Copolymérisation plasma : étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères

Claudine Chahine

▶ **To cite this version:**

Claudine Chahine. Copolymérisation plasma : étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères. Autre. Le Mans Université, 2013. Français. NNT : 2013LEMA1006 . tel-00821067

HAL Id: tel-00821067

https://theses.hal.science/tel-00821067

Submitted on 7 May 2013

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

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

Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université du Maine

Spécialité : Chimie et Physico-chimie des Polymères

par

Claudine CHAHINE

Copolymérisation plasma : étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères

Soutenue publiquement le 24 Janvier 2013, devant le jury composé de :

Ana LACOSTE	**Professeur**	**LPSC, Grenoble**	**Rapporteur**
Patrice RAYNAUD	**Directeur de recherche CNRS**	**LAPLACE, Toulouse**	**Rapporteur**
Jean-Marc VALLETON	**Directeur de recherche CNRS**	**LPBS, Rouen**	**Examinateur**
Pascal MARMEY	**Docteur**	**CTTM, Le Mans**	**Examinateur**
Dominique DEBARNOT	**Maître de Conférences HDR**	**IMMM, Le Mans**	**Co-directeur**
Fabienne PONCIN-EPAILLARD	**Directeur de recherche CNRS**	**IMMM, Le Mans**	**Directeur de Thèse**

Ecole doctorale : Molécules, Matières et Matériaux en Pays de Loire (3MPL)

A mes Parents avec Reconnaissance...

Avant-propos

Ce travail a été réalisé à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (UMR 6283), au sein du département Polymères, Colloïdes, Interfaces dans le cadre d'une thèse financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Je remercie ses directeurs successifs Madame Fabienne Poncin-Epaillard et Monsieur Taco Nicolai de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire et pour tous les moyens mis à ma disposition pour mener à bien ce travail. A travers ces quelques lignes, je voudrais remercier tous ceux qui, d'une manière ou d'autre, ont contribué de près ou de loin au bon déroulement et à l'élaboration de ce mémoire de thèse, tant d'un point de vue humaine que d'un point de vue scientifique.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement mes directrices de thèse, Mesdames Fabienne Poncin-Epaillard et Dominique Debarnot qui, malgré leur emploi du temps surchargé par leur nombreuses responsabilités, ont toujours su se rendre disponible et être à l'écoute lorsque le besoin s'en faisait ressentir lors du travail de recherche et plus particulièrement lors de la rédaction du présent manuscrit (merci beaucoup Mme Dominique pour toutes les corrections ainsi que votre aide et votre patience). Je suis profondément reconnaissante de la très grande liberté que vous m'avez accordée dans mon travail. J'espère avoir été à la hauteur de la confiance que vous m'avez témoignée. Je voudrais particulièrement remercier Mme Fabienne pour tous les conseils et les paroles qu'elle m'a apportées le jour (J-3) et la veille de ma soutenance, pour votre caractère courageux et dynamique qui m'encourage pour la suite.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame Ana Lacoste pour l'honneur qu'elle m'a accordé en acceptant d'assumer la tache de rapporteur de ce mémoire et de présidente du jury de soutenance. Je remercie sincèrement Monsieur Patrice Raynaud d'avoir accepté d'être rapporteur et de m'avoir donné son point de vue, ses conseils et ses remarques pertinentes suite à une lecture attentive de ce mémoire, qui ont contribués à l'amélioration de celui-ci. Mes remerciements vont également aux autres membres du jury pour toute l'attention qu'ils ont portée à mon travail comme examinateur Monsieur Pascal Marmay et plus particulièrement ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Marc Valleton, ce fut pour moi un grand plaisir de travailler avec vous (merci beaucoup pour toutes les analyses AFM ainsi que votre disponibilité et votre accueil). Je tiens à remercier Madame Agnès Granier pour toutes

ses remarques et ses conseils tout au long des trois années en tant que membre du comité de suivi de thèse.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse et l'amabilité à régler tous les problèmes d'appareillages de ses trois personnes qui travaillent dans l'ombre et sont pourtant très essentiels. J'exprime toute ma gratitude et mes plus sincères salutations envers Madame Magali Martin et Messieurs Lionel Camberlein et Jean-Luc Monéger.

Lors du développement de ce travail, différentes pistes plus ou moins fructueuses nécessitant des techniques de caractérisations et d'analyses spécifiques ont été explorées, j'ai ainsi pu travailler avec Messieurs Frédérick Niepceron, Thibaut Garin (pour les analyses MEB), Jonathan Hamon (Institut des Matériaux Jean Rouxel, pour les analyses XPS) et Jérôme Brunellière (Centre de Transfert de Technologie du Mans, pour l'application biologique des échantillons). Je les remercie vivement tous les quatre pour les résultats qu'ils ont apportés à mes activités de thèse.

Je tiens à exprimer plus particulièrement ma profonde reconnaissance à Ahmad Hamdan (Institut Jean Lamour) tout d'abord, pour avoir aussi effectué les analyses MEB des échantillons, puis, sa générosité, sa gentillesse et sa disponibilité. Bon courage pour la suite.

Je tiens à remercier particulièrement et chaleureusement Tjaša Vrlinič pour ton écoute, ta sympathie et ta disponibilité pour tous les moments tant au niveau personnel et professionnel (tu été toujours là pour toutes mes questions et mes soucis dans le monde fascinant du plasma). En cas de coup dur tu sais toujours trouver les mots d'encouragements. Ce fut un grand plaisir de partager des bons moments et ce n'est pas terminé. Un énorme merci à Naima Hachache pour ton sourire quotidien, ta constante bonne humeur, tes conseils amicaux, ta patience, ton soutien et ta disponibilité dans les moments de joie comme dans les moments difficiles (maladie, mauvaise humeur…). Travailler avec vous fut un grand plaisir et une expérience très enrichissante. Je vous souhaite plein de bonnes choses pour la suite, à toi et à Tjaša.

Un grand merci à Charafeddine Mechri pour sa disponibilité, sa serviabilité et pour son amabilité à régler tous mes problèmes administratifs et informatique.

Je tiens à remercier mes amis Sawsan Mohamad, Faten Sadaka et Uday Krishna Ravella pour leur soutien et leur support moral durant ces trois années et plus particulièrement pendant la rédaction.

Un merci spécial à Charlène Lambaré pour sa gentillesse, sa serviabilité, et surtout son aide précieuse durant l'impression de la thèse ainsi que, la veille et le jour de soutenance. Bon courage pour la suite.

Que toutes les personnes du laboratoire avec qui j'ai passé de bons moments trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères pour l'ambiance de travail dans la bonne humeur qu'ils ont su créer au cours de ces trois années. Un merci particulier à mes collègues et ex- collègues de bureau que je n'ai pas encore cité [Jeanne (avec plaisir), Caroline, Zahir, Anouar, Olga, Chus, Patrice, Pavlo, Andrii et Katya] et du laboratoire [Majdi, Gireesh, Omar, Julien, Radouane (merci beaucoup), Céline, Tuan, Achu, Fabien, Sylvain, Damien, Peggy, René, Anna et Bach…]. Bon courage à tous pour la suite!

Ce serait un outrage de ne pas exprimer ma profonde gratitude à docteur-ingénieur Georges Farah pour son aide très précieuse et sa générosité. Enfin, je lui suis reconnaissante du soutien qu'il a su me prodiguer lors de mon arrivée et mon intégration en France.

Pour finir, un immense merci à mes chers parents et mes deux frères Elias et Claude sans qui tout ceci n'aurait jamais été possible. Je suis très fière de les avoir à mes côtés.

Que les oubliés me pardonnent !

Liste des abréviations

AA	Alcool Allylique
AAc	Acide Acrylique
AFM	Atomic Force Microscopy – Microscopie à Force Atomique
ANi	ANiline
CAP	Competitive Ablation and Polymerization
CW	Continuous Wave – Plasma en mode Continu
DC	Duty Cycle
DEGDME	DiEthylèneGlycol DiMéthyl Ether
DMAEMA	2-(DiMéthylAmino)Ethyl MéthAcrylate
f	fréquence
FWHM	Full Width at Half Maximum - Largeur à Mi-Hauteur (XPS)
HDFD	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-HeptaDecaFluoro-1-Décène
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
M	Monomère
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NEXAFS	Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
p	pression
PM	Pulse Mode – Plasma en mode Pulsé
Ppic	Puissance du pulse
pp-	polymère plasma
p- -co-	copolymère plasma
Ra	Rugosité arithmétique (AFM)
RF	Radiofréquence
RSGP	Rapid Step Growth Polymerization
t	temps de dépôt

t_{on}	time on – temps de décharge plasma
t_{off}	time off – temps de post- décharge plasma
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
UV	Ultraviolet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy- Spectroscopie de photoélectrons X

Sommaire

Introduction générale……..1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction 7

I.2 Définition d'un plasma et des procédés plasma 7

I.2.1 Plasma : le quatrième état de la matière..... 7

I.2.2 Classification des plasmas..... 8

I.2.3 Génération d'une phase plasma 10

I.2.4 Les procédés plasma..... 11

I.2.4-a Procédé de pulvérisation plasma..... 11

I.2.4-b Procédé de fonctionnalisation par plasma..... 11

I.2.4-c Procédé d'activation par plasma 11

I.2.4-d Procédé de dépôt par plasma 12

I.3 La polymérisation plasma.....12

I.3.1 Généralités..... 12

I.3.2 Les mécanismes à l'origine de la formation du polymère plasma..... 14

I.3.3 Compétition entre le dépôt et la dégradation du polymère plasma..... 17

I.3.4 Influence des paramètres opératoires du plasma sur les propriétés physico-chimiques des dépôts 18

I.3.5 Avantages de la polymérisation plasma en mode pulsé vs mode continu..... 19

I.3.6 Les mécanismes de croissance de couches minces sur un substrat..... 21

I.3.6-a Généralités 21

I.3.6-b Classifications des modes de croissance en surface..... 23

I.4 Micro/nano structuration de surface des matériaux..... 24

I.4.1 Organisation des copolymères à blocs chimiques..... 24

I.4.2 La lithographie..... 25

I.4.3 La copolymérisation plasma..... 27

I.5 Etude bibliographique sur la copolymérisation par voie plasma..... 28

I.5.1 Cinétique de croissance et structure des copolymères plasma..... 28

I.5.2 Analyse de la phase plasma..... 31

I.5.3 Structuration des copolymères plasma..... 31

I.6 Conclusion..... 32

I.7 Références..... 34

Chapitre II : Principes et dispositifs expérimentaux

II.1 Introduction..... 45

II.2 Procédé d'élaboration des couches minces (co)polymères plasma..... 45

II.2.1 Description du réacteur..... 45

II.2.2 Nettoyage du réacteur plasma..... 47

II.2.3 Les précurseurs utilisés..... 47

II.2.4 Les substrats utilisés..... 49

II.3 Techniques de caractérisation physico-chimique des films (co)polymères plasma..... 50

II.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)..... 50

II.3.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)..... 51

II.3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)..... 53

II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)..... 55

II.3.5 Mesure des angles de contact et détermination de l'énergie de surface..... 56

II.3.6 Mesure des épaisseurs par profilométrie 58

II.4 Références 59

Chapitre III : Etude de la polymérisation plasma des monomères 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (HDFD) et 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (DMAEMA)

III.1 Introduction 63

III.2 Cinétique de dépôt des polymères plasma poly(1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène) (pp-HDFD) et poly(2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate) (pp-DMAEMA) 63

III.2.1 Influence de la puissance 63

III.2.2 Influence du temps de dépôt 65

III.2.3 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma 66

III.2.4 Influence de la pression de travail 71

III.3 Structure des couches polymères plasma poly(1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène) (pp-HDFD) et poly(2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate) (pp-DMAEMA) 72

III.3.1 Mise en évidence de la structure de l'homopolymère plasma poly(1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène) (pp-HDFD) 72

III.3.2 Mise en évidence de la structure du l'homopolymère plasma poly(2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate) 74

III.3.3 Influence de la puissance 75

III.3.4 Influence du temps de dépôt 79

III.3.5 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma 80

III.3.6 Influence de la pression de travail 85

III.3.7 Influence du mode plasma (PM, CW) 86

III.4 Mouillabilité et morphologie de la surface des couches des polymères plasma poly(1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène) (pp-HDFD) et poly(2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate) (pp-DMAEMA) 87

III.4.1 Influence de la puissance 87

III.4.2 Influence du temps de dépôt 91

III.4.3 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma 93

III.4.4 Influence de la pression de travail 96

III.5 Conclusion 97

III.6 Références 99

Chapitre IV : Etude de la copolymérisation plasma du couple de monomères 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (HDFD) et 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (DMAEMA)

IV.1 Introduction 105

IV.2 Cinétique de dépôt du copolymère plasma (p-DMAEMA-co-HDFD) 105

IV.2.1 Influence de la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères 106

IV.2.2 Influence de la puissance 107

IV.2.3 Influence du temps de dépôt 108

IV.2.3 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma 109

IV.3 Structure chimique des couches copolymères plasma p-DMAEMA-co-HDFD 111

IV.3.1 Influence de la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères 111

IV.3.2 Influence de la puissance 119

IV.3.3 Influence de la pression de travail 123

IV.3.4 Influence du temps de dépôt 123

IV.3.5 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma 125

IV.4 Mouillabilité et morphologie de la surface des couches copolymères plasma p-DMAEMA-co-HDFD 127

IV.4.1 Influence de la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères 128

IV.4.2 Influence de la puissance 133

IV.4.3 Influence du temps de dépôt 137

IV.4.4 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma 139

IV.5 Conclusion 142

IV.6 Références 144

Chapitre V : Etude comparative de la copolymérisation plasma de six mélanges de comonomères

V.1 Introduction 149

V.2 Cinétique de dépôt des copolymères plasma 151

V.2.1 Influence de la proportion d'un des monomères dans le mélange des comonomères 151

V.2.2 Influence de la puissance 152

V.3 Structure des copolymères plasma 154

V.3.1 Préliminaire 154

V.3.2 Mise en évidence de la structuration chimique des copolymères 156

V.3.3 Influence de la proportion d'un des monomères dans le mélange. 160

V.3.4 Influence de la puissance 164

V.4 Morphologie des dépôts de copolymères plasma 168

V.4.1 Mise en évidence de la structuration morphologique 168

V.4.2 Influence de la proportion d'un des monomères dans le mélange des comonomères. 169

V.4.3 Influence de la puissance 174

V.5 Conclusion 175

V.6 Références 176

Conclusion Générale…… 179

Annexe……185

A.1 Conditions expérimentales des différentes proportions des précurseurs. 187

A.2 Structure Chimique des couches polymères et copolymères plasma.....189

A.2.1 Structure et composition des homopolymères plasma..... 189

A.2.2 Structure des copolymères plasma pour différent proportion de HDFD / ANi dans le mélange des comonomères 197

*A.2.3 Evolution de la structure des copolymères plasma sélectionnés en fonction de la puissance*198

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux traitent de l'élaboration de couches minces par différents procédés de dépôt en vue de fonctionnaliser la surface des matériaux et leur conférer de nouvelles propriétés. Le dépôt des couches minces par voie plasma, encore appelé polymérisation par plasma est l'une des plus importantes techniques d'élaboration à partir de composés organiques polymérisables ou non polymérisables permettant un contrôle des propriétés de surfaces. Les matériaux synthétisés par voie plasma présentent des critères très spécifiques tels que :

- une épaisseur du film plasma variant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres,
- un dépôt homogène, lisse, réticulé et amorphe adhérent sur la plupart des substrats,
- une structure et des propriétés physico-chimiques ajustables selon les paramètres externes du procédé tels que la puissance de la décharge, les temps de décharge et de post décharge plasma, la quantité du ou des précurseurs injectés, la pression dans l'enceinte….

Une autre stratégie plus ambitieuse d'élaboration de couches minces est d'envisager une procédure concertée de fonctionnalisation, d'apports topographique et morphologique. Il s'agit ici d'élaborer en une seule étape, une couche mince structurée ayant les propriétés chimiques et morphologiques appropriées telles que pour les systèmes volumiques dispersés. Cette démarche consiste à copolymériser par voie plasma deux monomères antagonistes (apolaire et polaire), afin de contrôler la répartition et la taille des nodules issus de l'un des monomères dispersés dans l'autre phase. Bien que l'homopolymérisation plasma soit bien décrite depuis une vingtaine d'années, peu d'articles font état de la copolymérisation plasma. Ce travail s'est donc focalisé sur l'étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces (co)polymères par voie plasma pulsé.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit expose les notions indispensables à la compréhension de ces travaux. Dans un premier temps, nous abordons la définition d'un plasma, ses différents types et procédés, avant de décrire la polymérisation plasma et les mécanismes de croissance afférents. En dernier lieu, nous décrivons certains processus de préparation de surfaces micro/nano structurées, incluant la copolymérisation plasma.

Le second chapitre relate la description détaillée du dispositif expérimental utilisé dans cette étude. Nous nous intéressons d'abord au dispositif de dépôt qui a permis l'élaboration des films. Enfin, les différentes méthodes physico-chimiques de caractérisation des couches minces obtenues (mouillabilité, MEB, AFM et XPS, FTIR, profilométrie) sont passées brièvement en revue.

Les troisième et quatrième chapitres présentent l'ensemble des résultats obtenus sur l'homopolymérisation plasma des monomères 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (HDFD) et 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (DMAEMA) d'une part, et de leur copolymérisation plasma d'autre part. En premier lieu, la caractérisation des (co)polymères plasma (*pp-HDFD*, *pp-DMAEMA* et *p-DMAEMA-co-HDFD*) obtenus en mode pulsé est présentée en termes de cinétique de croissance, de structure chimique et de morphologie. L'influence des paramètres plasma en mode pulsé tels que la puissance, le temps de dépôt, la pression de vapeur, les temps de décharge et de post-décharge plasma mais aussi la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères est discutée. Pour les (co)polymères obtenus, des mécanismes de croissance ainsi que des structures possibles sont proposés.

Le dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude comparative de la copolymérisation plasma de six mélanges de deux précurseurs [DMAEMA et HDFD, ANi et HDFD, DEGDME et HDFD, AA et HDFD, AAc et HDFD et DMAEMA et ANi] (*Cf.* liste d'abréviations). L'objectif est d'étudier l'influence de la nature chimique bien différenciée des monomères sur la structuration chimique et morphologique des copolymères finaux.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats de cette thèse sont résumés et les perspectives de cette étude sont posées.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Introduction

Avant de présenter les résultats du travail de recherche obtenus pendant cette thèse, il est nécessaire de faire un point sur les différents thèmes que nous aborderons. Dans une première partie, un aperçu historique sur le plasma et ses différents procédés seront décrits. Les mécanismes de croissance des couches minces d'un polymère plasma seront exposés dans une seconde partie, listés et détaillés en précisant notamment les paramètres opératoires qui influent sur les propriétés physico-chimiques des dépôts et les avantages de la technique PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) en mode pulsé. Enfin, dans une dernière partie, nous résumerons les principaux procédés permettant la micro/nano structuration de surface des matériaux. Parmi ces méthodes, nous nous focaliserons sur la copolymérisation plasma où nous décrirons quelques travaux publiés sur cette technique.

I.2 Définition d'un plasma et des procédés plasma

I.2.1 Plasma : le quatrième état de la matière

Le mot plasma est dérivé de la langue grecque antique, où il signifiait « ce qui est construit », ou « ce qui est formé ». En langage moderne, le terme plasma désigne un fluide ou un gaz partiellement ou totalement ionisé, appelé aussi « décharge luminescente ». Cet état de gaz ionisé a été décrit pour la première fois par le physicien britannique William Crookes en 1879 comme « un monde où la matière peut exister dans un quatrième état », elle est plus réactive que les états solide, liquide et gaz. Cinquante ans plus tard, en 1928, ce quatrième état de la matière a finalement été nommé, par le physicien américain Irving Langmuir, « plasma » pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre [1, 2].

Les plasmas sont considérés comme étant des gaz partiellement ionisés composés d'électrons, de particules ioniques chargées positivement ou négativement, de radicaux, de photons, d'atomes neutres et de molécules. L'ensemble est électriquement neutre. Dans la *figure I-1* est donné un schéma représentatif des différentes espèces existant dans un plasma capacitif à basse pression pour le dépôt de polymères-plasma.

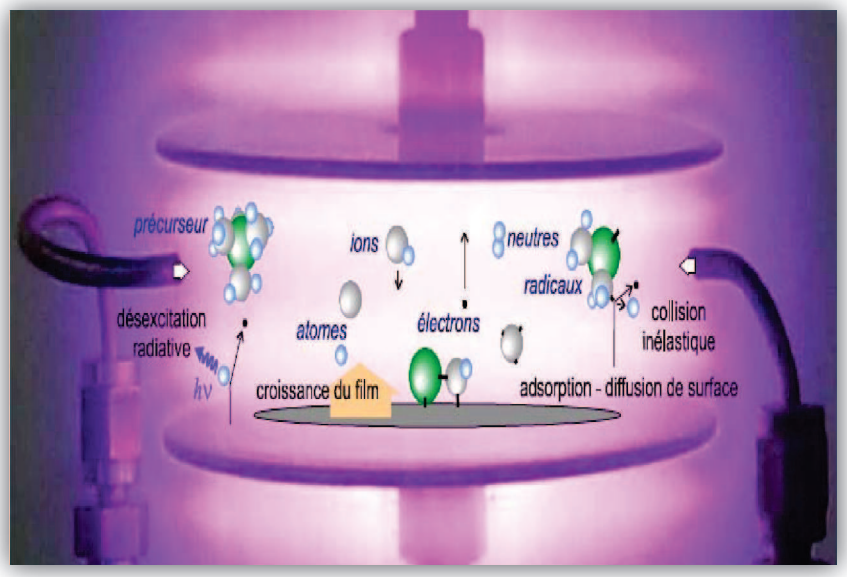


Figure I- 1. *Schéma des différentes espèces existant dans un plasma* [3].

Le plasma constitue plus de 99% de la matière dans l'univers connu. Les plasmas peuvent être naturels (aurores boréales, étoiles, éclairs...) ou artificiels créés par un champ électrique (plasma basse pression, réacteur à fusion nucléaire...).

I.2.2 Classification des plasmas

Les plasmas sont principalement caractérisés par différentes grandeurs dont les plus importantes sont leur énergie électronique kT_e, leur densité électronique n_e et le degré d'ionisation α. Selon les valeurs respectives de ces grandeurs, les plasmas sont classifiés en trois catégories : les plasmas chauds, les plasmas thermiques ou à l'équilibre thermodynamique et les plasmas athermiques froids ou hors équilibre thermodynamique.

L'état plasma, électriquement neutre au niveau macroscopique, se caractérise par une densité équivalente des particules chargées [4]. On a autant d'ions positifs que d'électrons, ne = ni, où ne est la densité électronique, ni est la densité ionique.

Le rapport du nombre d'ions au nombre total de particules chargées et neutres correspond au taux ou degré d'ionisation α.

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \qquad \textit{Equation I- 1}$$

Avec n_n, densité des espèces neutres.

Ainsi, l'énergie des particules (électrons, ions et molécules excitées) et leur rôle dans le processus réactionnel peuvent être importants malgré leur faible proportion.

$$Ec = \frac{1}{2} m v_r^2 = \frac{3}{2} kT \qquad \textit{Equation I- 2}$$

Avec Ec, l'énergie cinétique

v_r, la vitesse quadratique moyenne

m, la masse de la particule

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

T, la température en Kelvin (K) ;

Trois types de températures existent : T_e pour les électrons, T_i pour les ions et T_n pour les espèces neutres. Les masses des ions et des molécules étant voisines, leurs températures sont proches et de l'ordre de la température ambiante. En revanche, la température électronique est beaucoup plus élevée ($T_e \approx 20000$ K et $T_i \sim T_n < 5000$ K) [3].

La première catégorie des plasmas, correspondant aux plasmas chauds, est caractérisée par une température très élevée de l'ordre de 10^8 K, une pression du gaz relativement élevée augmentant les collisions entre les différentes espèces (électrons, ions et espèces neutres) et favorisant la transmission d'énergie. Le taux d'ionisation de ces plasmas est proche de 1. Ce type de plasma correspond généralement aux plasmas stellaires (soleil, étoiles,…).

La deuxième catégorie correspond aux plasmas thermiques ou à l'équilibre thermodynamique. Elle est caractérisée par une température égale pour toutes les espèces de l'ordre de 10^4 K, une densité électronique élevée de l'ordre de 10^{13} à 10^{16} cm^{-3} et un taux d'ionisation inférieur à 1. Ces plasmas sont essentiellement utilisés dans le traitement métallurgique, le traitement thermique, la soudure ou le traitement de déchets particuliers (hospitaliers par exemple) ou pour la production de matériaux ultra purs comme le silicium.

La troisième catégorie correspond aux plasmas athermiques froids ou hors équilibre thermodynamique. Elle est caractérisée par une température des ions et des espèces neutres proche de la température ambiante, bien inférieure à celle des électrons ($\approx 10^4$-10^5 K), une

énergie électronique de l'ordre de 1 à 10 eV, une densité électronique comprise entre 10^8 et 10^{14} cm^{-3} et un taux d'ionisation inférieur à 10^{-4}. Ce type des plasmas peut être créé sous une pression réduite (entre 1 et 10^4 Pa) et peut être utilisé comme source de photons (lampes à basse consommation, tubes fluorescents, écrans plasma…) ou comme source d'espèces actives (traitement de surface, stérilisation…).

