité de surface supérieure à 265 µg/cm², le nombre de passages de l'échantillon sous la zone de dépôt a été augmenté. Le nombre de passages pouvant être « infini », il n'existe pas de contraintes sur la masse déposée par unité de surface.

En plus de ces conditions, le procédé est utilisé à pression atmosphérique sous température ambiante. Travailler à une température supérieure à 30°C entraînerait une évaporation des gouttelettes ou du film plus importante ce qui tendrait à diminuer les rendements de polymérisation. L'utilisation d'une température inférieure à 10°C rendrait le liquide plus visqueux ce qui diminuerait la probabilité de rencontre du monomère avec les centres actifs générés en surface du substrat par l'action de la DBD. La température ambiante est ainsi un bon compromis pour le dépôt de DEGMVE, ce qui facilite, de plus, la mise en œuvre du procédé.

I.4 Conditions de polymérisation et de séchage des couches de DEGMVE formées

Pendant la pulvérisation des gouttelettes de monomère chargées et après le dépôt du film liquide déposé en surface du substrat prétraité par DBD, le phénomène de polymérisation est en compétition avec le phénomène d'évaporation. L'évaporation du liquide peut provenir soit des gouttelettes pendant leur temps de vol entre la buse et le substrat, soit du film liquide après dépôt. Il faut donc, afin que la polymérisation puisse avoir lieu, que le temps d'évaporation complet des gouttelettes soit supérieur au temps de transit entre la buse et le substrat, et que la vitesse de polymérisation soit supérieure à la vitesse d'évaporation du film liquide.

Deux monomères plus volatiles que le DEGMVE ont été testés : le MonoEthylèneGlycolMonovinylEther (MEGMVE) et le 2-allyloxyéthanol (AOE) dont les caractéristiques sont données ci-dessous (Tableau 23).

Produit	MonoEthylèneGlycol MonoVinylEther	2-AllyloxyEthanol
Nom usuel	MEGMVE	AOE
Formule brute	$C_4H_8O_2$	$C_5H_{10}O_2$
Formule	$CH_2=CHOCH_2CH_2OH$	$H_2C=CHCH_2OCH_2CH_2OH$
N°CAS	764-48-7	111-45-5
Masse molaire (g/mol)	88	102
Température d'ébullition (°C)	143	159
Point éclair (°C)	49	66

Tableau 23 : Caractéristiques physicochimiques de deux composés proches du DEGDME : le MEGMVE et le AOE

Le MEGMVE a été choisi pour sa forte ressemblance avec le DEGMVE (même rapport O/C) avec juste un motif éthylène glycol au lieu de deux. Le AOE a, quant à lui, été choisi pour tester la présence de la fonction éther en β de la double liaison vinylique au lieu de la position α.

Cependant, la volatilité de ces deux composés entraîne une différence entre la masse de liquide pulvérisée et la masse réelle déposée sur la surface d'environ 40%. Cela signifie qu'environ 40% de la masse du dépôt est perdue par évaporation durant le temps de vol des gouttelettes. De plus, une pesée des échantillons réalisée 10min après dépôt a révélé que l'intégralité du film liquide s'était évaporée.

L'analyse ce type de dépôt par MEB indique que des amas de polymère de quelques µm de diamètre avaient eu le temps de se former avant l'évaporation complète du monomère (Figure 85). Ce fait avait déjà été observé par L.Tatoulian[13] lors de dépôts d'allylamine sur de l'acier 316L.

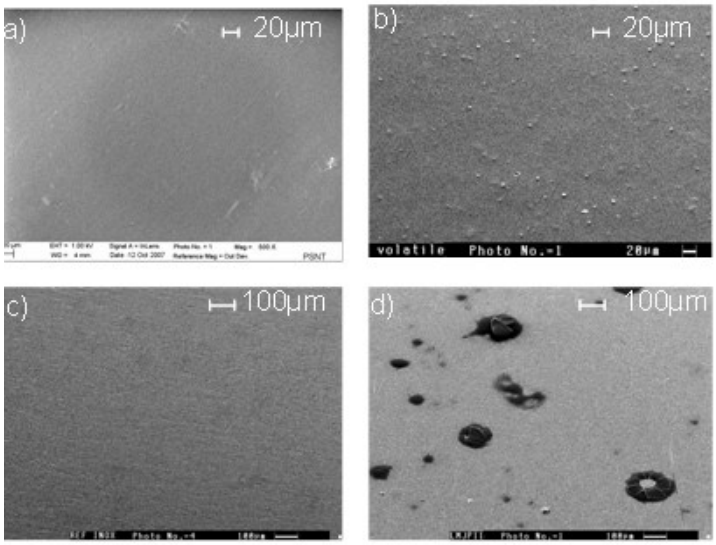


Figure 85 : Photos MEB de a) PS non traité, b) PS avec dépôt de AOE (décharge plan-plan, E_s=1,4J/cm², Δt=20s, m_s=450µg/cm²), c) inox 316L non traité[13] et d) inox avec dépôt d'Allylamine[13] (décharge barreau-plan, E_s=3J/cm², $t_{dépôt}$=10min, Qliq.=2 ml.h^{-1})

Pour utiliser ce type de monomère à forte volatilité avec ce procédé, il est nécessaire de contrôler la saturation des zones de dépôts par PEHD et de polymérisation avec des vapeurs de monomères. Cependant, du fait de la toxicité de ces produits, la saturation en vapeurs de monomère ne sera pas effectuée et la polymérisation de ces monomères ne pourra pas être étudiée.

Afin d'obtenir des surfaces polymérisées à forte teneur en fonctions éther, les couches de liquides déposées doivent subir un temps de polymérisation et un temps de séchage pour éliminer le monomère résiduel n'ayant pas polymérisé. Le protocole développé pour ces deux étapes de polymérisation et de séchage sera étudié ainsi que leur cinétique. L'étude de la cinétique de polymérisation vise à définir la durée de polymérisation à pression atmosphérique pour établir le protocole de l'étude. Pour cela, la polymérisation a été interrompue prématurément par évaporation des masses résiduelles avant la fin de la polymérisation.

La polymérisation des couches de liquide pulvérisé se déroule à température et pression ambiante. En revanche, le séchage des couches par évaporation du monomère non

polymérisé a été accéléré par mise sous vide à 40 mbar dans un dessiccateur dont l'évolution de la pression en fonction du temps est représentée sur la Figure 86.

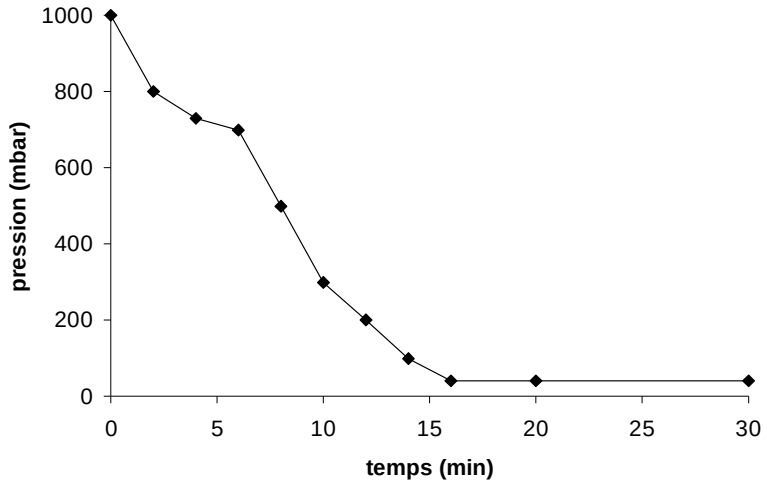


Figure 86 : Pression dans le dessiccateur contenant des échantillons, en fonction du temps, utilisé pour la mise sous vide des couches ($V_{dessiccateur}$ ~ 20L, trompe à eau)

Au bout de 16min, la pression dans l'enceinte du dessiccateur est stabilisée à 40mbar, grâce à l'action d'une trompe à eau. L'utilisation du vide permet l'évaporation de la couche superficielle de liquide et du monomère non polymérisé emprisonné dans la matrice du polymère.

Les temps de polymérisation et de séchage des couches liquides déposées par PEHD ont été définis par des mesures de masses des échantillons aux différents stades du procédé : avant dépôt, immédiatement après dépôt (t=0, m=m0), et pour différents temps à pression atmosphérique et sous vide (t, m). Tous les échantillons ont été prétraités dans les mêmes conditions de décharge (décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm²) et avec un délai entre le prétraitement et le dépôt (noté Δt) fixé à 23s.

Afin de connaître le temps de polymérisation des couches, des échantillons réalisés dans les mêmes conditions (prétraitement et dépôt) ont été mis sous vide à différents temps afin d'éliminer le monomère n'ayant pas réagit. Lorsque la masse de dépôt après séchage devient constante, alors la polymérisation est optimale et le temps minimum pour lequel la masse finale est maximale est défini comme étant le temps de polymérisation des couches à pression atmosphérique.

Le temps de séchage des couches est défini comme le temps sous pression réduite au bout duquel la masse des dépôts est constante. Les résultats obtenus pour deux masses déposées par unité de surface sont reportés sur la Figure 87. Les temps de polymérisation sont représentés par des trais pleins alors que les temps de séchage sont représentés en pointillés.

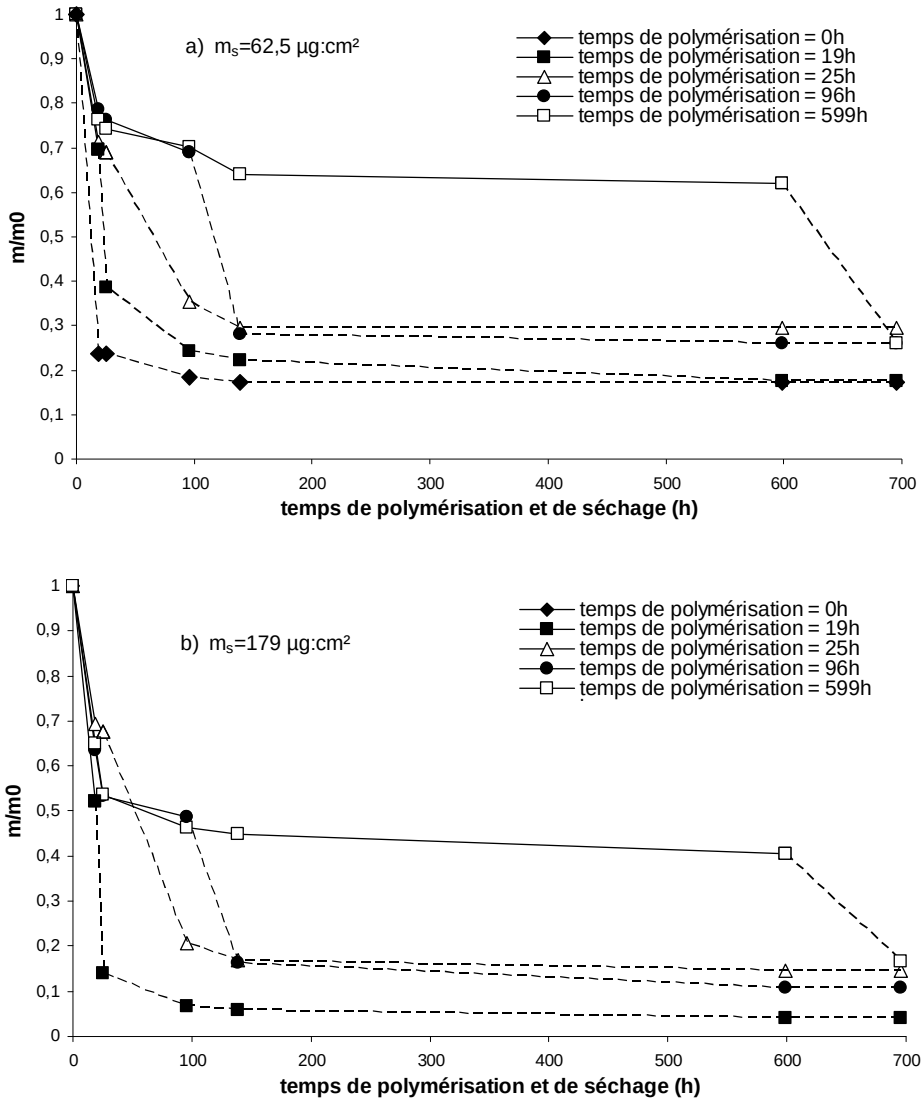


Figure 87 : Dynamique de polymérisation en fonction du temps de séchage dans l'air et sous vide pour une masse de monomère déposée par unité de surface de a) 62,5µg/cm² et b) 179µg/cm² (Conditions : PS, DEGMVE, E_s=9,3J/cm², Δt=23s)

Ces graphiques ont été représentés en fonction du rapport m/m0 afin de s'affranchir des variations sur les masses initiales dues à la reproductibilité du procédé.

Pour un temps de 700h (temps cumulé de polymérisation et de séchage), il existe deux rendements finaux possibles à 17,6% et 27,5% pour m_s=62,5µg/cm² et 4,1% et 14,5% pour m_s=179µg/cm². La transition entre ces deux rendements se situe dans les deux cas pour un temps de polymérisation à pression atmosphérique compris entre 19 et 25h. Donc, après une mise sous vide après 25h, le rendement final n'évolue plus et est maximal, et la couche liquide de monomère a polymérisé à son stade optimum.

Nous considèrerons donc qu'il faut attendre environ 25h à température ambiante pour que la phase de polymérisation initiée par la surface prétraitée soit achevée.

Il convient ensuite d'éliminer les molécules de monomère n'ayant pas polymérisé et restant sur la surface. L'observation de la courbe de mise sous vide à 599h de la Figure 87 indique une rapide décroissance de la masse du dépôt puis une stabilisation aux alentours de 130h. L'évaporation du monomère en surface à pression atmosphérique est donc optimale vers 130h. La brusque décroissance du rapport m/m0, lors de la mise sous vide à 599h, indique donc que du monomère n'étant pas en surface a également été évaporé. Il s'agit de molécules du monomère étant piégées dans la matrice de la couche polymérique formée, ce qui rend plus difficile leur évaporation.

La courbe de mise sous vide à 25h de la Figure 87 indique qu'aux alentours de 130h (soit environ 5jours), la masse finale est quasiment constante. Nous considérons donc qu'à partir de ce temps de mise sous vide, la majorité des molécules de monomère a été évaporée.

Le protocole développé pour la phase de polymérisation et de séchage de la couche sera donc :

1) Un temps de 25h à pression atmosphérique et température ambiante pour réaliser la polymérisation,

2) et une mise sous vide dans un dessiccateur à 40mbar pendant 5jours afin d'éliminer le monomère résiduel.

I.5 Conclusion

Cette partie préliminaire a permis de définir le protocole et les différentes étapes du procédé de polymérisation en post-décharge de couches minces déposées par pulvérisation EHD d'un monomère éthéré vinylique.

La première étape consiste à activer les films de polystyrène ou de polyéthylène par décharge à barrière diélectrique dans l'air à densité surfacique d'énergie (E_s en J/cm²) contrôlée. En effet, ce paramètre ne doit pas excéder une valeur critique, propre à chaque polymère et dépendant du temps de traitement par le biais de la vitesse du substrat sous la décharge et des paramètres de régulation du procédé (tension, fréquence,…). Cette valeur critique se caractérise par une déformation macroscopique prononcée et est occasionnée par une accumulation trop importante de chaleur en surface du matériau. La décharge plasma modifie également les caractéristiques physico-chimiques des substrats comme la mouillabilité par création de fonctions oxydées (C-O, C=O, O-C=O) et la morphologie.

La Pulvérisation EHD du DEGMVE est stabilisée en mode cône-jet à pression et température ambiante. Deux débits de fonctionnement du pousse-seringue (0,2 et 0,5mL/h) ont été sélectionnés, et la masse déposée par unité de surface est contrôlée par la vitesse de déplacement du substrat sous le spray et le nombre de passages de l'échantillon sous la zone de dépôt.

Le monomère étant déposé sous forme liquide, il existe une compétition entre la polymérisation et l'évaporation du monomère. Ceci implique une étape de polymérisation des films de liquide (25 heures dans les conditions normales de température et de pression) et une étape de séchage. Pour accélérer le séchage, le monomère résiduel est évaporé sous vide (p=40mbar) pendant 5 jours, une fois la polymérisation terminée.

La suite de ce chapitre portera sur la mise en évidence de la polymérisation du monomère vinylique éthéré sur les substrats prétraités par DBD et sur l'optimisation des différentes grandeurs physiques caractéristiques du procédé (densité surfacique d'énergie, temps de transit entre la DBD et le spray, et masse déposée par unité de surface).

II Dépôt de couches minces biofonctionnelles

Le procédé de dépôt de couches minces biofonctionnelles, à partir d'un monomère éthéré vinylique, repose sur les trois étapes suivantes :

1. la création de sites initiateurs de polymérisation sur les substrats par DBD
2. le dépôt par Pulvérisation EHD de DEGMVE
3. la polymérisation à température ambiante à la pression atmosphérique et le séchage des couches sous pression réduite.

Les propriétés des couches sont contrôlées par les paramètres de régulation, qui définissent des conditions de dépôt et influent sur les variables locales du procédé (Figure 88) :

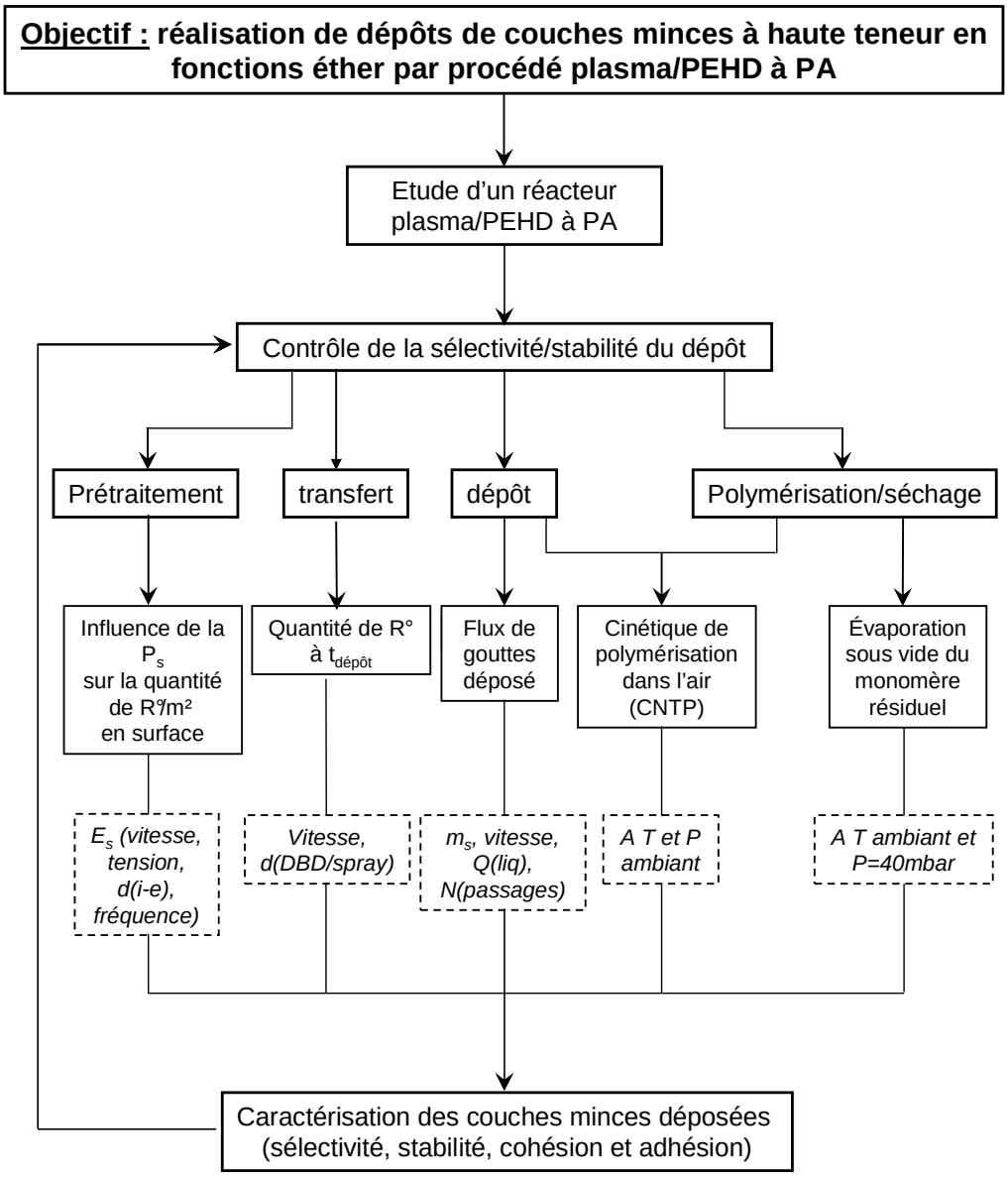


Figure 88: Organisation et stratégie de l'étude

La première partie de cette étude portera sur la mise en évidence de la polymérisation des couches de DEGMVE. Pour cela, différentes techniques d'analyse de surface seront utilisées afin de caractériser les propriétés physico-chimiques des dépôts formés.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'homogénéité des couches minces réalisées par ce procédé en terme de composition, de morphologie et de fonctionnalité surfacique.