Parmi ces différents plasmas, nous nous intéresserons particulièrement aux plasmas hors équilibre créés par décharge électrique dans un gaz.

I.2.3 Génération d'une phase plasma

Dans un laboratoire, un plasma peut être généré en soumettant un gaz à une décharge électrique. Cette décharge appliquée fournit l'énergie aux électrons. Les électrons sont alors accélérés et entrent en collision avec les molécules du gaz, qui à leur tour vont aussi être accélérées par le champ électrique, acquerront assez d'énergie pour rentrer en collision avec d'autres atomes ou molécules et ainsi de suite. Cela mène à une avalanche de particules chargées qui sont éventuellement équilibrées par des pertes de charges, et un état plasma stationnaire se développe. Lors de chocs inélastiques, les molécules de gaz sont ionisées, et le gaz passe d'un état isolant électrique à un état conducteur par la production d'espèces chargées. Les interactions entre les différents composés du plasma donnent lieu à des réactions complexes et variées (ionisation, neutralisation, recombinaison, excitation…). Les phénomènes de désexcitation des espèces entraînent l'émission de photons dans un large domaine spectral allant de l'infrarouge à l'ultraviolet lointain et permettent d'observer la luminescence de la décharge [5]. Cette décharge à l'origine d'un plasma froid est entretenue par un courant continu ou alternatif, sous un champ électrique de fréquence variable : des basses fréquences (10 à 100 kHz), aux très hautes fréquences « micro-onde » (0,5 GHz à quelques GHz) en passant par les « radiofréquences » (1 MHz à 0,5 GHz). Différents systèmes sont utilisés dans la pratique pour produire des décharges radiofréquence : les réacteurs à couplage inductif (*ICP* : *Inductively Coupled Plasma*) avec l'utilisation d'un solénoïde enroulé autour d'un tube en verre par exemple ou à couplage capacitif (*CCP* : *Capacitively Coupled Plasma*), les plus utilisés avec des électrodes internes ou externes à l'enceinte du réacteur. Parmi ces différents plasmas, nous nous intéresserons dans cette thèse aux plasmas hors équilibre créés par un réacteur *RF* (13,56 MHz) à couplage capacitif.

I.2.4 Les procédés plasma

Le procédé plasma peut être divisé en différents groupes d'après le type de gaz utilisé pour créer le plasma : le plasma chimiquement non-réactif, le plasma chimiquement réactif et le plasma de dépôt. Il en découle quatre types de procédés plasmas pouvant être utilisés pour modifier les surfaces.

I.2.4-a Procédé de pulvérisation plasma

Le premier type représente les plasmas chimiquement non-réactifs, ce sont des gaz inertes monoatomiques, par exemple argon [6-8], hélium [9, 10] qui permettent de créer des radicaux libres sans addition de nouvelles fonctions en provenance du gaz plasmagène. Dans ce cas, les radicaux, créés par la rupture des liaisons C-C ou C-H induite par le bombardement de la surface par les ions et les photons UV, ne peuvent réagir qu'avec d'autres radicaux de surface ou avec d'autres chaînes par réaction de transfert. Le résultat est souvent une réticulation des chaînes.

I.2.4-b Procédé de fonctionnalisation par plasma

Le deuxième type représente les plasmas chimiquement réactifs, ce sont des gaz moléculaires qui sont chimiquement réactifs, mais ne font pas de dépôt sur le substrat. Ce plasma permet de fonctionnaliser la surface pour la rendre soit hydrophile par l'incorporation de fonctions oxygénées [11-14] (plasma de O_2, CO_2…) ou azotées [15] (plasma de N_2…), soit hydrophobe par l'incorporation de composés fluorés [16] (plasma CF_4, C_2F_6…).

I.2.4-c Procédé d'activation par plasma

L'activation de la surface peut être obtenue par exposition de l'échantillon à un gaz non polymérisable (réactif ou non chimiquement), ou un mélange quelconque d'entre eux [14, 15]. Cela induit la génération de sites actifs (radicaux) ou de groupements fonctionnels sur le substrat sous l'action des différentes espèces de décharge. Cette activation est généralement suivie du greffage de différents molécules en absence de plasma [17]. Il existe trois principales méthodes de greffage. La première méthode consiste à introduire le monomère sous forme de gaz à l'intérieur de l'enceinte plasma une fois la surface activée. La deuxième méthode

consiste à immerger le substrat activé directement dans l'agent actif liquide. Le dernier cas suggère d'exposer la surface activée à l'oxygène contenu dans l'air, pour produire des peroxydes sur la surface susceptibles ultérieurement de réagir avec une solution de monomère. Les deuxième et troisième méthodes présentent un rendement de greffage plus faible par rapport à la première méthode, dû à des réactions secondaires de transfert radicalaire [18].

I.2.4-d Procédé de dépôt par plasma

Ce procédé fait intervenir des vapeurs organiques et inorganiques dont les réactions chimiques dans le plasma engendrent la formation d'un dépôt par des processus d'ionisation, fragmentation, réarrangement et de recombinaison des fragments moléculaires et des radicaux. Ce dépôt peut être de différentes natures telles que des composés inorganiques (oxydes, nitrures, …) ou encore des polymères, appelé polymère plasma. Ce procédé sera détaillé par la suite.

I.3 La polymérisation plasma

I.3.1 Généralités

La polymérisation plasma peut être définie comme « la formation de matériaux polymères sous l'influence d'un plasma » [19]. Ces dépôts générés par décharge électrique d'un composé organique ont été décrits pour la première fois en 1874, mais ils furent considérés comme des sous produits indésirables [20]. C'est à partir de 1960, que la polymérisation plasma a évolué vers des besoins technologiques [21-23]. Aujourd'hui, la PECVD et en particulier la polymérisation plasma, quand il s'agit des précurseurs organiques, est considérée comme processus important pour la formation des matériaux innovants issus de l'excitation d'un monomère puis la recombinaison et la réorganisation des espèces excitées sur un substrat. Ce phénomène est classiquement décrit par trois étapes principales [19, 24]: l'amorçage qui consiste en l'ionisation des molécules monomères suite aux collisions avec les électrons accélérés par la décharge. Cette ionisation entraîne la formation de radicaux libres, d'atomes et d'ions qui, à leur tour, participent à l'ionisation et la dissociation de la quasi-totalité des liaisons

chimiques du monomère (*tableau I-1*). Puis, la propagation de la réaction aboutit à la formation de chaînes polymères dans la phase gazeuse et à la surface du substrat, par réarrangement et recombinaison des fragments moléculaires et des radicaux. Enfin, l'étape de terminaison suit des processus similaires à la propagation, mais finalise la réaction en aboutissant à un produit final chimiquement stable, le film polymère.

Tableau I- 1. *Energies de dissociation des liaisons* [19].

Liaisons	***Energie de dissociation (eV)***
C-N	3,17
C-C	3,62
C-O	3,74
N-H	4,04
C-H	4,3
O-H	4,83
C-F	5,35
C=C	6,35
C=O	7,78

L'épaisseur des films déposés peut aller de plusieurs dizaines à plusieurs milliers de nanomètres. Ce procédé trouve des applications dans le domaine biomédical (matériaux biocompatibles, os artificiel…), de la micro-électronique (cellules solaires, écrans plats…) et du revêtement de protection (barrière anticorrosion, isolant thermique…). Les films obtenus par PECVD ne sont pas à proprement dit des polymères contenant de longues chaînes dans lesquelles une unité de base se répète. Ils sont plutôt constitués de chaînes courtes et enchevêtrées provenant de la fragmentation du précurseur durant la décharge électrique, reproduisant de manière plus ou moins proche la structure du gaz injecté. Les polymères formés par ce procédé, appelés « polymères plasma (*pp)* » diffèrent des polymères dits conventionnels sur plusieurs aspects [19]:

- Les polymères formés sont généralement très réticulés et ramifiés, en liaison avec les propriétés du plasma [25].
- 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 monomère utilisé ne doit pas nécessairement contenir un groupement fonctionnel comme une double liaison spécifique à la croissance.

I.3.2 Les mécanismes à l'origine de la formation du polymère plasma

Deux types de mécanisme ont été suggérés pour la polymérisation plasma. Le mécanisme de Bell [26], suggère des réactions d'amorçage et de propagation via les ions et les radicaux formés par collisions électroniques. Par collision, ces espèces de première génération forment des espèces de deuxième génération. Le processus se poursuit ensuite en phase gazeuse ou sur les surfaces à proximité du plasma, par adsorption du monomère ou des radicaux comme dans les polymérisations classiques.

Le mécanisme de polymérisation de Yasuda appelé RSGP (*Rapid Step Growth Polymerization*) [19], appelé polymérisation « atomique », est représenté schématiquement dans la *figure I-2*. Il se déroule selon plusieurs étapes [19, 27] :

1- Dans un premier temps, l'amorçage conduit à la formation d'espèces réactives par collision des électrons avec les molécules du précurseur, ou par dissociation du précurseur adsorbé sur la surface de substrat.

2- Puis la propagation se déroule par réactions entre espèces excitées dans la phase plasma ou sur la surface du substrat.

3- Enfin, la terminaison se produit par recombinaisons radicalaires et formation de composés stables.

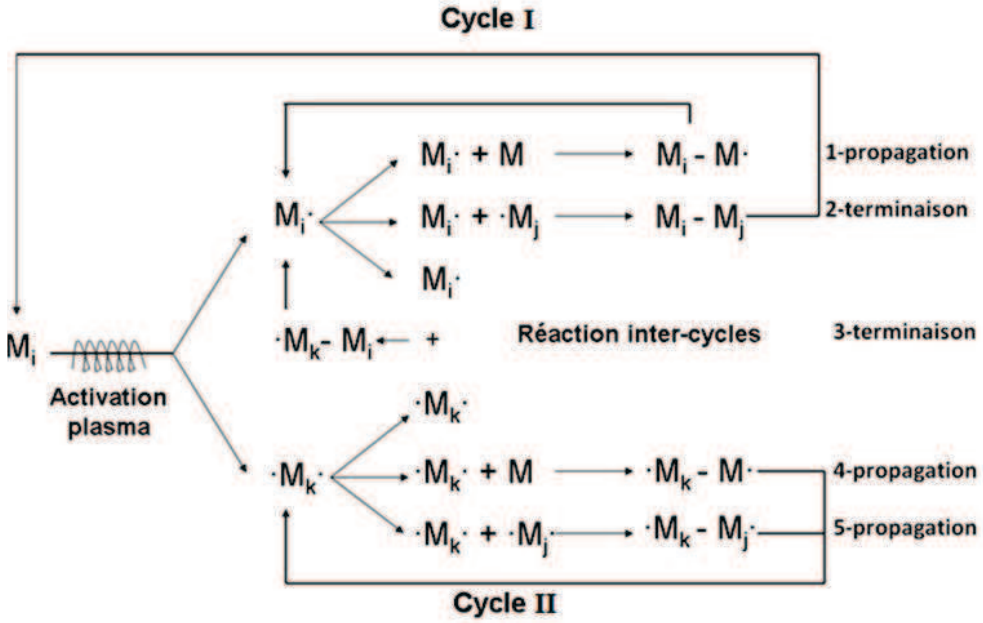


Figure I- 2. *Diagramme bicyclique du mécanisme de croissance RSGP du polymère plasma*[19].

M se réfère aux espèces neutres qui peuvent être le monomère original ou l'un des produits issus de sa dissociation.

M• et •M• correspondent aux espèces actives qui participent à la réaction chimique pour créer une ou deux liaisons covalentes.

Les indices i, j et k indiquent la différence de tailles croissantes des espèces concernées.

Parmi les espèces neutres activées qui peuvent participer au mécanisme RSGP, les radicaux libres sont les plus probables. Cela est étayé par le fait que la plupart des plasmas froids contiennent une concentration élevée de radicaux libres (10^{17} à 10^{20} cm^{-3}). Comme le montre la *figure I-2*, le mécanisme de polymérisation indique deux voies possibles pour les étapes de croissance : le cycle I (réactions 1, 2 et 3) ou le cycle II (réactions 3, 4 et 5) où les espèces actives générées par le plasma sont des monoradicaux ou des diradicaux, respectivement. Les réactions (1) et (4) sont similaires et correspondent à une première étape de propagation par un mécanisme d'addition. Les réactions (2), (3) et (5) correspondent à des réactions de combinaison. La réaction (2) entre monoradicaux conduit à des terminaisons, toutefois le produit ainsi obtenu peut être réactivé par le plasma.

La décharge pulsée modifie l'équilibre entre les contributions des cycles I et II. Ainsi dans le cas d'un plasma pulsé, quand le plasma est éteint (*time off*) le cycle I cesse, alors que

le cycle II peut continuer, conduisant à un mécanisme de polymérisation radicalaire due aux radicaux libres. En outre, au cours du t_{off} la réaction inter-cycle 3 cesse également, ceci conduit à une réduction de la dissipation de diradicaux par l'étape 3. Sur la base de la contribution de la réaction inter-cycle, l'effet de la décharge pulsée serait plus important si la contribution de cycle I et de cycle II est comparable [19].

Yasuda a classé les monomères hydrocarbonés en trois groupes en fonction de la quantité d'hydrogène produite lors de la coupure homolytique de liaisons C-H lors de la polymérisation plasma et la quantité de radicaux présents dans le film polymère [28].

- Groupe I : Les monomères contiennent une triple liaison ou une structure aromatique ou hétéroaromatique : acétylène, benzène. L'aniline (ANi) utilisée comme monomère dans ce travail de thèse appartient à ce groupe. Le mécanisme de croissance prépondérant est le cycle II mais avec une petite contribution du cycle I. La quantité de radicaux piégée dans le film de polymère est élevée.

- Groupe II : Les monomères présentent une double liaison ou un cycle : éthylène, cyclohexane. Le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (HDFD), le 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (DMAEMA), l'alcool allylique (AA) et l'acide acrylique (AAc) utilisés encore dans ce travail de thèse appartiennent à ce groupe. Le mécanisme de croissance est à peu près égal vis-à-vis des deux cycles. La quantité de radicaux piégés dans le film de polymère est intermédiaire. Sauf pour les monomères fluorés comme HDFD, la concentration en radicaux libres est élevée et leur mécanisme de croissance dépend plus du cycle II [19].

- Groupe III : Les monomères sont des hydrocarbones saturés acycliques. Le diéthylèneglycol diméthyléther (DEGDME ou diglyme) utilisé ici appartient à ce groupe. Le mécanisme de croissance est associé au cycle I. La quantité de radicaux piégés dans le film de polymère est faible.

Le dépôt par plasma est un processus dépendant des mécanismes de fragmentation du précurseur dans la phase gazeuse. Ainsi, une augmentation de la puissance revient à accentuer le phénomène de dissociation et donc à augmenter la quantité d'espèces réactives. Ceci entraîne une compétition entre dépôt et gravure. La variation de structure de la couche du polymère plasma avec les différents paramètres plasma est attribuée aux différents

mécanismes de scission et plus précisément à la différence des énergies de dissociation des liaisons (*Cf. tableau I-1)*.

I.3.3 Compétition entre le dépôt et la dégradation du polymère plasma

Lors de la polymérisation plasma, il existe deux processus opposés : la formation d'un polymère conduisant à un dépôt d'une couche et l'ablation qui conduit à sa dégradation. La dégradation de matériaux au cours des procédés plasma est un facteur important qui est dû à deux mécanismes, physique et chimique.

Il est à noter que des espèces non-polymérisables formées dans la phase gazeuse peuvent interagir avec le film solide en croissance pour former des entités volatiles. Ceci est souvent négligeable dans la polymérisation d'hydrocarbures puisque l'hydrogène est le produit gazeux majeur. Cependant, la polymérisation des fluorocarbonés ou des monomères contenant de l'oxygène, donne lieu à la formation et à l'augmentation de la concentration de fluor et d'oxygène atomique comme produit gazeux, le mécanisme de gravure peut être alors un facteur important. Ainsi, la formation de films polymère plasma résulte de mécanismes simultanés de polymérisation et de dégradation présentés par le mécanisme CAP (*Competitive Ablation and Polymerization*) [19] dans la *figure I-3*.

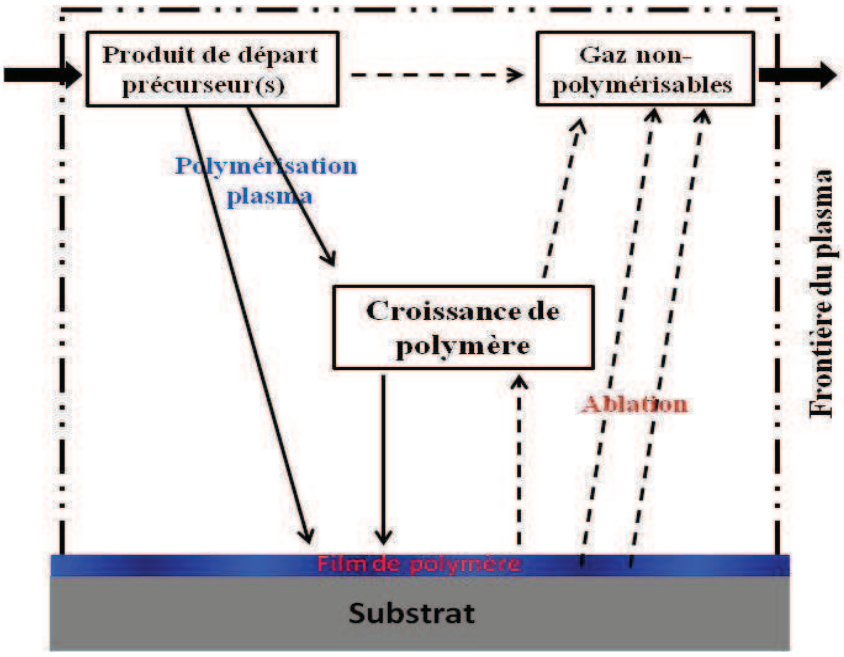


Figure I- 3. *Mécanisme CAP (Competitive Ablation and Polymerization)* [19].

I.3.4 Influence des paramètres opératoires du plasma sur les propriétés physico-chimiques des dépôts

Le dépôt par plasma est basé sur les réactions entre les espèces réactives (principalement les radicaux libres) présentes dans un plasma issues de la dissociation et de la fragmentation du précurseur lors de la décharge. La structure des dépôts est très complexe. De même, les propriétés physico-chimiques du dépôt dépendent de nombreux paramètres comme la géométrie du réacteur plasma [29], la position du substrat dans l'enceinte, la fréquence excitatrice [30], la température du substrat [31], la pression totale à l'intérieur du l'enceinte, la puissance [32], mais aussi de la structure du précurseur (les composés carbonés saturés ou insaturés possédant des groupements polaires ou non, les composés organométalliques, les fluorocarbonés, les hydrures, les chlorures…), sa pression et son débit [33-35]. Aussi Yasuda a défini le paramètre « *W/FM* » qui représente la quantité d'énergie apportée par unité de masse du précurseur (en J/g) [19]. Il est défini par le rapport entre l'énergie injectée dans le plasma (par la variation 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.

Différents régimes plasmas ont été alors identifiés en fonction du facteur *W/FM* :

- W/FM faible, le plasma est caractérisé par un déficit d'énergie ou un excédent de monomère. Les molécules, aux temps de résidence courts, sont électroniquement peu bombardées et donc peu fragmentées. La structure du précurseur est généralement largement conservée. La vitesse de dépôt augmente avec l'augmentation de W/FM car une hausse de ce paramètre s'accompagne d'une augmentation du nombre d'espèces activées amorçant le dépôt.

- W/FM intermédiaire, il y a un équilibre entre la puissance fournie et la quantité de précurseur injectée. Cet équilibre permet d'obtenir des matériaux aux propriétés relativement stables.

- W/FM fort, le plasma est caractérisé par un déficit de précurseur. Les molécules du précurseur sont fortement fragmentées. La vitesse de dépôt diminue avec W/FM par manque de molécules de précurseurs. La durée des interactions du précurseur avec le plasma est plus élevée. Dans ces conditions, les films obtenus sont particulièrement réticulés.

I.3.5 Avantages de la polymérisation plasma en mode pulsé vs mode continu

La polymérisation plasma en mode pulsé (*figure I- 4*) consiste à moduler la décharge électrique par une fonction créneau, permettant de faire varier le temps de décharge (ou d'allumage) et de post-décharge (ou d'extinction du plasma) de la microseconde à plusieurs secondes. Durant la période pendant laquelle le plasma est amorcé (*time on,* t_{on}), on a création des espèces actives et ceci est similaire au mode continu. Les molécules du gaz se dissocient et le rayonnement UV est généré à cause des processus de relaxation des espèces électroniquement excitées. L'effet de cette photo-irradiation est souvent plus dommageable que bénéfique [36]. Dans ce mode, on aura un système qui donne lieu à la fois à des processus de modification de surface, de dépôt et d'ablation.

D'autre part, pendant la phase d'extinction (*time off,* t_{off}), la concentration des espèces moins stables (*figure I-4*), tels que les ions et les électrons, chutent rapidement en raison d'un processus de recombinaison, en laissant les radicaux, qui ont une durée de vie plus longue réagir avec les molécules de monomère entrantes. La densité des espèces actives diminue et le principe CAP n'a plus d'importance.

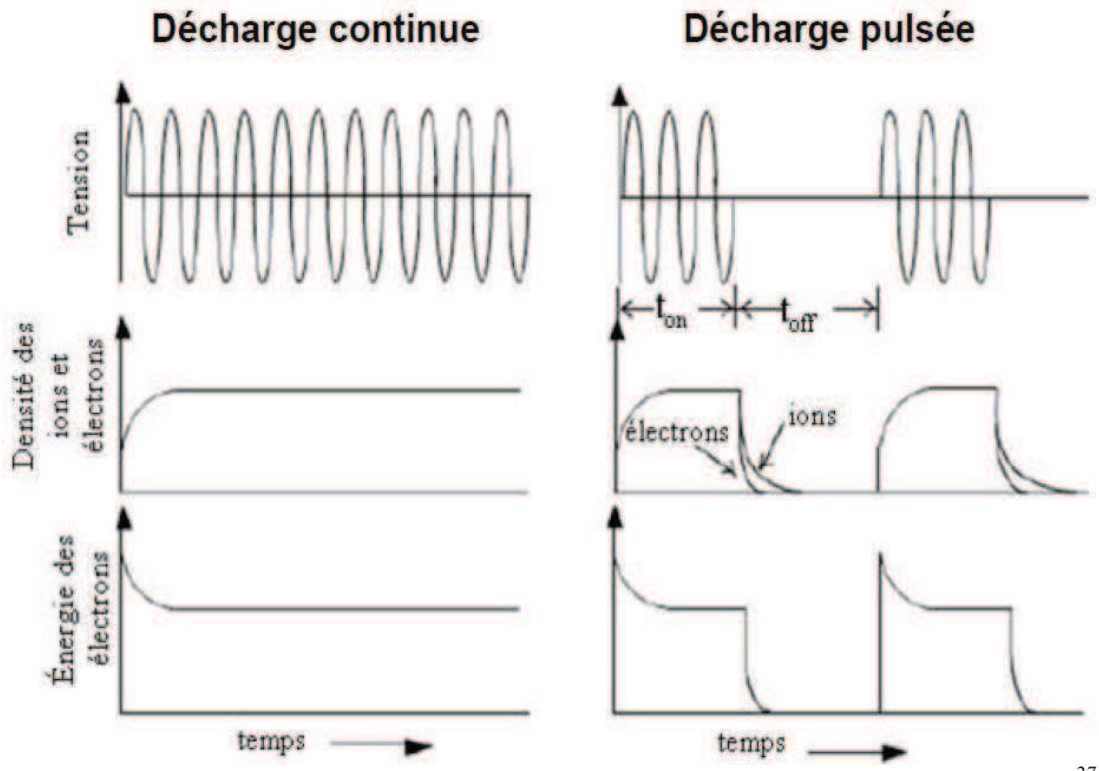


Figure I- 4. *Schéma représentatif d'une décharge plasma en mode continu ou pulsé* [27].

La modulation en mode pulsé est définie par le rapport cyclique *duty cycle* (*D.C.*) qui est en relation entre le *time on* (t_{on}) du plasma et la période d'un pulse (t_{on}+t_{off}).

$$\boldsymbol{D.C.} = \frac{\boldsymbol{t_{on}}}{\boldsymbol{t_{on}} + \boldsymbol{t_{off}}} = \boldsymbol{t_{on}} \times \boldsymbol{Fréquence} \qquad \textit{Equation I- 3}$$

La puissance moyenne (*Pmoy*) peut être exprimée comme le produit de la puissance du pulse (*Ppic*) et du *duty cycle* (*D.C.*).

$$\boldsymbol{P_{moy}} = \boldsymbol{P_{pic}} \times \boldsymbol{D.C.} \qquad \textit{Equation I- 4}$$

En mode pulsé, il est donc possible d'obtenir des *Pmoy* plus faibles qu'en mode continu, ce qui entraîne une meilleure rétention de la structure de précurseur. Le plasma pulsé (*PM*) présente des avantages par rapport au plasma continu (*CW*)[37]:

- Augmentation de la stabilité du dépôt
- Réduction des radicaux piégés dans le film

- Diminution de la température de la surface du dépôt (diminution d'échauffement et d'auto-polarisation du substrat)
- Diminution du bombardement ionique et des radiations UV.

Par l'utilisation du plasma RF-pulsé au lieu du plasma continu, on peut avoir un contrôle dans la composition du dépôt tout en jouant sur la variation du *time on* ou *time off*. Il a été reporté, pour de nombreux monomères, que la structure du monomère est mieux conservée et qu'il y a rétention des groupements fonctionnels durant le *time off* ce qui conduit à un polymère moins réticulé [38-40].

I.3.6 Les mécanismes de croissance de couches minces sur un substrat

I.3.6-a Généralités

Les interactions entre substrat et les différentes espèces condensables ou polymérisables créées dans la phase plasma donnent lieu à de nombreuses réactions (dissociation, ionisation, transfert, recombinaison…). Ces différentes réactions interviennent dans la formation du dépôt sur la surface de substrat [41-44] :

- Dissociation par décharge électronique et production des radicaux libres
- Création de sites actifs radicalaires en surface
- Recombinaison des radicaux entraînant la formation des molécules stables
- Adsorption/désorption à la surface par physisorption
- Mobilité des espèces en surface
- Réticulation par liaison inter-radicalaire
- Dépôt par chimisorption de radicaux sur les sites radicalaires.

Le dépôt est donc le siège d'un équilibre entre différents phénomènes qui peuvent entraîner des régimes de croissance variables selon les paramètres de la décharge plasma. La *figure I-5* représente schématiquement ces processus.

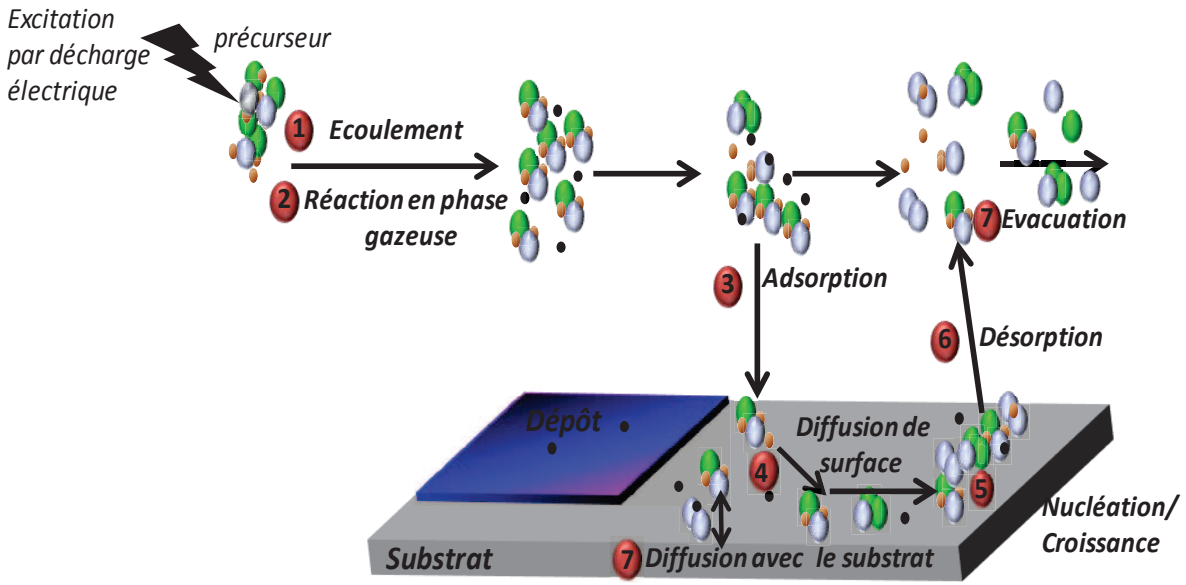


Figure I- 5. *Schéma des processus responsables d'un dépôt par plasma.*

La croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse et spécifiquement par PECVD, se décompose principalement en quatre étapes : la condensation, la nucléation, la coalescence et la croissance [45].

- la condensation : Dans l'étape de condensation, les atomes en phase gazeuse sont attirés par les moments dipolaires des atomes de surface, et se condensent sur le substrat. Les atomes peuvent alors soit être chimisorbés (réagir avec des espèces déjà présentes et former un îlot stable), soit être physisorbés puis désorbés et retourner en phase gazeuse.

- La nucléation : Lors de l'étape de nucléation, les îlots préalablement formés se développent par collisions avec des atomes adsorbés, ou d'autres îlots.

- la coalescence : C'est une étape très rapide, où les îlots ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture, et fusionnent.

- La croissance : Lors de cette étape la couche se développe en épaisseur. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

I.3.6-b Classifications des modes de croissance en surface

Il existe trois modes de croissance de couche à partir de la phase vapeur et qui sont liés au plus ou moins bon mouillage de l'adsorbat (les atomes) sur le substrat (solide) [45, 46].

1- Croissance d'îlots 3D (Volmer – Weber) *(figure I-6)*

Pendant la croissance tridimensionnelle, de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue.

Figure I- 6 . *Couche obtenue par une croissance de type Volmer- Weber.*

Cette situation est favorisée lorsque l'énergie d'interaction solide-vapeur est très inférieure à la valeur des autres énergies d'interactions (solide-liquide et liquide-vapeur).

2- Croissance couche par couche 2D (Frank – Van der Merwe) (*figure I-7*)

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche, est favorisée lorsque l'énergie d'interaction entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface : on a alors une croissance bidimensionnelle de grains formant une couche, puis une croissance couche par couche. Ce mode de croissance correspond à un mouillage parfait couche par couche.

Figure I- 7 . *Couche obtenue par une croissance de type Frank - Van der Merwe.*

3- Croissance mixte (Stranski – Krastanov) (*Figure I-8*)

C'est une combinaison des deux modes précédents. Après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance lorsque la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. L'énergie d'interaction atome-substrat diminue

progressivement à mesure que le film croît, la croissance tend donc à devenir tridimensionnelle, avec la formation d'îlots.

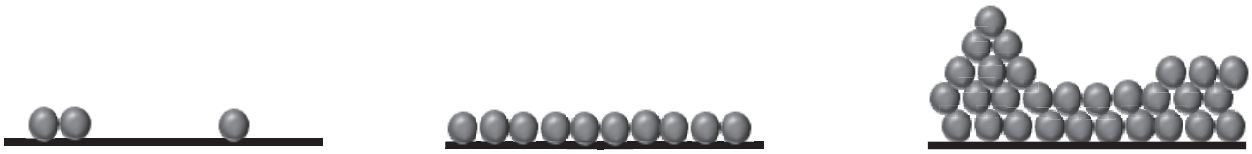


Figure I- 8 . *Couche obtenue par une croissance de type Stranski - Krastanov.*

I.4 Micro/nano structuration de surface des matériaux

Depuis quelques années, du fait de la forte demande industrielle en matériaux innovants et multifonctionnels des applications allant de l'électronique moléculaire à la biologie, la nanotechnologie et la micro/nano structuration sont devenues l'intérêt de travaux conséquents. Dans cette partie, nous parlerons de certains procédés de préparation de surfaces micro/nano structurées.

On distingue les techniques de :

- combinaison des méthodes « *grafting to* » et « *grafting from* »,
- organisation des copolymères à blocs chimiques,
- lithographie,
- copolymérisation plasma.

Nous ne décrirons pas ici la première méthode.

I.4.1 Organisation des copolymères à blocs chimiques

Les copolymères à blocs sont une classe particulière de polymères non miscibles. Ces derniers peuvent simplement être considérés comme étant composés au minimum de deux fragments de polymères de nature chimique différente. La séparation de phases entre ces deux séquences est limitée par un point de jonction liant les deux blocs, ce qui conduit à l'organisation du milieu en microdomaines réguliers et périodiques. La structure mésoscopique obtenue dépend principalement de l'architecture du copolymère et de sa

composition. Dans le cas de copolymères diblocs, nous pouvons différencier plusieurs morphologies (sphérique *S*, cylindrique *C*, bicontinue *B* et lamellaire *L*) en fonction de la fraction molaire (*f*) des blocs constituant le copolymère (*figure I-9)*.

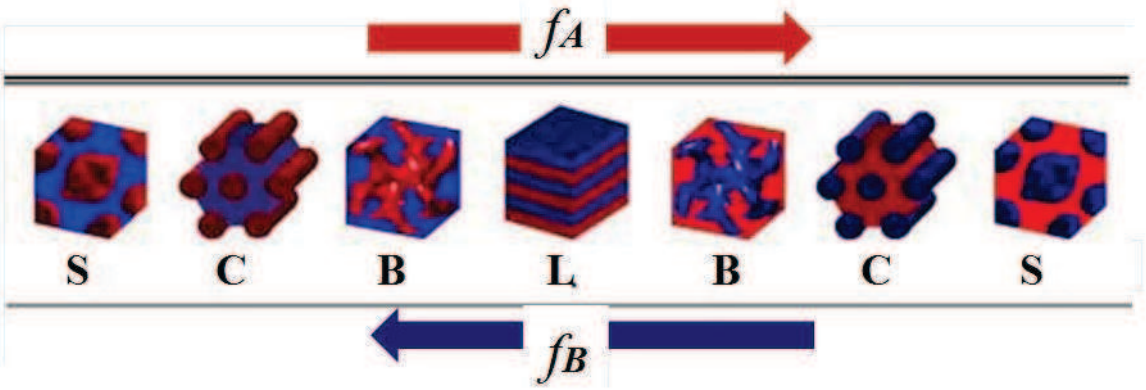


Figure I- 9. *Représentation schématique des morphologies des chaînes diblocs copolymères AB. Les domaines bleus et rouges représentent les blocs A et B.*

Cependant l'obtention de ces structures nécessite le contrôle de plusieurs paramètres d'où le choix d'un solvant sélectif c'est-à-dire qu'il soit un bon solvant pour un bloc et non solvant pour l'autre bloc. Sa présence va entraîner une augmentation de la ségrégation des blocs. De même, le choix de température est un paramètre très important pour favoriser la séparation des phases. A une température inférieure à la température de transition vitreuse de l'un des deux blocs, le copolymère se trouve dans un état figé. La séparation de phases s'effectue lors du recuit de ce film à une température supérieure à la température de transition vitreuse des deux espèces composant le copolymère, sans dépasser la température de dégradation des polymères. L'état ordonné peut lui aussi être gelé en revenant à une température plus basse. A noter que le dépôt de copolymères sur le substrat est réalisé souvent par *spin-coating*.

I.4.2 La lithographie

Il existe de nombreux procédés, plus ou moins complexes, permettant de créer des micro/nano structures sur des surfaces de divers matériaux. La lithographie, méthode inventée par Aloys Senefelder en 1798 [47], utilise une différentiation chimique de la surface. Les techniques de lithographie actuelles utilisent un « *resist* » dans lequel sera inscrit le motif souhaité. Après transfert du motif sur la surface, le « *resist* » est souvent éliminé grâce à un

solvant adéquat qui diffère selon la nature positive ou négative de la résine. Il existe différentes stratégies de transfert du motif. Un transfert positif correspond à un ajout de matière dans les zones découvertes de la surface alors que le transfert négatif correspond à une élimination de matière dans les zones non-protégées par le « *resist* ». Une architecture complexe peut être obtenue en utilisant successivement cette technique (*figure I-10)*.

L'étape de révélation du *resist* (résine) est facilement réalisée. Les resists positifs sont dégradés dans les zones irradiées alors que l'irradiation permet de réticuler un resist négatif.

L'étape de transfert est aussi cruciale que l'étape de lithographie elle-même. Elle consiste à convertir les motifs inscrits dans le « *resist* » en structures fonctionnelles. Il faut, pour cela, utiliser une stratégie qui gardera les caractéristiques du motif. Il existe deux types de stratégies de transfert :

- les transferts négatifs qui éliminent de la matière par la gravure sèche et la gravure humide. La gravure sèche s'effectue sous vide et sous un bombardement d'ions (IBE – *Ion Beam Etchin*g) ou alors à l'aide d'un plasma radiofréquence (RIE – *Reactive Ion Etching*). La gravure humide s'effectue en plongeant l'échantillon dans un milieu corrosif pour le substrat mais inerte pour la résine. Le principal inconvénient de cette méthode pour conserver les dimensions des motifs inscrits provient de la nature isotropique de l'attaque du substrat qui entraîne une perte dans les détails. C'est pour cela qu'il est conseillé d'utiliser des réactifs anisotropiques.

- Les transferts positifs ont pour but d'exploiter les lacunes dessinées dans le « *resist* ». La technique dite « *lift-off* » consiste à déposer un film du matériel souhaité sur l'ensemble de la surface. Ensuite, en retirant le « *resist* », il restera de la matière uniquement là où elle est en contact avec le substrat.

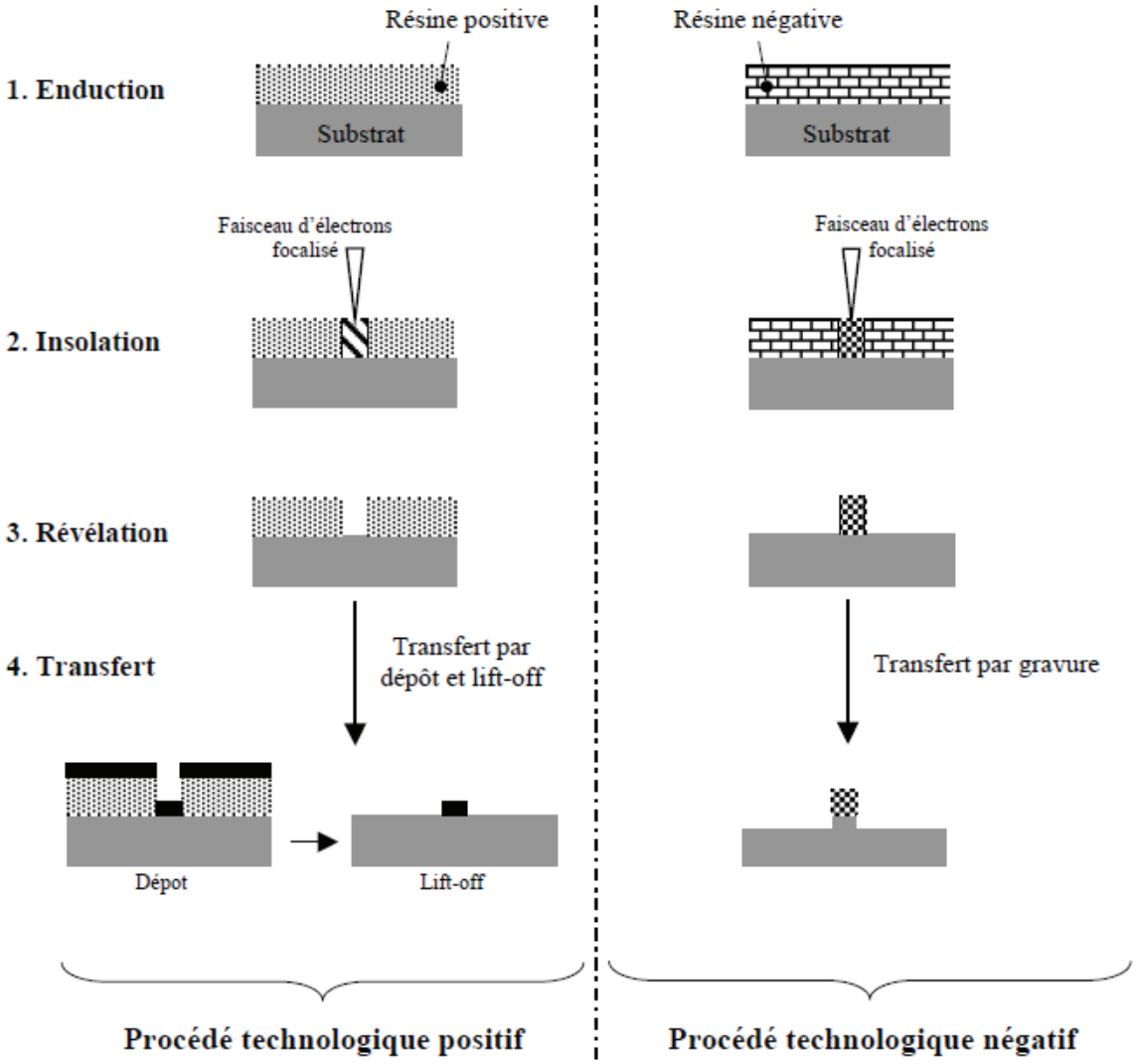


Figure I- 10. *Principales étapes de lithographie et du transfert par dépôt, lift-off et par gravure pour une résine positive ou négative.*

Cependant dans la lithographie, il existe différentes techniques qui sont caractérisées par leur résolution et leur vitesse d'écriture. La lithographie en transmission comprend plusieurs techniques telles que la photolithographie, la lithographie par flux de particules, la lithographie par interférométrie et la lithographie par impression. De même, la lithographie focalisée comprend la lithographie par laser et la lithographie par faisceau de particules.

I.4.3 La copolymérisation plasma

La copolymérisation plasma est une méthode relativement nouvelle pour la synthèse de matériaux polymères par rapport à la polymérisation plasma. Bien que

l'homopolymérisation plasma soit bien décrite depuis une quarantaine d'années [22, 23], peu d'articles [48, 49] font état de la copolymérisation malgré la richesse de la palette chimique ainsi proposée, comparée à la copolymérisation par des voies liquides plus conventionnelles (une amélioration de l'adhésion de support, une bonne résistance chimique et physique, une modification de la surface sans toucher les propriétés du coeur (*bulk*), une possibilité de l'introduction des différentes fonctions comme amines, aldéhydes, carboxyliques, hydroxyles par plasma…). Récemment, il a été démontré que la combinaison d'un certain nombre de propriétés ne pouvait être obtenue que par ce type de copolymérisation. Alors, la copolymérisation plasma de monomères spécifiques ouvre une nouvelle option pour concevoir des couches minces fonctionnelles et contrôlées en combinant les avantages et les propriétés de chacun des monomères. Par rapport à la polymérisation conventionnelle, les réactions dans le plasma sont beaucoup plus complexes. Dans le cas de la polymérisation plasma, les réactions d'amorçage sont dues aux collisions entre les différentes espèces (électrons, ions, molécules de monomère, espèces excitées, radicaux libres…), l'injection d'un second monomère ajoute une complexité aux réactions entre les espèces. Le mécanisme de la copolymérisation plasma n'est pas clair [50-52].

I.5 Etude bibliographique sur la copolymérisation par voie plasma

Nous allons maintenant décrire quelques travaux publiés sur la copolymérisation plasma des couches minces à partir de précurseurs organiques.

I.5.1 Cinétique de croissance et structure des copolymères plasma

La cinétique de dépôt des films de copolymères plasma, peut être plus importante que celle obtenue avec l'homopolymère (interaction positive) [49], mais aussi plus petite (interaction négative) [53], ou du même ordre (interaction neutre). Golub et Wydeven ont décrit la présence de ces trois types d'interactions pour vingt différents mélanges de monomères (éthylène, fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, trifluoroéthylène et tétrafluoroéthylène) [54].

Concernant la structure des copolymères, toutes les études montrent une croissance linéaire des groupements fonctionnels caractéristiques d'un des comonomères dans le film avec l'augmentation de la proportion de ce comonomère dans la phase plasma [50-52, 55-59].

Le contrôle de la concentration des groupements fonctionnels est nécessaire. Les proportions relatives des deux monomères ne sont pas le seul paramètre pertinent pour contrôler la concentration des groupements fonctionnels en surface ; la puissance, le *time on* et le *time off* influent aussi sur la rétention des groupements fonctionnels. Une méthode intéressante d'ajuster la fonctionnalisation de la surface est de varier les temps de décharge et de post-décharge plasma [60].

Hirotsu et al. ont montré que la puissance est le paramètre clé dans le contrôle de la composition chimique et la morphologie des copolymères d'acide acrylique et de l'hexaméthyldisilazane [61]. Les films formés à des faibles puissances sont hydrophiles, tandis que ceux produits à des fortes puissances sont hydrophobes. De même, quand la puissance croît, le dépôt devient moins hydrophile pour le mélange d'éthylène glycol et d'allylamine [62].

Le *tableau I-2* résume la nature des mélanges des comonomères étudiés dans la littérature et les techniques d'analyse des films copolymères.

Tableau I- 2. *Nature des mélanges des comonomères étudiés dans la littérature et les techniques de caractérisation des films copolymères*

Nature du mélange de comonomères	***Technique de caractérisation des films***	***Références***
Acide acrylique-(styrène, hexane, 1,7-octadiène, allylamine, hexaméthyldisilazane)	IRTF, XPS, DSC, ellipsomètre, angle de contact, NEXAFS	61, 63-67
Alcool allylique- (éthylène, styrène, 1,7-octadiène, butadiène, acétylène)	XPS, NEXAFS, ToF-SIMS, angle de contact, IRTF, microbalance à quartz	52, 60, 68, 69
Allylamine-(éthylène, styrène, 1,7-octadiène, éthylène glycol, butadiène, acétylène)	XPS, NEXAFS, ToF-SIMS, IRTF, MEB, microbalance à quartz	60, 62, 64, 70
Acrylate d'éthyle-hydroxyethylacrylate	XPS, AFM, angle de contact	71
Benzène-octafluorocyclobutane	IRTF, XPS, ellipsomètre	50, 55, 56, 72, 73
Styrène- méthylméthacrylate	OES, XPS, FTIR, ToF-SIMS	74
Tétrafluoroéthylène-chlorotrifluoroéthylène	IRTF, XPS, microgravimétrie	75

I.5.2 Analyse de la phase plasma

Afin de comprendre la nature des interactions entre les monomères dans le plasma, il a été nécessaire d'étudier non seulement la chimie du dépôt mais aussi de caractériser la phase plasma. Une étude par XPS et spectroscopie d'émission optique menée par Munro et Till sur la copolymérisation plasma des naphtalène/octafluoronaphtalène en différentes proportions [48], ont montré la présence de nouvelles espèces dans le mélange plasma et qui n'existent pas dans la phase plasma de chaque monomère seul. Ces auteurs ont constaté la formation d'un nouveau composé. Beck et al. ont tenté la copolymérisation plasma de l'acide acrylique avec l'allylamine et ils ont mis en évidence la formation de sels d'acrylate d'allylammonium au cours de la polymérisation plasma et qui agit comme un troisième monomère (*figure I-11)* [66].

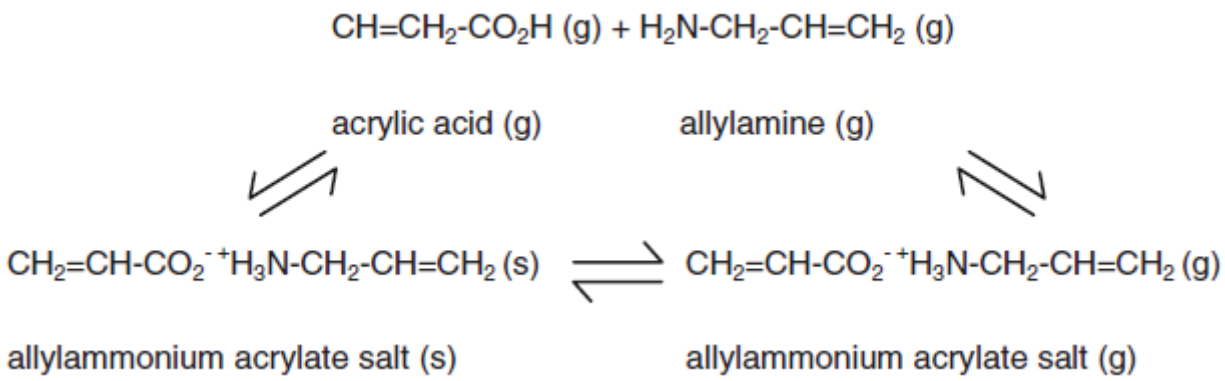


Figure I- 11. *Formation de sels d'acrylate d'allylamonium à partir de l'acide acrylique et de l'allylamine.*

Shirafiji et al. ont étudié la copolymérisation plasma à différents ratio d'un mélange d'hexaméthyldisiloxane et de tétrafluoroéthylène [76, 77], ils ont montré la formation des espèces de SiF_4 et observé dans le spectre IR, la formation d'une bande de vibration d'élongation de C-H_n (n=1 et 2).

I.5.3 Structuration des copolymères plasma

Des études récentes sur la copolymérisation plasma de monomères antagonistes, dont l'un est hydrophile et l'autre hydrophobe, montrent la possibilité d'avoir des structurations de surface [78-84]. Tel est le cas avec la copolymérisation plasma de monomères hydrophobes (1H,

1H, 2H, 2H-perfluorodecyl acrylate, 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-decène) avec des monomères hydrophiles (diéthylèneglycol diméthyle éther, le diéthylène glycol vinyl éther, et le poly (éthylène glycol) méthacrylate).

En conclusion, il n'est pas facile de prédire la cinétique, la structure chimique et la morphologie du copolymère plasma tout simplement à partir d'une connaissance de la nature chimique des comonomères. Cependant, le caractère chimique individuel des monomères utilisés est relativement important [58].

I.6 Conclusion

Notre objectif est d'étudier l'élaboration et la structuration des couches minces (co)polymères par voie plasma pulsé. Cette démarche consiste à copolymériser par voie plasma deux monomères antagonistes (par exemple, apolaire et polaire) afin de contrôler la répartition et la taille des nodules de l'un des monomères dispersés dans l'autre phase (A dispersé dans B ou B dispersé dans A en passant par la phase co-continue ; *figure I-12)*.