La troisième partie traitera de l'influence des conditions de décharge et de dépôt sur les rendements de polymérisation par initiation radicalaire en surface. Le but sera d'identifier les paramètres opératoires, les grandeurs physiques, et les processus influant sur les rendements de polymérisation.

Enfin, la stabilité des dépôts au lavage sera étudiée en validant l'adhésion du dépôt sur le substrat et en mesurant la cohésion de la couche suivant différents paramètres opératoires.

II.1 Protocole de formation des couches

II.1.1 Paramètres critiques du procédé et moyens de régulation

L'étude bibliographique a montré que les paramètres critiques à contrôler pour la polymérisation en post décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique de couches minces déposées par pulvérisation EHD sont :

1) la densité surfacique d'énergie (E_s en $J.m^{-2}$) qui dépend de i) la densité surfacique de puissance (P_s en $J.s^{-1}.m^{-2}$, régulé par le biais des paramètres de régulation de la décharge : tension, fréquence, distance inter-électrodes) et ii) de la durée du traitement (défini par la vitesse de déplacement du substrat et de la longueur de l'échantillon),

2) le temps entre la décharge et le dépôt du monomère sous forme liquide par Pulvérisation EHD,

3) la masse déposée par unité de surface (m_s en $g.m^{-2}$) par le biais du flux surfacique massique (Jm en $g.s^{-1}.m^{-2}$), des paramètres de régulation de la Pulvérisation EHD stabilisée en mode cône-jet (débit de monomère, distance buse-plan) et par la vitesse et nombre de passages sous le spray,

4) la compétition polymérisation/évaporation lors de la phase de séchage ($h\nu$, température).

II.1.2 Représentativité des résultats

Les couches sont réalisées par série dans les mêmes conditions de température, de pression et de degré hygrométrique. Cependant, la masse des échantillons peut quand même varier au sein d'une même série.

Cette variation peut être liée à la précision de la balance et/ou à l'hétérogénéité du dépôt. Cette hétérogénéité peut provenir de la fluctuation des paramètres de régulation de la décharge (puissance, distance inter-électrodes) ou du spray (débit de monomère, temps de passage sous le spray).

Deux alternatives ont été retenues pour rendre compte de cette variation :

- s'il n'y a qu'un seul échantillon, la variabilité est évaluée en prenant en compte la précision de la balance ($\pm$ 30 µg)
- s'il y a au moins deux échantillons par série, l'écart type est calculé. Il mesure l'écart à la moyenne et correspond à la moyenne quadratique des écarts entre les valeurs mesurées et la moyenne de ces valeurs :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n}} \qquad \textbf{Équation 23}$$

Où σ est l'écart type, x_i les valeurs mesurées, n le nombre de mesures et $\overline{x}$ la moyenne.

Un écart entre deux mesures sera donc considéré comme significatif si il est supérieur à la variabilité calculée par le biais de l'écart type ou de la précision de la balance.

II.2 Mise en évidence de la polymérisation

Avant d'étudier l'influence des différents paramètres sur l'optimisation de la polymérisation par ce procédé, la présence d'un polymère en surface des substrats utilisés doit dans un premier temps être confirmée. Pour cela, des mesures de la masse des échantillons aux différents stades du procédé et des analyses en surface et en volume ont été réalisées.

II.2.1 Variation de la masse du substrat avant et après dépôt

La partie précédente de ce chapitre montre que la masse déposée par unité de surface (m_s en $g.m^{-2}$) est contrôlée par le débit de pulvérisation du monomère liquide, par la vitesse de défilement du substrat sous le spray, par le nombre de passages de l'échantillon sous la zone

de dépôt et par la fraction évaporée du spray avant dépôt. La masse des échantillons aux différents stades du procédé (masse du substrat vierge (m_v), masse du dépôt après pulvérisation à t=0min (m_0) et masse du dépôt après polymérisation et séchage (m_f)) a été mesurée comme indiqué sur la Figure 89.

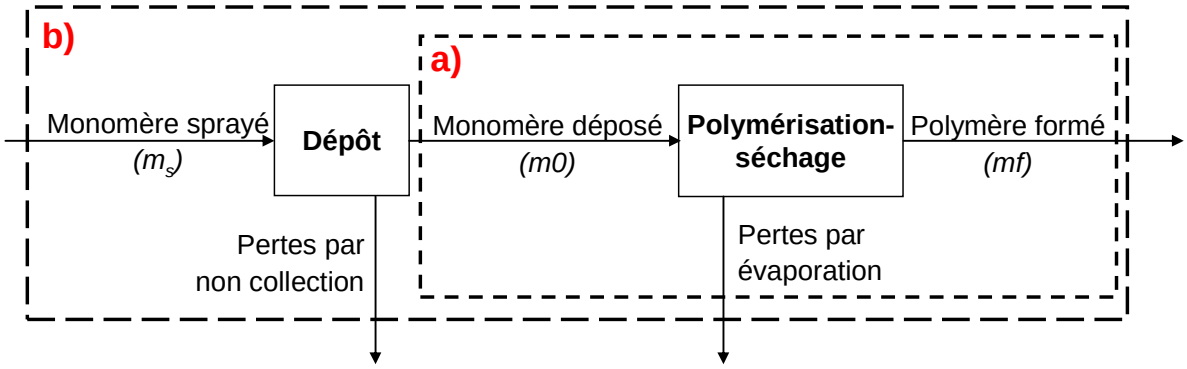


Figure 89 : Schéma de principe du procédé pour le calcul des bilans matières.

Deux rendements différents peuvent alors être calculés :

i) Le rendement de polymérisation : $\eta_{polymérisation} = \frac{m_f}{m_0} * 100$

ii) Le rendement du procédé : $\eta_{procédé} = \frac{m_f * v * L}{Q_{liq} * d_{monomère} * S_{éch}} * 100 = \frac{m_f}{m_s * S_{éch}} * 100$

Avec : m_f la masse finale du dépôt après polymérisation et séchage (en mg),

m_0 la masse initiale déposée sur la surface (en mg),

L la longueur de l'échantillon (en cm),

Q_{liq} le débit de monomère liquide (en cm^3/s),

v la vitesse de défilement du substrat sous le spray (en cm/s),

$d_{monomère}$ la densité du monomère liquide,

$S_{éch}$ la surface de l'échantillon (en cm^2),

et m_s la masse déposée par unité de surface (en mg/cm^2).

Les pertes par non collection représentent les gouttelettes produites par le spray qui ne sont pas récupérées sur la surface et la quantité de matière perdue lors de l'évaporation des gouttelettes de monomère liquide entre la sortie de la buse et le dépôt sur le substrat. Les pertes par évaporation après le dépôt correspondent à l'évaporation lente du monomère lors de

la phase de séchage et l'évaporation accélérée du monomère non polymérisé sous vide pendant la phase de séchage.

L'étude des rendements permet d'identifier les facteurs (paramètres de régulation et grandeurs physiques) influant sur la quantité de monomère polymérisée. Le rendement est donc relatif à la composition de la couche, c'est-à-dire à la longueur de chaîne polymère et/ou à sa densité. La terminaison des chaînes de polymère étant spontanée et la polymérisation se réalisant dans des conditions identiques, il est possible de considérer la longueur de chaîne comme constante au sein d'une série de mesures. Les paramètres opératoires de la décharge modifient la densité de sites initiateurs de polymérisation par unité de surface. La masse de polymère formé est donc une quantification indirecte de la densité de sites initiateurs de polymérisation générée par la décharge en surface du substrat.

Le rendement de polymérisation sera principalement utilisé afin de s'affranchir de l'évaporation des gouttelettes lors de la phase de transit entre la buse et le substrat.

La pesée de tous les échantillons indique qu'il existe une masse résiduelle comprise entre 0 et 1,54 mg sur des échantillons de 25cm², par rapport au substrat non traité après les phases de polymérisation et de séchage. Les rendements de polymérisation sont alors compris entre 0 et 72,5%.

Le fait que cette quantité de matière ne s'évapore pas sous vide permet d'envisager que ce dépôt soit dû à la polymérisation du monomère déposé par PEHD. Ceci peut être alors confirmé par l'étude de la morphologie de la surface de ces dépôts et par l'étude de la structure du polymère formé.

II.2.2 Morphologie du substrat avant et après dépôt

La partie I. de ce chapitre a permis de montrer la différence de rugosité entre le polystyrène non traité et traité par décharge à barrière diélectrique. Cette modification de la rugosité de surface provient d'un échauffement de la surface du substrat sous l'effet des filaments de décharge entraînant une série d'évaporation/condensation (Figure 90).

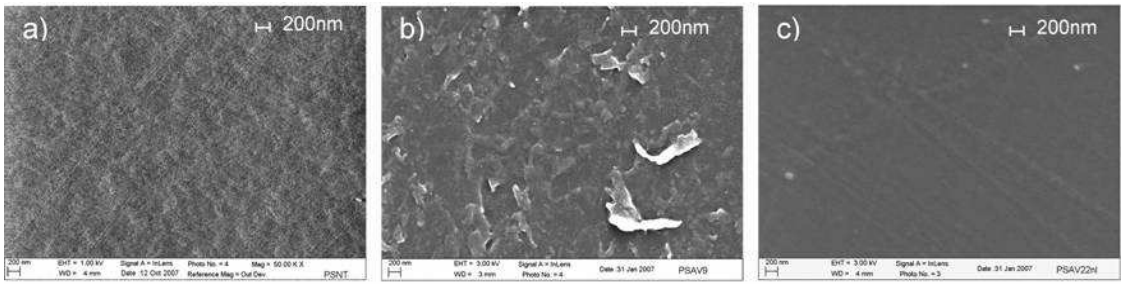


Figure 90 : Observations au MEB d'un a) PS non traité, b) PS traité par DBD et c) PS traité ayant subit un dépôt.
(Conditions : décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=62,5µg/cm²)

La comparaison des photos b) et c) de la Figure 90 montre que la rugosité de surface de l'échantillon après dépôt est moins importante que celle du PS traité DBD sans dépôt. Cela indique un bon recouvrement du substrat par la couche mince de polymère formée.

La présence du dépôt est également confirmée par la différence de comportement sous le flux d'électrons de l'échantillon prétraité par DBD avec et sans dépôt. En effet, lorsque le faisceau d'électrons est concentré sur une zone d'un échantillon isolant pendant quelques minutes, il y a accumulation des charges en surface, déformant ainsi l'image. Une fine couche d'or déposée par plasma sur les échantillons permet de limiter ce phénomène en écoulant les charges, mais, pour des temps longs d'exposition, la polarisation a quand même lieu. L'interaction avec le flux d'électrons des surfaces possédant un dépôt étant plus importante que celle du substrat polymère seul, il existe une différence dans la structure et les propriétés électriques des échantillons vierges et avec dépôt.

Le caractère isolant de ce dépôt, mis en évidence par sa réaction sous le faisceau d'électrons lors des analyses et par son état de surface, confirme le dépôt d'une couche solide, isolante et homogène de polymère.

La formation d'un dépôt est également confirmée par la réalisation d'un cliché MEB de la tranche d'un échantillon (Figure 91). Cette figure indique qu'un polymère est bien déposé en surface du substrat. Son épaisseur est mesurée a environ 9,5 µm et la vitesse de dépôt est donc de 400 nm/s pour un temps de passage sous le spray de 25 s. Entre le substrat et le dépôt, il existe une sorte de palier. L'échantillon ayant été coupé aux ciseaux, cette différence de niveau provient de l'écrasement de la couche sur quelques µm par l'action mécanique lors de la coupe.

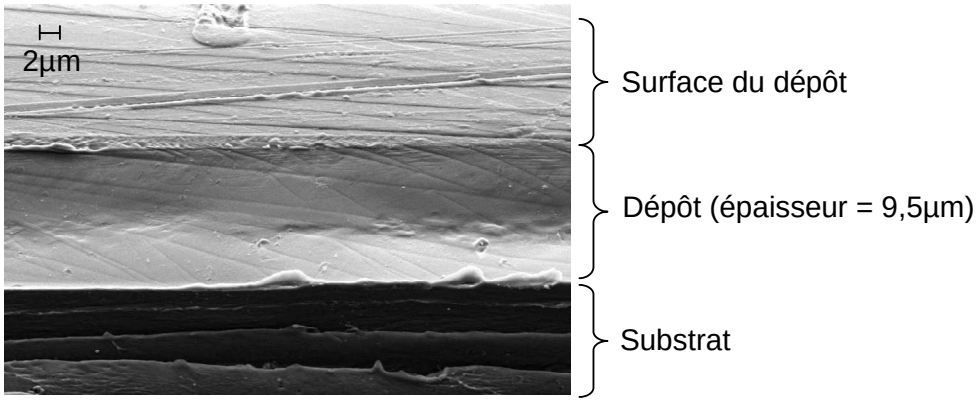


Figure 91 : Tranche d'un échantillon de polyDEGMVE par MEB
(Condition : PS, DEGMVE, décharge plan-plan, E_s=1,4J/cm², Δt=15s, m_s=130µg/cm²)

II.2.3 Structure de la couche formée

Les mesures de masses et les analyses par microscopie électronique a balayage ont permis de mettre en évidence la présence d'un dépôt en surface des substrats prétraités. Cette partie va permettre d'analyser la structure des couches formées en analysant la composition chimique en surface et en volume des dépôts.

II.2.3.1 Composition chimique des dépôts

a Fonctionnalité des dépôts

La fonctionnalité des dépôts sera mesurée comme indiqué dans le chapitre 2, pour pouvoir comparer les dépôts réalisés en post-décharge à pression atmosphérique avec les dépôts réalisés par plasma basse pression.

Deux méthodes peuvent alors être utilisées pour mesurer l'efficacité de la polymérisation pour l'incorporation de fonctions C-O (relatives aux fonctions éther et alcool) :

i) le pourcentage « relatif » de fonctions C-O mesuré par XPS correspondant à la proportion de fonctions éther et alcool par rapport aux autres fonctions en assumant que le total des fonctions carbonées est normalisé à 100% :

$$\%(C-O)relatif = \frac{Aire\ (C-O)}{Aire\ (C1s)} \times 100$$

ii) la sélectivité du procédé quant à la conservation des fonctions C-O par rapport au monomère initial :

$$Sélectivité\ (\%) = \frac{\%C-O\ relatif\ \ par\ XPS}{\%C-O\ théorique} \times 100$$

La molécule de DEGMVE (CH_2=CH-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH) possède 5 carbones simplement liés à un oxygène sur les 6 carbones de la molécule. Le pourcentage théorique de fonctions C-O est donc de 5/6 soit 83,3%.

b Composition surfacique des dépôts

b.1 Mouillabilité des substrats avant et après dépôt

La Figure 92 représente l'angle de contact de l'eau pour les différents stades de la formation des dépôts pour des substrats de polystyrène (PS) et de polyéthylène (PE).

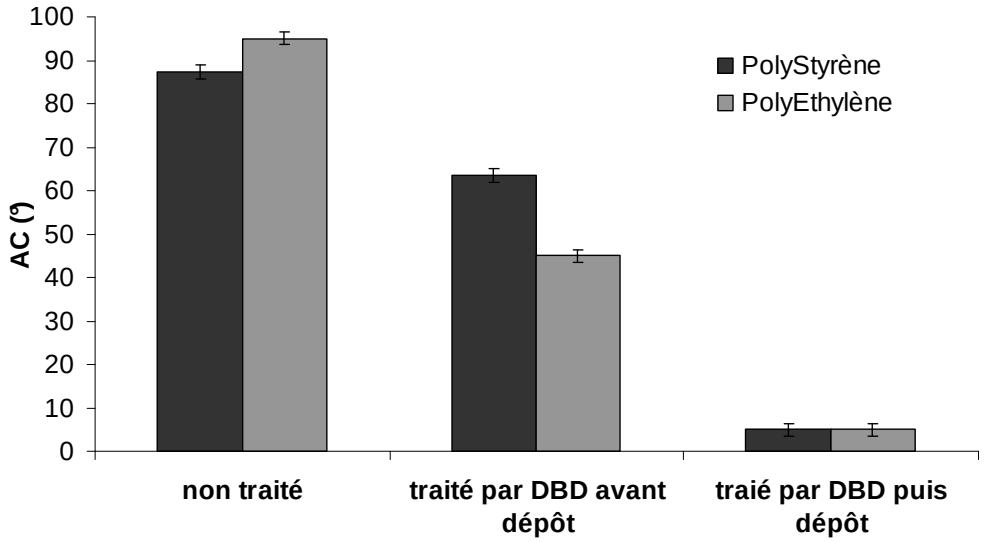


Figure 92 : Evolution de la valeur de l'angle de contact (AC) de l'eau aux différents stades du procédé sur le polystyrène et le polyéthylène.
(Conditions : décharge barreau-plan, PS, DEGMVE, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=62,5µg/cm² ; PE, DEGMVE, E_s=3,1J/cm², Δt=50s, m_s=54µg/cm²)

Le polystyrène et le polyéthylène non traités possèdent un angle de contact de l'eau relativement élevé, respectivement de 87° et de 95°. Cela est dû à leur structure uniquement hydrocarbonée avec très peu de groupements polaires dans la chaîne polymère.

Le traitement par DBD diminue l'angle de contact des substrats, par la création de nouvelles fonctions polaires (C-O, C=O, et O-C=O) par interaction entre les filaments de décharge et la surface. Cependant, la différence d'angle de contact entre les deux substrats testés indique une interaction plasma/surface différente. En effet, alors que la densité surfacique d'énergie est supérieure dans le cas du PS par rapport au PE, la quantité de

fonctions polaires est supérieure pour le polyéthylène. Il semblerait qu'il soit plus facile de générer des fonctions polaires sur du PE que sur du PS. La raison peut provenir d'une ouverture du cycle aromatique plus difficile à cause de la plus grande stabilité par résonance des carbones présents dans les cycles aromatiques du PS.

Après la pulvérisation EHD du DEGMVE, la valeur de l'angle de contact de la couche de polymère formée chute à environ 5 degrés. Cette forte modification de la mouillabilité indique la création d'un dépôt en surface possédant un nombre très important de fonctions polaires. La valeur de l'angle de contact des surfaces après polymérisation et séchage semble être indépendante de la nature du substrat, ce qui confirme l'hypothèse d'un dépôt possédant des fonctions polaires en surface, recouvrant la totalité du substrat sous-jacent.

b.2 Composition surfacique par XPS

L'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet de connaître la proportion de chaque type de fonctions carbonées (C-C, C=C, C-O, C=O, O-C=O) en surface du dépôt formé sur les substrats de polystyrène. Dans un premier temps, les modifications chimiques apportées par le dépôt par rapport aux substrats non traités et traités par DBD seront étudiées, grâce à des spectres de « survol » entre 0 et 1200 eV. Le pic correspondant au carbone C1s centré à 285 eV sera ensuite analysé afin de déterminer la nature chimique des fonctions carbonées présentes en surface du matériau.

L'analyse des spectres XPS de survol en basse résolution (Figure 93) montre l'évolution de l'intensité des différents atomes (majoritairement le carbone et l'oxygène, les impuretés étant présentes à l'état de trace <1%) en fonction des différents stades du procédé.

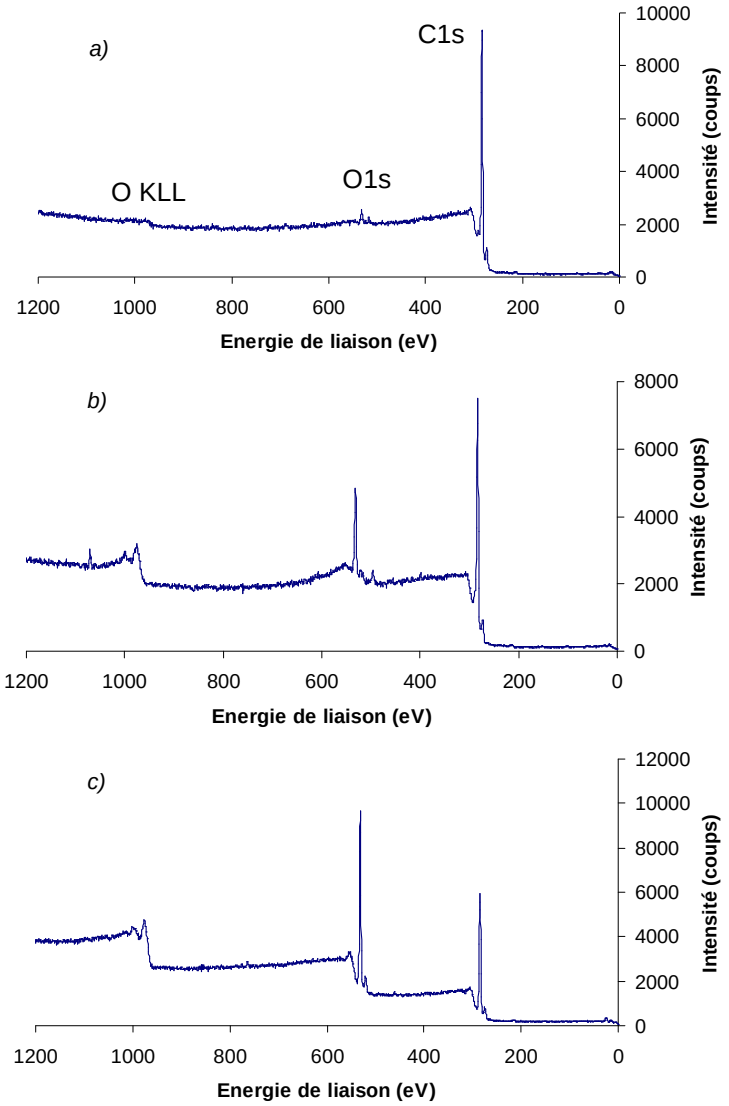


Figure 93 : Spectres XPS globaux du a) PS non traité, b) PS traité par DBD et c) d'un dépôt de polyDEGMVE réalisé sur PS prétraité par DBD.
(Conditions : décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=62,5g/cm²)

L'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène entre le substrat non traité et le substrat traité par DBD a été expliquée précédemment par l'incorporation de fonctions oxygénées due à l'interaction plasma / surface. Le dépôt créé par pulvérisation EHD augmente encore cette quantité d'oxygène et diminue celle du carbone, ce qui explique la diminution de l'angle de contact de l'eau. Le rapport O/C passe d'environ 15% pour le substrat traité par DBD à 52% pour le substrat recouvert d'un dépôt. Cette valeur du rapport O/C coïncide avec le rapport théorique attendu pour le monomère qui comporte 3 atomes d'oxygène pour 6 atomes de carbone.