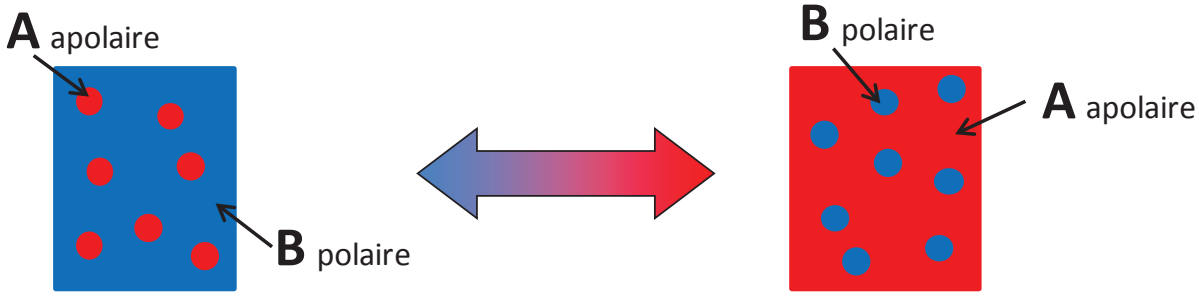


Figure I- 12. *Schéma représentatif de la morphologie de l'arrangement des deux phases de deux polymères non-miscibles.*

Dans un premier temps, nous étudions l'influence des paramètres plasma sur les mécanismes de croissance des homopolymères 1H,1H,2H-perfluoro-1-décène (*HDFD*) et le 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (*DMAEMA*) par voie plasma pulsé. Puis, nous abordons la copolymérisation plasma pulsé. Les différents copolymères synthétisés sont *p-DMAEMA-co-HDFD*, *p-ANi-co-HDFD*, *p-AA-co-HDFD*, *p-DEGDME-co-HDFD*, *p-AAc-co-HDFD*, *p-DMAEMA-co-ANi (cf. liste d'abreviations)*. La plupart sont issus d'un

comonomère hydrophile et d'un hydrophobe à l'exception d'un, synthétisé à partir de deux précurseurs polaires.

I.7 Références

1. Langmuir, I., The interaction of electron and positive ion space charges in cathode sheaths. *Physical Review* **1929,** 33, (6), 0954-0989.

2. Wenheimer, M. R., Fundamentals of plasma chemistry and technology, by Herman V. Boenig, 1988, 417 pages, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1990,** 68, (1), 174-174.

3. Jeannot, S. *Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche «black-end »*. Lyon, **2006**.

4. Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. A.J. Wiley-Interscience: New-York, **1985**.

5. Anne-Marie, P.; Jérôme, P.; Jacques, J., Plasmas froids de décharge Applications et diagnostic. *Techniques de l'ingénieur Matériaux conducteurs et plasmas* **1997,** base documentaire : TIB251DUO, (D2835), 1-28.

6. Krishnamurthy, V.; Kamel, I. L., Argon plasma treatment of glass surfaces. *Journal of Materials Science* **1989,** 24, (9), 3345-3352.

7. M. France, R.; D. Short, R., Plasma treatment of polymers effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of poly(styrene), low density poly(ethylene), poly(propylene) and poly(ethylene terephthalate). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997,** 93, (17), 3173-3178.

8. Tajima, S.; Komvopoulos, K., Surface modification of low-density polyethylene by inductively coupled argon plasma. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005,** 109, (37), 17623-17629.

9. Qiu, Y.; Zhang, C.; Hwang, Y. J.; Bures, B. L.; McCord, M., The effect of atmospheric pressure helium plasma treatment on the surface and mechanical properties of ultrahigh-modulus polyethylene fibers. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2002,** 16, (1), 99-107.

10. Egitto, F. D.; Matienzo, L. J., Modification of polytetrafluoroethylene and polyethylene surfaces downstream from helium microwave plasmas. *Polymer Degradation and Stability* **1990,** 30, (3), 293-308.

11. Médard, N.; Soutif, J. C.; Poncin-Epaillard, F., Characterization of CO2 plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups. *Surface and Coatings Technology* **2002,** 160, (2-3), 197-205.

12. Vesel, A., Modification of polystyrene with a highly reactive cold oxygen plasma. *Surface and Coatings Technology* **2010,** 205, (2), 490-497.

13. Cvelbar, U.; Markoli, B.; Poberaj, I.; Zalar, A.; Kosec, L.; Spaić, S., Formation of functional groups on graphite during oxygen plasma treatment. *Applied Surface Science* **2006,** 253, (4), 1861-1865.

14. Vandencasteele, N.; Merche, D.; Reniers, F., XPS and contact angle study of N_2 and O_2 plasma-modified PTFE, PVDF and PVT surfaces. *Surface and Interface Analysis* **2006,** 38, (4), 526-530.

15. Ortiz-Magán, A. B.; Pastor-Blas, M. M.; Ferrándiz-Gómez, T. P.; Morant-Zacarés, C.; Martín-Martínez, J. M., Surface modifications produced by N_2 and O_2 RF plasma treatment on a synthetic vulcanized styrene-butadiene rubber. *Plasmas and Polymers* **2001,** 6, (1/2), 81-105.

16. Fresnais, J.; Benyahia, L.; Chapel, J. P.; Poncin-Epaillard, F., Polyethylene ultrahydrophobic surface: synthesis and original properties. *European Physical Journal-Applied Physics* **2004,** 26, (3), 209-214.

17. Denes, F., Synthesis and surface modification by macromolecular plasma chemistry. *Trends in polymer science* **1997,** 5, (1), 23-31.

18. Oehr, C.; Müller, M.; Elkin, B.; Hegemann, D.; Vohrer, U., Plasma grafting - a method to obtain monofunctional surfaces. *Surface and Coatings Technology* **1999,** 116-119, 25-35.

19. Yasuda, H., *Plasma Polymerization*. Academic Press: New York, **1985**.

20. P. De Wilde, *Berichte Deutche Chem. Ges.* **1874,** 7, 4658.

21. Goodman, J., The formation of thin polymer films in the gas discharge. *Journal of Polymer Science* **1960,** 44, (144), 551-552.

22. Stuart, M., Dielectric properties of cross-linked polystyrene film formed in the glow discharge. *Nature* **1963,** 199, 59-60.

23. Bradley, A.; Hammes, J. P., Electrical properties of thin organic films. *Journal of The Electrochemical Society* **1963,** 110, (1), 15-22.

24. Biederman, H.; Osada, Y., *Plasma Polymerization Processes*. Elsevier: Amsterdam, **1992**.

25. Grill, A., *Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*. IEEE Press ; Institute of Electrical and Electronics Engineers: Piscataway, NJ; New York, **1994**.

26. Bell, A., The mechanism and kinetics of plasma polymerization. *Plasma Chemistry III* **1980**, 43-68.

27. Valt, A. *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*. Université Paris VI, **2008**.

28. Yasuda, H.; Bumgarner, M. O.; Hillman, J. J., Polymerization of organic-compounds in an electrodless glow-discharge.4.Hydrocarbons in a closed system. *Journal of Applied Polymer Science* **1975,** 19, (2), 531-543.

29. Yasuda, H.; Hirotsu, T., Distribution of polymer deposition in plasma polymerization.2.Effect of reactor design. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1978,** 16, (2), 313-326.

30. Morita, S.; Bell, A. T.; Shen, M., The effect of frequency on the plasma polymerization of ethane. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979,** 17, (9), 2775-2782.

31. Ohkubo, J.; Inagaki, N., Influences of the system pressure and the substrate temperature on plasma polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1990,** 41, (1-2), 349-359.

32. Yasuda, H.; Hirotsu, T., Distribution of polymer deposition in plasma polymerization.3.Effect of discharge power. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1978,** 16, (10), 2587-2592.

33. Donohoe, K. G.; Wydeven, T., Plasma polymerization of ethylene in an atmospheric pressure-pulsed discharge. *Journal of Applied Polymer Science* **1979,** 23, (9), 2591-2601.

34. Yasuda, H.; Hirotsu, T., Polymerization of organic-compounds in an electrodless glow-discharge.8.Dependence of plasma polymerization of acrylonitrile on glow characteristic. *Journal of Applied Polymer Science* **1977,** 21, (11), 3139-3145.

35. Yasuda, H.; Hirotsu, T., Polymerization of organic-compounds in an electrodless glow-discharge.9.Flow-rate dependence of properties of plasma polymers of acetylene and acrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science* **1977,** 21, (11), 3167-3177.

36. Yasuda, H., *Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering*. CRC Press: New York **2004**; Vol. 122.

37. Lefohn, A.; Mackie, N.; Fisher, E., Comparison of films deposited from pulsed and continuous wave acetonitrile and acrylonitrile plasmas. *Plasmas and Polymers* **1998,** 3, (4), 197-209.

38. Coulson, S. R.; Woodward, I. S.; Badyal, J. P. S.; Brewer, S. A.; Willis, C., Ultralow surface energy plasma polymer films. *Chemistry of Materials* **2000,** 12, (7), 2031-2038.

39. Ryan, M. E.; Hynes, A. M.; Badyal, J. P. S., Pulsed plasma polymerization of maleic anhydride. *Chemistry of Materials* **1996,** 8, (1), 37-42.

40. Voronin, S. A.; Zelzer, M.; Fotea, C.; Alexander, M. R.; Bradley, J. W., Pulsed and continuous wave acrylic acid radio frequency plasma deposits: plasma and surface chemistry. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007,** 111, (13), 3419-3429.

41. Möller, W., Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **1993,** 56, (6), 527-546.

42. Godet, C.; Heitz, T.; Bouree, J. E.; Drevillon, B.; Clerc, C., Growth and composition of dual-plasma polymer-like amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics* **1998,** 84, (7), 3919-3932.

43. Fourches, N.; Turban, G., Plasma deposition of hydrogenated amorphous carbon: growth rates, properties and structures. *Thin Solid Films* **1994,** 240, (1-2), 28-38.

44. Mantzaris, N. V.; Gogolides, E.; Boudouvis, A. G.; Rhallabi, A.; Turban, G., Surface and plasma simulation of deposition processes: CH_4 plasmas for the growth of diamondlike carbon. *Journal of Applied Physics* **1996,** 79, (7), 3718-3729.

45. Jubault, M. *Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD*. Paris VI, **2009**.

46. Cornet, A.; Deville, J.-P., *Physique et ingénierie des surfaces*. EDP Sciences: **1998**.

47. Senefelder, A., *The Invention of Lithography*. The Fuchs & Lang Manufacturing Company: New York, **1911**.

48. Munro, H. S.; Till, C., ESCA and optical emission study of the inductively coupled RF plasma copolymerization of naphthalene and octafluoronaphthalene mixtures. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1987,** 25, (4), 1065-1071.

49. Golub, M. A.; Wydeven, T.; Cormia, R. D., Plasma copolymerization of ethylene and tetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992,** 30, (13), 2683-2692.

50. Jiang, H.; Grant, J. T.; Eyink, K.; Tullis, S.; Enlow, J.; Bunning, T. J., The growth and chemical structure of thin photonic films formed from plasma copolymerization. Part II. Effect of monomer feed location. *Polymer* **2005,** 46, (19), 8178-8184.

51. Thomas, M.; von Hausen, M.; Klages, C. P.; Baumhof, P., Generation of Stable Coatings with Carboxylic Groups by Copolymerization of MAA and VTMS using DBD at Atmospheric Pressure. *Plasma Processes and Polymers* **2007,** 4, S475-S481.

52. Swaraj, S.; Oran, U.; Friedrich, J. F.; Lippitz, A.; Unger, W. E. S., Surface chemical analysis of plasma-deposited copolymer films prepared from feed gas mixtures of ethylene or styrene with allyl alcohol. *Plasma Processes and Polymers* **2007,** 4, (4), 376-389.

53. Sakata, J.; Yamamoto, M.; Tajima, I., Plasma polymerization of mixed monomer gases. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1988,** 26, (7), 1721-1731.

54. Golub, M. A.; Wydeven, T., Relative rates for plasma homo- and copolymerizations of a homologous series of fluorinated ethylenes. *Plasmas and Polymers* **1998,** 03, (1), 35-42.

55. Jiang, H.; Grant, J. T.; Tullis, S.; Eyink, K.; Fleitz, P.; Bunning, T. J., The growth and chemical structure of thin photonic films formed from plasma copolymerization: I. Effect of monomer feed ratio. *Polymer* **2004,** 45, (25), 8475-8483.

56. Jiang, H.; O'Neill, K.; Grant, J. T.; Tullis, S.; Eyink, K.; Johnson, W. E.; Fleitz, P.; Bunning, T. J., Variable refractive index polymer thin films prepared by plasma copolymerization. *Chemistry of Materials* **2004,** 16, (7), 1292-1297.

57. Friedrich, J.; Mix, R.; Kuhn, G.; Retzko, I.; Schonhals, A.; Unger, W., Plasma-based introduction of monosort functional groups of different type and density onto polymer surfaces. Part 2: Pulsed plasma polymerization. *Composite Interfaces* **2003,** 10, (2-3), 173-223.

58. Friedrich, J.; Kuhn, G.; Mix, R.; Unger, W., Formation of plasma polymer layers with functional groups of different type and density at polymer surfaces and their interaction with Al atoms. *Plasma Processes and Polymers* **2004,** 1, (1), 28-50.

59. Hody, H.; Choquet, P.; Moreno-Couranjou, M.; Maurau, R.; Pireaux, J. J., Optimization of Carboxyl Surface Functionalization by MA-VTMS Copolymerization Using Atmospheric Pressure Plasma DBD: Influence of the Carrier Gas. *Plasma Processes and Polymers* **2010,** 7, (5), 403-410.

60. Friedrich, J. F.; Mix, R.; Kühn, G., Functional groups bearing plasma homo and copolymer layers as adhesion promoters in metal-polymer composites. *Surface and Coatings Technology* **2003,** 174-175, 811-815.

61. Hirotsu, T.; Tagaki, C.; Partridge, A., Plasma copolymerization of acrylic acid with hexamethyldisilazane. *Plasmas and Polymers* **2002,** 7, (4), 353-366.

62. Gomez, L. M.; Morales, P.; Cruz, G. J.; Olayo, M. G.; Palacios, C.; Morales, J.; Olayo, R., Plasma copolymerization of ethylene glycol and allylamine. *Macromolecular Symposia* **2009,** 283–284, (1), 7-12.

63. Fahmy, A.; Mix, R.; Schönhals, A.; Friedrich, J., Structure of plasma-deposited copolymer films prepared from acrylic acid and styrene: part I dependence on the duty cycle. *Plasma Processes and Polymers* **2011,** 9, (3), 273-284.

64. Beck, A. J.; Jones, F. R.; Short, R. D., Plasma copolymerization as a route to the fabrication of new surfaces with controlled amounts of specific chemical functionality. *Polymer* **1996,** 37, (24), 5537-5539.

65. Haddow, D. B.; Goruppa, A.; Whittle, J.; Short, R. D.; Kahle, O.; Uhlig, C.; Bauer, M., Application of variable-temperature ellipsometry to plasma polymers: The effect of addition of 1,7-octadiene to plasma deposits of acrylic-acid. *Chemistry of Materials* **2000,** 12, (4), 866-868.

66. Beck, A. J.; Whittle, J. D.; Bullett, N. A.; Eves, P.; Mac Neil, S.; McArthur, S. L.; Shard, A. G., Plasma co-polymerisation of two strongly interacting monomers: acrylic acid and allylamine. *Plasma Processes and Polymers* **2005,** 2, (8), 641-649.

67. Daw, R.; Candan, S.; Beck, A. J.; Devlin, A. J.; Brook, I. M.; MacNeil, S.; Dawson, R. A.; Short, R. D., Plasma copolymer surfaces of acrylic acid/1,7 octadiene: Surface characterisation and the attachment of ROS 17/2.8 osteoblast-like cells. *Biomaterials* **1998,** 19, (19), 1717-1725.

68. France, R. M.; Short, R. D.; Duval, E.; Jones, F. R.; Dawson, R. A.; MacNeil, S., Plasma copolymerization of allyl alcohol 1,7-octadiene: Surface characterization and attachment of human keratinocytes. *Chemistry of Materials* **1998,** 10, (4), 1176-1183.

69. Daw, R.; O'Leary, T.; Kelly, J.; Short, R. D.; Cambray-Deakin, M.; Devlin, A. J.; Brook, I. M.; Scutt, A.; Kothari, S., Molecular engineering of surfaces by plasma copolymerization and enhanced cell attachment and spreading. *Plasmas and Polymers* **1999,** 4, (2), 113-132.

70. Swaraj, S.; Oran, U.; Lippitz, A.; Unger, W. E. S., Surface chemical analysis of plasma-deposited copolymer films prepared from feed gas mixtures of ethylene or styrene with allylamine. *Plasma Processes and Polymers* **2008,** 5, (1), 92-104.

71. García, C. G.; Ferrus, L. L.; Moratal, D.; Pradas, M. M.; Sánchez, M. S., Poly(L-lactide) substrates with tailored surface chemistry by plasma copolymerisation of acrylic monomers. *Plasma Processes and Polymers* **2009,** 6, (3), 190-198.

72. Peri, S. R.; Kim, H.; Akgun, B.; Enlow, J.; Jiang, H.; Bunning, T. J.; Li, X.; Foster, M. D., Structure of copolymer films created by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Polymer* **2010,** 51, (17), 3971-3977.

73. Grant, J. T.; Jiang, H.; Tullis, S.; Johnson, W. E.; Eyink, K.; Fleitz, P.; Bunning, T. J., The growth and characterization of photonic thin films. *Vacuum* **2005,** 80, (1-3), 12-19.

74. Li, Z.; Gillon, X.; Diallo, M.; Houssiau, L.; Pireaux, J. J. In *Styrene and methyl methacrylate copolymer synthesized by RF inductively coupled plasma*, *Journal of Physics: Conference Series*, **2011**; IOP Publishing: **2011**; p 012020.

75. Golub, M.; Wydeven, T.; Finney, L., Plasma homo- and copolymerizations of tetrafluoroethylene and chlorotrifluoroethylene. *Plasmas and Polymers* **1996,** 1, (2), 173-194.

76. Shirafuji, T.; Miyazaki, Y.; Hayashi, Y.; Nishino, S., PE-CVD of fluorocarbon/SiO composite thin films using C_4F_8 and HMDSO. *Plasmas and Polymers* **1999,** 4, (1), 57-75.

77. Shirafuji, T.; Miyazaki, Y.; Nakagami, Y.; Hayashi, Y.; Nishino, S., Plasma copolymerization of tetrafluoroethylene/hexamethyldisiloxane and in situ Fourier transform infrared spectroscopy of its gas phase. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **1999,** 38, (7B), 4520-4526.

78. Zhang, C.; Hu, J.; Wang, X.; Toyoda, H.; Nagatsu, M.; Zhang, X.; Meng, Y., Microphase separated hydroxide exchange membrane synthesis by a novel plasma copolymerization approach. *Journal of Power Sources* **2012,** 198, (15), 112-116.

79. Kumar, V.; Pulpytel, J.; Giudetti, G.; Rauscher, H.; Rossi, F.; Arefi-Khonsari, F., Amphiphilic copolymer coatings via plasma polymerisation process: switching and anti-biofouling characteristics. *Plasma Processes and Polymers* **2011,** 8, (5), 373-385.

80. Bhatt, S.; Pulpytel, J.; Ceccone, G.; Lisboa, P.; Rossi, F.; Kumar, V.; Arefi-Khonsari, F., Nanostructure protein repellant amphiphilic copolymer coatings with optimized surface energy by inductively excited low pressure plasma. *Langmuir* **2011,** 27, (23), 14570-14580.

81. Bhatt, S.; Pulpytel, J.; Mirshahi, M.; Arefi-Khonsari, F., Nano thick poly(ε-caprolactone)-poly(ethylene glycol) coatings developed by catalyst-free plasma assisted copolymerization process for biomedical applications. *RSC Advances* **2012,** 2, (24), 9114-9123.

82. Manakhov, A.; Moreno-Couranjou, M.; Boscher, N. D.; Rogé, V.; Choquet, P.; Pireaux, J.-J., Atmospheric pressure pulsed plasma copolymerisation of maleic anhydride and vinyltrimethoxysilane: influence of electrical parameters on chemistry, morphology and deposition rate of the coatings. *Plasma Processes and Polymers* **2012,** 9, (4), 435-445.

83. Feng, J.; Huang, W., Nanostructured ultra-low-κ porous fluoropolymer composite films via plasma co-polymerization of hydrophobic and hydrophilic monomers and subsequent hydrolysis treatment. *European Polymer Journal* **2007,** 43, (9), 3773-3779.

84. Anderson, K. D.; Young, S. L.; Jiang, H.; Jakubiak, R.; Bunning, T. J.; Naik, R. R.; Tsukruk, V. V., Plasma-enhanced copolymerization of amino acid and synthetic monomers. *Langmuir* **2012,** 28, (3), 1833-1845.

Chapitre II

Principes et dispositifs expérimentaux

II.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de décrire le dispositif expérimental d'élaboration des films de (co)polymères plasma ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractérisées les différents dépôts élaborés dans ce travail de thèse.

II.2 Procédé d'élaboration des couches minces (co)polymères plasma

II.2.1 Description du réacteur

Le procédé de (co)polymérisation par plasma basse pression est réalisé grâce à un réacteur plasma (MG300S, Plassys) RF (13,56 MHz) à couplage capacitif situé dans la salle blanche de l'ENSIM (Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs du Mans). La *figure II-1* présente de façon schématique ce réacteur plasma constitué d'un sas, d'une enceinte, d'un système de pompage, d'un générateur et d'une ligne d'arrivée des gaz permettant aussi l'introduction dans l'enceinte des vapeurs des monomères liquides.

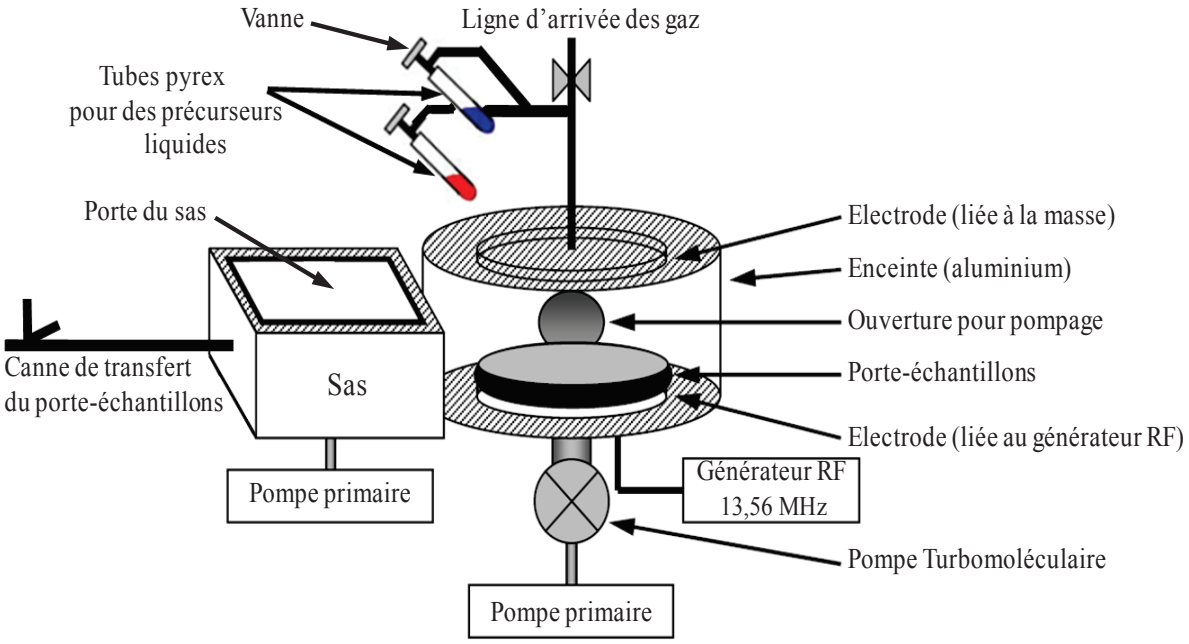


Figure II- 1. *Schéma représentatif du réacteur plasma utilisé.*

Lors d'un dépôt plasma typique, le substrat est introduit via le sas dans l'enceinte principale du réacteur plasma. Il est tout d'abord déposé sur le porte-échantillons lui-même monté sur une canne de transfert. Une fois le couvercle refermé, la pompe primaire (Alcatel) reliée au

sas est mise en marche. Lorsque la pression dans le sas est de 10^{-1} mbar, la vanne reliant le sas à l'enceinte principale du réacteur est ouverte et permet alors le passage de la canne de transfert. Le sas permet de ne pas mettre à l'air l'enceinte du réacteur à chaque opération de chargement ou déchargement du porte-substrat. Ainsi, le vide est conservé dans l'enceinte ce qui optimise la durée du procédé et limite les risques de pollution extérieure. L'enceinte cylindrique du réacteur comporte deux électrodes horizontales en couplage capacitif d'un diamètre de 30 cm, d'une épaisseur de 1 cm et séparées de 5 cm, l'ensemble est en aluminium. Le porte-substrat est déposé sur l'électrode inférieure reliée au générateur RF. Après la fermeture de la vanne, le pompage turbomoléculaire (Seiko Seiki STP control unit) est amorcé jusqu'à l'obtention d'une pression de l'ordre de 5.10^{-6} Torr (Jauge Penning). Une partie de la procédure de dépôt est contrôlée informatiquement comme la pression de travail (pression de vapeur en monomère). Ainsi, lorsque la pression adéquate est atteinte (5.10^{-6} Torr), le processus peut être lancé, la vanne papillon positionnée entre le système de pompage et l'enceinte se ferme. Les vannes (Nupro de type SS-4H) situées entre les tubes contenant les précurseurs liquides et la ligne de gaz sont alors ouvertes manuellement, permettant l'introduction du monomère dans l'enceinte par un anneau d'injection situé au-dessus du porte-substrat. Le contrôle de la pression de travail dans l'enceinte est assuré par la vanne papillon couplée à une jauge Baratron. Les monomères liquides sont vaporisés à des températures adéquates afin de contrôler l'évaporation de chaque précurseur sous vide (*tableau II-1*). D'où, il n'y a pas utilisation d'un gaz porteur ou d'autres éléments chimiques additionnels. Au début, le premier monomère est injecté pour atteindre la pression désirée, puis, le deuxième monomère sera injecté. Le débit des précurseurs est assuré uniquement par un simple contrôle des pressions partielles. Lorsque la pression de vapeur atteint une valeur totale stable de 0,02 Torr, le plasma est généré. Une boîte d'accord en impédance est intercalée entre l'électrode RF et le générateur RF, elle permet de minimiser la puissance réfléchie. Dans le cas de la polymérisation plasma en mode pulsé, un générateur RF (Advanced Energy, Cesar 133) est utilisé avec un réglage manuel de l'accord d'impédance. Si l'enceinte a été mise à l'air, le pompage de l'air est assuré par une pompe primaire Alcatel (vide primaire) relayée par une pompe turbomoléculaire (vide secondaire).