Afin d'approfondir l'étude de cette modification chimique en surface, les spectres haute résolution centrés sur le pic C1s vers 285 eV ont été utilisés (Figure 94).

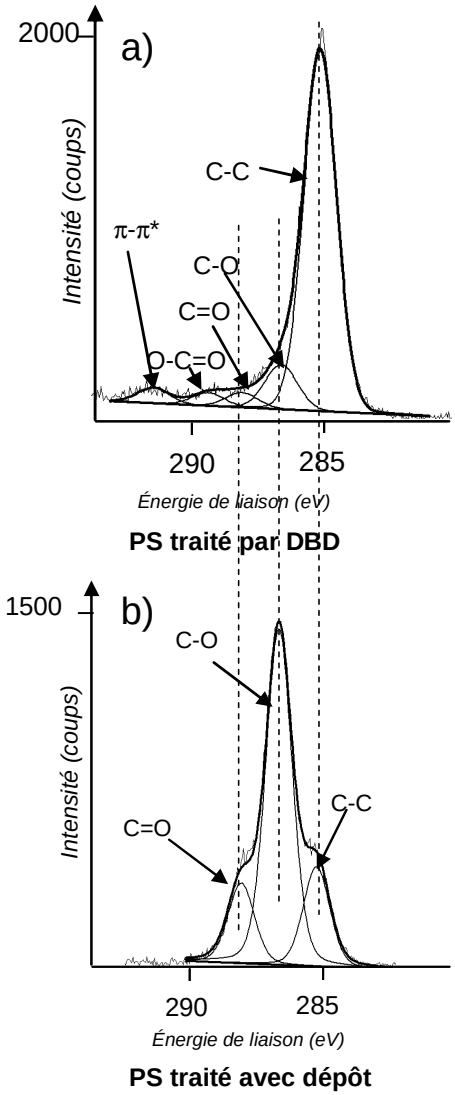


Figure 94 : Spectres XPS haute résolution du pic C1s de polystyrène a) traité par DBD (E_s=9,3J/cm², décharge barreau-plan, d(i-e)=0,5mm,) et b) d'un polystyrène traité dans les mêmes conditions avec ensuite un dépôt de polyDEGMVE formé par PEHD en mode cône-jet. (Conditions : décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=62,5g/cm²)

L'analyse des spectres permet de souligner les faits expérimentaux suivants :

i) Le pic majoritaire après déconvolution pour le substrat avec dépôt devient le pic relatif aux fonctions éthers et alcools (C-O-C et C-O-H ne pouvant être distingués). Le pourcentage relatif de la fonction C-C décroît de 80% à 22% par rapport à la somme de l'intensité de toutes les fonctions. La fonction C-O passe quant à elle de 10 à 61%

ii) Le pic relatif à la fonction π-π* aromatique des groupements phényliques du polystyrène à 291,6eV n'apparaît plus après dépôt. Cela qui signifie que le substrat n'est plus visible en XPS dont la profondeur d'information est de l'ordre de 10 nm.

Il y a donc bien création d'un dépôt possédant en majorité des groupements éthers et dont le rapport O/C est proche de celui relatif au monomère DEGMVE.

L'analyse du PS traité par DBD (Figure 94b) indique également la présence de la fonction C=O, en quantité non négligeable (16%). Cette fonction n'étant pas présente dans la structure du monomère, elle provient du mécanisme réactionnel de la polymérisation et/ou d'une post-oxydation du dépôt avec l'oxygène atmosphérique. Si cette fonction est générée par la polymérisation du DEGMVE, alors elle sera présente dans l'ensemble de la couche de polymère. Le prochain paragraphe portera sur l'étude de la composition volumique de la couche de polymère par des mesures de spectrométrie infrarouge en réflexion totale atténuée (FTIR-ATR).

Cependant, avant de s'intéresser à la composition volumique des dépôts, nous avons pu remarquer que, pour une densité surfacique d'énergie inférieures à 9,3 J/cm², les spectres XPS des dépôts ne présentaient pas les mêmes caractéristiques (Figure 95).

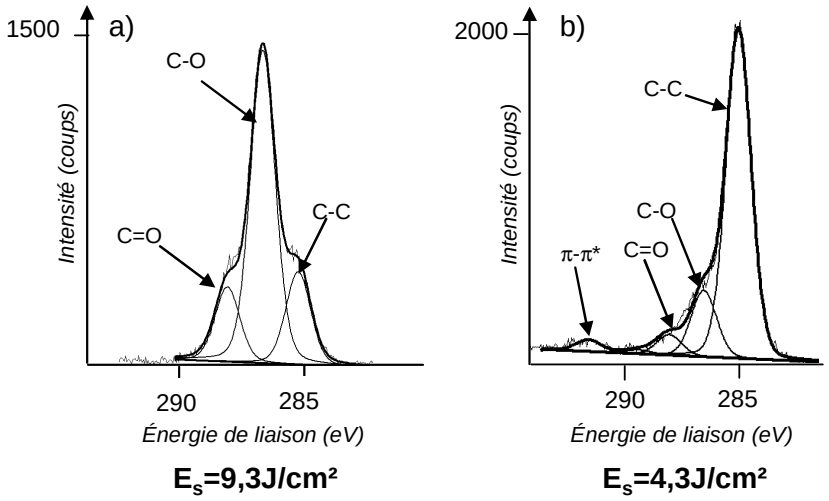


Figure 95 : Spectres XPS haute résolution du pic C1s de PS traités par DBD avec dépôt. (Conditions : décharge barreau-plan, a) E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=62,5g/cm² ; b) E_s=4,3J/cm², Δt=20s, m_s=90µg/cm²)

Sur la Figure 95b, correspondant à un dépôt réalisé avec une densité surfacique d'énergie de 4,3 J/cm², le pic majoritaire représente la fonction C-C (76,2%). Ensuite, la présence de la composante π–π* (2,6%) à 291,5 eV indique que du polystyrène est détecté. La présence d'un dépôt est cependant suggérée par le rapport O/C de cet échantillon, mesuré à 22,7% alors que le rapport O/C du substrat prétraité par DBD sans dépôt avec la même densité surfacique d'énergie (E_s = 4,3 J/cm²) est de 14,4%.

Plusieurs hypothèses peuvent alors être formulées afin d'expliquer ce phénomène :

1) l'épaisseur du dépôt formé est inférieur à la profondeur d'information de l'XPS, soit environ 10nm ;

2) le dépôt est craquelé ou sous forme d'îlots indépendants ce qui permet d'analyser également du polystyrène non recouvert, lors de l'analyse ;

3) des fragments de polystyrène sont dissous ou solubilisés dans la matrice du dépôt.

La première hypothèse est contredite par les mesures d'épaisseur des dépôts par MEB qui indiquent une épaisseur de plusieurs micromètres. Cette valeur est largement supérieure à la profondeur d'information de l'XPS donc cette hypothèse ne sera pas retenue.

La seconde hypothèse est infirmée par les photos prises en microscopie électronique à balayage. L'état de surface des dépôts ne présente pas d'irrégularités telles que des craquelures profondes ou une inhomogénéité de répartition du dépôt. Cette hypothèse ne pourra donc également pas être retenue.

La troisième hypothèse a été testée par le biais de mesures HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) et les résultats sont présentés dans le prochain paragraphe.

c Composition volumique

c.1 Etude de la solubilisation du polystyrène dans la couche mince liquide de DEGMVE par HPLC

Afin de valider l'hypothèse que des fragments de polystyrène sont entraînés par la présence du monomère liquide, des échantillons de polystyrène non traités et traités par DBD ont été mis en contact avec du DEGMVE liquide pendant 24 h. Le DEGMVE est ensuite dilué avec du méthanol (rapport 1/100 en volume) avant d'introduire 20 µL de cette solution dans la colonne. Le protocole utilisé est défini en Annexe 4.

Dans un premier temps, une référence de ces analyses a été effectuée en injectant le mélange de solvants DEGMVE/Méthanol dans la colonne, dont le chromatogramme est présenté sur la Figure 96.

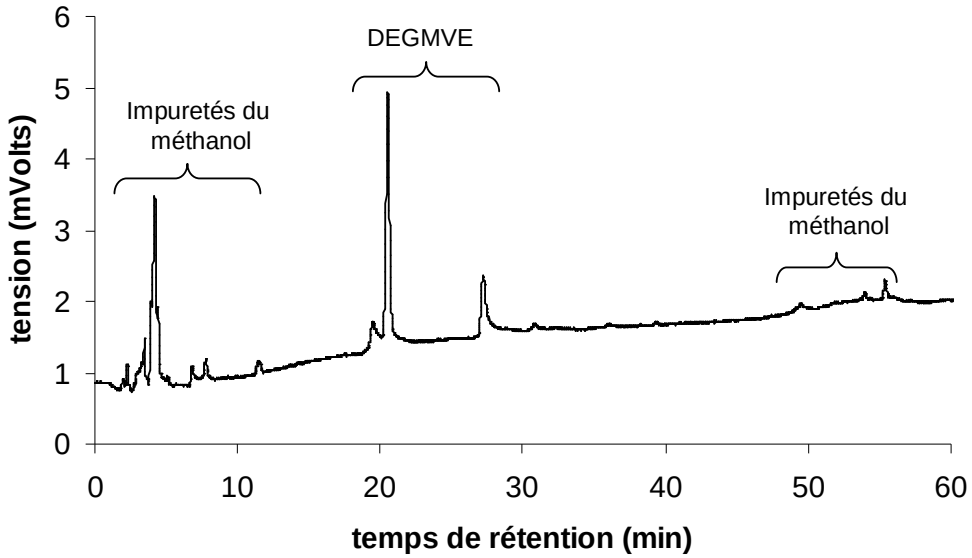


Figure 96 : Chromatogramme d'un mélange de référence DEGMVE/méthanol par HPLC. (Conditions : DEGMVE/méthanol 1/100 en volume, Vinjecté=20µL, éluant : acétonitrile/eau, Q(éluant)=0,5mL/min, Colonne : Pursuit5 C18, λ=254nm)

En injectant également le méthanol seul, les pics relatifs aux deux solvants ont pu être distingués comme indiqué sur le chromatogramme. Malgré la pureté du méthanol (qualité HPLC à 99,8%), plusieurs pics relatifs à ce composé sont présents. Il s'agit des impuretés phényliques présentes dans la solution. Leur intensité est du même ordre de grandeur que celle du DEGMVE à cause du rapport de dilution de 1/100 entre les deux solvants.

Les pics présents sur le chromatogramme du mélange de solvants pur étant définis, les chromatogrammes réalisés en lavant un échantillon de polystyrène non traité et un échantillon de polystyrène traité par DBD (E_s = 9,3 J/cm²) vont être étudiés (Figure 97).

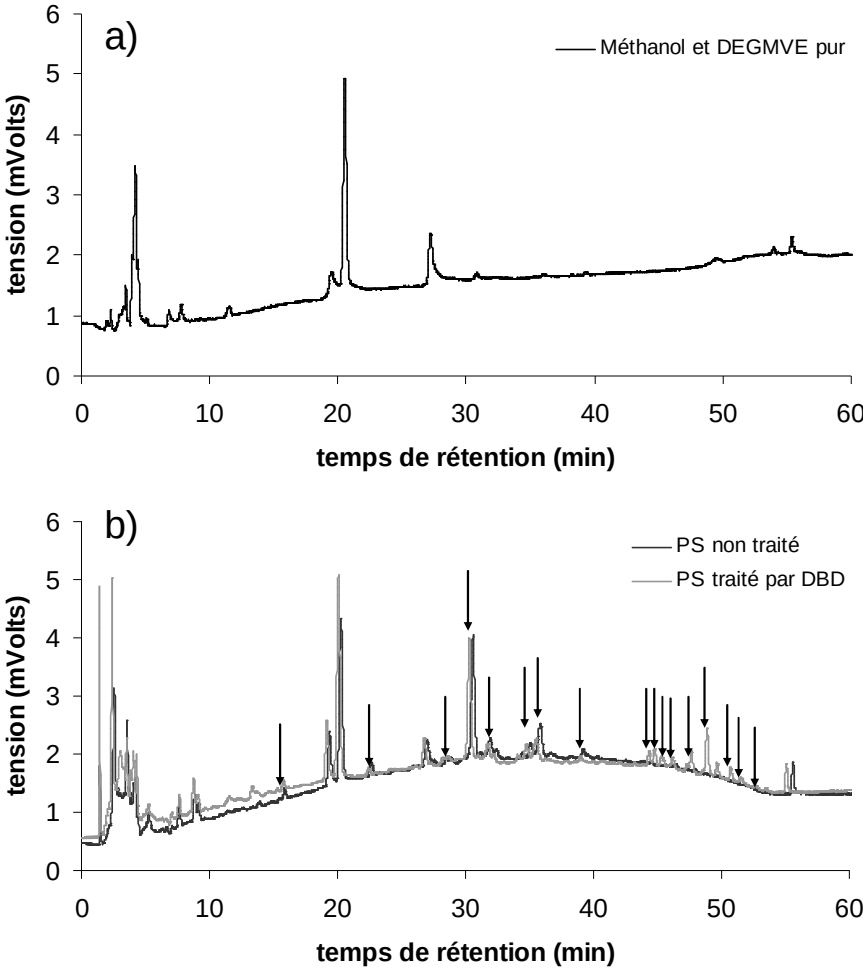


Figure 97 : Chromatogrammes a) du mélange de méthanol et DEGMVE purs, b) de la solution de DEGMVE mise en contact avec du Polystyrène non traité et traité par DBD. (Conditions : DEGMVE/méthanol 1/100 en volume, échantillon traité DBD : décharge barreau-plan, E_s=4,3J/cm², temps de contact entre DEGMVE et substrat=24h, Vinjecté=20µL, éluant : acétonitrile/eau, Q(éluant) = 0,5 mL/min, Colonne : Pursuit5 C18, λ = 254 nm)

Un certain nombre de pics sortent à des temps de rétention différents de ceux du spectre de référence (indiqués par une flèche). Cela signifie que des composés autres que le DEGMVE et le méthanol sont présents dans la solution. Il est possible de supposer que ce sont des fragments de polystyrène qui se sont détachés de la surface ou dissous dans le DEGMVE. Le fait que ces fragments soient visibles par une détection par UV à 254 nm (caractéristique des groupements aromatiques) confirme cette hypothèse.

Les chromatogrammes du PS non traité et traité par DBD sont très similaires avec des intensités de pics quasiment identiques. Cependant, entre 44 et 54 min de temps de rétention, il existe neuf pics présents sur le chromatogramme du PS traité par DBD qui sont absents de

celui du PS non traité. Le temps de rétention étant assez élevé pour ces composés, nous pouvons supposer que ce sont des fragments très apolaires probablement à longue chaîne.

Afin de confirmer cette hypothèse, les chromatogrammes de trois composés purs (toluène, éthylbenzène et méthyl-naphtalène) et d'une solution de référence appelée HAP-16 (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) ont également été réalisés dans les mêmes conditions. Cette solution HAP-16 contient 16 composés aromatiques possédant de 2 à 6 cycles phényliques. Les structures de ces différents composés ainsi que celles des trois composés purs étudiés (toluène, éthylbenzène et méthylnaphtalène) sont représentés dans le Tableau 24.

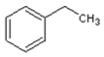
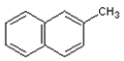
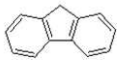
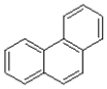
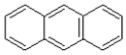
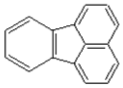
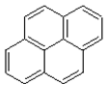
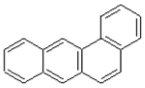
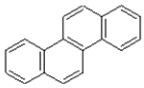
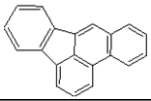
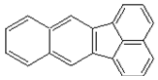
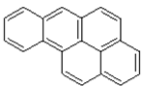
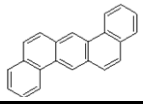
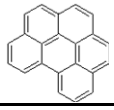
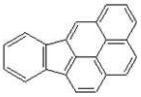
Toluène	Ethylbenzène	Méthyl-naphtalène	Naphtalène	Acenaphthylène
				
Acenaphthène	**Fluorène**	**Phénanthrène**	**Anthracène**	**Fluoranthène**
				
Pyrène	**Benz[a]anthracène**	**Chrysène**	**Benzo[b]fluoranthène**	**Benzo[k]fluoranthène**
				
Benzo[a]pyrène	**Dibenzo[a,h]anthracène**	**Benzo[ghi]perylène**	**Indeno[1,2,3c-d]pyrène**	
				

Tableau 24 : Noms et structures chimiques des composés de la solution de HAP-16 et des trois composés purs servant de références.

Le chromatogramme de ces différents composés est reporté sur la Figure 98.

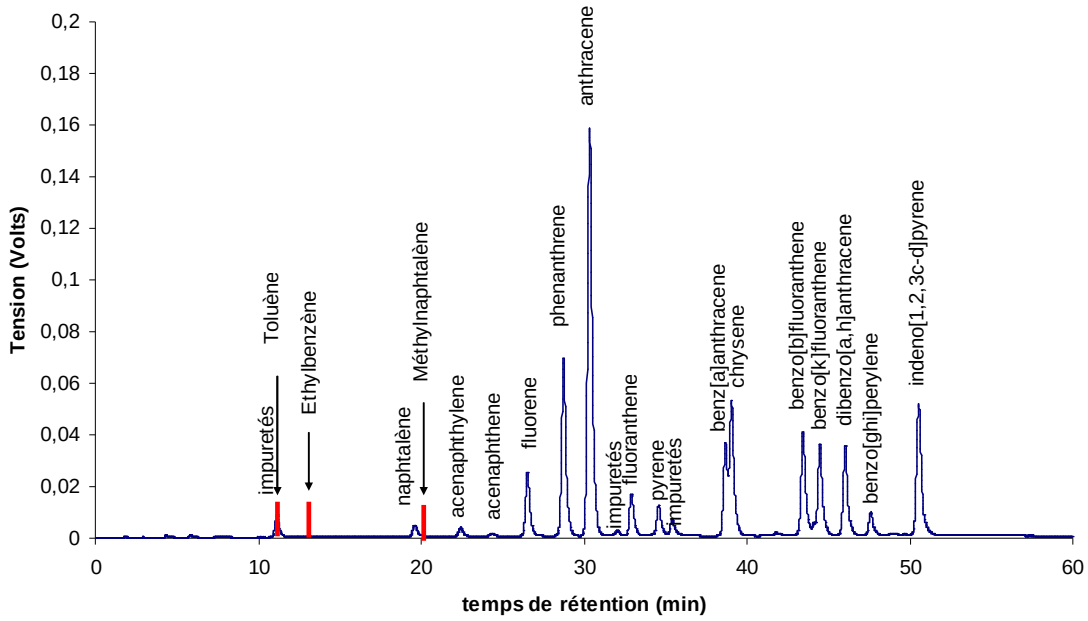


Figure 98 : chromatogramme par HPLC de la solution commerciale de HAP-16 et de trois composés purs (toluène, éthylbenzène, méthylnaphtalène).
(Conditions : Vinjecté = 20 µL, éluant : acétonitrile/eau, Q(éluant) = 0,5 mL/min, Colonne : Pursuit5 C18, λ = 254 nm)

Le chromatogramme de la solution de HAP indique que, pour des structures de composés proches, plus la masse molaire du composé est grande et plus les espèces sont apolaires. Elles sortent donc pour des temps de rétention élevés.

La différence observée, entre 44 et 54 min, pour les chromatogrammes du PS non traité et traité par DBD, indique donc que le prétraitement par décharge à barrière diélectrique tend à créer des fragments à longue chaîne et à haut poids moléculaire peu solidaires de la matrice polymère : ces fragments pouvaient constituer des sites de délamination partiels des dépôts futurs.

L'hypothèse d'une solubilisation des fragments de polystyrène créés par la décharge dans la couche de polyDEGMVE est donc vérifiée et pourrait expliquer les résultats XPS en considérant leur présence possible en surface. La différence de composition de surface entre les échantillons réalisés à 9,3 J/cm² et à 4,3 J/cm² reste cependant à éclaircir. L'hypothèse que nous avons formulée est que, pour une densité surfacique d'énergie élevée, la vitesse initiale de polymérisation est plus grande que pour des densités surfaciques d'énergie inférieures à 9,3 J/cm². Cette première étape rapide empêcherait les fragments de polystyrène de se mélanger à la solution en les emprisonnant dans les premières couches de la matrice polymère du dépôt. Cette hypothèse n'ayant cependant pas pu être testée, les analyses de surface effectuées par XPS seront difficilement interprétables.

c.2 Composition volumique de la couche formée par FTIR-ATR

Cette étude par FTIR-ATR (InfraRouge à Transformée de Fourrier par Réflexion Totale Atténuée) permet de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes dans le volume de la couche de polymère. Le principe de cette méthode d'analyse est reporté en annexe 5, mais il est important de retenir que la profondeur de pénétration de l'onde évanescente est d'environ 0,6 µm à 1000 cm^{-1} et que cette valeur est dépendante de la longueur d'onde. L'épaisseur de dépôt analysée n'est donc pas constante le long du spectre.

Dans un premier temps, l'étude portera sur les bandes caractéristiques du substrat de polystyrène non traité, puis sur le spectre FTIR-ATR d'un substrat de PS traité par DBD avec dépôt polymérisé en le comparant au spectre du monomère liquide pur.

Le spectre FTIR-ATR du PS non traité (Figure 99) indique la présence des fonctions C=C, C-C et C-H aromatiques représentatifs du groupement phényle de la molécule. Les liaisons C-C et C-H aliphatiques sont également indexées et correspondent aux liaisons CH-CH_2 de la structure.

La présence de liaisons de type C-O peut être expliquée soit par l'oxydation du substrat à l'air, soit par le procédé de fabrication du matériau (%O/C PS non traité = 6%).

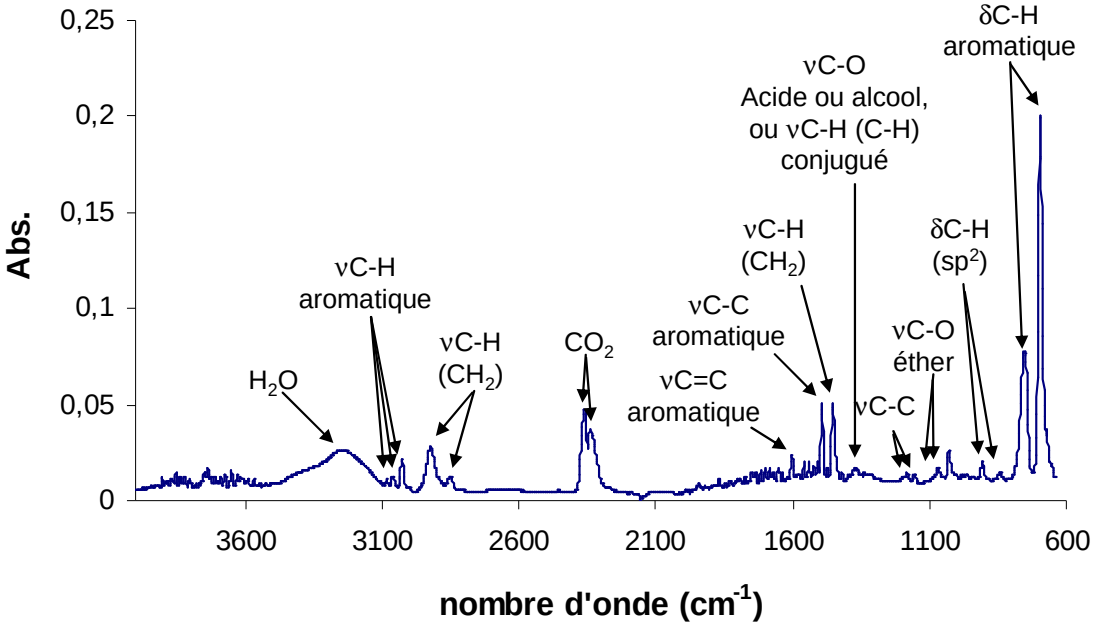


Figure 99 : Spectre FTIR-ATR du PS non traité

La comparaison de ce spectre avec celui du PS traité par DBD avec dépôt (Figure 100) permet de connaître la structure du polymère formé. Premièrement, le doublet à 1066 et 1126cm^{-1} est caractéristique des bandes vibrationnelles de la fonction éther et le massif vers

3400cm^{-1} de la fonction alcool. La différenciation entre les fonctions éther et alcool par XPS n'étant pas possible, la confirmation que la fonction éther du monomère est bien conservée lors de la polymérisation est donnée par ce spectre FTIR-ATR.

Cependant, les harmoniques et les bandes de déformation de la liaison C-H aromatique monosubstitué sont également présentes sur ce spectre. Elles correspondent à des bandes caractéristiques du polystyrène, ce qui pourrait signifier que la profondeur de pénétration des ondes évanescentes est supérieure à l'épaisseur du dépôt car l'on détecte la présence du substrat. Cependant, l'épaisseur mesurée des dépôts étant de quelques µm, il est probable que la présence de ces pics relatifs à des groupements phényliques provient des fragments de PS solubilisés dans la matrice du polymère.

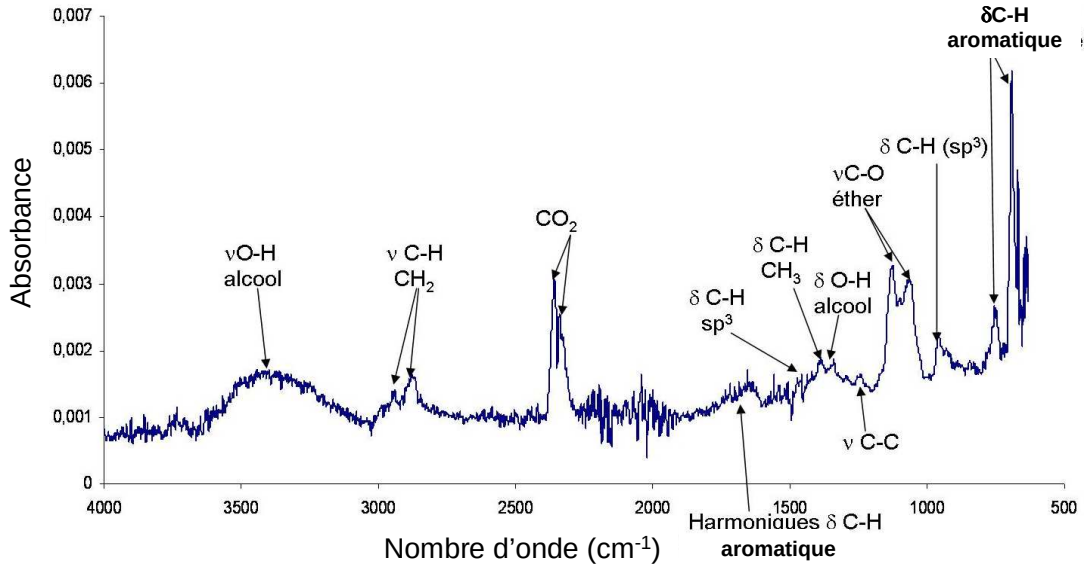


Figure 100 : Spectre FTIR-ATR au centre du PS traité par DBD avec dépôt de DEGMVE. (Conditions : PS, DEGMVE, décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=179µg/cm²)

La comparaison avec le spectre de référence (Figure 101) du monomère DEGMVE pur liquide indique qu'il y a bien rétention des fonctions éther et alcool lors de la polymérisation. Cependant, les bandes de la fonction C=C et C-H (CH=CH) respectivement à 1620 et 970cm^{-1} ont disparu pour le spectre du PS avec dépôt. Cela signifie que la polymérisation a bien eu lieu par le biais de la double liaison vinylique.

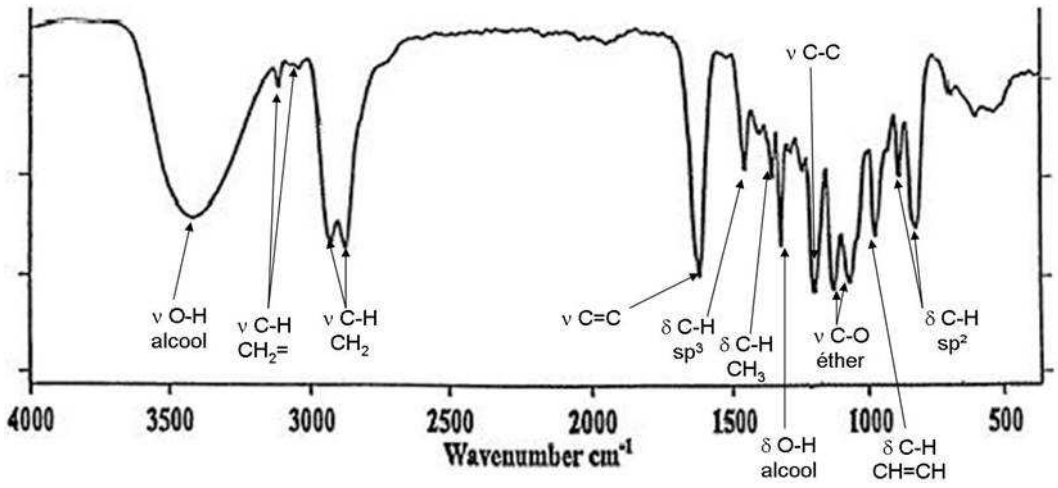


Figure 101 : Spectre FTIR du DEGMVE pur liquide. (Sigma-Aldrich)

L'analyse des données fournies par les analyses XPS a montré la présence en surface de fonctions C=O. La fréquence de vibration de ce type de liaison est comprise entre 1660 et 1820 cm^{-1} suivant le groupement chimique auquel il appartient (aldéhyde, cétone, acide,…). De plus, le coefficient d'extinction molaire de cette fonction étant élevé, la bande vibrationnelle de la liaison C=O est généralement très intense. Sur le spectre de la Figure 100, aucun pic intense dans cette région n'est détecté. La polymérisation n'engendre donc pas de fonction C=O en volume. Ces fonctions carbonyles observées en surface des échantillons par XPS proviennent donc d'une post oxydation des dépôts avec l'oxygène de l'air, probablement par le biais des fonctions alcool.

L'ensemble de ces techniques d'analyse a permis de démontrer que la polymérisation du DEGMVE a bien lieu dans nos conditions d'étude. Les dépôts obtenus sont solides, hydrophiles, isolants, possèdent des fonctions éther et leur épaisseur est de quelques µm. La polymérisation s'effectue par le biais de la double liaison vinylique du monomère en conservant les fonctions éther et alcool initiales. L'étude de la composition volumique de la couche a également indiqué qu'une post oxydation à l'air des dépôts avait lieu. Les polymères fonctionnels obtenus après prétraitement de la surface par DBD et dépôt du monomère liquide seront nommés « polyDEGMVE ».

Les analyses par HPLC ont cependant démontré que des fragments de polystyrène pouvaient être solubilisés ou entraînés en solution. Cela induit une perturbation sur la composition chimique réelle tant en surface qu'en volume de la couche mince.

II.2.3.2 Homogénéité sur la largeur des dépôts

Dans cette partie, l'homogénéité des couches de polyDEGMVE en volume et en surface est étudiée par le biais des analyses FTIR-ATR, XPS et d'angle de contact. Seule l'homogénéité le long de l'axe perpendiculaire au déplacement du substrat est mesurée car le substrat étant en mouvement rectiligne uniforme (vitesse constante) lors du passage sous le spray, le dépôt est homogène suivant l'axe parallèle au déplacement du substrat.

a Homogénéité en volume

La mesure de l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt a été réalisée grâce à des mesures par FTIR-ATR le long de l'axe perpendiculaire au déplacement du substrat. En effet, l'absorbance de la fonction éther diminue lorsque l'on s'éloigne du centre de l'échantillon le long de cet axe et l'intensité des bandes des fonctions aromatiques augmente (Figure 102).

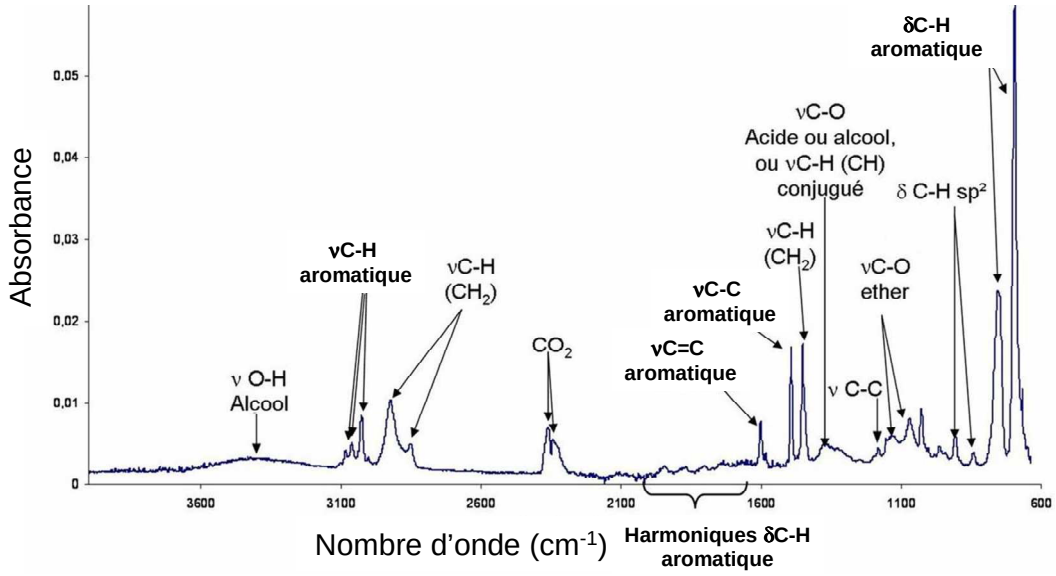


Figure 102 : Spectre FTIR-ATR à 2cm du centre du PS traité par DBD avec dépôt de DEGMVE.
(Conditions : PS, DEGMVE, décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=179µg/cm²)

La Figure 103 représente l'évolution de l'absorbance de la fonction C-O (1126cm^{-1}) en fonction de la position de l'analyse sur le substrat (la valeur à 0cm correspond à l'analyse réalisée au centre de l'échantillon). Ces résultats sont comparés avec une étude précédente[13] portant sur la polymérisation d'acide acrylique sur PE avec la décharge barreau-plan.

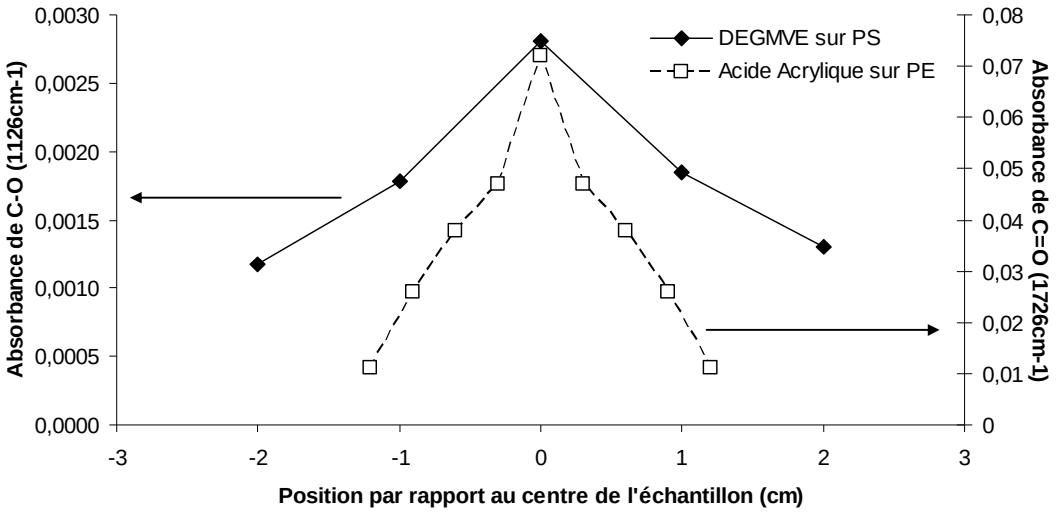


Figure 103 : Evolution de l'absorbance de la fonction éther et de l'absorbance de la fonction C=O[13] en fonction de la position de l'analyse suivant l'axe perpendiculaire au déplacement du substrat.
(Conditions : PS, DEGMVE, décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=179µg/cm² et PE, Acide acrylique)

Sur cette figure, l'intensité de la bande caractéristique de la fonction éther est maximum au centre de l'échantillon et décroît radialement comme déjà observé pour des dépôts de poly(acide acrylique) sur polyéthylène en corrélation avec l'épaisseur du dépôt[13].

En effet, le flux de gouttes (en nombre de gouttes/cm²/s) déposé sur la surface est maximum au niveau de l'axe de la buse, au centre des échantillons, puis décroît lorsque l'on s'éloigne du centre, ce qui explique ce profil d'épaisseur.

L'épaisseur des couches de polyDEGMVE n'est donc pas homogène suivant l'axe perpendiculaire au défilement du substrat. Pour l'ensemble des analyses, nous choisirons donc d'utiliser préférentiellement la bande centrale des échantillons afin d'analyser la zone possédant la quantité maximum de polymère.

b Homogénéité en surface

Une étude a été réalisée sur l'homogénéité de la composition chimique en surface d'un échantillon réalisé à une densité surfacique d'énergie de 9,3 J/cm² pour lequel les fragments de polystyrène ne perturbent pas la mesure. Les pourcentages des différentes composantes du pic C1s sont représentés sur la Figure 104.

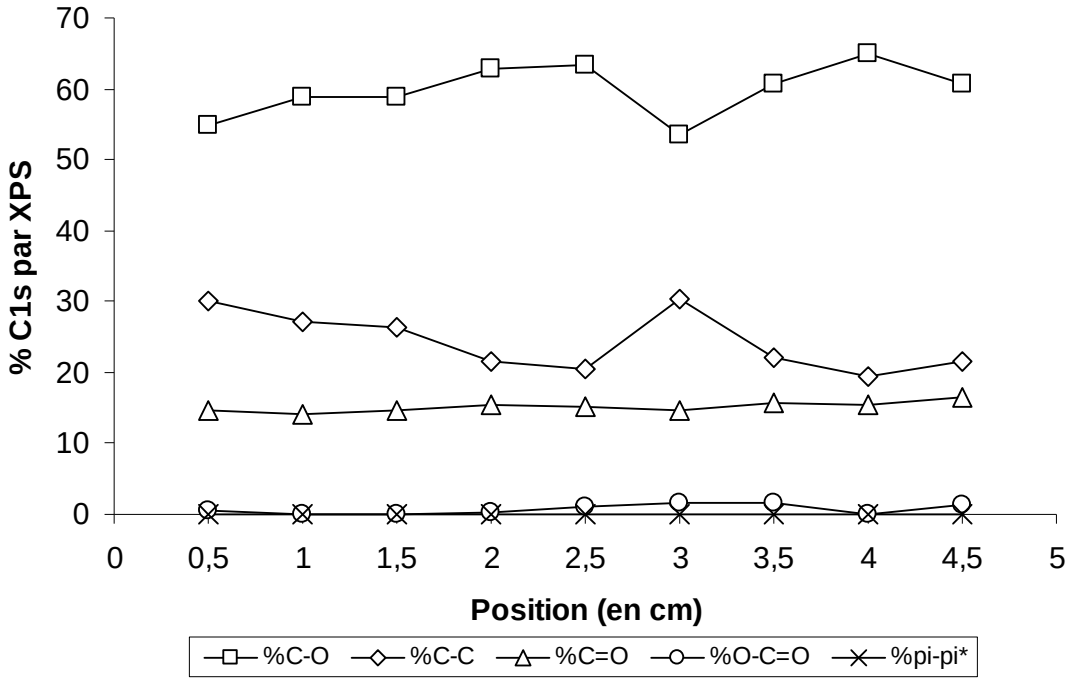


Figure 104 : Evolution des pourcentages des différentes composantes du pic C1s par XPS d'un échantillon de PS traité DBD avec un dépôt de polyDEGMVE en fonction de la position suivant l'axe perpendiculaire au défilement du substrat.
(Conditions : décharge barreau-plan, E_s = 9,3 J/cm², Δt = 23s, m_s = 62,5 µg/cm²)

Le pourcentage des composantes C=O et O-C=O est quasiment constant tout au long de l'axe perpendiculaire au défilement du substrat. La composante π–π∗ n'est présente sur aucun des spectres, ce qui signifie que le recouvrement du substrat par le dépôt est bon et que l'épaisseur du dépôt est d'au moins 10 nm. Cependant, les pourcentages des fonctions C-C et C-O présentent une certaine hétérogénéité. Le calcul de l'écart type indique, pour ces deux composantes, une variation d'environ 4% par rapport à la valeur moyenne de la série de mesure.

II.3 Influence des conditions opératoires du procédé global sur les rendements de polymérisation par initiation radicalaire en surface

Cette partie porte sur l'identification et l'influence sur les rendements de polymérisation des paramètres physiques du procédé tels que la densité surfacique d'énergie (E_s en J/cm²), le temps de transit entre le prétraitement et le dépôt (Δt) et enfin la masse déposée par unité de surface (m_s).