II.2.2 Nettoyage du réacteur plasma

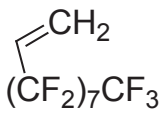
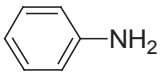
Après chaque (co)polymérisation plasma, le porte-échantillon est remis dans l'enceinte et celle-ci est pompée jusqu'à une pression d'environ 8.10^{-6} Torr. Puis pour nettoyer l'enceinte, un plasma d'argon (Air-Liquide) de 10 min suivi de 15 min d'un plasma d'oxygène (Air-Liquide) à une pression de 0,02 Torr, une puissance de 100 W est généré. Le débit d'O_2 ou d'Ar de 50 sccm est contrôlé par un débitmètre massique (MKS).

A chaque changement de couple de monomères, l'enceinte principale est mise à l'air et ses parois sont nettoyées à l'aide de feuilles de papier absorbant (Durx® 670 cleanroom wiper, Berkshire) imbibées d'acétone avant de remettre le pompage en route.

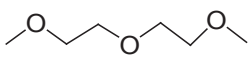
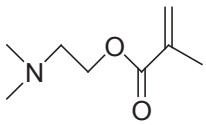
II.2.3 Les précurseurs utilisés

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à la polymérisation et la copolymérisation en plasma pulsé basse pression de six précurseurs liquides. Les monomères ont été choisis de façon à couvrir une large gamme de polarité. Les caractéristiques physico-chimiques de ces six précurseurs sont indiquées dans le *tableau II-1*.

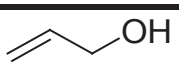
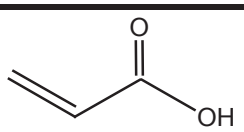
Tableau II- 1. *Caractéristiques physico-chimiques des six produits utilisés dans l'étude* [1, 2].

Nom	**3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluoro-1-décène ou 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène**	**Aniline**
Nom usuel	HDFD	ANi
Formule brut	$C_{10}H_3F_{17}$	C_6H_7N
Formule		
fournisseur	Sigma-Aldrich France	Sigma-Aldrich France
Masse molaire (g/mol)	446,1	93,13
Température d'ébullition (°C)	146-149	184

Pression de vapeur (Pa) (20°C)	Donnée non disponible	49
Densité (g/cm^3)	1,677	1,022
Pureté (%)	99	99,5
température d'utilisation de précurseur (°C)	Bain de glace	Température ambiante

Nom	**Diéthylèneglycol diméthyl éther**	**2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate (stabilisé)**
Nom usuel	DEGDME ou diglyme	DMAEMA
Formule brut	$C_6H_{14}O_3$	$C_8H_{15}NO_2$
Formule		
fournisseur	Sigma-Aldrich France	Acros organics France
Masse molaire (g/mol)	134,17	157,21
Température d'ébullition (°C)	162	182 - 192
Pression de vapeur (Pa) (20°C)	400	<100
Densité (g/cm^3)	0,943	0,933
Pureté (%)	99,5	99
température d'utilisation de précurseur (°C)	Eau froide (T= 10)	Température ambiante

Nom	**Alcool allylique**	**Acide acrylique**
Nom usuel	AA	AAc
Formule brut	C_3H_6O	$C_3H_4O_2$

Formule		
fournisseur	Sigma-Aldrich France	Sigma-Aldrich France
Masse molaire (g/mol)	58,08	72,06
Température d'ébullition (°C)	96 -98	139
Pression de vapeur (Pa) (20°C)	18300	500
Densité (g/cm^3)	0,854	1,051
Pureté (%)	98,5	99
température d'utilisation de précurseur (°C)	Bain de glace	Eau tiède (T= 30)

II.2.4 Les substrats utilisés

Les films polymère peuvent être déposés sur tout type de support. Le choix des substrats a été fait en fonction des techniques de caractérisation employées. Pour la spectroscopie IRTF, des pastilles de KBr (99,99%, Sigma-Aldrich France) sont préparées. Le *tableau II-2* présente le type et les caractéristiques des wafers de silicium et de mica.

Tableau II- 2. *Type, fournisseur et caractéristiques des substrats de silicium et de mica*

Technique	***XPS, MEB, profilomètre***	***AFM***	
Type	Wafer de silicium	Mica	porte échantillon
Fournisseur	Siltronix France	Metafix France	NanoAndMore France
Caractéristiques	Semi conducteur Diamètre : 3 pouces Type : Dop P-Bore Résistivité (Ω.cm): <0,01-0,02 Epaisseur : 500-550 µm	Type : CLSS SCRATCHLESS Taille : 9 x 9 mm Epaisseur : 200 µm	Disques métalliques de diamètre 15mm, Part. Nr. : 16218 Etiquettes adhésives double face, Part. Nr. : G304

Avant usage, les substrats en silicium sont nettoyés suivant la procédure décrite ci-dessous afin d'éliminer toutes les impuretés ou les graisses qui pourraient être présentes :

- Les substrats de silicium sont coupés à la taille voulue à l'aide d'une pointe de carbone puis nettoyés en trois étapes. Ils sont tout d'abord immergés dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 10 min, puis trempés pendant 5 min dans une solution piranha obtenue par mélange de 70% (v/v) H_2SO_4 (95-98 %, Sigma Aldrich) et 30% (v/v) H_2O_2 (30 % H_2O, sigma-Aldrich). Ils sont finalement traités par UV-ozoneur (*UVO Cleaner* de la société *Jelight Co.Inc.)* pendant 10 min afin d'augmenter l'adhésion des échantillons. Entre chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'air comprimé. L'angle de contact avec l'eau des wafers de silicium avant nettoyage est de 35° et après nettoyage de ~ 5°.
- Les substrats de mica, d'angle de contact avec l'eau de ~ 3°, subissent un clivage juste avant utilisation et les porte-substrats (disques métalliques) sont immergés dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 10 min puis séchés à l'air comprimé.

II.3 Techniques de caractérisation physico-chimique des films (co)polymères plasma

II.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'interaction du matériau avec le rayonnement infrarouge. Elle permet une analyse qualitative (et parfois quantitative) des matériaux et permet d'identifier les différentes liaisons chimiques qui y sont présentes. La mesure repose sur la vibration des molécules lorsqu'elles sont exposées à un rayonnement Infrarouge. En effet, lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement Infrarouge, son énergie vibrationnelle et son énergie rotationnelle sont modifiées. Le phénomène d'absorption se caractérise sur les spectres par des pics d'absorbance lorsque la longueur d'onde d'émission correspond aux niveaux d'énergie d'une liaison chimique donnée. Les vibrations peuvent être de deux types : les élongations (symétrique ou asymétrique) qui font intervenir des variations des longueurs de liaison, ou les

déformations pour lesquelles les longueurs de liaisons restent fixes mais les angles entre ces liaisons varient.

Dans notre cas, les spectres IRTF des (co)polymères plasma ont été réalisés en mode transmission avec un spectromètre IFS 66 (Brüker) muni d'une lampe Globar (moyen IR : 400 à 7000 cm^{-1}), d'une séparatrice KBr et d'un détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutérée). Les mesures ont été effectuées entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution moyenne de 2 cm^{-1} sur 32 scans. Sur tous les spectres, la correction de la ligne de base a été effectuée ainsi que celles associées à H_2O et CO_2. Tous les spectres IR ont été normés en épaisseur. Pour les analyses Infrarouge, les polymères ainsi que les copolymères plasma ont été déposés directement sur des pastilles de KBr préalablement réalisées en pressant pendant une minute à environ 10 tonnes, 110 mg de KBr dans un moule en acier inoxydable (diamètre : 10 mm, Eurolabo).

II.3.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons, couramment appelée XPS (*X-ray Photoelectrons Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), est une technique d'analyse de surface non destructive, ayant une profondeur d'analyse varient de 0,5 à 10 nm.

Le principe de la spectroscopie XPS est basé sur la mesure de l'énergie cinétique (Ec) des électrons émis (photoélectrons) par un échantillon sous l'impact d'un faisceau de photons X (hν). Les électrons émis, sous l'effet des photons, sont collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. Ils appartiennent à des niveaux de cœur ou à des orbitales de valence d'un atome et sont éjectés avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie incidente hν et leur énergie de liaison E_l (*figure II-2*). L'énergie de liaison est caractéristique du niveau électronique dont est issu le photoélectron et donc de la nature de l'atome et de son environnement chimique. L'énergie hυ se décompose alors en deux termes :

$$h\nu = E_c + E_l \qquad \textit{Equation II- 1}$$

Avec hυ : énergie du faisceau X excitateur (connue),

E_c : énergie cinétique (mesurée),

E_l : énergie de liaison du photoélectron par rapport au niveau de Fermi (déterminée).

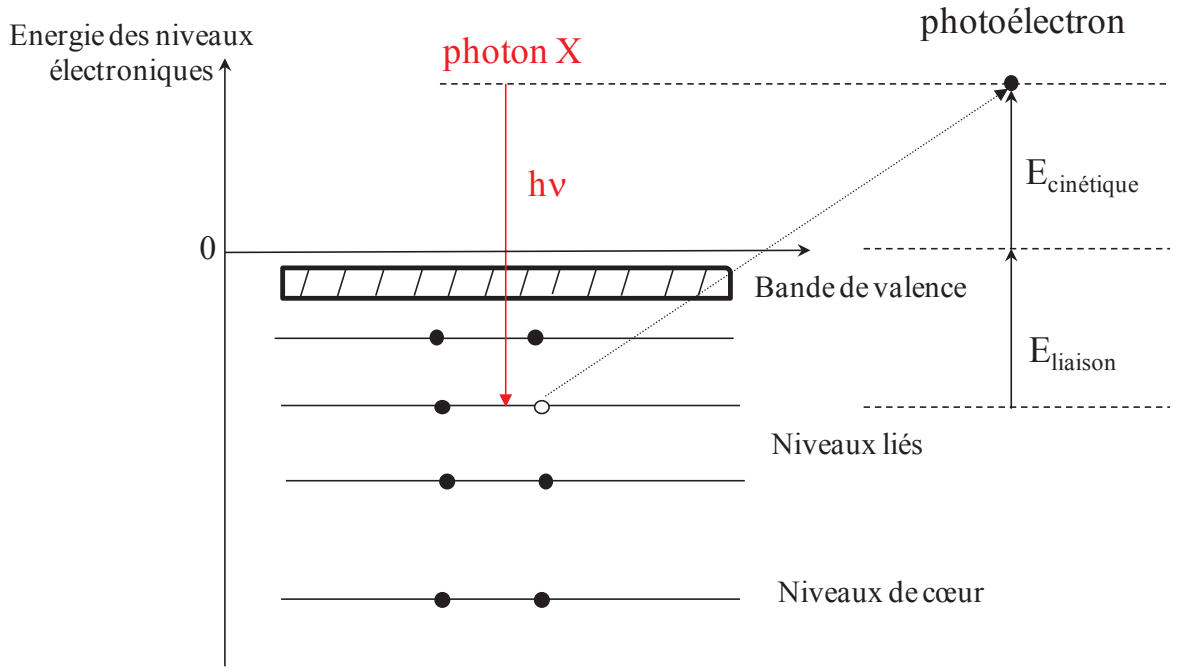


Figure II- 2. *Niveaux d'énergie en XPS*

Cette technique ne permet cependant pas l'analyse de l'hydrogène ni de l'hélium. La détermination de l'énergie de liaison et un traitement approprié des données permettent à cette technique de donner accès aux informations suivantes :

- Identification des éléments chimiques,
- Quantification des éléments en % atomique (méthode semi-quantitative),
- Nature des liaisons formées ainsi que le pourcentage relatif de chaque fonction chimique.

Les analyses XPS des films (co)polymères plasma ont été réalisées avec un Kratos Axis Nova situé à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes. Ce système comporte deux enceintes sous ultra-vide : la chambre de préparation (sas) d'un vide de 10^{-5} Torr et la chambre d'analyse d'un vide de 10^{-8} Torr, le chargement des échantillons est automatique. La source excitatrice est constituée d'un rayonnement RX correspondant à la raie Kα d'aluminium avec un pass en énergie de 160 eV, mode slot avec une puissance de 150 W (10 mA x 15 kV) et une surface d'analyse de 300 µm x 700 µm. Les films plasma ont été déposés sur des substrats de silicium de 9 x 11mm^2.

La décomposition des spectres haute résolution a été réalisée avec le logiciel CasaXPS. La calibration a été faite sur le pic C 1s des liaisons C-C, C-H à 285 eV. La forme des pics choisie est de type Gaussien (70%)/Lorentzien (30%).

II.3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est basée sur l'interaction d'une sonde locale (pointe) en interaction avec un échantillon en fonction du déplacement pointe-échantillon contrôlé (via une céramique piézoélectrique). Quand la pointe est très loin de la surface, aucune interaction n'est observée. Dès que la pointe s'en rapproche, celle-ci subit une force attractive ou répulsive selon la « distance de liaison » (*figure II-3.a)*. Cette interaction provoque une déviation du levier. La déformation de ce dernier est détectée par un laser et des photodiodes qui transmettent l'information (différence de tension) à un ordinateur qui à son tour reconstitue une image de la surface (*figure II-3.b*). Les sondes AFM (*tips*) et les leviers sont fabriqués avec du Si ou Si_3N_4, avec un rayon de courbure typique de 10 à 15 nm. Ce dernier limite la résolution latérale à une dizaine de nanomètres. La résolution verticale est, en revanche, de l'ordre de l'angström, et la surface visualisable peut aller de 100 nm à environ 150 µm [3].

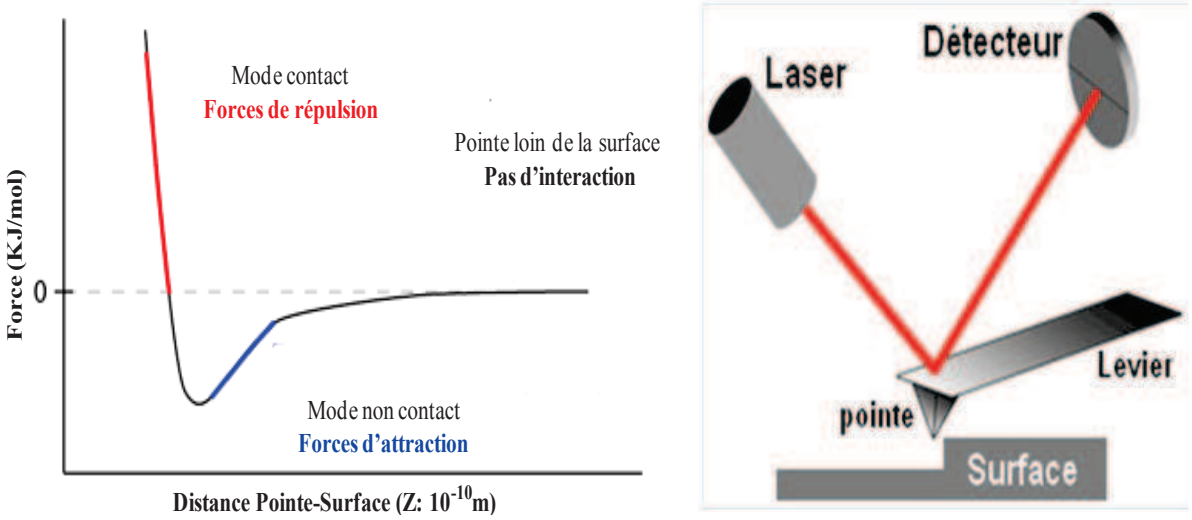


Figure II- 3. *Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique.* ***(a)*** *Courbe des forces intervenant sur la pointe de l'AFM.* ***(b)*** *Schéma du dispositif de mesure.*

Il existe trois méthodes de balayage AFM :

- Le mode contact. Dans ce cas, la pointe reste constamment en contact avec la surface. La déflexion du levier permet de suivre la topographie de la surface. Le principal inconvénient de ce mode de fonctionnement est que le contact de la pointe avec la surface peut engendrer de l'usure et des déformations, dégradant ainsi la qualité de l'image.

- Le mode non contact. Dans ce cas, la pointe La pointe est assez loin de la surface (10 à 100 nm). La force d'interaction de la pointe avec la surface va provoquer un décalage de la fréquence de résonance du levier. Inversement, pour une fréquence d'excitation donnée l'amplitude des oscillations est modifiée. Ainsi, en maintenant l'un de ces deux paramètres constant, les variations du paramètre libre permettent d'accéder au gradient de force local. Du fait de l'éloignement de la pointe par rapport à la surface, la résolution de ce mode est très faible.

- Le mode de contact intermittent (*tapping* en anglais). Cela consiste à mettre en oscillation le système pointe-levier à une fréquence égale ou proche de sa fréquence de résonance. L'interaction pointe échantillon induit un changement d'amplitude de l'oscillation (qui nous renseigne alors sur la topographie de la surface) ainsi qu'un déphasage entre l'oscillation propre du levier et l'oscillation forcée (ce qui donne essentiellement des informations sur la dureté de la surface : image contraste de phase). L'avantage de ce mode est que les forces appliquées à l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon. Ce mode est celui adopté dans cette thèse.

Une surface est généralement décrite par sa morphologie et sa topographie. La morphologie est liée aux aspects qualitatifs de la surface (forme et répartition des grains) tandis que la topographie correspond à la quantification des aspects morphologiques (taille latérale, hauteur et diamètre de grains). Ainsi, la rugosité est le paramètre choisi pour évaluer la structuration morphologique.

De nombreuses définitions peuvent rendre compte de la rugosité. Celle que nous utilisons dans ce travail de thèse est la rugosité moyenne Ra (nm) définie par la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux point par point et elle est mesurée à l'aide du logiciel de traitement d'images AFM.

$$R_a = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}|z_i - \bar{z}| \qquad \textit{Equation II- 2}$$

L'étude par microscopie à force atomique (AFM) entreprise dans ce manuscrit a été réalisée au sein du Laboratoire Polymères-Biopolymères-Surfaces de l'Université de Rouen. Le microscope utilisé est de type Nanoscope IIIA (Veeco-Digital Instruments, USA).

II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) repose sur les interactions électrons-matière pour produire des images 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface d'un échantillon et une grande profondeur du champ. Un fin faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser. La *figure II-4* présente l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

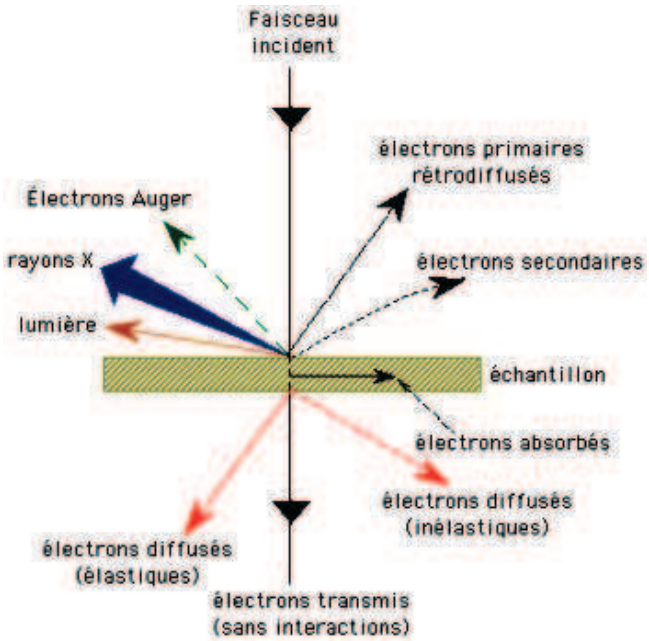


Figure II- 4. *Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon*

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le

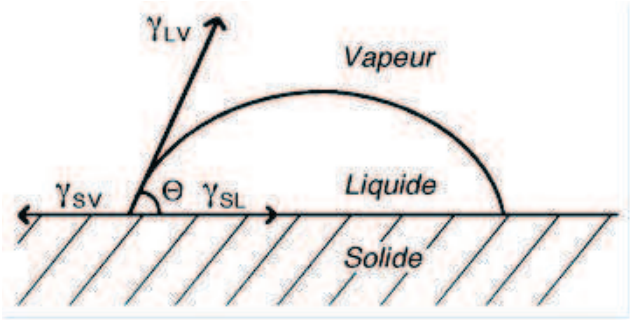
balayage de l'objet. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Le microscope électronique à balayage utilisé est FEI XL30UHR de l'Institut Jean Lamour (IJL) à Nancy. Les échantillons sont métallisés d'un mince film d'or afin d'éviter les effets de charge avant d'être introduits dans le MEB.

II.3.5 Mesure des angles de contact et détermination de l'énergie de surface

L'énergie de surface d'un solide peut être déterminée à partir de la mesure de l'angle de contact (θ) entre un liquide de tension superficielle connue et la surface grâce à la relation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \qquad \textit{Equation II- 3}$$



Avec γ_{LV} : tension de surface du liquide en présence de sa vapeur,

γ_{SV} : énergie de surface du solide en présence de la vapeur du liquide,

γ_{SL}: énergie interfaciale entre le liquide et le solide.

La mesure de cet angle nous donne trois types d'informations [4]:

- L'utilisation de l'eau pour mesurer l'angle de contact donne une information directe sur le caractère hydrophobe (θ>90°, faible énergie de surface) ou hydrophile (θ<90°, grande énergie de surface) de la surface. Le mouillage total est obtenu quand l'énergie libre de surface est égale ou supérieure à la tension de surface. Dans ce cas, l'angle de contact est voisin de zéro.

- L'utilisation de plusieurs liquides différents permet d'accéder à l'énergie libre de la surface avec ses différentes composantes chimiques.

- La mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et à son retrait nous renseigne sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

Pour calculer l'énergie superficielle à partir de l'angle de mouillage, nous avons utilisé le modèle d'*Owens-Wendt*. Ce modèle décompose les contributions au travail d'adhésion W_{SL} entre le solide et le liquide en deux types d'interaction : les interactions dispersives et les interactions polaires. La relation d'*Owens-Wendt* qui permet d'avoir accès à l'énergie superficielle du solide est la suivante :

$$\boldsymbol{W_{SL} = \gamma_L (1 + cos\,\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \times \gamma_s^p}} \qquad \textit{Equation II- 4}$$

où W_{SL} est le travail d'adhésion entre le liquide et le solide et $\gamma_L^d, \gamma_S^d, \gamma_L^p, \gamma_S^p$ sont respectivement les composantes dispersive et polaire de l'énergie superficielle du liquide et solide.

Le dispositif utilisé pour la mesure des angles de contact est un goniomètre RAMEHART modèle 100-00-230 équipé :

- d'une lunette optique avec un objectif de grandissement x 23,
- d'une plate-forme inclinable avec 2 degrés de liberté (latéralement et verticalement),
- de deux microseringues Hamilton comportant des graduations de 1 µL,
- d'une source lumineuse (lumière verte) utilisée comme système d'éclairage.

Dans notre étude, nous avons utilise deux liquides, l'eau et le diiodométhane, pour lesquels les valeurs γ_L^d et γ_L^p sont connues (*tableau II-3*).

Tableau II- 3. *Paramètres de tension superficielle des deux liquides de référence retenus* [5].

Liquide de référence	γ_L^t *(mJ/m²)*	γ_L^p*(mJ/m²)*	γ_L^d*(mJ/m²)*
Eau	72,8	21,7	51,1
diiodométhane	50,8	49,5	1,3

Chaque valeur d'angle de contact est la moyenne d'au moins 6 mesures correspondant à 3 gouttes différentes d'un volume de 1µl pour le diiodométhane et 3 µl pour l'eau ultrapure.

II.3.6 Mesure des épaisseurs par profilométrie

Les mesures d'épaisseur ont été effectuées à l'aide d'un profilomètre Dektak 8 (Veeco) installé dans la salle blanche de l'ENSIM. Le principe de la mesure est relativement simple, il repose sur le déplacement d'un stylet à pointe diamant à la surface d'un échantillon afin de tracer un graphique propre au profil de la surface. Ce stylet est monté sur un système sans friction qui permet de maintenir le contact durant toute la mesure. Le capteur de mesure est un capteur inductif de déplacement linéaire de type transformateur différentiel désigné (LVDT, *linear Variable Differentiel Transformateur*).