II.3.1 Analyse des dépôts sans prétraitement

Pour montrer l'effet du prétraitement par DBD, les masses finales après polymérisation ont été mesurées pour calculer les rendements de polymérisation sur des substrats non prétraités, avec et sans lumière et champ électrique (Figure 105). L'étude permet de connaître la part de polymérisation spontanée en volume, appelée également homopolymérisation, non initiée par les espèces actives générées par la décharge en surface du substrat.

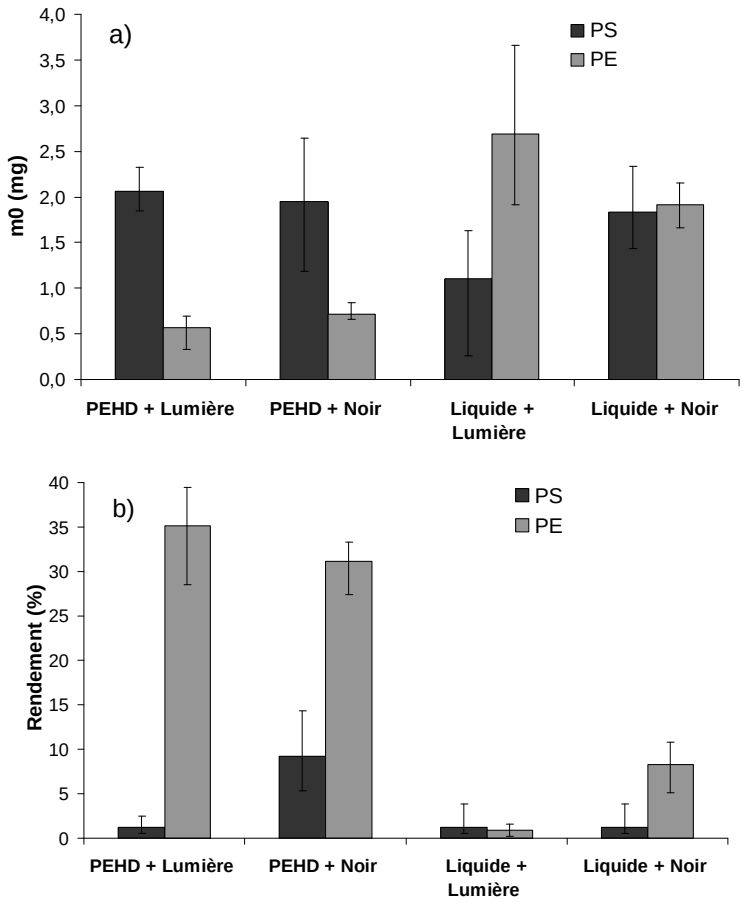


Figure 105 : Mesure a) des masses initiales et b) des rendements de polymérisation pour des échantillons non prétraité, pulvérisé par PEHD ou déposé sans champ électrique, et polymérisés à la lumière ou dans le noir.

La Figure 105 indique que, quelles que soient les conditions de dépôt du monomère (sous champ électrique grâce à la pulvérisation EHD ou sans champ électrique par dépôt de liquide et étalement manuel) et quelles que soient les conditions de stockage (dans le noir ou à la lumière à T et P ambiant), il existe une masse finale résiduelle solide après polymérisation dans les CNTP (Conditions Normales de Températures et de Pression) pendant 25h et évaporation sous vide.

L'observation du spray lors des dépôts montre que suivant le substrat utilisé, la forme du spray varie. Dans les mêmes conditions de dépôt en mode cône-jet (débit de liquide, distance inter-électrodes, tension), la taille du spray sur PS est d'environ 5cm contre environ 8cm pour le PE, au niveau du substrat. La taille des échantillons étant de 5x5cm², les pertes par non collection des gouttelettes sur la surface de l'échantillon sont importantes pour le PE. Ceci explique la disparité observée sur m0 pour les dépôts réalisés par pulvérisation EHD (Figure 105a). Pour une masse déposée par unité de surface pulvérisée identique de 130 µg/cm², un facteur 4 est obtenu entre les m0 des deux substrats. D'après les travaux de L. Tatoulian[13], le phénomène de répulsion du spray, dans le cas du PE, est dû à la polarisation de l'échantillon. En effet, des les premiers instant du dépôt, la surface de PE non prétraitée se polarise et les gouttes chargées de même polarité qui arrivent sur la surface subissent un phénomène de répulsion. Cette répulsion du spray est limitée lorsque le substrat est prétraité car des fonctions polaires sont greffées en surface rendant le substrat partiellement conducteur. Ce phénomène de répulsion n'est pas observé sur le PS. Cette différence peut provenir de la valeur d'angle de contact de l'eau des substrats non prétraités (87° pour le PS et 95° pour le PE) et/ou de la constante diélectrique des matériaux (2,3 pour le PE et 3,1 pour le PS à 1 MHz). Le PS devient alors plus conducteur, entraînant ainsi une meilleure dissipation des charges électriques en surface.

Pour les dépôts sans pulvérisation EHD, la même masse a été déposée mais lors de l'étalement du liquide sur la surface, une disparité est apparue sans rapport cette fois ci avec la nature du substrat.

D'après les mesures de masses, quelles que soient les conditions de dépôt ou de polymérisation, le PE induit une homopolymérisation en volume plus importante ou au moins égale au PS.

Pour le polystyrène, la lumière semble être un inhibiteur de la polymérisation pour les dépôts réalisés par PEHD. En revanche pour le PE, l'absence de photons permet d'augmenter les rendements seulement pour les dépôts réalisés par voie liquide. Cette différence entre les

deux substrats semble indiquer que la présence ou non de photons n'est pas un paramètre critique pour la formation d'homopolymère.

Le moyen de dépôt du monomère vinylique liquide a également été étudié et permet d'évaluer l'influence du champ électrique sur la quantité d'homopolymère formée. Pour l'ensemble des échantillons (PE / PS et lumière / noir), la Figure 105 b) indique que les dépôts réalisés par pulvérisation EHD présentent un rendement supérieur ou égal aux dépôts réalisés par étalement sans champ électrique. La molécule de monomère possède un moment dipolaire, ce qui lui permet de s'orienter par rapport au champ électrique continu. L'orientation de ces molécules semble faciliter la propagation de la homopolymérisation en volume.

Cette étude a donc permis de montrer que l'homopolymérisation (polymérisation initiée en volume et non adhérente au substrat) est favorisée par l'utilisation de la PEHD et que la lumière n'est pas un paramètre critique pour la formation d'homopolymère.

Après avoir démontré la présence d'homopolymérisation spontanée et la quantité d'homopolymère associée à chaque substrat, l'identification et l'influence des paramètres opératoires vont être étudiés, en fixant les conditions de décharge et de dépôt qui sont critiques en terme de rendements relatifs à la polymérisation.

II.3.2 Influence du délai entre la décharge DBD et le dépôt sur la durée de vie des espèces actives créées en surface

Le temps de transit entre le prétraitement par DBD et le passage de l'échantillon sous la zone de dépôt est un paramètre important du procédé.

Afin de pouvoir extrapoler les mesures de rendement de polymérisation (Figure 106) à une quantité d'espèces actives en surface du substrat, nous devons poser deux hypothèses :

Pour chaque densité surfacique d'énergie étudiée, la dynamique de dépôt d'énergie est supposée identique sur chaque échantillon, ce qui implique que la quantité de sites actifs est la même à $\Delta t = 0s$ pour tous les échantillons.

La longueur de chaîne moyenne de polymère par site actif est considérée comme constante, quelque soit le nombre de sites actifs en surface. Cette hypothèse peut être posée car il reste toujours du liquide non polymérisée après la fin de la polymérisation, ce qui indique une terminaison spontanée des chaînes de polymère.

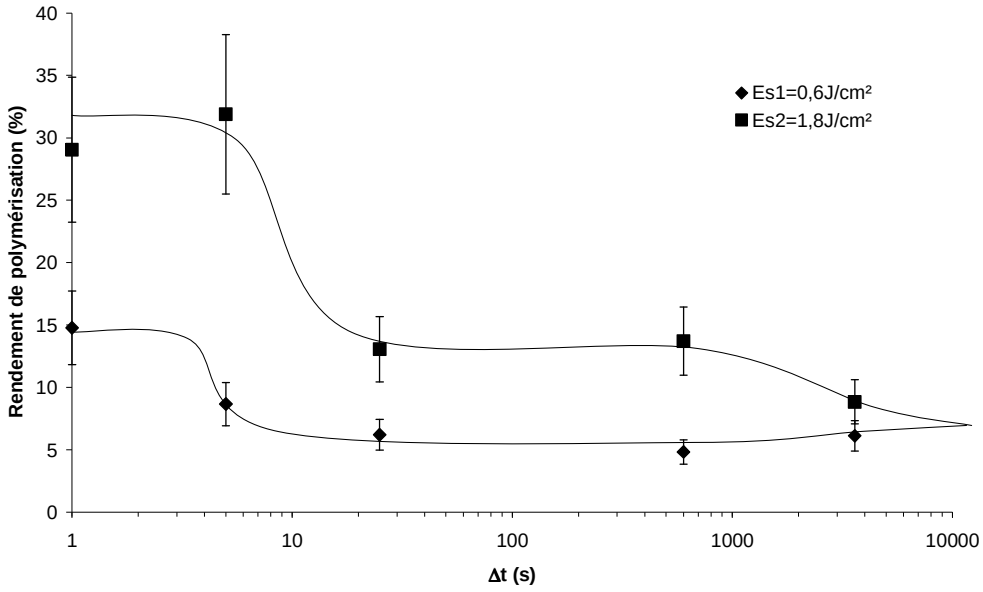


Figure 106 : Evolution du rendement de polymérisation en fonction du temps de transit entre le prétraitement par DBD et le dépôt sur PE.
(Conditions : PE, DEGMVE, décharge plan-plan, E_s = 0,6 ou 1,8 J/cm², m_s = 95 µg/cm²)

La Figure 106 indique que pour la densité surfacique d'énergie de 1,8 J/cm², la courbe du rendement de polymérisation en fonction du temps entre le prétraitement et le dépôt peut se découper en trois domaines.

Le premier domaine, pour Δt compris entre 5 et 10 s, correspond à une polymérisation parle biais des radicaux générés en surface par la décharge. D'après la littérature, lorsque l'échantillon sort de la zone de décharge, la quantité de radicaux en surface est maximale et diminue avec le temps. La durée de vie des radicaux créés pour cette densité surfacique d'énergie est donc de 10 s.

La partie bibliographique[3-5] a permis de démontrer qu'un certain nombre de radicaux pouvait réagir avec l'oxygène atmosphérique pour créer des espèces métastables à plus longue durée de vie comme les fonctions peroxydes (R-O-O-R') et hydroperoxydes (R-O-O-H). Le deuxième domaine entre 10 et 2000s correspond donc à la polymérisation par ce type de fonctions métastables. Ces espèces étant créées dès l'apparition des radicaux, leur durée de vie est donc d'environ 2000 s.

Le troisième et dernier domaine, au-delà de 2000s correspond à de l'homopolymérisation.

Pour une densité surfacique d'énergie de 0,6J/cm², les rendements sont inférieurs à ceux obtenus à 1,8J/cm². Cela signifie qu'en faisant varier la densité d'énergie surfacique de

0,6 à 1,8 J/cm², la quantité de radicaux créée en surface par le prétraitement du substrat augmente.

La durée de vie des radicaux pour une densité surfacique d'énergie de 0,6 J/cm² est de 5 s, d'après le premier temps de décroissance du rendement. Le second temps correspondant à la destruction des fonctions peroxydes et hydroperoxydes n'est pas visible sur cette courbe, mais devrait survenir pour des temps supérieurs à 1 h de délai entre le prétraitement et le dépôt.

L'étude du Δt a donc permis de montrer la présence de deux types de sites initiateurs de polymérisation. Les radicaux sont formés par le prétraitement et sont consommés en moins de 25 s. L'oxydation par l'oxygène atmosphérique forme des fonctions métastables (peroxydes et hydroperoxydes) à plus longue durée de vie. La destruction de ces espèces survient pour un délai entre le prétraitement et le dépôt d'environ 1 h. Dans cette étude, l'augmentation de la densité surfacique d'énergie déposée lors du prétraitement a pour effet d'améliorer les rendements de polymérisation et donc, d'après les hypothèses formulées ci-dessus, la quantité de sites initiateurs par unité de surface. L'influence de la densité surfacique d'énergie est étudiée dans le paragraphe suivant.

II.3.3 Influence de la densité surfacique d'énergie sur les rendements de polymérisation

L'influence de la densité surfacique d'énergie (E_s) et de la masse déposée par unité de surface (m_s) a été étudiée en réalisant une série de mesures avec le système de décharge composé d'une plaque de laiton (40x20x2 mm^3) fixée sur une plaque d'alumine de 0,5 mm d'épaisseur.

Afin d'étudier l'influence de la densité surfacique d'énergie sur les rendements de polymérisation, la masse déposée par unité de surface et le délai entre le prétraitement et le dépôt ont été gardés constants. La densité surfacique d'énergie (E_s) a été modifiée en faisant varier la vitesse du substrat sous la décharge à densité surfacique de puissance constante (P_s en J/s/cm²), Comme la polymérisation par greffage de monomères vinyliques à partir d'une surface dépend de la densité de radicaux initiés en surface par le prétraitement et de la densité de monomère, alors l'influence de la densité surfacique d'énergie sur les rendements a été étudiée à différentes masses déposées par unité de surface (Figure 107). La masse déposée par unité de surface a été modifiée en réalisant différents passages sous le spray dans les mêmes

conditions de pulvérisation en mode cône-jet. Les résultats obtenus pour cette étude ont été séparés en deux figures afin d'améliorer la lisibilité.

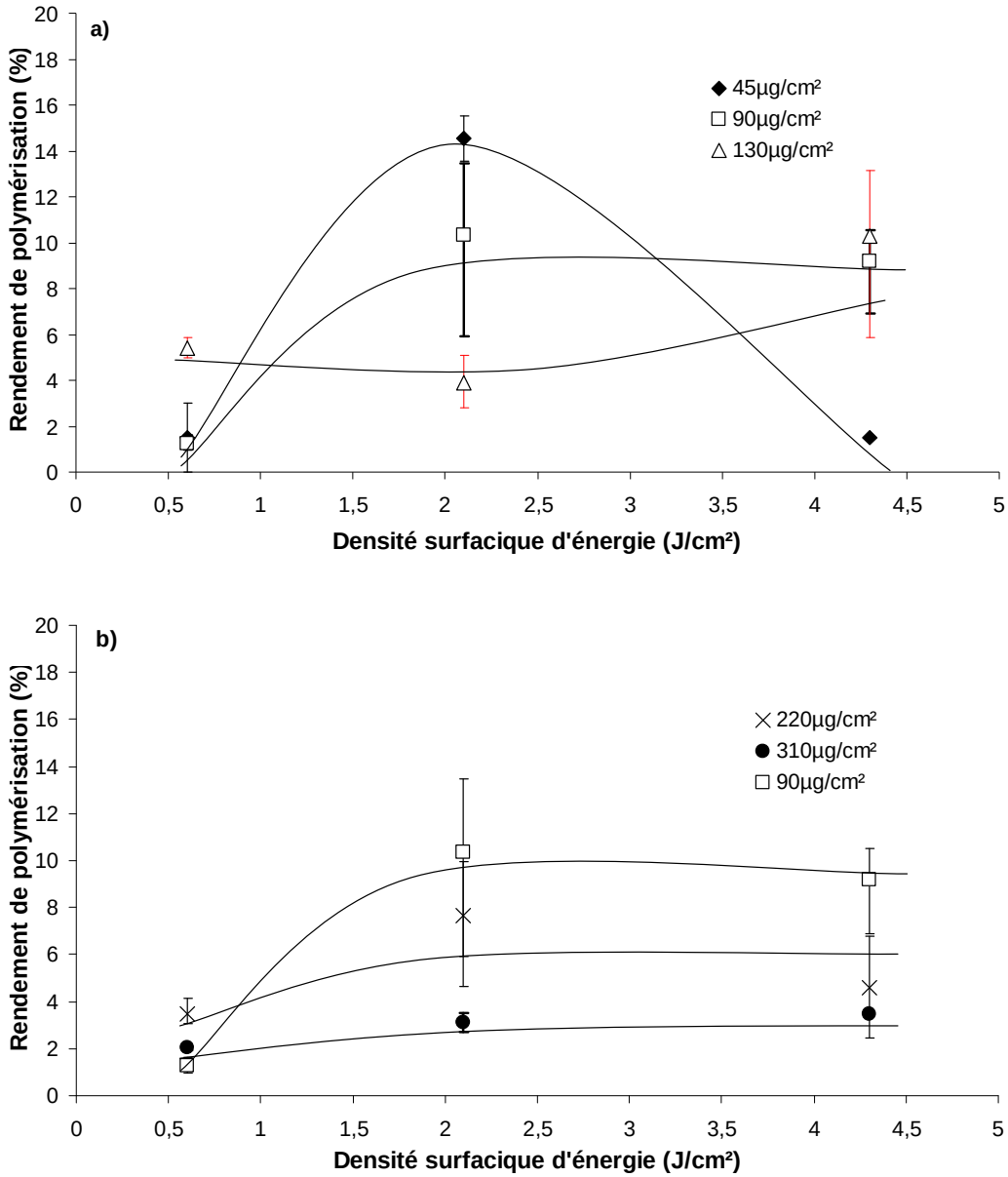


Figure 107 : Evolution du rendement de polymérisation en fonction de la densité surfacique d'énergie pour différentes masses déposées par unité de surface. (Conditions : PS, DEGMVE, décharge plan-plan, Δt=20s)

Pour les masses déposées par unité de surface égales à 90, 220 et 310 µg/cm² (Figure 107b) la tendance des courbes est similaire et présente deux phases. La première phase, comprise entre 0,6 et 2,1 J/cm², correspond à une amélioration du rendement de polymérisation. Au-delà de 2,1 J/cm², le rendement se stabilise ce qui signifie que la masse finale polymérisée est constante. Pour les trois masses déposées par unité de surface décrites

ci-dessus, la masse finale est constante à environ 0,2 mg donc l'augmentation de la masse déposée entraîne une diminution du rendement.

L'influence de la densité surfacique d'énergie n'est pas monotone suivant la masse de monomère déposée par unité de surface, ce qui signifie que m_s est également un paramètre influant sur les rendements de polymérisation. Pour une masse déposée par unité de surface de 45 µg/cm², l'augmentation de la densité surfacique d'énergie de 0,6 à 2,1 J/cm² entraîne une amélioration du rendement. D'après les hypothèses formulées précédemment (terminaison spontanée des chaînes de polymère et longueur de chaîne constante), ce phénomène peut provenir d'une augmentation de la densité de radicaux par unité de surface, permettant de polymériser une masse de monomère plus importante. Après 2,1 J/cm², le rendement de polymérisation chute. Cette tendance pourrait être expliquée par un échauffement important du substrat sous la décharge pour cette densité surfacique d'énergie augmentant l'évaporation du monomère après dépôt. Ce phénomène n'est pas observé pour des masses déposées par unité de surface supérieures car la quantité de chaleur contenue dans le substrat est répartie sur une quantité de matière plus importante.

Il est donc recommandé de travailler avec de faibles quantités de monomère déposées pour améliorer les rendements. Les conditions optimales définies dans cette série d'analyse correspondent à la masse déposée de 45 µg/cm² pour une densité surfacique d'énergie de 2,1 J/cm².

II.3.4 Influence d'une variation de la masse déposée par unité de surface sur les masses finales polymérisées

L'influence de la masse déposée par unité de surface sera étudiée en observant la variation de la masse finale de polymère pour chaque échantillon et de la masse déposée par unité de surface optimum pour atteindre cette masse finale. L'utilisation de la masse finale plutôt que le rendement a été motivée par le fait que, pour une densité surfacique d'énergie donnée, lorsque la masse de liquide déposé est supérieure à la masse déposée optimum, la masse finale de polymère obtenue est constante, alors que le rendement diminue.

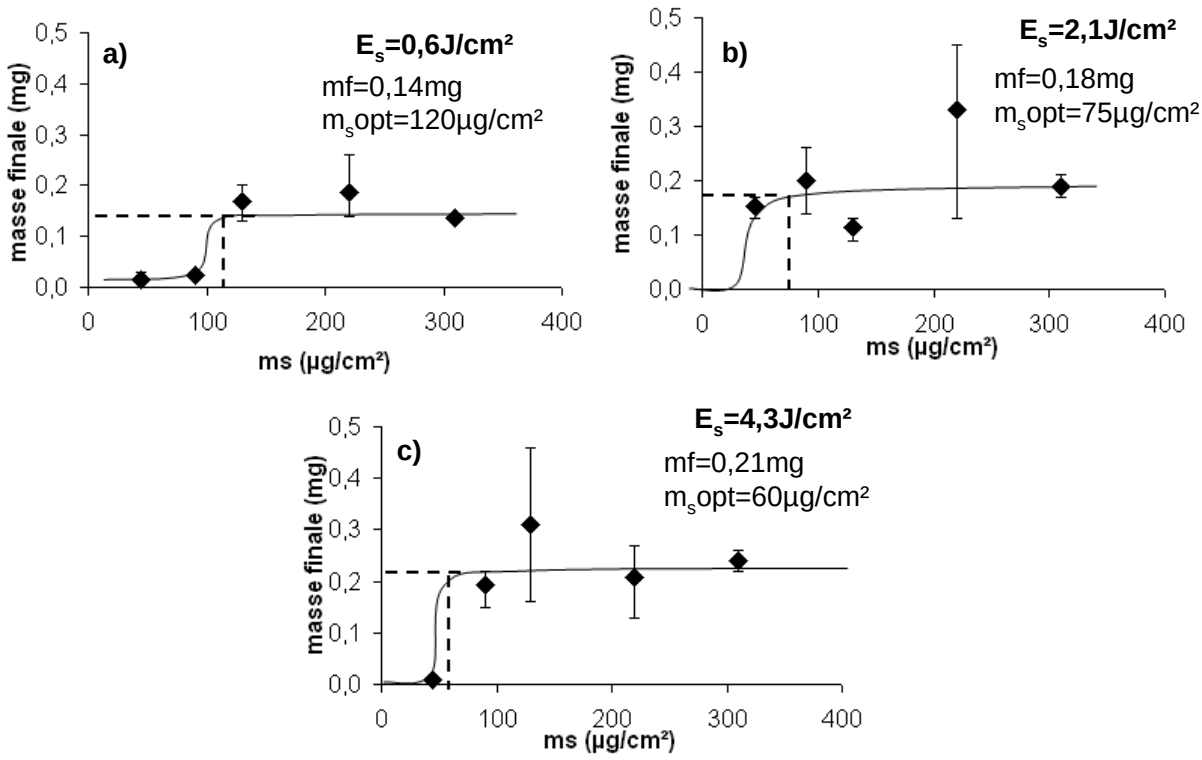


Figure 108 : Evolution de la masse finale polymérisée en fonction de la masse déposée par unité de surface pour différentes densités surfaciques d'énergie.
(Conditions : PS, DEGMVE, décharge plan-plan, Δt=20s)

Les trois graphiques présentés à la Figure 108, réalisés à différentes densités surfaciques d'énergie, présentent le même profil de courbe en trois étapes :

1) Une augmentation lente de la masse finale, représentant la phase où le monomère est l'espèce limitant la polymérisation.

2) Une brusque augmentation de la masse finale, indiquant un équilibre entre le nombre d'espèces actives et la quantité de monomère.

3) Et une stabilisation de la masse finale, correspondant à un excès de monomère et à une quantité de radicaux en défaut.

La masse déposée par unité de surface (m_s) minimum pour obtenir la masse finale polymérisée (m_f) maximale sera considérée comme la masse finale optimale. En effet, pour une masse finale polymérisée constante (sur le plateau), le rendement est maximal lorsque la masse déposée par unité de surface est la plus petite possible.

Ces graphiques indiquent également, dans un premier temps, qu'une élévation de la densité surfacique d'énergie entre 0,6 et 4,3 J/cm² entraîne une augmentation de la masse finale polymérisée de 0,14 à 0,21 mg, pour la phase où le monomère est en excès. En gardant

l'hypothèse que la longueur de chaîne de polymère est constante et indépendante de la densité de radicaux, alors cette augmentation de la masse finale polymérisée traduit l'augmentation du nombre de sites initiateurs de polymérisation en surface créés par la décharge.

Ces graphiques permettent également de remarquer que la masse optimum déposée par unité de surface diminue avec l'augmentation de la densité surfacique d'énergie. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de polymérisation lorsque la densité surfacique de radicaux augmente. La cinétique de polymérisation est limitée par l'évaporation du monomère et par l'augmentation de la viscosité du milieu ; donc, si la vitesse de polymérisation augmente la masse minimum à déposer pour atteindre la masse finale polymérisée maximum diminue.

Suivant l'intérêt recherché du procédé, il est possible de maximiser soit le rendement, soit la masse finale polymérisée. Les conditions optimales de prétraitement et de dépôt ne sont alors plus identiques. Dans ces conditions, pour obtenir la masse finale polymérisée maximale (0,21 mg dans ces conditions) il est donc nécessaire de travailler à de fortes densités surfaciques d'énergie (4,3 J/cm²) et à une masse déposée par unité de surface d'environ 100 µg/cm².

Cette partie, portant sur l'identification et l'influence des différents paramètres opératoires du procédé, montre que le temps de transit (Δt), la densité surfacique d'énergie (E_s) et la masse déposée par unité de surface (m_s) influent sur les rendements et sur les masses finales polymérisées du DEGMVE en post-décharge à barrière diélectrique.

L'étude sur le Δt indique une décroissance en deux temps du rendement de polymérisation. En faisant l'hypothèse que le rendement est proportionnel à la densité de sites d'initiation de la polymérisation par unité de surface, il est possible de corréler ces résultats avec la présence de radicaux et de fonctions métastables. La présence de radicaux en surface du substrat a été montrée pour de faibles temps de transit (environ 10 s) et leur transformation en espèces métastables à plus longue durée de vie (peroxydes, hydroperoxydes) jusqu'à une heure après le prétraitement de la surface. Cependant, la quantité d'espèces métastables est plus faible que celle des radicaux, il est donc nécessaire de diminuer le temps de transit entre la décharge à barrière diélectrique et le dépôt du monomère vinylique afin d'optimiser les rendements de polymérisation.

Les études sur la variation la densité surfacique d'énergie et la masse déposée par unité de surface ont permis de montrer que, dans nos conditions d'étude, les conditions optimum de traitement pour obtenir un rendement maximum correspondaient à de faibles densités surfaciques d'énergie (2,1 J/cm²) et à une masse de monomère liquide déposée par unité de surface de 45 µg/cm². Cependant, une variation de la température ou de la nature du gaz peut modifier les résultats obtenus. Des dépôts plus épais sont toutefois réalisables en augmentant la masse finale polymérisée pour de plus fortes densités surfaciques d'énergie.

II.4 Résistance des couches de polyDEGMVE à l'immersion dans l'eau

La résistance à l'immersion des échantillons dans l'eau est une donnée essentielle du procédé car il renseigne sur les propriétés d'adhésion et de cohésion du polymère fonctionnel formé. C'est à dire l'adhésion à l'interface substrat/polymère et la cohésion de la structure au sein même de la couche de polymère. En effet, si après lavage, la couche de polymère a entièrement disparu, alors l'adhésion n'est pas assez forte pour résister au délitement complet de la couche. Si une couche de polymère subsiste après lavage mais que son épaisseur a diminuée, alors la cohésion est en cause.

Le protocole de lavage utilisé pour ces analyses est le même que celui utilisé pour les dépôts réalisés sous plasma basse pression, à savoir une immersion prolongée dans de l'eau distillée pendant une période de 12 h, puis séchés à l'air.

Dans un premier temps, une analyse par angle de contact des échantillons immergés a été réalisée (Figure 109).

La Figure 109 indique que l'angle de contact de l'échantillon après immersion est identique, aux erreurs expérimentales près, à celui des substrats uniquement prétraités par DBD sans dépôt (environ 60°).

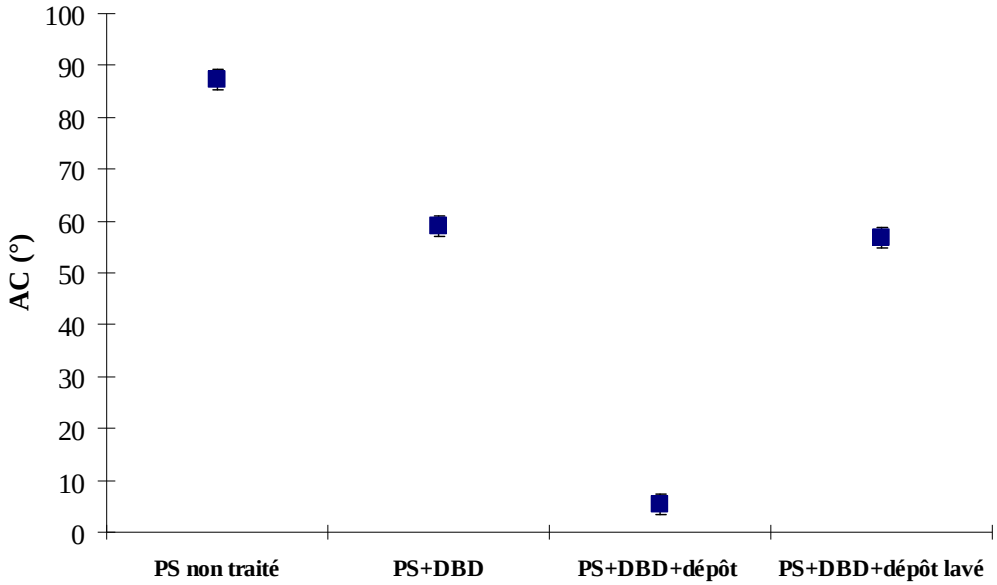


Figure 109 : Evolution de l'angle de contact des échantillons de polystyrène non traités, traités par DBD, traité avec dépôt non immergé et immergé.
(Conditions : PS, DEGMVE, décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=62,5µg/cm²)

Ce résultat peut avoir deux causes possibles :

i) soit l'adhésion entre le substrat et le polymère est faible et la couche de polymère s'est entièrement délitée. Il ne reste alors plus de dépôt en surface du substrat.

ii) soit l'adhésion substrat/polymère est bonne mais la cohésion de la couche est faible.

Une couche très mince de dépôt subsiste alors, mais pas suffisante pour la profondeur d'information de la mesure de mouillabilité.

Cette analyse n'est pas suffisante pour trancher sur la présence ou non d'un dépôt résiduel après lavage, il faut alors recourir à des analyses XPS.

L'étude par XPS haute résolution du pic C1s du polystyrène prétraité, ayant subit un dépôt et une immersion, possède de grandes similitudes avec le spectre du substrat prétraité par DBD sans dépôt. Cependant, une différence est présente sur le pic du π-π* qui sert ici à révéler la présence des groupements aromatiques du substrat. Sur le dépôt non immergé, ce pic avait entièrement disparu du fait de l'épaisseur de la couche dépassant la profondeur d'information de l'XPS.

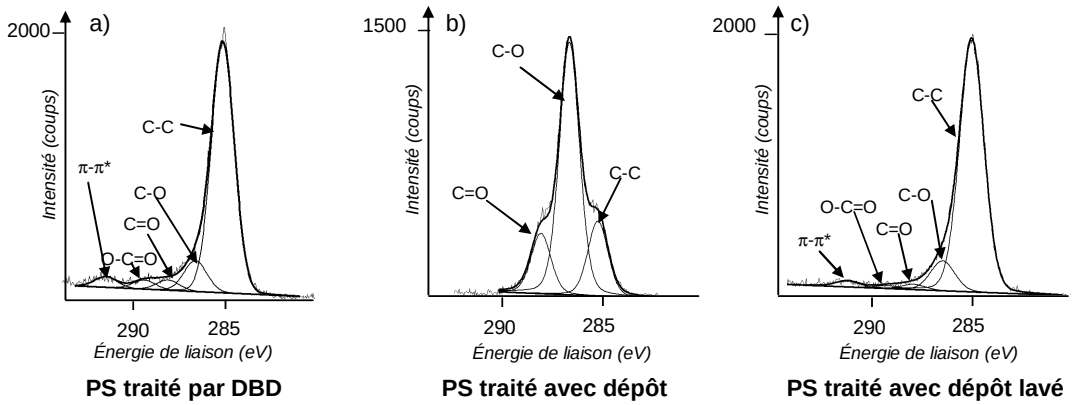


Figure 110 : Spectres XPS C1s haute résolution de a) PS traité DBD b) PS traité DBD avec dépôt de polyDEGMVE non immergé et c) PS traité avec dépôt de polyDEGMVE immergé dans l'eau. (Conditions : PS, DEGMVE, décharge barreau-plan, E_s=9,3J/cm², Δt=23s, m_s=62,5µg/cm²)

Sur le substrat immergé, ce pic réapparaît mais, comme l'indique le Tableau 25, à une valeur inférieure à celle du substrat prétraité.

La précision sur cette mesure du pourcentage de liaisons C=C aromatiques par rapport au pic C1s du carbone a été mesurée à 0,8%. La différence observée, pour la composante π–π* entre les spectres du PS traité par DBD et avec dépôt lavé, peut être considérée comme résultant de la présence de poly-DEGMVE et non comme un artefact de mesure.

%	PS + DBD	DBD + dépôt	DBD + dépôt lavé
C-C	79,1	22,2	85,1
C-O-C/C-OH	10,1	60,6	10,1
C=O	3,6	15,7	1,8
O-C=O	3,1	1,5	1,0
π-π*	4,1	0,0	2,0

Tableau 25 : Composantes du pic C1s par XPS du PS prétraité, du PS avec dépôt non immergé et du PS avec dépôt immergé.
(Conditions : PS, DEGMVE, décharge barreau-plan, E_s = 9,3 J/cm², Δt = 23 s, m_s = 62,5 µg/cm²)

Les mesures XPS permettent donc d'affirmer qu'il existe bien une couche résiduelle de polymère après lavage. La présence de la composante π–π* sur le spectre du dépôt immergé peut alors provenir de deux phénomènes :

Soit l'épaisseur du dépôt a diminué jusqu'à être inférieure à la profondeur d'information du faisceau d'analyse par XPS (10 nm), ce qui implique que l'analyse prend en compte en plus du dépôt, le substrat sous-jacent.

Soit le lavage à l'eau pendant un temps prolongé permet de faire remonter en surface les fragments de polystyrène piégés dans les premières couches de la matrice de polymère.

L'adhésion entre le substrat et le dépôt est donc bonne vu qu'il subsiste une couche de polymère après lavage. Cependant, la cohésion au sein de la couche n'est sûrement pas optimale car le lavage modifie la structure du polymère et donc son état de surface.

Afin de compléter cette étude sur la cohésion au sein de la couche, une série d'échantillons a été réalisée en faisant varier les paramètres de régulation de la décharge (tension, fréquence, distance inter-électrodes) et du procédé (vitesse de défilement du substrat sous la décharge) à une densité ou un flux surfacique d'énergie constants. Lors de ces expériences, le temps entre le prétraitement et le dépôt et la masse déposée par unité de surface sont également maintenus constants.

Cette série a été analysée par FTIR-ATR afin de déterminer l'influence de ces paramètres opératoires sur la cohésion de la couche.

Pour mesurer l'influence des paramètres de régulation sur la cohésion de la couche, une goutte d'eau de 0,3 mL est déposée sur la surface des dépôts réalisés dans différentes conditions de prétraitement. Au bout de 2 h, la goutte d'eau est aspirée et les substrats sont séchés à l'air. Les analyses ATR sont donc effectuées, pour chaque échantillon, sur la surface non lavée et lavée.

Les résultats obtenus indiquent que l'absorbance de la fonction éther (νC-O à 1060 cm^{-1}) diminue pour presque tous les échantillons lors du lavage. Seuls deux échantillons ont une absorbance de la fonction éther supérieure après lavage. Le lavage ne créant pas de fonctions éther, la différence entre les valeurs d'absorbance sur les échantillons non lavés et lavés est donc prise comme étant l'incertitude sur la mesure. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est reliée de façon linéaire à l'épaisseur du dépôt. Ces résultats indiquent donc une diminution de l'épaisseur du dépôt après lavage. Ce résultat est également observable par MEB, où la diminution de l'épaisseur au niveau de l'interface entre la zone lavée et non lavée est visible (Figure 111).

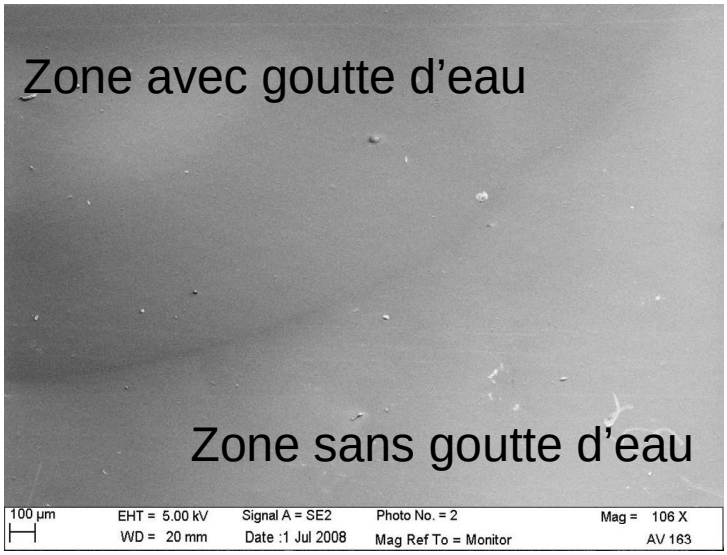


Figure 111 : Cliché réalisé par MEB sur un dépôt de polyDEGMVE avec lavage par dépôt d'une goutte d'eau de 0,3mL.
(Conditions : PS, DEGMVE, décharge plan-plan, E_s = 1,4 J/cm², U = 12,0 kV, v = 4,8 cm/s, F = 45kHz, die = 1mm, Δt = 15 s, m_s = 130 µg/cm²)

Lorsque la cohésion de la couche de polyDEGMVE est faible, l'épaisseur du dépôt après lavage diminue. Cela signifie que la différence d'absorbance de la fonction éther entre les zones non lavées et lavées augmente lorsque la cohésion diminue. Une mesure indirecte de la cohésion au sein de la couche de polyDEGMVE formée est donc obtenue en mesurant cette différence d'absorbance.

L'énergie injectée dans la décharge est répartie suivant trois composantes :

1) Thermique (chauffage du film)
2) Chimique (création de radicaux)
3) Electrique (polarisation de la surface)

La composante électrique étant minoritaire devant les deux autres, l'énergie injectée peut être considérée comme la somme d'une « énergie thermique » et d'une « énergie chimique ». Pour une densité surfacique d'énergie donnée, la somme de ces deux composantes est constante mais leur proportion peut être modifiée par le biais des paramètres de régulation du procédé.

Le premier paramètre étudié est la distance inter-électrodes. Les expériences effectuées pour mesurer l'influence de cette grandeur sur la cohésion de la couche ont été réalisées à densité surfacique d'énergie (Es en J/cm²), densité surfacique de puissance (P_s en

J/s/cm²), fréquence (f en kHz), surface d'échantillon et vitesse de déplacement du substrat sous la décharge (v en cm/s) constants. Les paramètres qui varient sont donc la distance inter-électrodes et la tension. Cependant, la distance inter-électrodes modifie la tension d'allumage de la décharge dans l'air. Le calcul de la différence entre la tension appliquée au système et la tension d'allumage de la décharge indique que cette différence est constante pour les deux distances inter-électrodes étudiées. La tension peut donc être considérée comme constante pour cette série de mesures. L'influence de la distance inter-électrodes sur la cohésion de la couche est représentée sur la Figure 112, pour deux densités surfaciques de puissance (P_s en J/s/cm²) mais à une densité surfacique d'énergie (E_s en J/cm²) constante.

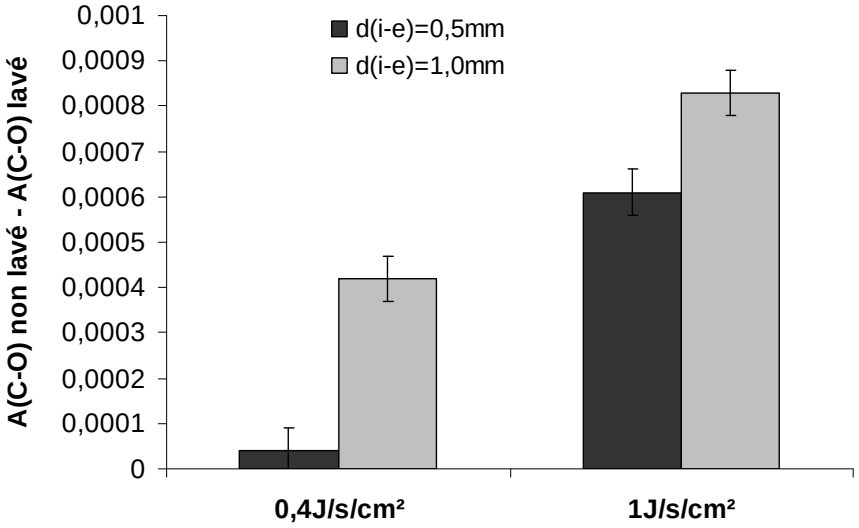


Figure 112 : Influence de la distance inter-électrodes sur la différence d'absorbance de la fonction éther mesuré par FTIR-ATR entre les zones lavées et non lavées pour deux densités surfaciques de puissance.
(Conditions : PS, DEGMVE, décharge plan-plan, E_s = 1,4 J/cm², Δt = 15 s, m_s = 130 µg/cm²)

La Figure 112 montre que la différence des absorbances augmente pour les deux flux surfaciques d'énergie lorsque la distance inter-électrodes varie de 0,5 à 1 mm. Comme indiqué précédemment, plus la différence d'absorbance est élevée et plus la cohésion au sein de la couche est faible. Les résultats obtenus indiquent donc que la cohésion au sein de la couche diminue avec l'augmentation de la distance inter-électrodes.