Lors du dépôt plasma, un masque (scotch) collé sur une partie de la surface du substrat en silicium permet l'obtention d'un marche une fois celui-ci retiré. Ainsi, le profilomètre montre le profil de la marche (l'épaisseur de la couche polymère déposée). Les valeurs d'épaisseur présentées dans cette thèse correspondent à la moyenne de six mesures effectuées en six points différents d'une même marche d'un échantillon.

Avant de réaliser les mesures, la longueur du scan, sa durée, la force d'appui du stylet et la plage de mesure doivent être définis sur le logiciel Dektak 32. Lors des mesures d'épaisseur de nos couches (co)polymères plasma, la force d'appui était de 3 mg, la longueur de scan de 2000 µm, sa durée de 40 s, la plage de mesure choisie 6,5 µm et le type de profil *hills & valleys*. Pour cet appareil, la résolution verticale est de 0,1 nm.

II.4 Références

1. http://www.sigmaaldrich.com

2. http://www.acros.com

3. Meyer, G.; Amer, N. M., Novel optical approach to atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* **1988,** 53, (12), 1045-1047.

4. Abbas, A. *Fabrication et fonctionnalisation de BioMEMS par plasma froid pour l'analyse de la biocatalyse en spectroscopie TeraHertz*. Université de Lille1, **2009**.

5. Correia, N. T.; Ramos, J. J. M.; Adão, M. H. C. V.; Saramago, B. J. V., Temperature dependence of the surface behaviour of a side-chain liquid crystalline polymer probed by contact angle measurements. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1997,** 300, (1), 45-64.

Chapitre III

Etude de la polymérisation plasma des monomères 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (HDFD) et 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (DMAEMA)

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la polymérisation par plasma pulsé de deux précurseurs liquides. Il s'agit du 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (HDFD) choisi pour sa faible tension superficielle due aux groupements CF_x. De plus, la synthèse par plasma de ce polymère est peu décrite dans la littérature. Quant au 2-(diéthylamino) éthyle méthacrylate (DMAEMA), dont les groupements ester et amine permettent l'obtention d'un homopolymère hydrophile, sa polymérisation par voie plasma est, à notre connaissance ici étudiée pour la première fois.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres plasma sur les cinétiques de dépôt, les structures chimiques et les morphologies des couches minces ainsi obtenues. Il est divisé en trois parties :

- la première partie est consacrée à l'étude cinétique de dépôt des polymères plasma *pp-HDFD* et *pp-DMAEMA* afin de déterminer et de comparer les mécanismes de croissance des deux polymères,
- la deuxième partie est axée sur la caractérisation de la structure chimique des couches,
- la troisième partie présente l'effet des paramètres plasma sur les propriétés chimiques et morphologiques de ces couches minces.

Les paramètres plasma étudiés sont : la puissance de la décharge, le temps de dépôt, les temps de décharge (*time on*), de post-décharge (*time off*) plasma et la pression de travail.

III.2 Cinétique de dépôt des polymères plasma poly(1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène) (pp-HDFD) et poly(2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate) (pp-DMAEMA)

III.2.1 Influence de la puissance

Afin d'étudier l'effet de la puissance sur la cinétique de dépôt, la pression de vapeur des deux monomères est fixée à 0,02 Torr. Cette valeur de pression totale est choisie en

référence aux travaux antérieurs de notre laboratoire sur la polymérisation plasma de l'aniline[1].

Dans un plasma pulsé, la puissance moyenne (P_{moy}) apportée au système par pulse est définie comme :

$$\boldsymbol{P_{moy} = P_{pic} \times D.C.} \qquad \textit{Equation III- 1}$$

P_{pic} représente la puissance apportée au système lors de la décharge plasma et *D.C. (duty cycle)* représente le rapport du temps de décharge plasma sur la somme des temps de décharge et de post-décharge plasma *(Cf. Chapitre I équation I-4)*. Ainsi, pour une même P_{pic} employée lors de la polymérisation plasma en mode continu et en mode pulsé, la puissance moyenne délivrée en mode pulsé est toujours inférieure à celle apportée en mode continu (où $P_{moy} = P_{pic}$) et cette différence est d'autant plus grande que le *duty cycle* est faible.

La *figure III-1* présente l'évolution des épaisseurs de *pp-HDFD* et *pp-DMAEMA*, déposées par pulse ($t_{on} + t_{off}$) en fonction de la puissance. On observe que l'épaisseur de *pp-DMAEMA* augmente avec la puissance pic jusqu'à 30W pour progressivement atteindre un plateau. Une augmentation de la puissance favorise le dépôt par augmentation du nombre d'espèces actives initiant le dépôt. Lorsque le système devient déficitaire en précurseur (forte puissance), les phénomènes de gravure prennent plus d'importance dus à la présence d'ions oxygène, espèces favorables à la gravure [2, 3]. Ces ions sont créés par la rupture de différentes liaisons présentes dans la structure du monomère et plus particulièrement les liaisons C-O. Ce phénomène limite l'accroissement de l'épaisseur d'où l'observation du plateau à partir de 30W.

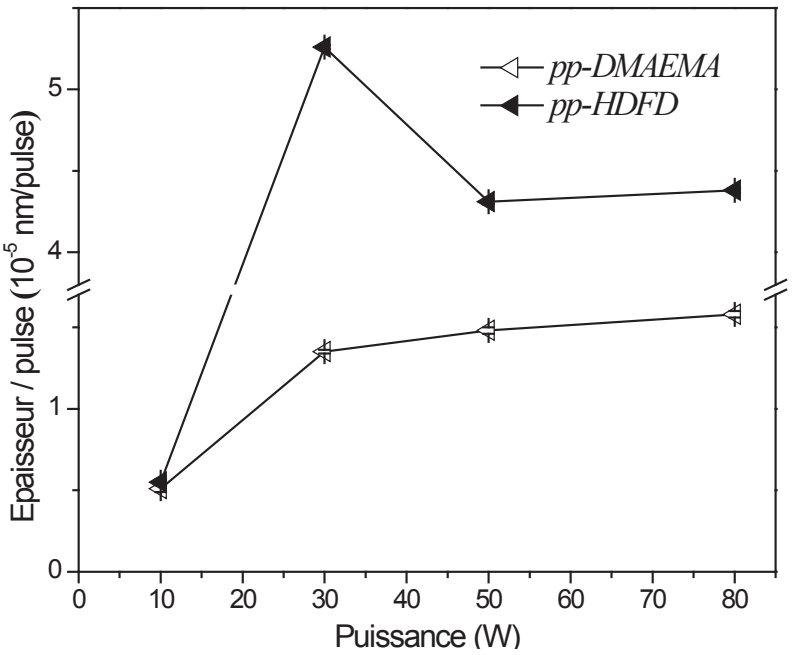


Figure III- 1. *Evolution de l'épaisseur par pulse de pp-HDFD et pp-DMAEMA en fonction de la puissance (P_{pic}). [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Pour *pp-HDFD*, l'épaisseur déposée par pulse présente un maximum à une puissance pic de 30W. Une augmentation de puissance tend à dissocier fortement le monomère et à produire plus de radicaux fluorés et de fluor atomique. L'équilibre gravure-polymérisation est alors déplacé en faveur de la gravure [4, 5]. L'énergie nécessaire à la dissociation des liaisons C-F (5,3 eV) est plus importante que celle pour dissocier les liaisons C-H (4,3 eV). Cependant, une fois que cette liaison est rompue, les radicaux fluorés et leur produit de recombinaison F_2, gaz très réactif, amorcent la gravure. Ainsi, la polymérisation plasma est dépendante de l'atmosphère gazeuse. Avec un plasma de tétrafluorométhane (CF_4) pur, aucun polymère n'est formé. Par ajout d'hydrogène à cette phase plasma, un film est déposé car l'hydrogène se recombine avec le fluor atomique pour donner lieu à des molécules d'acide fluorhydrique HF beaucoup plus stables en phase plasma [6]. La diminution de l'épaisseur après 30W est due à la gravure induite par les radicaux fluorés par rupture des différentes liaisons carbone-fluor.

III.2.2 Influence du temps de dépôt

La *figure III-2* présente l'évolution de l'épaisseur d'un film de *pp-DMAEMA* et de *pp-HDFD* en fonction du temps de dépôt (P_{pic}= 30 W). L'épaisseur augmente linéairement avec le temps de dépôt. La vitesse de dépôt (déterminée par la pente de la droite représentant

l'épaisseur en fonction du temps) est égale à 23,7 ± 0,8 nm/min pour *pp-DMAEMA* et à 90 ± 4,6 nm/min pour *pp-HDFD*. Ces observations sont cohérentes avec celles données dans la littérature pour des revêtements fluorocarbonés comme le poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylate) avec une vitesse de dépôt de 12 nm/min pour *Ppic*= 1 W [7], de poly(acide acrylique) de 3,55 nm/s à 10 W [8] et de polyaniline de 52,2 nm/min à 15 W [1] où les épaisseurs des revêtements augmentent aussi linéairement avec le temps de dépôt. Les proportions d'espèces actives semblent donc constantes sur la gamme de temps étudiée (15-40 min).

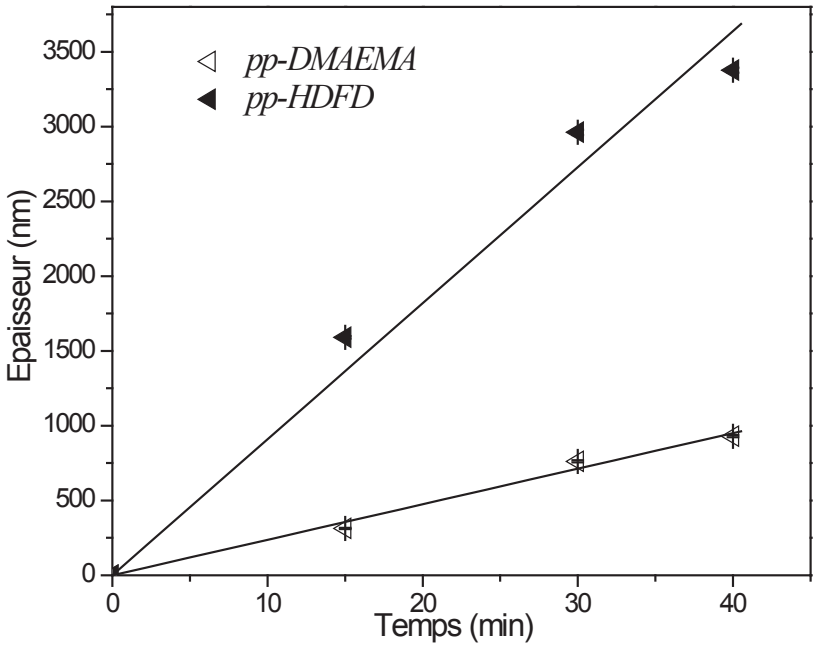


Figure III- 2. *Evolution de l'épaisseur de dépôt de pp-DMAEMA et de pp-HDFD en fonction du temps. [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, f= 30 kHz, D.C.= 50 %]*

III.2.3 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma

Cette étude a pour objectif de déterminer si la croissance du film a lieu pendant le temps d'allumage ou d'extinction du plasma ou les deux et dans ce cas dans quelle proportion. Pour cela, l'influence de l'un de ces deux paramètres sur l'épaisseur de *pp-DMAEMA* et de *pp-HDFD* par pulse a été étudiée en maintenant le deuxième constant et vice-versa, la fréquence et le duty cycle variant pour chaque point (*tableau III-1*). Dans un premier temps, le paramètre gardé constant, (*time on* ou *time off)*, a été fixé à 17 µs et l'autre paramètre varie entre 17 et 150 µs.

Tableau III- 1. *Récapitulatif des différents paramètres plasma pulsé.*

Influence du time on				***Influence du time off***			
Time on (µs)	*Time off (µs)*	*Fréquence (Hz)*	*Duty cycle (%)*	*Time on (µs)*	*Time off (µs)*	*Fréquence (Hz)*	*Duty cycle (%)*
17	17	30000	50	17	17	30000	50
39	17	18000	70	17	39	18000	30
67	17	12000	80	17	67	12000	20
150	17	6000	90	17	150	6000	10

D'après Yasuda [9], l'utilisation d'une source pulsée modifie considérablement la contribution des cycles I et II (mécanisme RSGP) sur la croissance du polymère plasma. Pendant le time on, des radicaux et des ions sont générés par fragmentation des précurseurs et les produits de recombinaison sont réactivés. Au contraire durant le time off, la densité ionique chute rapidement, seuls les radicaux, ayant une durée de vie plus longue, réagissent entre eux ou avec les molécules de monomère si possible.

La *figure III-3* présente, l'évolution de l'épaisseur de *pp-DMAEMA* et de *pp-HDFD* déposée par pulse en fonction du temps de décharge plasma. De même, la *figure III-4* présente, l'évolution de l'épaisseur de *pp-DMAEMA* et de *pp-HDFD* déposée par pulse en fonction de temps de post-décharge plasma.

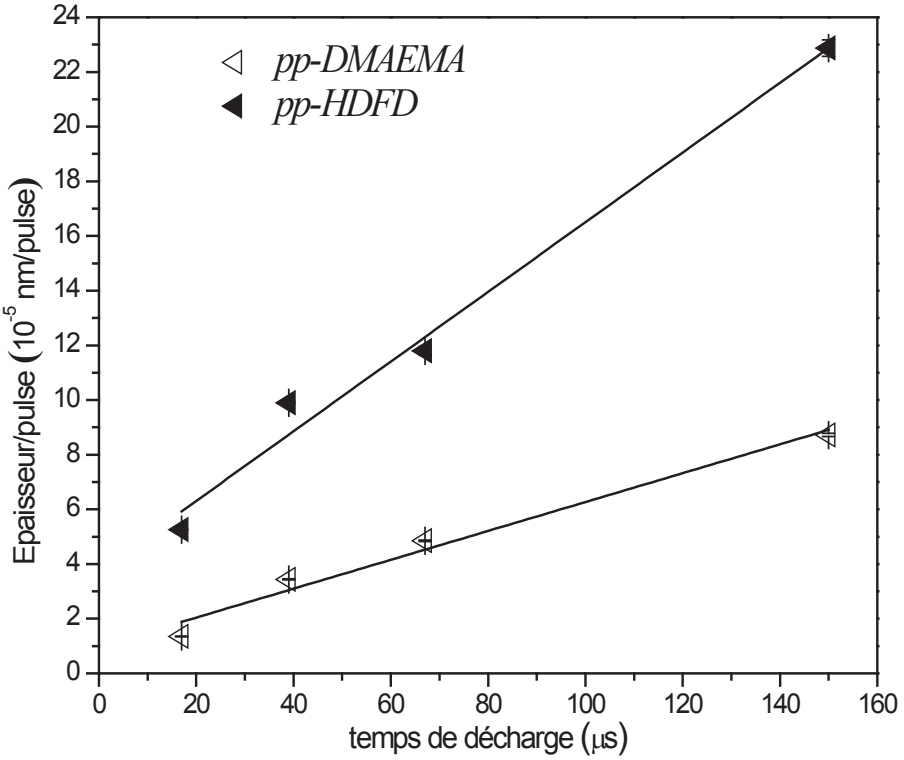


Figure III- 3. *Evolution de l'épaisseur par pulse de pp-DMAEMA et de pp-HDFD en fonction du temps de décharge plasma. [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t_{off}= 17 µs, t= 30 min]*

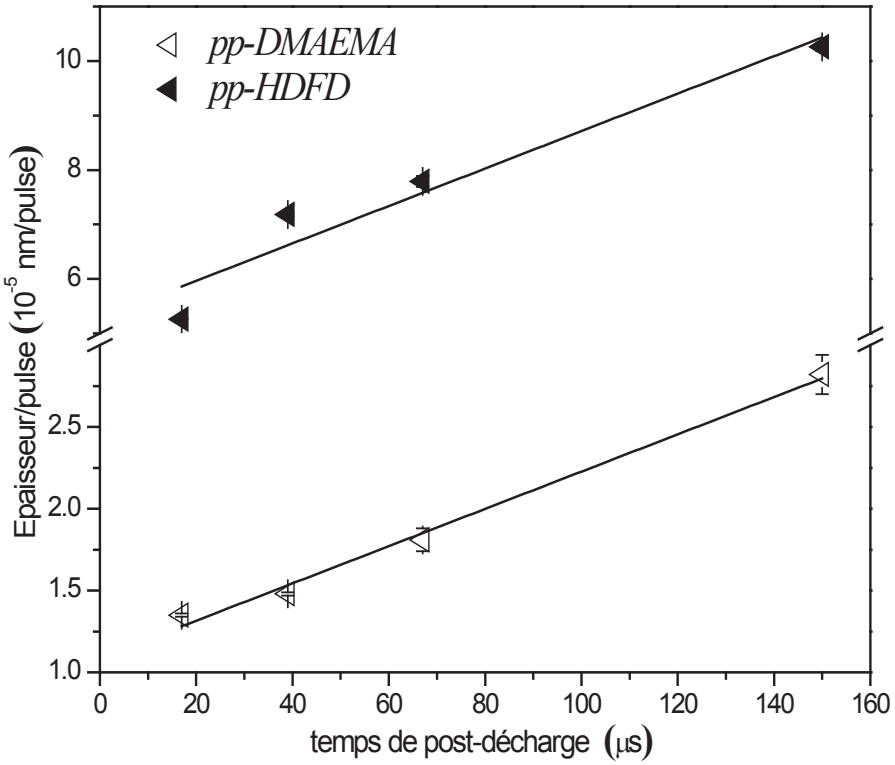


Figure III- 4. *Evolution de l'épaisseur par pulse de pp-DMAEMA et de pp-HDFD en fonction du temps de post-décharge plasma. [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t_{on} = 17 µs, t= 30 min]*

A *time off* constant, l'épaisseur de *pp-DMAEMA* par pulse augmente avec le temps de décharge (*figure III-3*) et avec le temps de post-décharge à *time on* constant (*figure III-4*), mais avec une pente beaucoup plus faible. Ainsi, le t_{off} intervient dans la croissance du film mais sa contribution est moins importante que celle du t_{on} comme le confirment les vitesses de dépôt, respectivement de 5,3 ± 0,5.10^{-7} nm/pulse.µs (*figure III*-3) et 1,1 ± 0,1.10^{-7} nm/pulse.µs (*figure III*-4). Ainsi, la vitesse de dépôt pendant le t_{on} est presque 5 fois plus importante que celle déterminée pendant le $t_{off.}$

Dans le plasma, le DMAEMA peut former des monoradicaux et des diradicaux (*tableau III-2*). Lors du *time off*, il n'y a pas de réexcitation des espèces présentes dans le plasma et la contribution du cycle I (monoradicaux) à la croissance du polymère, cesse rapidement [9]. La croissance du film *pp-DMAEMA* s'effectuant pendant toute la durée de t_{off} étudiée, on peut penser que les diradicaux en sont responsables, et en particulier ceux obtenus par coupure de la double liaison C=C d'énergie plus faible que C=O.

Tableau III- 2. *Energie de dissociation des différentes liaisons présentes dans le précurseur DMAEMA, radicaux créés par ces dissociations et cycle responsable de la polymérisation plasma selon le mécanisme RSGP*

Liaisons	***Energie de dissociation (eV)***	***Cycle dans le mécanisme de polymérisation plasma (Yasuda)***	***Radicaux formés***
C-N	3,17	I	C• / N•
C-C	3,61	I	C•
C-O	3,74	I	C• / •O
C-H	4,3	I	C• / H•
C=C	2,74 (liaison π)	II	•C-C•
C=O	7,78	II	•C-O•

Des résultats identiques sont obtenus pour le *pp-HDFD*, à savoir, une croissance de film pendant les temps de décharge (*figure III*-3) et de post-décharge plasma (*figure III-4*). La vitesse de dépôt déterminée pendant le t_{on} est de 12,7 ± 1.10^{-7} nm/pulse.µs et celle déterminée pendant le t_{off} est de 3,4 ± 0,1.10^{-7} nm/pulse.µs. Ainsi, la vitesse de dépôt par pulse

déterminée en fonction de la durée du t_{on} est 3,7 fois plus importante que celle déterminée en fonction de la durée du t_{off}. Le HDFD peut former des monoradicaux par détachement d'atomes d'hydrogène ou de fluor ou par coupure de liaisons C-C et des diradicaux, par ouverture de liaison π (*tableau III-3)*. De même que pour *pp-DMAEMA*, la croissance pendant le t_{off} est due principalement à la propagation de la polymérisation à travers les doubles liaisons C=C.

Tableau III- 3. *Energie de dissociation des différentes liaisons présentes dans le précurseur HDFD, radicaux créés par ces dissociations et cycle responsable de la polymérisation plasma selon le mécanisme RSGP*

Liaisons	***Energie de dissociation (eV)***	***Cycle dans le mécanisme de polymérisation plasma (Yasuda)***	***Radicaux formés***
C-C	3,61	I	C•
C-H	4,3	I	C• / H•
C-F	5,35	I	C• / F•
C=C	2,74 (liaison π)	II	•C-C•

Au terme de cette étude, les cinétiques de dépôt de *pp-HDFD* et *pp-DMAEMA* ont pu être comparées de manière quantitative. Les vitesses de dépôt pendant les temps de décharge ou de post-décharge plasma sont plus importantes pour *pp-HDFD* que pour *pp-DMAEMA*. Quatre explications peuvent être avancées pour expliquer ce résultat. Tout d'abord, selon Coburn et Winters [10, 11], plus le rapport F/C du monomère est faible et plus la décharge est favorable au phénomène de polymérisation et donc défavorable à la dégradation. La valeur de F/C qui marque cette transition (à tension de polarisation nulle) est 3. Pour le monomère HDFD, la valeur de F/C est de 1,7. Donc, pour HDFD, la polymérisation est favorisée par rapport à la dégradation. En second lieu, selon le modèle AGM (*Activated-Growth Model*) établi par d'Agostino pour les précurseurs fluorés [12], les particules chargées dans le plasma (électrons et ions positifs) activent la surface du polymère par leur bombardement. Elles permettent ainsi une croissance du polymère par réaction des radicaux de la phase plasma avec les sites du polymère activé. Ensuite, Kobayashi et al. [13] ont montré que l'ajout de composés halogénés à des monomères hydrocarbonés augmente considérablement la vitesse de polymérisation. Ainsi, ces composés halogénés peuvent être considérés comme des catalyseurs en phase gazeuse. Finalement, Yasuda [9] a montré que l'acide acrylique présente

une vitesse de dépôt faible en raison d'un effet "poison" des groupes oxygénés. Cet effet correspond à une diminution de la concentration des radicaux libres piégés dans le polymère. Ainsi, les groupes oxygénés inhibent la polymérisation plasma.

III.2.4 Influence de la pression de travail

Il est généralement constaté que la pression influence énormément la vitesse de croissance du dépôt. Certains groupes de recherche rapportent une décroissance de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la pression, tandis que d'autres constatent une augmentation, ou même une dépendance plus complexe [14-17]. Cette étude a été réalisée à des pressions de 0,02 Torr et 0,08 Torr (*figure III-5)*. L'épaisseur déposée par pulse augmente avec la pression de vapeur pour les deux polymères plasma : pour *pp-DMAEMA* de $1,35 \pm 0,03.10^{-5}$ nm/pulse pour 0,02 Torr à $2,29 \pm 0,05.10^{-5}$ nm/pulse pour 0,08 Torr ; pour *pp-HDFD* de $5,26 \pm 0,03.10^{-5}$ nm/pulse pour 0,02 Torr à $5,93 \pm 0,03.10^{-5}$ nm/pulse pour 0,08 Torr. Une élévation de pression conduit à une augmentation de la densité du gaz et du temps de résidence, ainsi qu'à la diminution de l'énergie moyenne des électrons et du libre parcours moyen des particules. Le tout influe sur la cinétique de dépôt tout en réduisant les taux de fragmentation des monomères [12]. Des résultats similaires sont obtenus en polymérisant l'alcool allylique [18].

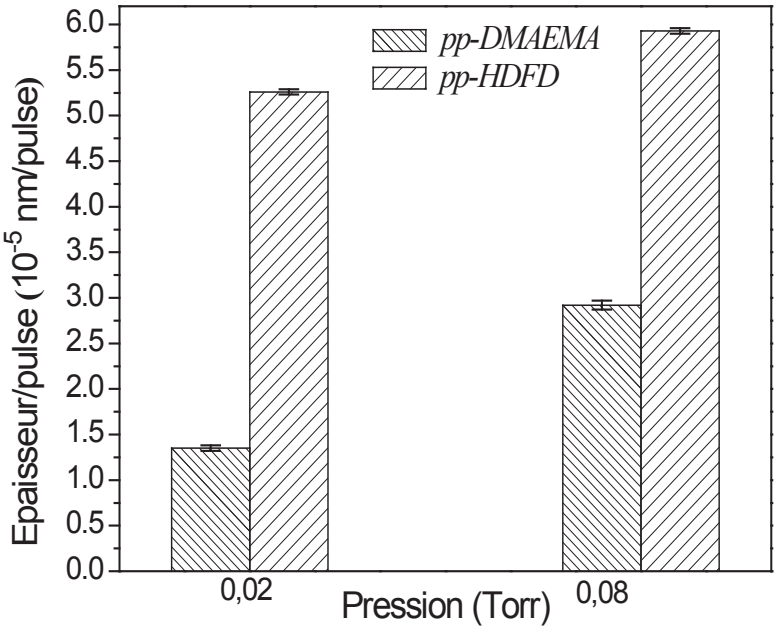


Figure III- 5. *Evolution de l'épaisseur par pulse de pp-HDFD et de pp-DMAEMA en fonction de la pression de vapeur totale 0,02 et 0,08 Torr. [Ppic= 30 W, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

III.3 Structure des couches polymères plasma poly(1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène) (pp-HDFD) et poly(2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate) (pp-DMAEMA)

Dans cette partie, nous mettons en évidence la structure des homopolymères plasma *pp-HDFD* et *pp-DMAEMA*. Ainsi, nous étudions l'influence des paramètres plasma sur la structure des différentes couches synthétisées.

III.3.1 Mise en évidence de la structure de l'homopolymère plasma poly(1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène) (pp-HDFD)

La *figure III-6* montre la juxtaposition des spectres IRTF du monomère (HDFD) et du polymère plasma (*pp-HDFD*). Le *tableau III-4* présente les attributions des différentes bandes.

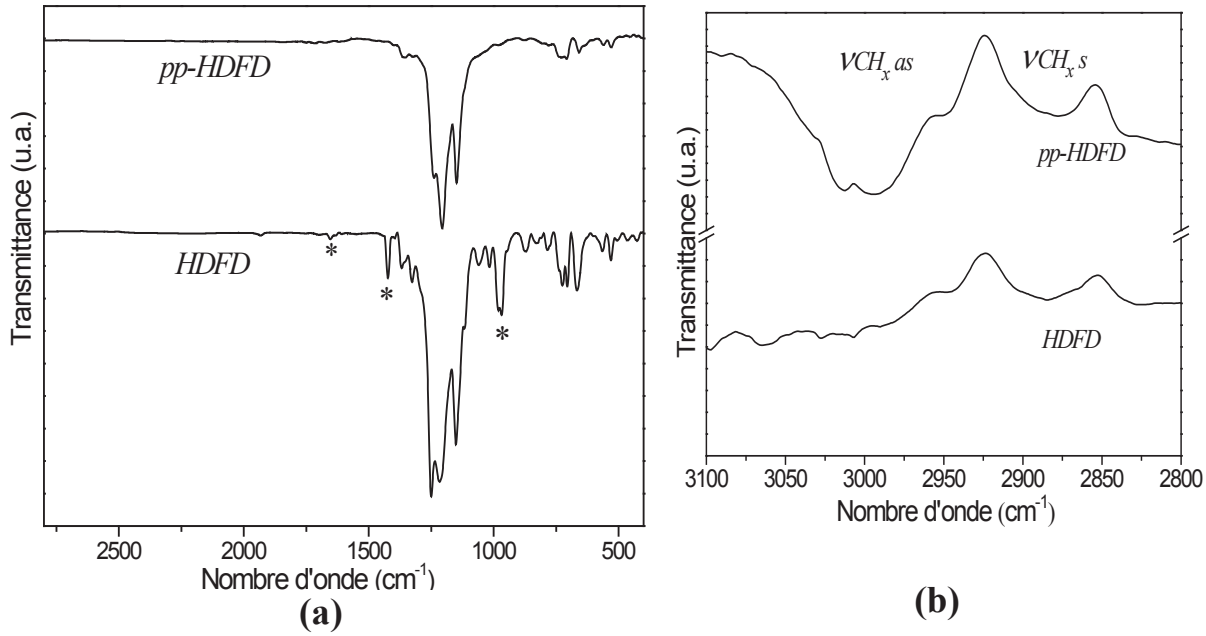


Figure III-6. *Spectres IRTF du monomère (HDFD) et du polymère plasma (pp-HDFD)* ***(a)*** *de la région entre 400 et 2800 cm^{-1},* ***(b)*** *zoom de la région entre 3100 et 2800 cm^{-1} (vibrations d'élongation des CH_x). [Ppic= 10 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Tableau III- 4. *Attribution des différentes bandes d'absorption des spectres FTIR des monomère et polymère plasma HDFD* [19-22].

Nombre d'onde (cm^{-1})	*HDFD*	*pp-HDFD*
3000-2850	-	ν C-H_x as / s saturé
1700	-	ν C=O / -CF=CF- (à partir de 30 W)
1650, 1423/ 969	ν C=C/ δ =C-H	-
1350	ν CF_3	ν CF_3 / CF
1250	ν CF_2	ν CF / CF_2
1220, 1150	ν CF_2 as / s	ν CF_2 as / s
1020	ν CF_3	ν CF_3
720	δ CF_3	δ CF/ CF_3
650, 530	δ CF_2	δ CF_2

Le monomère et le polymère plasma présentent des bandes vers 1240, 1205 et 1148 cm^{-1}, mais avec un léger décalage en nombre d'onde pour le polymère. Ceci peut être expliqué par la formation d'un polymère désordonné et réticulé [23]. De plus, les pics à 1650, 1423 et 969 cm^{-1} disparaissent dans le spectre de *pp-HDFD* (*), signifiant la perte des liaisons C=C du groupe vinyle [24-27]. On observe sur le zoom (*figure III-6.b)*, vers 3000 cm^{-1} une bande de faible intensité ; elle est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupe CH_2. Cette bande montre la présence d'un alcane saturé, donc la polymérisation a lieu, entre autres, via le groupe vinyle [24, 25, 27, 28].

A partir de 30 W, on observe une bande de faible intensité vers 1750 cm^{-1} associée à la vibration d'élongation des -CF=CF- [19] et des C=O [29, 30]. Cette bande augmente en intensité avec l'augmentation de la puissance. Ceci est dû à la présence des radicaux libres piégés dans le film polymère qui peuvent réagir avec l'oxygène de l'air entraînant une légère oxydation. La bande de faible intensité à 1350 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des liaisons C-F indiquant des nœuds de réticulation dans le *pp-HDFD* [7, 30, 31]. Les deux bandes d'absorption, vers 650 et 530 cm^{-1} dans les spectres du polymère plasma et du monomère HDFD, correspondent aux vibrations de déformation des CF_2 [7, 30]. De plus, celle vers 720 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des CF_3 dans le monomère [19], et à la fois des CF_3 et

CF dans le spectre de *pp-HDFD*. Les bandes à 650 cm^{-1} et 720 cm^{-1} serviront par la suite pour déterminer le taux de fragmentation du précurseur avec les conditions opératoires.

III.3.2 Mise en évidence de la structure du l'homopolymère plasma poly(2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate)

La *figure III-7* et le *tableau III-5* présentent les spectres IRTF du monomère et du polymère plasma (*pp-DMAEMA*).

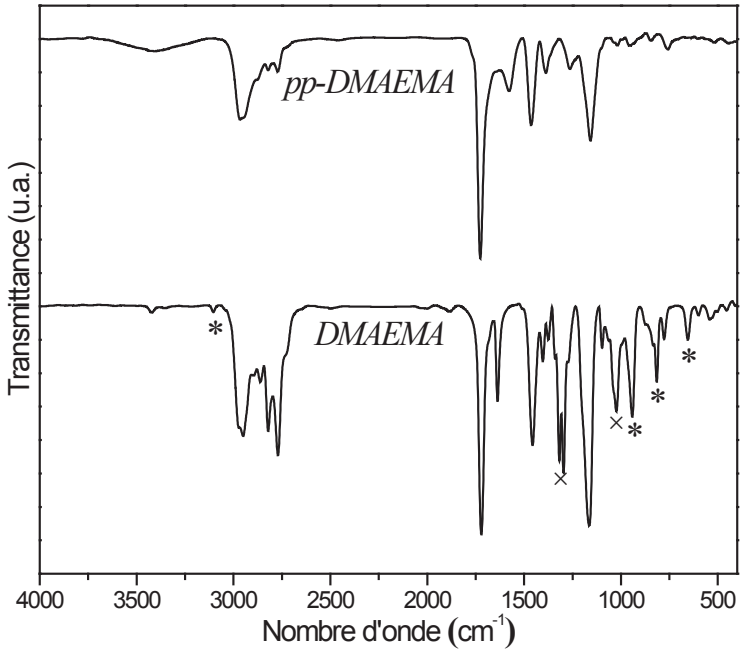


Figure III- 7. *Spectres IRTF du monomère et du polymère plasma (pp-DMAEMA). [Ppic= 10 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Le spectre IRTF du *pp-DM*AEMA est marqué par la disparition des pics à 940 et 815 cm^{-1} associés aux liaisons =C-H (*), ainsi que celui à 3100 cm^{-1}, dû aux vibrations des liaisons C-H insaturées (*). Les bandes associées à la liaison C-O-C et C-O (^{x}) du groupement ester ont presque disparu. En revanche, une nouvelle bande à 3500-3300 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons N-H et O-H se créée à partir de la fragmentation des liaisons C-N (1160 cm^{-1}) et C=O (1750 cm^{-1}). Toutes ces observations mettent en évidence la fragmentation du monomère.

Tableau III- 5. *Attribution des différentes bandes d'absorption des spectres FTIR des monomère et polymère plasma DMAEMA* [32-36].

Nombre d'onde (cm^{-1})	***DMAEMA***	***pp-DMAEMA***
3500-3300	-	ν O-H / N-H
3100	ν CH_x insaturé	-
2950-2770	ν CH_x sat	ν CH_x sat
1750	ν C=O	ν C=O
1630/ 940, 815	ν C=C/ δ =C-H	-
1577	-	ν C=C
1465 / 1372	δ C-H as / s	δ C-H as / s
1296 / 1024	C-O / C-O-C	-
1160	ν C-N (amine tertiaire)	ν C-N (amine tertiaire)

Les conditions de dépôt jouent un rôle important sur les réactions ayant lieu dans la phase plasma et donc sur la structure finale du polymère. Nous allons ainsi étudier par la suite l'influence de différents paramètres de synthèse tels que la puissance de la décharge, le temps de dépôt, la pression de travail, les temps de décharge et de post-décharge plasma et le mode de plasma [continu (*CW*) ou pulsé (*PM*)] sur la structure chimique des polymères.

III.3.3 Influence de la puissance

Un des paramètres opératoires qui influe sur la composition et la structure des couches est la puissance. Ainsi, une augmentation de la puissance (les autres paramètres étant constants) revient à accentuer le phénomène de dissociation et donc à augmenter la quantité d'espèces réactives. Ceci entraîne une compétition entre dépôt et gravure. La puissance est donc un paramètre important qui peut rendre prédominant l'un ou l'autre des phénomènes.

Les *figures III-8* et *III-10* présentent les spectres IRTF de *pp-HDFD* et *pp-DMAEMA* synthétisés à différentes puissances pics (*Ppic*): 10, 30, 50 et 80 W. Lorsque la puissance augmente, on observe une diminution de l'intensité et un élargissement des bandes

d'absorption des spectres FTIR. La structure du polymère devient alors de plus en plus désordonnée avec l'augmentation de puissance, en raison de l'augmentation de la fragmentation, de réarrangement et de la réticulation des chaînes polymères.

Pour le *pp-HDFD*, l'intensité des bandes entre 1350 et 1150 cm^{-1} correspondant aux liaisons CF_x diminue avec l'augmentation de la puissance. Le pic à 1750 cm^{-1}, correspondant aux liaisons C=O, augmente en intensité avec la puissance, phénomène caractéristique d'une augmentation des radicaux libres piégés dans le film provenant de la fragmentation du précurseur. Cette fragmentation s'accélère avec l'augmentation de la puissance. Ces radicaux sont susceptibles de réagir avec l'oxygène de l'air en fin de traitement.

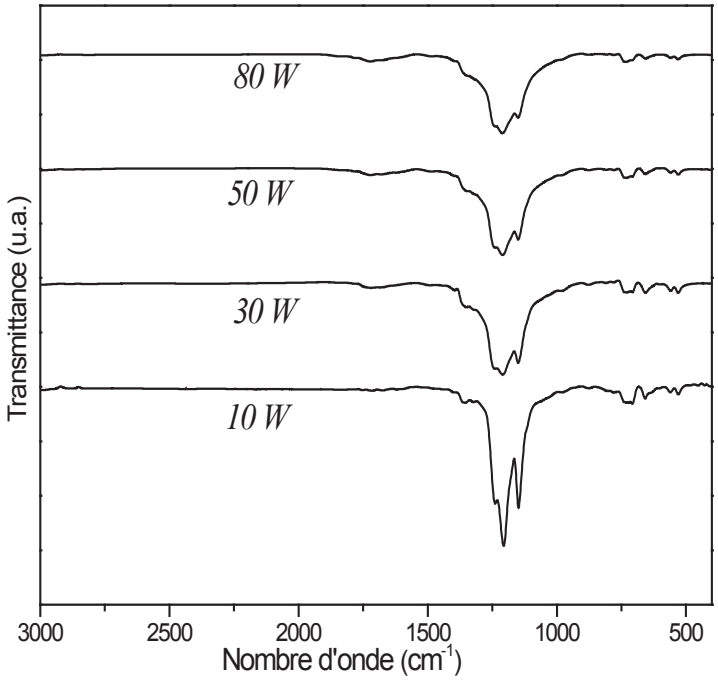


Figure III- 8. *Spectres IRTF d'un dépôt plasma pulsé de pp-HDFD obtenus à différentes puissances pics. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

De plus, la proportion de CF_2 (~ 650 cm^{-1}) diminue au profit des CF (~ 720 cm^{-1}) lorsque la puissance augmente. La *figure III-9* présente le rapport de l'aire du pic des CF_2 sur celui des CF en fonction de la puissance. On remarque que ce rapport diminue avec la puissance montrant ainsi la fragmentation du précurseur. Ce résultat montre que la rétention de la structure du monomère fluoré peut être suivie par l'évolution de l'intensité de deux bandes IR, à savoir une bande à ~ 650 cm^{-1} et l'autre à ~ 720 cm^{-1}.

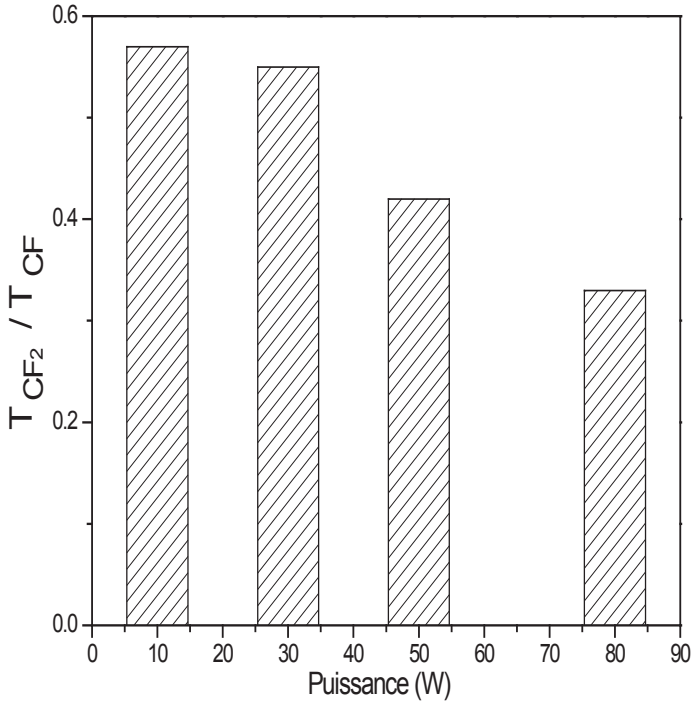


Figure III- 9. *Evolution du rapport des aires du pic des CF_2 [650 cm^{-1}] sur CF [720 cm^{-1}] en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Concernant le *pp-DMAEMA,* l'intensité de la bande associée aux liaisons C-N du groupement amine tertiaire (~1160 cm^{-1}) et C=O (~1750 cm^{-1}) diminue fortement lorsque la puissance augmente (*figure III-10*). Elle semble facilement rompue dans la phase plasma. Cependant, l'intensité de la bande C=C à 1577 cm^{-1} augmente faiblement avec la puissance, laissant donc supposer la possibilité de recombinaison.

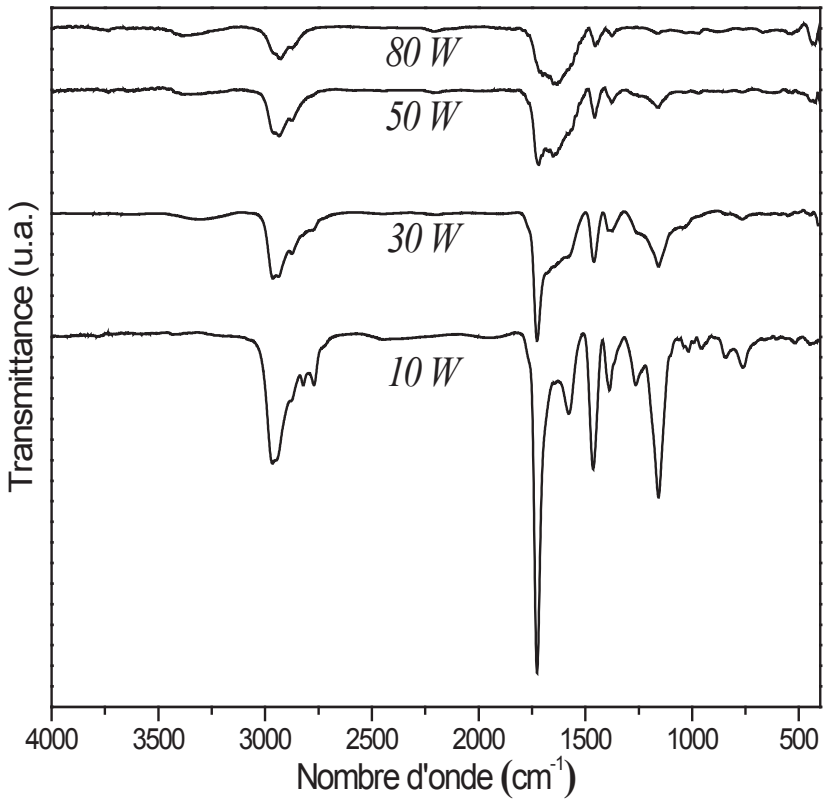


Figure III- 10. *Spectres IRTF d'un dépôt plasma pulsé de pp-DMAEMA obtenus à différentes puissances pics. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

La *figure III-11* présente les rapports des bandes [C-N] sur [N-H] et [C=O] sur [O-H] en fonction de la puissance. On remarque que ces rapports diminuent quand la puissance augmente. En augmentant la puissance, la rupture des liaisons C-N et C=O augmente pour former des radicaux (C•), (N•) et (O•). Ils peuvent, entre autres, se recombiner avec les radicaux d'hydrogène (H•) provenant de scissions au sein de *pp-DMAEMA* pour former des liaisons N-H, O-H et C-H. De plus, à partir de 30W, on observe la formation d'un pic de très faible intensité vers 2150 cm^{-1} qui peut être attribué au C≡N. Ainsi, le rapport des bandes à 3500-3300 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} peut juger de la fragmentation d'un monomère porteur d'une fonction amine tertiaire ; et celui des bandes à 3300-3500 cm^{-1} et 1750 cm^{-1}, d'un monomère porteur d'une fonction carbonyle.

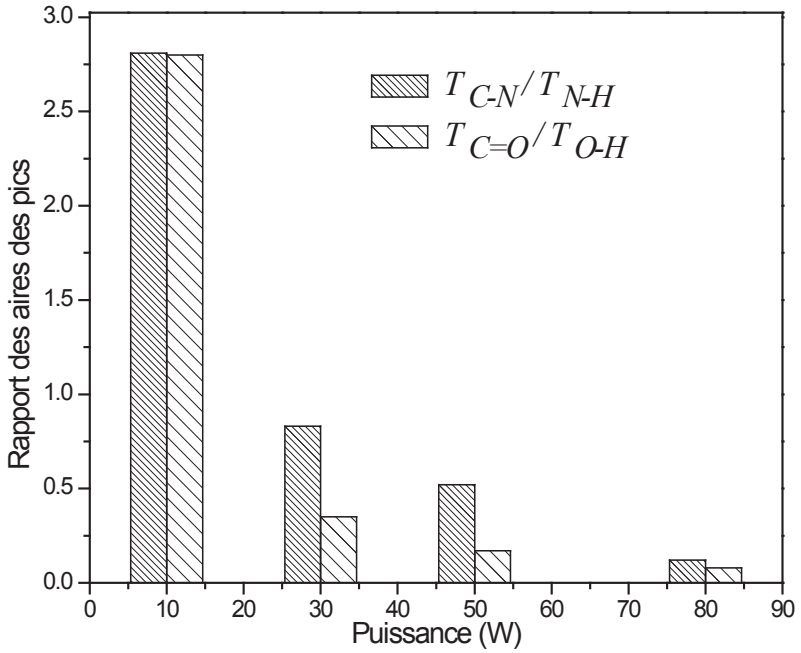


Figure III- 11. *Evolution du rapport des aires des pics des liaisons C-N [1160 cm^{-1}] sur les N-H [3500-3300 cm^{-1}] et des C=O [1750 cm^{-1}] sur O-H [3500-3300 cm^{-1}] en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

En conclusion, la puissance semble avoir peu d'influence sur la structure du polymère *pp-HDFD*, l'entité constitutive HDFD étant peu fragmentée. En revanche, le *pp-DMAEMA* est plus sensible à l'augmentation de la puissance, le monomère étant plus fragmenté. On peut supposer que le monomère DMAEMA étant riche en hydrogène (17 atomes d'hydrogène) pourra libérer une quantité importante d'hydrogène dans la phase plasma. L'enrichissement de la phase plasma en atomes d'hydrogène accroît la température des électrons, car les protons, les atomes et les molécules d'hydrogène ont un taux de collision faible. Ainsi, une énergie importante des électrons dans ce type de plasma aboutira à un degré de fragmentation important du précurseur et l'entité monomère ne sera pas conservée au sein du polymère [37].

III.3.4 Influence du temps de dépôt

La *figure III-12* montre les spectres IRTF de films de (a) *pp-HDFD* et (b) *pp-DMAEMA* en fonction de la durée du dépôt (15, 30 et 40 min). Sur l'échelle de temps de dépôt étudiée, les mêmes bandes d'absorption sont présentes dans les spectres IRTF de *pp-HDFD* et *pp-DMAEMA*, les bandes d'absorption caractéristiques de la fragmentation définies précédemment ayant même intensité. Le temps de dépôt semble donc avoir peu d'influence

sur la structure finale des couches de polymère. Les proportions des espèces, dans la phase plasma, responsables de la croissance du polymère semblent être stables sur la plage de temps étudiée.

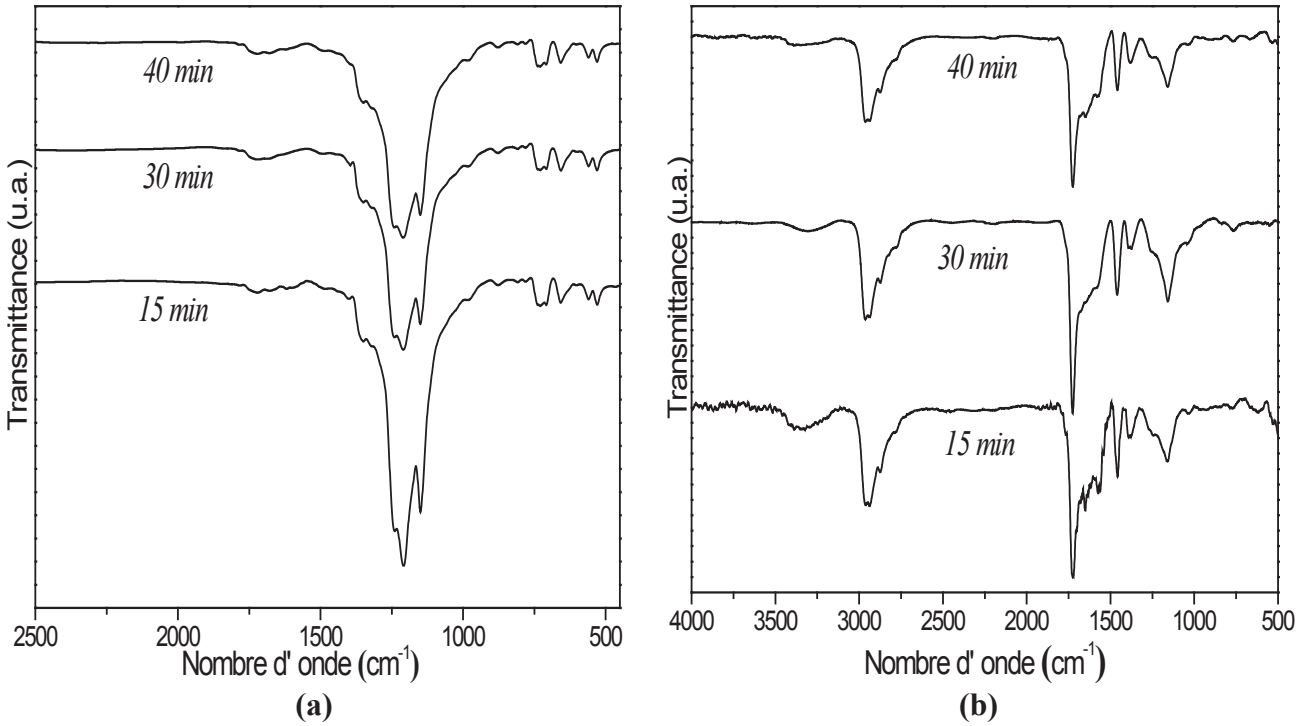


Figure III- 12. *Spectres IRTF de* ***(a)*** *pp-HDFD et* ***(b)*** *pp-DMAEMA obtenus pour différents temps de polymérisation. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, Ppic= 30 W]*

III.3.5 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma

Dans le cas d'un plasma pulsé, toutes les espèces réactives sont générées seulement pendant le time on. Lors du temps d'extinction du plasma, une décroissance de la densité des espèces est observée, celle-ci a été démontrée comme plus importante et plus rapide pour les ions [6, 9]. La fragmentation du précurseur et la dégradation du film en croissance seront donc plus faibles pendant le *time off*.