Pour une décharge à barrière diélectrique, l'augmentation de cette distance entraîne un accroissement de l'énergie par filament[11,12]. Or, si l'énergie par filament augmente, le nombre de filaments doit diminuer, vu que la densité surfacique d'énergie (E_s) est constante. Cela signifie que, pour améliorer la cohésion de la couche de polymère, il est préférable de prétraiter la surface avec un grand nombre de microdécharges et une faible énergie par filament.

Le deuxième paramètre étudié est la fréquence de pulsation de la décharge à barrière diélectrique. La fréquence permet de modifier le nombre de microdécharges par unité de temps. Plus la fréquence est élevée et plus la répétition du phénomène unitaire par seconde est importante. Afin d'obtenir une densité surfacique de puissance (P_s en J/s/cm²) constante, le nombre de microdécharges par unité de surface a été modifié par le biais de la tension et de la fréquence. Dans cette étude le nombre de filaments par unité de temps et de surface est donc constant et permet d'étudier le couplage entre la fréquence et la tension pour différents flux surfaciques d'énergie (Figure 113).

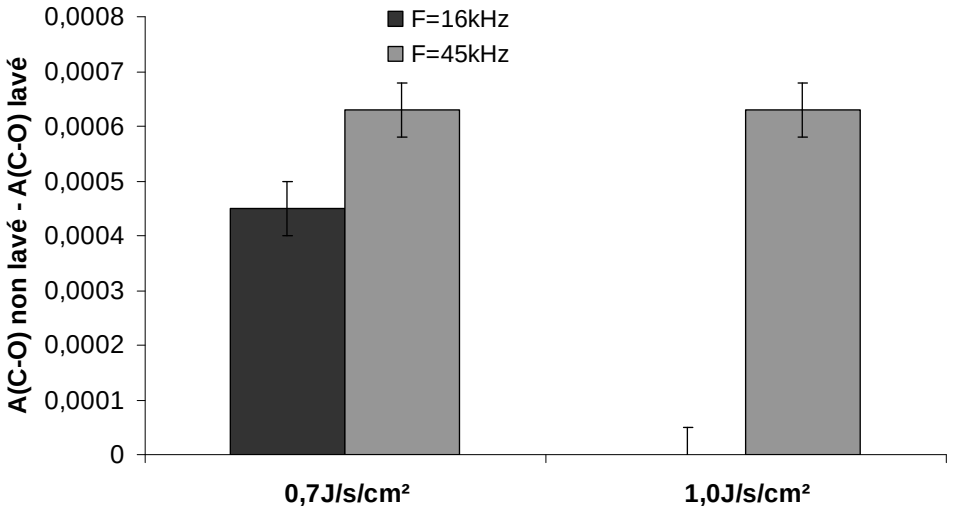


Figure 113 : Influence du couplage fréquence/tension sur la différence d'absorbance de la fonction éther mesurée par FTIR-ATR entre les zones lavées et non lavées pour deux flux surfaciques d'énergie.
(Conditions : PS, DEGMVE, décharge plan-plan, Δt = 15 s, m_s = 130 µg/cm²)

La Figure 113 indique que la différence d'absorbance croît lorsque la fréquence augmente. Lorsque la fréquence diminue, la tension doit être augmentée pour compenser la diminution du nombre de filaments par unité de temps par une élévation du nombre de microdécharges par unité de surface pour que la densité surfacique de puissance (P_s en J/s/cm²) soit constante. Cette étude indique donc que, pour améliorer la cohésion de la couche, il est préférable de prétraiter les films de polystyrène à faible fréquence et à forte tension afin de générer beaucoup de filaments mais répétés peu de fois dans le temps. L'augmentation du nombre de microdécharges par cm² permet alors d'augmenter le nombre de sites initiateurs de la polymérisation sur la surface et la diminution de la répétition du phénomène dans le temps limite le nombre de fois où le filament va se développer au même endroit entraînant la destruction de ces sites.

Le dernier paramètre étudié est la densité surfacique d'énergie déposée sur le substrat (Figure 114). Dans cette étude, l'augmentation du nombre de filaments par unité de surface n'est pas compensée par la diminution du nombre de microdécharges par unité de temps. Le flux et la densité surfacique d'énergie ne sont donc pas constants dans cette étude, en revanche, la fréquence, la distance inter-électrodes et la vitesse de défilement sont fixées.

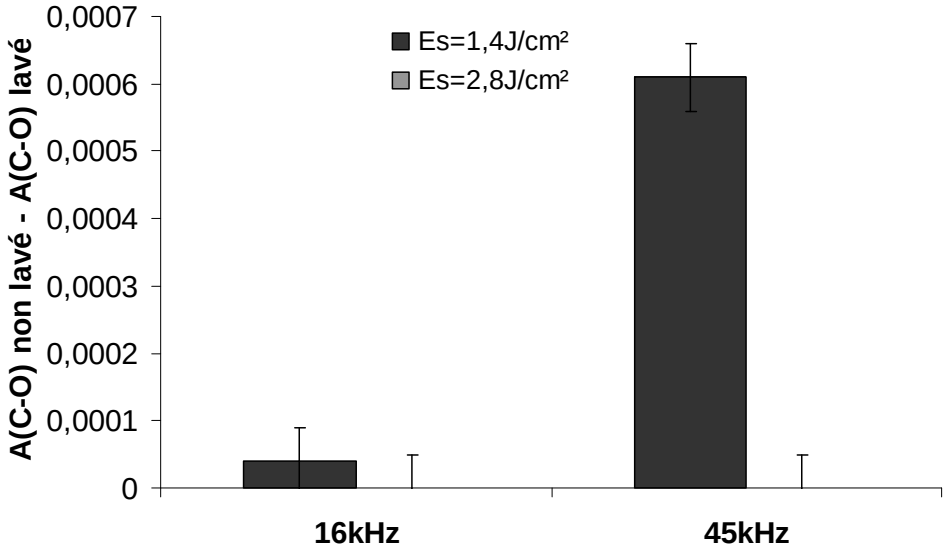


Figure 114 : Influence de la tension sur la différence d'absorbance de la fonction éther mesurée par FTIR-ATR entre les zones lavées et non lavées pour deux fréquences de décharge.
(Conditions : PS, DEGMVE, décharge plan-plan, Δt = 15 s, m_s = 130 µg/cm²)

Les résultats obtenus indiquent que la cohésion de la couche est améliorée pour une densité surfacique d'énergie de 2,8 J/cm² pour les deux fréquences étudiées. De la même façon que dans le cas précédent, l'augmentation de la densité surfacique d'énergie, par le biais de la tension, augmente le nombre de microdécharges par unité de surface. La cohésion de la couche de polymère formée est donc améliorée lorsque le nombre de filaments/cm² est élevé.

L'étude sur le lavage des échantillons indique que les dépôts possèdent une bonne adhésion au substrat, bien que le pourcentage relatif en fonctions C-O mesuré par XPS diminue jusqu'à 10% environ. Ce phénomène a été expliqué par la migration de fragments de polystyrène dissous dans la couche en surface des dépôts lavés. L'étude portant sur l'influence des paramètres sur la différence d'absorbance de la fonction C-O par FTIR-ATR indique qu'il est préférable de prétraiter les substrats avec une faible énergie par filament, un grand nombre de microdécharges par unité de surface et une faible répétition du phénomène unitaire dans le temps.

II.5 Conclusions

Cette étude a permis de démontrer la polymérisation du diéthylèneglycol monovinyléther en post décharge à barrière diélectrique avec dépôt du monomère par pulvérisation EHD. La polymérisation est initiée par les radicaux, les fonctions peroxydes et hydroperoxydes greffés en surface lors du prétraitement des substrats polymères. La polymérisation est donc de type radicalaire et elle se propage par le biais de la double liaison vinylique. La durée de cette polymérisation est de 25 h dans les conditions normales de température et de pression.

Les couches de polyDEGMVE formées possèdent un pourcentage relatif en fonction éther de 60% ce qui correspond à un taux de rétention de la fonctionnalité de 72%. L'évolution de ce pourcentage en fonction de des conditions de prétraitement n'a pas pu être étudié à cause de la solubilisation de fragments de polystyrène dans la matrice polymère formée.

Une étude sur l'homogénéité des dépôts a permis de montrer que l'épaisseur des couches minces de polyDEGMVE n'est pas constante suivant l'axe perpendiculaire au défilement du substrat. L'épaisseur est plus importante au centre du dépôt, au niveau de l'axe de la buse. Pour éviter cette hétérogénéité, il est possible d'utiliser un système multi-buses alimentées en parallèle

Les rendements de polymérisation sont améliorés lorsque le temps entre le prétraitement et le dépôt diminue. Cependant, grâce à la présence d'espèces métastable (fonctions peroxydes et hydroperoxydes) à plus longue durée de vie que les radicaux, il est possible de polymériser le DEGMVE jusqu'à une heure après le prétraitement.

La densité surfacique d'énergie (E_s en J/cm²) et la masse déposée par unité de surface (m_s en g/cm²) sont également des paramètres influant sur les rendements et les masses finales polymérisées. Les conditions optimales de traitement (rendement optimal) correspondent à une densité surfacique d'énergie de 2,1 J/cm² et à une masse déposée par unité de surface de 45 µg/cm².

Le lavage des échantillons indique que les dépôts sont adhérant au substrat. La cohésion au sein de la couche de polymère est liée aux paramètres opératoires du procédé. Afin d'améliorer la cohésion de la couche, le prétraitement doit être réalisé en diminuant l'énergie des filaments, en augmentant le nombre de filaments et en réduisant la répétition des microdécharges dans le temps.

Références bibliographiques

1 J.-P. Borra, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari,
Brevet Français n° 0407084 – 28 Juin 2004 –
"Procédé et dispositif pour le dépôt de couches minces par pulvérisation électrohydrodynamique, notamment en post-décharge » (2004)

2 J.-P. Borra, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari,
Brevet USA enregistré le 06/28/2005 sous le n° de PCT/FR2005/001627
Method and device for depositing thin films by electrohydrodynamic spraying in particular post discharge" (2007)

3 G. Zhao, Y. Chen, X. Wang
Surface modification of polyethylene film by acrylamide graft and alcoholysis for improvement of antithrombogenicity.
Applied Surface Science, 2007, 253, 4709–4714

4 C. Wang, J.-R. Chen
Studies on surface graft polymerization of acrylic acid onto PTFE film by remote argon plasma initiation.
Applied Surface Science, 2007, 253, 4599–4606

5 K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada
Polymer surface with graft chains.
Progress in Polymer Science, 2003, 28, 209–259

6 D.B. Kim, J.K. Rhee, S.Y. Moon, W. Choe
Feasibility study of material surface modification by millimeter size plasmas produced in a pin to plane electrode configuration.
Thin Solid Films, 2007, 515, 4913–4917

7 P. Esena, C. Riccardi, S. Zanini, M. Tontini, G. Poletti, F. Orsini
Surface modification of PET film by a DBD device at atmospheric pressure.
Surface and Coatings Technology, 2005, 200, 664 – 667

8 G. Borcia, N.M.D. Brown, D. Dixon, R. McIlhagger
The effect of an air-dielectric barrier discharge on the surface properties and peel strength of medical packaging materials.
Surface and Coatings Technology, 2004, 179, 70–77

9 J. Larrieu, B. Held, H. Martinez, Y. Tison
Ageing of atactic and isotactic polystyrene thin films treated by oxygen DC pulsed plasma.
Surface and Coatings Technology, 2005, 200, 2310– 2316

10 N. De Geyter, R. Morent, C. Leys
Surface modification of a polyester non-woven with a dielectric barrier discharge in air at medium pressure.
Surface and Coatings Technology, 2006, 201, 2460–2466

11 B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz
Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges.
Journal of Physics D: Applied Physics, 1987, 20, 1421-1437

12 N. Jidenko
Caractérisation électrique et couplages électro-thermiques des décharges à barrières diélectriques dans l'air à pression atmosphérique : Faisabilité de l'électrofiltration d'aérosol.
Thèse de Doctorat, 2004, Université Paris XI (France)

13 L. Tatoulian
Polymérisation en post-décharge de film liquide déposé par Electro-Spray à Pression Atmosphérique : mécanismes, propriétés des couches minces et faisabilité du procédé.
Thèse de Doctorat, 2006, Université Paris VI (France)

14 A.G. Bailey
Electrostatic spraying of liquids.
Research Studies Press, 1988

15 M. Cloupeau, B. Prunet-Foch
Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes.
Journal of Electrostatics, 1990, 25, 165-190

16 J.M. Grace, J.C.M. Marijnissen
A review of liquid atomization by electrical means.
Journal of Aerosol Science, 1994, 25, 1005-1019

17 R.P.A. Hartman
Electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode.
Thèse de Doctorat, 1998, Université de Delft (Pays-Bas).

18 K.Tang, A. Gometz
On the structure of an electrostatic spray of monodisperse droplets.
Physics of Fluids, 1994, 6, 2317-2332.

19 M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, L. Tatoulian, J. Amouroux, J.-P. Borra
Deposition of Poly(acrylic acid) Films by Electrohydrodynamic Atomization in Postdischarge at Atmospheric Pressure in Air.
Chemistry of Materials, 2006, 18, 5860-5863.

20 M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, J.-P. Borra
Deposition of organic coatings at atmospheric pressure from liquid precursors.
Plasma Processes and Polymers, 2007, 4, 360–369

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a permis de tester la faisabilité de deux procédés de production de couches minces fonctionnalisées par plasma hors-équilibre, afin de greffer en surface des fonctions éther. Ces dépôts, réalisés sur substrat polymère, sont susceptibles d'empêcher l'adhésion des microorganismes sur leur surface grâce aux fonctions éther.

La première partie de notre travail porte sur le réacteur de dépôt par plasma radiofréquence sous basse pression pour la polymérisation d'un composé éthéré saturé (DEGDME) et d'un composé vinylique (DEGMVE). L'optimisation de ce procédé de traitement a été définie en mesurant le pourcentage relatif de fonctions C-O en surface du dépôt par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Pour les deux monomères utilisés dans cette étude, les conditions optimales de traitement sont obtenues pour i) une puissance injectée dans la décharge de 1W en mode continu, ii) une pression dans l'enceinte de 0,5mbar, iii) un débit d'argon de 20sccm et iv) un temps de traitement de 60min. Cependant, les dépôts réalisés avec les deux monomères, dans les conditions optimisées, ne possèdent pas la même sélectivité en fonctions éther en surface (86% pour le DEGDME et 70% pour le DEGMVE).

Le comportement de ces deux monomères dans la décharge a donc été étudié par spectroscopie de masse (SM) et par spectroscopie de masse secondaire (ToF-SIMS) en fonction de la puissance injectée. Ces analyses indiquent que le monomère vinylique (DEGMVE) se fragmente beaucoup plus dans la décharge que le composé saturé (DEGDME), probablement à cause de la double liaison qui rend la molécule plus réactive. L'augmentation de cette fragmentation induit une production d'espèce purement hydrocarbonées dans la décharge ce qui tend à limiter la quantité de fonctions éther en surface. Cette différence entre les deux monomères est d'autant plus importante lorsque la puissance injectée dans le plasma augmente. Nous avons pu également obtenir une corrélation linéaire entre la fragmentation dans la décharge du monomère saturé et la proportion relative de fonctions C-O en surface des dépôts, indiquant une interdépendance entre la composition de l'état de surface de la couche et la fragmentation du monomère au sein de la phase plasmagène. Des mesures in situ peuvent donc servir de modèle prédictif à la qualité des dépôts formés par plasma basse pression.

Les dépôts ont également été testés pour leur résistance à l'immersion dans l'eau et à la stérilisation qui est un paramètre critique pour les mesures biologiques. Les analyses XPS indiquent que la proportion de fonctions éther en surface diminue légèrement avec le lavage et

la stérilisation, mais le dépôt reste homogène et possède un bon recouvrement sur le substrat. La mesure par ellipsométrie avant et après immersion indique une diminution de l'épaisseur d'environ 20nm sur un dépôt non lavé de 100nm, ce qui indique une bonne cohésion au sein du polymère formé.

Les mesures de l'activité antifouling ont été réalisées par le laboratoire Institute for Health and Consumer Protection (IHCP, Ispra, Italie) dans le cadre du projet européen ACTECO. Ces résultats confirment, par rapport à la littérature, que l'activité antifouling des couches minces nécessite une valeur seuil de la proportion des fonctions C-O en surface. Dans notre étude, cette valeur, obtenue avec le DEGDME, est comprise entre 82,4% (valeur pour 2W) et 86,2% (valeur pour 1W dans les conditions optimales de traitement). La proportion maximale de fonctions C-O en surface pour le DEGMVE étant d'environ 60% et ce type de dépôt ne possède pas d'activité antifouling. En revanche, les dépôts de DEGDME réalisés à 1W permettent de diminuer jusqu'à 80% d'adhésion cellulaire par rapport au substrat non traité pendant au moins 5jours.

La seconde partie de ce travail de recherche a porté sur le procédé de dépôt de couches minces à pression atmosphérique constitué d'une décharge à barrière diélectrique et d'un système de production de gouttelettes de monomère microniques et chargées par Pulvérisation électrohydrodynamique. Ce procédé permet d'éviter la fragmentation du monomère vinylique dans la décharge.

L'étude des différentes étapes du procédé a conduit à l'élaboration du protocole de polymérisation suivant :

Les substrats sont activés pour créer des radicaux et des fonctions métastables (peroxydes et hydroperoxydes) susceptibles d'initier la polymérisation du monomère vinylique à partir de la surface. Cette étape est contrôlée par les paramètres de régulation du procédé (tension, fréquence, distance inter-électrodes et vitesse de déplacement du substrat) et par les grandeurs physiques associées (densité surfacique d'énergie E_s en J/cm² et densité surfacique de puissance P_s en J/s/cm²). Cependant, la température de surface des substrats augmente avec le temps passé sous la décharge ou avec l'énergie injectée par unité de surface. Il existe donc une valeur critique de la densité surfacique d'énergie ou de puissance propre à chaque polymère à ne pas dépasser, sinon la température de surface dépasse la température de ramollissement du matériau et entraîne une déformation macroscopique irréversible.

Le procédé utilisé permet de faire varier le temps entre le prétraitement et le dépôt du monomère par pulvérisation EHD d'une seconde à plusieurs heures. La durée de vie des radicaux a été mesurée à une dizaine de secondes et celle des fonctions peroxyde et hydroperoxyde à environ une heure. La quantité de sites initiateurs de la polymérisation décroît rapidement avec le temps, il est donc nécessaire de diminuer le temps de transit pour augmenter les rendements de polymérisation.

Une étude cinétique, par mesure des masses de dépôt, a permis de définir la durée de polymérisation (25h) dans les conditions normales de température et de pression et la durée d'évaporation du monomère résiduel (5jours) sous pression réduite et à température ambiante. La pulvérisation électrohydrodynamique (PEHD) en mode cône-jet a été obtenue pour des débits de liquide compris entre 0,2 et 0,5mL/h sur une plage de tension de quelques kilovolts. Ce mode de pulvérisation permet de produire un nébulisât de gouttelettes monodispersées et chargées en contrôlant la taille et le flux de gouttes déposé sur la surface.

La présence d'un polymère en surface des substrats a pu être démontrée par des analyses d'angle de contact, XPS, MEB et FTIR-ATR. Ces résultats indiquent que les dépôts formés sont solides, hydrophiles, homogènes, isolants et leur épaisseur est de quelques µm. La polymérisation s'effectue à partir de la surface sans fragmentation du monomère, par le biais de la double liaison vinylique du monomère, en conservant les fonctions éther et alcool initiales. L'analyse XPS de ces dépôts indique qu'ils possèdent en surface un pourcentage relatif en fonctions C-O d'environ 60% (correspondant à une sélectivité du procédé de 70%). Ce pourcentage de fonctions C-O est identique à celui obtenu pour les dépôts de polyDEGMVE réalisés par plasma basse pression. Cependant, le procédé de polymérisation en post-décharge à pression atmosphérique a été réalisé pour éviter la fragmentation du monomère dans la décharge. Comme l'enveloppe du pic C-O (à 286,5eV par XPS) représente les fonctions éther et alcool, la proportion réelle de fonctions éther pour les dépôts réalisés à pression atmosphérique doit être supérieure à celle obtenue par le procédé basse pression.

L'étude des rendements de polymérisation selon les conditions de prétraitement et de dépôt a permis d'identifier les grandeurs physiques influant sur l'optimisation du procédé. Il existe un équilibre entre la densité surfacique d'espèces actives en surface et la masse de monomère déposée par unité de surface. Les conditions optimales de prétraitement et de dépôt, pour la maximisation des rendements de polymérisation dans cette étude, correspondent à une densité surfacique d'énergie de 2,1J/cm² et à une masse de monomère déposée par unité de surface de 45µg/cm².

Les analyses après lavage des couches de polymère formées montrent une bonne stabilité des couches au lavage. L'adhésion à l'interface polymère/substrat est bonne vu qu'il subsiste, après lavage, un dépôt homogène sur la surface des échantillons. L'étude de l'influence des paramètres de régulation de la décharge sur la cohésion au sein de la couche de polymère a permis de montrer que pour améliorer la cohésion, il est préférable de travailler avec une faible énergie par filament (en diminuant la distance inter-électrodes). De plus, pour une densité surfacique de puissance constante (P_s en J/s/cm²), le prétraitement doit être réalisé avec un grand nombre de filaments par unité de surface tout en limitant leur répétition dans le temps pour éviter le destruction des sites initiateurs de la polymérisation créés.

Les deux techniques de polymérisation peuvent être comparées d'après les propriétés finales du dépôt et les caractéristiques du procédé. En terme de propriétés, les dépôts de poly-DEGMVE réalisés avec les deux procédés ont sensiblement la même proportion de fonctions C-O mesurée par XPS. Cependant, le procédé à pression atmosphérique n'induit pas de fragmentation du monomère, contrairement au procédé basse pression. Le %C-O critique pour obtenir l'activité antifouling n'est donc pas atteint, mais il est possible que le pourcentage de fonctions éther (non mesurable par XPS) soit supérieur au pourcentage d'éther critique, qui est le véritable paramètre physique pour les propriétés antifouling.

La stabilité des dépôts vis-à-vis d'une immersion prolongée dans de l'eau a été mesurée. Les différentes analyses indiquent une bonne adhésion des dépôts sur le substrat et une bonne cohésion de la couche de polymère pour les deux procédés. Les échantillons de poly-DEGMVE sont donc stables dans l'eau et peuvent être mis en contact avec un milieu biologique aqueux.

Si les dépôts possèdent des caractéristiques proches, celles des procédés sont très différentes. La vitesse de dépôt dans le procédé à pression atmosphérique est d'environ 1µm/s, ce qui est plus de 30 fois supérieur aux vitesses obtenues par le procédé basse pression (0,03µm/s). Il faut donc une heure pour former un dépôt de 100nm à basse pression contre un dixième de seconde à pression atmosphérique. Les rendements de polymérisation, calculés par le rapport entre la masse finale de polymère et la masse de monomère injecté, peuvent atteindre jusqu'à 40% pour le procédé à pression atmosphérique alors qu'ils sont proches de 10^{-3} % à basse pression. D'un point de vue industriel, le procédé à pression atmosphérique présente de nombreux avantages pour le traitement de grandes surfaces à fortes vitesses.

Dans la continuité de ce travail, il est possible d'envisager plusieurs perspectives. Les dépôts de polyDEGDME réalisés par le procédé basse pression, dans les conditions optimales de traitement, possèdent les propriétés antifouling requises. Il serait donc intéressant de réaliser une mise à l'échelle du procédé afin de permettre le traitement de surfaces à l'échelle industrielle.

Les propriétés antifouling des dépôts réalisés par polymérisation en post décharge à pression atmosphérique n'ont pas été testées. Il serait donc intéressant de réaliser ces mesures car, bien que le pourcentage des fonctions C-O soit inférieur à la valeur limite déterminée pour le procédé basse pression, la proportion entre les fonctions éther et alcool n'est sûrement pas identique dans les deux procédés.

ANNEXE 1 : Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X, également appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), permet d'analyser la composition en éléments chimiques (sauf l'hydrogène et l'hélium) de l'extrême surface d'un matériau (profondeur de pénétration de 8nm).

Cette technique d'analyse repose sur l'effet photoélectrique. Un faisceau de rayon X monoénergétique, d'énergie hν fixe, est dirigé vers la surface pour entrer en collision avec les électrons présents sur les différentes couches électroniques. L'énergie des photons est entièrement transférée aux électrons par le biais de collisions inélastiques.

Si l'énergie du faisceau incident (hν) est supérieure à l'énergie de liaison (E_l) des électrons dans l'atome, ces électrons peuvent alors être arrachés de leur couche et acquérir une énergie cinétique (E_{cin}) définie. Le bilan énergétique de ce phénomène peut être décrit par la relation :

$h\nu = E_l + E_{cin} + E_R$

Avec : hν : énergie des photons incidents (h est la constante de Planck et ν la fréquence des rayons X)

E_l : énergie de liaison d'un électron

E_{cin} : énergie cinétique du photoélectron émis

E_R : énergie de recul de l'atome, qui est généralement négligeable

L'appareil XPS mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis, ce qui permet de calculer l'énergie de liaison de l'électron connaissant l'énergie des photons incidents.

$E_l = h\nu - E_{cin}$

L'énergie de liaison (en eV) étant caractéristique d'un élément, il est donc possible d'identifier les différents atomes présents en surface du matériau (sauf H et He). Les résultats sont fournis sous forme de spectres représentant l'intensité des photoélectrons émis en fonction de l'énergie de liaison.

Les mesures XPS sont réalisées avec un Surface Science Instruments (SSI) M–probe Spectrometer. Les échantillons sont irradiés par la raie X monochromatique Al Kα (1486,6 eV). Le diamètre du spot d'analyse est de 800µm. Les spectres de survol sont enregistrés avec une énergie de 150 eV, avec lesquels sont déterminés les compositions chimiques de surface.

Les spectres haute résolution C1s sont enregistrés avec une énergie de 25 eV pour la détermination de l'état chimique. L'angle d'incidence des électrons sur la surface est fixé à 35°.

La calibration de l'appareil est effectuée avec le pic correspondant aux liaisons C-C et C-H à 285,0 eV. Les déplacements chimiques des différentes fonctions du pic C1s sont déterminés par déconvolution du spectre global par le logiciel XPSPEAK 4.1 et fixées à 286,5 eV pour la fonctions C-O, 288,0 eV pour C=O/O-C-O, 289,3 pour O-C=O et 291,5 eV pour C=C aromatique (appelé aussi π–π*).

ANNEXE 2 : Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry (ToF-SIMS)

Dans le cas de la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), un échantillon est bombardé avec un faisceau d'ions primaires. Des ions secondaires sont ainsi émis de la surface et sont analysés par spectrométrie de masse. Par cette technique, on obtient une information détaillée de la composition chimique de la surface avec des profondeurs pouvant varier de 1nm à 20µm. Cependant, elle ne permet pas une analyse quantitative absolue. Deux modes d'analyse existent : en ions positifs ou en ions négatifs. Le mode est choisi suivant les éléments à analyser. D'une manière générale, les éléments électropositifs donnent principalement des ions positifs et les éléments à caractère électronégatif des ions négatifs.

L'analyse ToF-SIMS utilise un faisceau d'ions primaires pulsé. Chaque paquet interagit avec la surface à analyser et génère un paquet d'ions secondaires à un temps donné bien précis. Ces paquets sont ensuite extraits et accélérés jusqu'à la même énergie cinétique. Pour la même énergie cinétique, les ions secondaires de masses différentes vont avoir des vitesses différentes et par conséquent des temps de vol différents entre le spectromètre de masse et le détecteur.

Les caractéristiques du ToF-SIMS (ION-TOF V) du CSMA (Centre for Surface and Materials Analysis, Angleterre) en mode statique sont les suivantes :

- Faisceau primaire : faisceau pulsé d'ions Bismuth (Bi+)
- Aire balayée par le faisceau : $500\ \mu m \times 500\ \mu m$

ANNEXE 3 : Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique non destructive permet d'obtenir des images des matériaux en électrons secondaires ou rétro-diffusés avec une résolution latérale de quelque 1/10 de μm. Ceci permet d'avoir respectivement des informations topographiques et de voir les contrastes de composition du matériau.

Le principe de cette méthode est basé sur l'envoi d'un faisceau d'électrons primaires (de 10 à 30 keV) qui interagissent avec la matière. Les électrons émis sont recueillis en synchronisant la détection (mesure d'intensité) au balayage du faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie, de la nature des atomes présents…On en distingue deux types : le contraste topographique (lié au taux d'électrons secondaires) et le contraste chimique (lié aux électrons rétro-diffusés).

ANNEXE 4 : Protocole de mesures par High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

Pour ces analyses, nous avons choisi un éluant (phase mobile de la colonne) composé d'eau et d'acétonitrile dont les proportions sont données par le gradient d'éluant sur la Figure 115 :

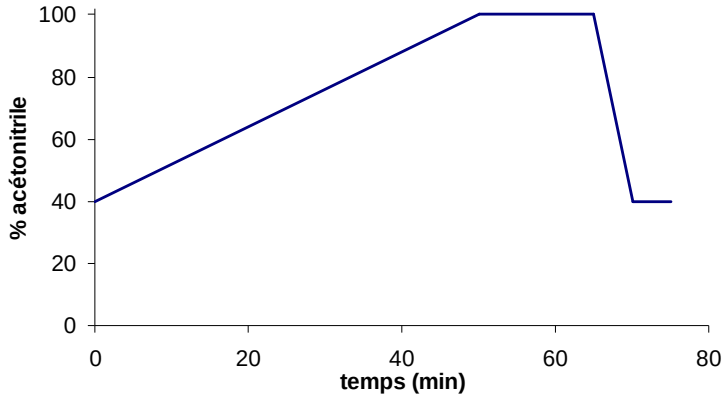


Figure 115 : Composition en acétonitrile dans le mélange acétonitrile / eau en fonction du temps.

La phase stationnaire de cette chromatographie est une colonne (Pursuit 5 C18) apolaire, donc les produits les plus polaires seront les moins retenus dans la colonne et sortiront en premier. En enrichissant l'éluant en acétonitrile au cours du temps, la phase mobile devient de plus en plus apolaire, favorisant le transfert des composés peu polaires de la phase stationnaire à la phase mobile.

La détection par UV en sortie de colonne est réglée à la longueur d'onde de 254nm qui est caractéristique des groupements aromatiques.

- Appareil : HPLC Star Varian® à gradient d'élution. Détecteur UV-visible

- Type d'analyse : chromatographie en phase inverse. Solvants d'élution polaires : eau et/ou acétonitrile.

- Volume injecté : 5µL dans une boucle d'injection de 20 µL.

ANNEXE 5 : Fourier Transform InfraRed spectroscopy by Attenuated Total Reflectance (FTIR- ATR)

Le phénomène de réflexion totale s'observe lorsque la lumière se propage dans un milieu d'indice de réfraction n_1 pour se réfléchir sur 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 :

$n_1 \sin\theta_c = n_2$

Malgré cette « réflexion totale » de la lumière, on peut constater l'existence d'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 immédiat de la surface de séparation des deux milieux, cette onde est dite « évanescente » (Figure 116).[1]

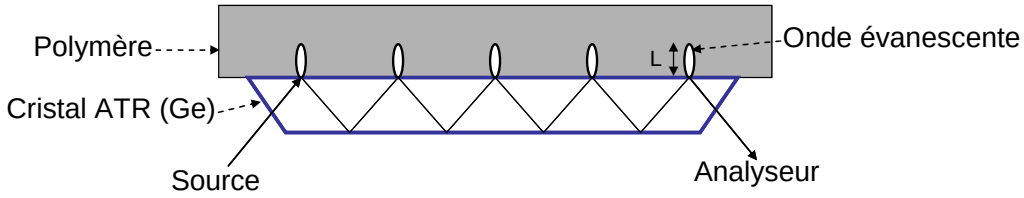


Figure 116 : Schéma du faisceau lumineux et des ondes évanescentes par FTIR-ATR

La longueur de pénétration (L) de l'onde évanescente dans le polymère est définie par la relation : $L = \dfrac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2\theta - (n_{21})^2}}$

Avec : λ la longueur d'onde,

n_1 l'indice de réfraction du cristal ATR (4,0 pour Ge),

θ l'angle d'incidence (45°),

n_2 l'indice de réfraction du polymère (environ 1,5)

et $n_{21}=n_2/n_1$

Pour comparer l'absorbance de deux bandes en ATR, il faut tenir compte du fait que la longueur de pénétration de l'onde (et donc l'épaisseur d'échantillon analysée) dépend de la longueur d'onde et qu'elle n'est pas identique pour chaque bande du spectre.

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 donc, plus l'épaisseur de dépôt analysée sera grande.

L'appareil utilisé pour la FTIR-ATR est un Vector 22 de la société Bruker sur lequel est ajouté un module pour l'ATR (PIKE-MIRacle Bruker Optics). La résolution utilisée pour effectuer les spectres est de 4 nm en réalisant 32 scans.

[1]J.-M. Vigoureux, De l'onde évanescente de Fresnel au champ proche optique, Annales de la Fondation Louis de Broglie, Volume 28, no 3-4, 2003, p525-548

ANNEXE 6 : Méthode de dosage des espèces actives en surface

Le dosage de radicaux en surface d'un substrat peut se faire par le biais d'une mesure spectroscopique ou par dérivation chimique.

1) Dosage de radicaux par ESR

Une méthode spectroscopique appelée Résonance Paramagnétique Electronique (RPE ou « Electron Spin Resonance » (ESR) en anglais) permet de d'obtenir des informations (concentration, interaction,…) sur les espèces magnétiques d'un milieu (par exemple électrons non appariés : radicaux). Cette technique est proche de la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) sauf que ce sont les spins des électrons et non des noyaux qui sont excités. Cette technique a été découverte en 1944, indépendamment par les physiciens russe et britannique Yevgeny Zavoisky (1907-1976) et Brebis Bleaney (1915-2006).

Cette technique repose sur l'effet Zeeman : lorsqu'un champ magnétique intense est appliqué au système les niveaux d'énergie d'un spin électronique se séparent en deux états correspondant aux nombres quantiques de spin m_s=+1/2 et m_s=-1/2 (Figure 117).

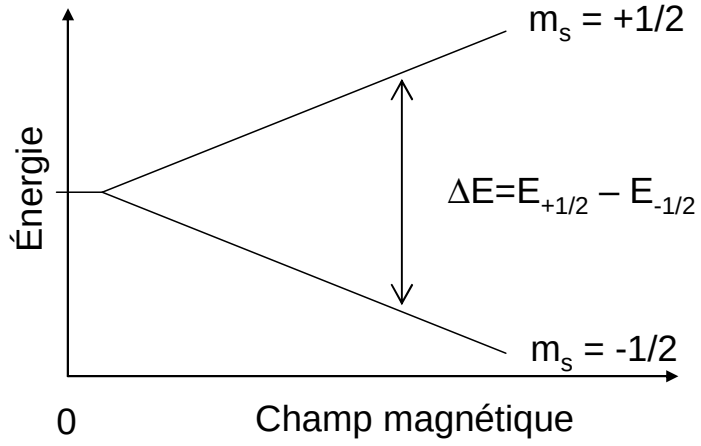


Figure 117 : Evolution des niveaux d'énergie d'un spin électronique soumis à un champ magnétique.

Lorsqu'un deuxième champ magnétique moins intense (≈ 0,35T), perpendiculaire au premier et de fréquence ν, est appliqué, il y a résonance quand un électron non apparié peut passer d'un niveau à l'autre en émettant ou en absorbant un photon d'énergie hν. La condition de résonance vérifie alors la relation suivante :

$$\Delta E = g\mu_B H = h\nu$$

Avec : ΔE : la différence d'énergie entre les deux niveaux de spin

g : facteur de Landé (pour un électron libre)

μ_B : magnéton de Bohr ($9{,}2741.10^{-24}$ $J.T^{-1}$)

H : valeur du champ magnétique à la condition de résonance

h : constante de Planck ($6{,}6261.10^{-34}$ $J.s$)

ν : fréquence du champ hyperfréquence ou micro-onde

Les signaux d'absorbance obtenus permettent de définir le type d'ion magnétique observé (par le biais du facteur g grâce à la valeur du champ de résonance H), le nombre d'espèces (par l'aire sous la courbe d'absorbance), et les interactions subies par les spins (par la mi-largeur à mi-hauteur).

2) Dosage des radicaux par dérivation

Le procédé indiqué par Wilken et al.[2] repose sur le dosage de radicaux générés pas une décharge micro-ondes d'hydrogène et par radiation VUV (visible-UltraViolet) sur du PolyÉthylène et du PolyPropylène. Le dosage des radicaux est effectué par de l'oxyde nitrique (NO) afin de déterminer la proportion de radicaux primaires, secondaires et tertiaires (Figure 118).

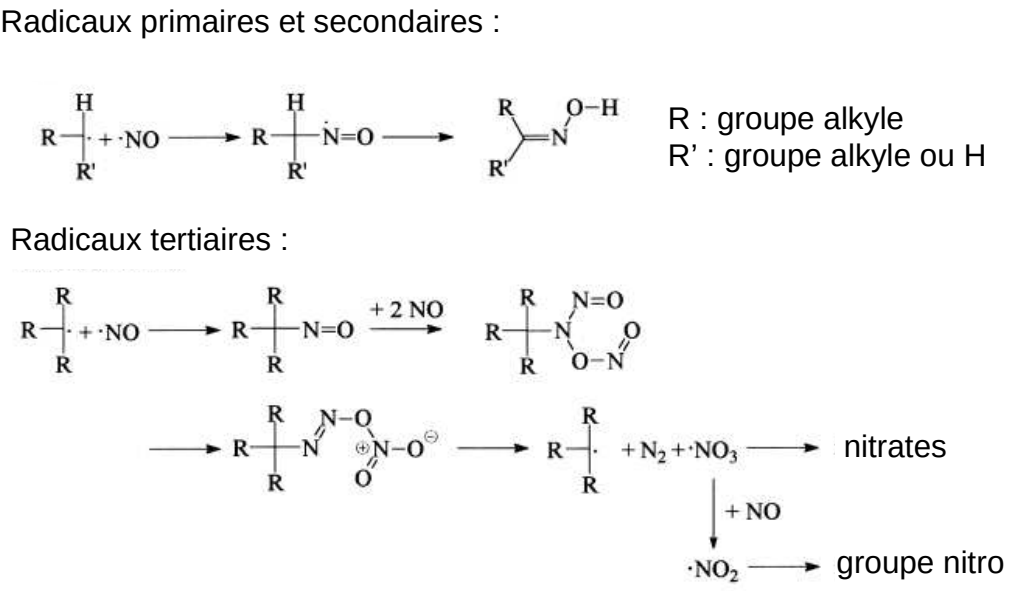


Figure 118 : Schéma réactionnel de différents radicaux carbonés avec de l'oxyde nitrique[2]

La proportion des différents groupements azotés formés est mesurée par XPS du pic N1s (vers 400eV). De plus, les réactions étant stœckiométriques, et en assumant une

concentration en radicaux en surface constante, les auteurs ont montré qu'une concentration de 1 at.% d'azote correspondait à une concentration en radicaux de 0,65mol/L (ou encore $3{,}9.10^{20}$ spins/cm^3).

3) Dosage des fonctions peroxyde et hydroperoxyde par le DPPH

Le dosage des fonctions peroxyde et hydroperoxyde est réalisée grâce à l'action d'un composé appelé le l,l-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl (DPPH).

Le (DPPH) est une espèce chimique possédant un radical libre stabilisé par les nombreuses possibilités de conjugaison avec les atomes d'azote et les cycles phényliques (Figure 119). Ce composé peut donc réagir avec les radicaux formés en surface en formant une liaison covalente.

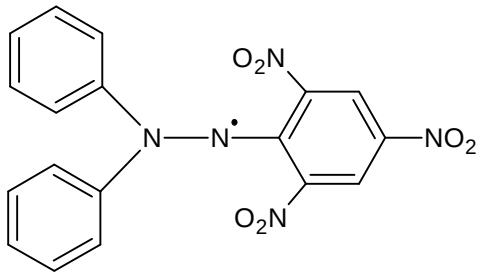


Figure 119 : Formule du 1,1-Diphényl-2-Picrylhydrazyl (DPPH)

La méthode de dosage par le DPPH[3-5] consiste tout d'abord en la préparation d'une solution à 1.10^{-4}mol/L de DPPH dans du benzène (200mL de benzène pour 0,0079g de DPPH) qui est purgée et dégazée avec de l'azote. Les échantillons traités par plasma sont exposés à l'oxygène et à l'humidité atmosphérique pendant 5min pour permettre la formation des fonctions peroxyde et hydroperoxyde. Les films sont ensuite introduits dans 4mL de la solution DPPH/benzène et portés à 70°C pendant 40h. Le chauffage de la solution contenant l'échantillon est utilisé pour décomposer les fonctions peroxydes et hydroperoxyde en radicaux pouvant réagir avec le DPPH.

Sachant qu'il se produit un changement de couleur lors de la réaction (disparition du DPPH libre), la consommation des molécules de DPPH est mesurée par spectrophotométrie à 520nm (longueur d'onde de l'absorbance maximale du DPPH libre). La concentration en fonctions peroxyde et hydroperoxyde en surface est alors mesurée par la relation de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

Avec : A : absorbance de la solution à une longueur d'onde donnée

e : le coefficient d'absorption molaire du DPPH

l : la longueur parcourue dans le liquide par le faisceau

C : la concentration du DPPH

La différence de concentration en DPPH dans la solution avant et après réaction défini donc la concentration en fonctions peroxyde et hydroperoxyde en surface du matériau traité

[2] R. Wilken, A. Holländer, J. Behnisch ; Surface radical analysis on plasma-treated polymers.Surface and Coatings Technology, 1999, 116–119, 991–995

[3] S.R. Palit, P. Ghosh ; Quantitative determination of carboxyl endgroups in vinyl polymers by the dye-interaction method. Journal of Polymer Science, 1962, 58, 1225–1232.

[4] F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.-C. Brosse, ; Reactivity of a polypropylene surface modified in a nitrogen plasma. Journal of Adhesion Science Technology, 1994, 8, 455-468

[5] H.-S. Choi, Y.-S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S.-W. Myung, B.-C. Shin ; Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface. Surface and Coatings Technology, 2004, 182, 55–64