La *figure III-13.a* présente les spectres IRTF de films de *pp-HDFD* obtenus à 30 W pour des durées de *time on* comprises entre 17 et 150 µs et un *time off* constant (17 µs). La *figure III-13.b* montre ceux obtenus pour des durées de *time off* comprises entre 17 et 150 µs et un *time on* de 17 µs.

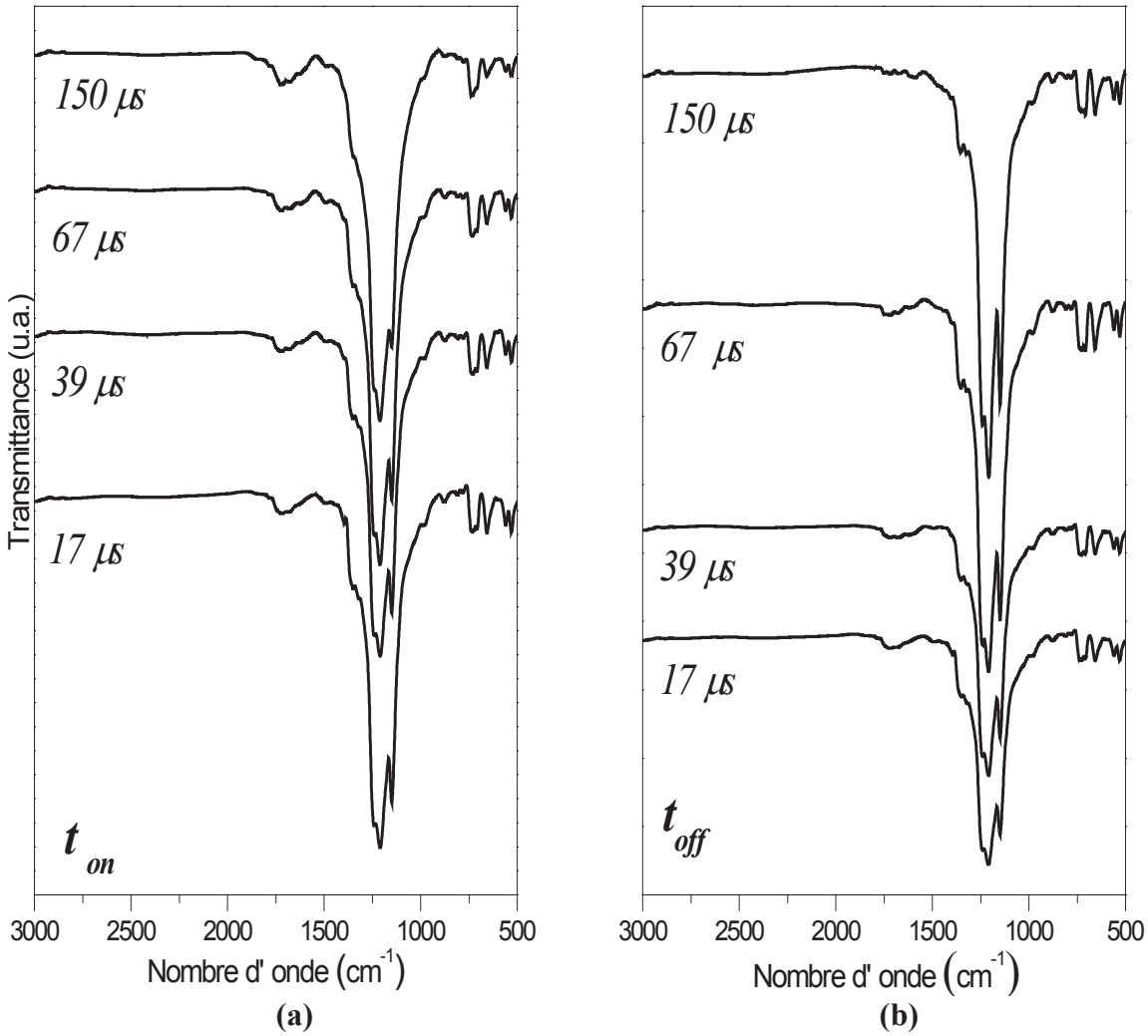


Figure III- 13. *Spectres IRTF de films de pp-HDFD* ***(a)*** *en fonction du time on pour un time off fixe (17 µs) et* ***(b)*** *en fonction du time off pour un time on fixe (17µs). [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t= 30 min]*

L'intensité de la bande des C=O croît avec le temps d'allumage du plasma, en revanche, elle diminue avec l'accroissement du temps de post-décharge plasma. Cette observation est liée à la concentration des radicaux piégés dans la matrice polymère, plus conséquente lors des temps d'allumage plasma importants et à leur post-oxydation.

La *figure III-14* présente le rapport des aires du pic des CF_2 (650 cm^{-1}) sur celui des CF (720 cm^{-1}) en fonction des temps de décharge et post-décharge plasma.

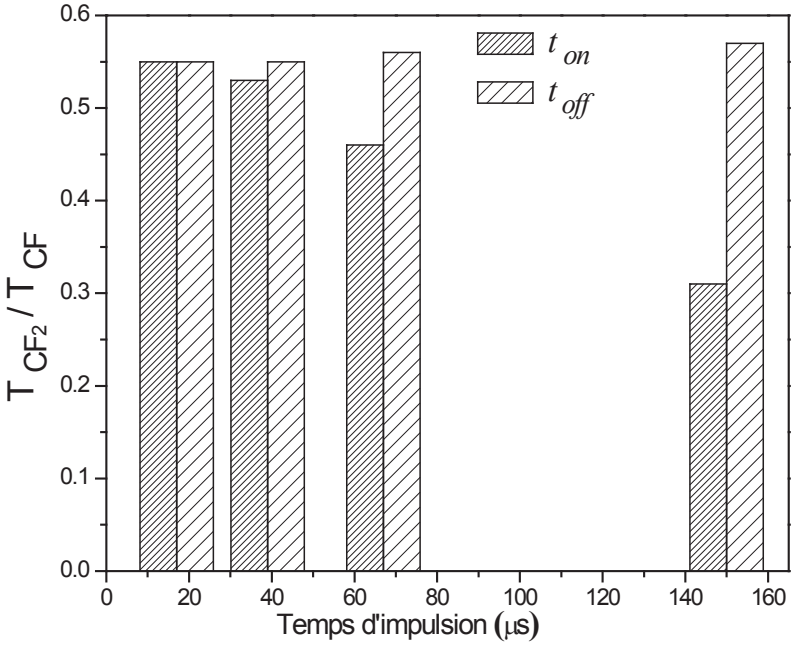


Figure III- 14. *Evolution du rapport des aires du pic des CF [720 cm^{-1}] sur l'aire du pic des CF2 [650 cm^{-1}] en fonction du temps d'allumage plasma (time on) et du temps d'extinction (time off). [Ppic = 30W, p= 0,02 Torr, t= 30 min]*

Le rapport diminue avec le *time on*, il y a donc accroissement en CF et une diminution en CF_2. Par conséquent, la perte en CF_2 s'intensifie en augmentant la durée du *time on* pour aboutir à la formation des liaisons CF issues de la fragmentation des premières. Ainsi, la fragmentation du monomère fluoré s'accroît avec l'augmentation du t_{on}. En revanche, la durée du t_{off} ne semble pas avoir effet sur la structure du polymère.

La *figure III-15.a* présente les spectres IRTF de *pp-DMAEMA* obtenus à 30 W en mode pulsé pour des durées de *time on* comprises entre 17 et 150 µs et *time off* constant (17 µs). La *figure III-15.b* montre ceux obtenus en mode pulsé pour des durées de *time off* comprises entre 17 et 150 µs (*time on*= 17 µs).

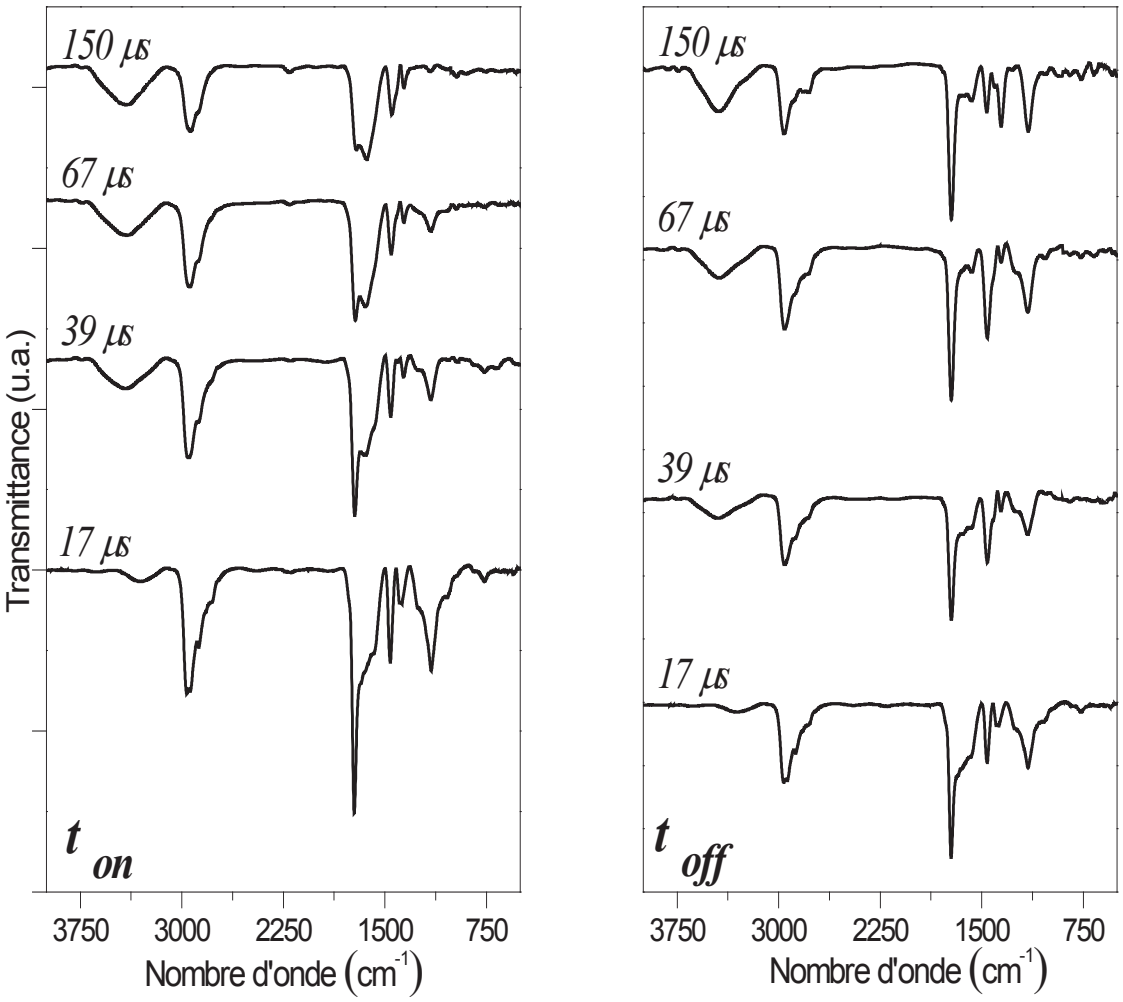


Figure III- 15. *Spectres IRTF de films de pp-DMAEMA* ***(a)*** *en fonction du time on pour un time off fixe (17 µs) et* ***(b)*** *en fonction du time off pour un time on fixe (17µs). [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t= 30 min]*

Lorsque la durée du *time on* augmente (*figure III-15.a*), les changements les plus importants dans les spectres IRTF se situent autour de 3500-3300 cm^{-1}, entre 1750 et 1577 cm^{-1} et vers 1160 cm^{-1} comme dans l'étude de la puissance. On constate une diminution de la bande à 1160 cm^{-1} associée aux C-N d'amine III et une augmentation de l'intensité de la bande vers 3500-3300 cm^{-1} attribuée aux N-H lorsque la durée du *time on* augmente.

De même, lorsque la durée du *time off* augmente (*figure III-15.b*), les changements les plus importants dans les spectres IRTF se situent aussi autour de 3500-3300 cm^{-1} attribués à la formation des liaisons N-H et vers 1160 cm^{-1} associés à la rupture des liaisons C-N. La *figure III-16.b* présente le rapport des aires du pic des C-N sur celui des N-H en fonction du *time on* et du *time off*.

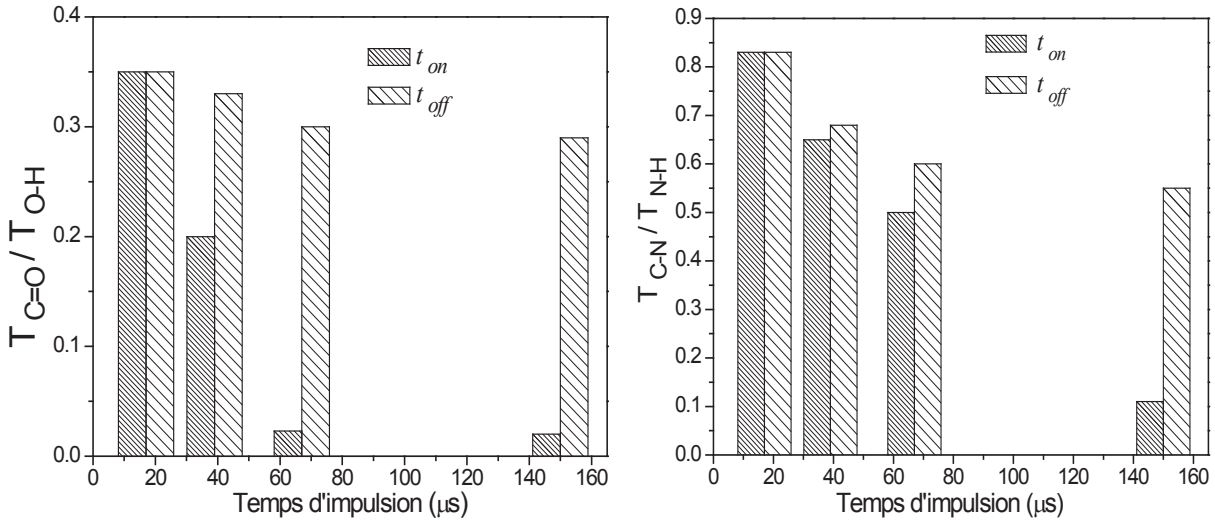


Figure III- 16. *Evolution du rapport des aires des pics* ***(a)*** *des C=O [1750 cm^{-1}] sur l'aire des O-H [3500-3300 cm^{-1}],* ***(b)*** *des C-N [1160 cm^{-1}] sur les N-H[3500-3300 cm^{-1}] en fonction du temps d'allumage plasma (time on) et du temps d'extinction (time off). [Ppic = 30W, p= 0,02 Torr, t= 30 min]*

D'après la *figure III-16.b*, ce rapport diminue avec le *time on* et le *time off*, mais plus particulièrement avec le *time on*, montrant un accroissement de N-H et une diminution en C-N. On a une disparition presque totale des liaisons C-N pour un temps de décharge plasma de 150 μs au sein de *pp-DMAEMA*.

De plus, l'intensité de la bande à environ 1750 cm^{-1}, correspondant aux liaisons C=O, diminue avec l'augmentation du *time on*, comme le montre la *figure 16.a* qui présente le rapport des aires du pic des C=O (1750 cm^{-1}) sur celui des O-H (3500-3300 cm^{-1}) en fonction des temps de décharge et post-décharge plasma. Ce rapport diminue avec l'augmentation des temps de décharge et de post-décharge mais de façon plus significative avec le *time on* montrant ainsi que, la fragmentation de l'entité monomère s'accentue avec l'augmentation du t_{on}. De même, comme avec la puissance, l'intensité de la bande à 2150 cm^{-1} augmente légèrement avec le *time on*.

En conclusion, pour différents temps de décharge et de post-décharge plasma, la spectroscopie IRTF nous a permis d'évaluer la fragmentation de l'entité constitutive des précurseurs avec les pics à 720 et 650 cm^{-1} pour *pp-HDFD* et les bandes vers 3500-3300 cm^{-1}, 1160 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} pour *pp-DMAEMA*. Ainsi, les changements les plus nets dans les spectres IRTF ont eu lieu durant le *time on*.

III.3.6 Influence de la pression de travail

Un des paramètres plasma influençant les propriétés physico-chimiques des dépôts, est la pression totale dans le réacteur. Son augmentation entraîne une diminution de la fragmentation du monomère, elle diminue l'énergie moyenne des électrons dans le plasma [12, 16, 18].

La *figure III-17* présente les spectres FTIR à 30W de *(a) pp-HDFD* et *(b) pp-DMAEMA* synthétisés à différentes pressions de vapeur : 0,02 Torr et 0,08 Torr.

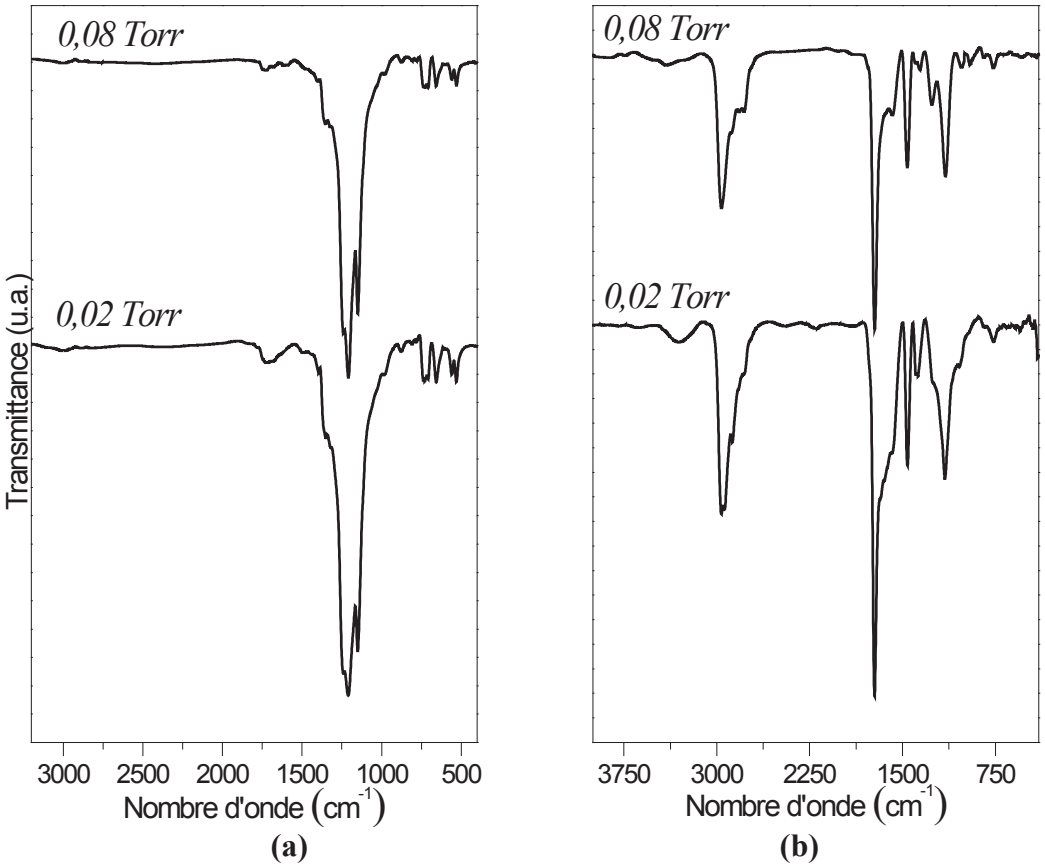


Figure III- 17. *Spectres IRTF de* ***(a)*** *pp-HDFD,* ***(b)*** *pp-DMAEMA obtenus en variant la pression de travail. [Ppic= 30 W, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

A 0,08 Torr, la structure des deux polymères est plus ordonnée avec moins de fragmentation. Pour le *pp-DMAEMA*, les bandes N-H et C=C ont une intensité plus faible à plus forte pression, indiquant moins de ruptures de liaisons et de recombinaisons.

Pour *pp-HDFD*, la seule différence dans les spectres IRTF est située vers 1750 cm^{-1}. L'intensité de la bande C=O est plus faible pour 0,08 Torr, associée probablement à une

concentration plus faible de radicaux libres piégés dans le film de polymère. Outre ce résultat, nous observons également, que pour les deux polymères *pp-HDFD* et *pp-DMAEMA* élaborés à une pression de travail de 0,08 Torr et une puissance de 30W, leurs spectres FTIR sont identiques à ceux synthétisées à 0,02 Torr et à 10W.

III.3.7 Influence du mode plasma (PM, CW)

La *figure III-18* présente les spectres FTIR de (a) *pp-HDFD* et (b) *pp-DMAEMA* synthétisés en mode continu (*CW*) et en mode pulsé (*PM*). Les changements les plus importants dans les spectres IRTF de *pp-DMAEMA* se situent autour de 3500-3300 cm^{-1}, 1750 cm^{-1} et vers 1160 cm^{-1}. Comme précédemment, on observe, une diminution d'intensité des bandes à 1160 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} associés aux C-N et C=O et une augmentation de l'intensité de la bande vers 3500-3300 cm^{-1} attribuée à la formation des liaisons N-H et O-H lorsque l'on travaille en mode continu. Le spectre FTIR en mode continu ressemble à celui obtenu à 80W et en mode pulsé.

Pour *pp-HDFD*, la différence notable dans le spectre IRTF entre le mode continu et le mode pulsé, est au niveau des CF_2 (~ 650 cm^{-1}) qui diminue au profit des CF (~ 720 cm^{-1}) en mode continu.

En conclusion, l'entité monomère est plus conservée au sein du polymère en mode pulsé qu'en mode continu.

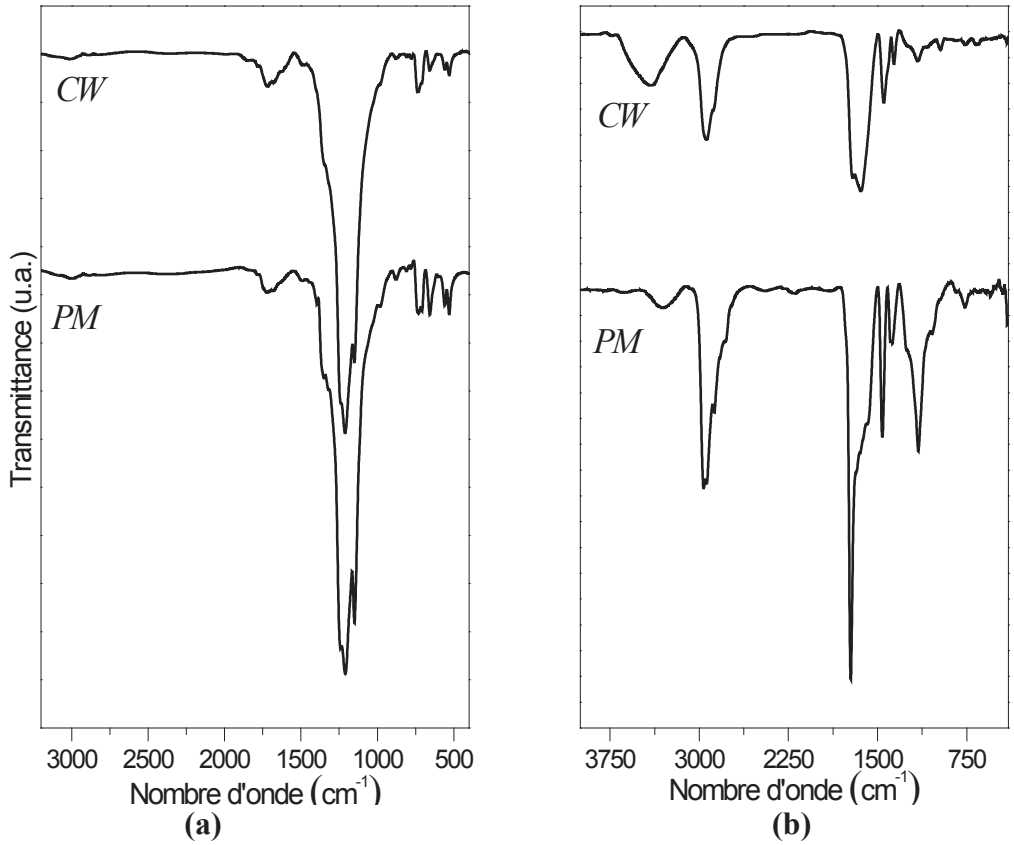


Figure III- 18. *Spectres IRTF de* ***(a)*** *pp-HDFD,* ***(b)*** *pp-DMAEMA obtenus en mode continue CW (P= 30 W) et en mode pulsé PM [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

III.4 Mouillabilité et morphologie de la surface des couches des polymères plasma poly(1H, 1H, 2H-perfluoro-1-decène) (pp-HDFD) et poly(2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate) (pp-DMAEMA)

L'étude porte sur l'effet des différents paramètres de synthèse sur la mouillabilité et sur la morphologie des polymères.

III.4.1 Influence de la puissance

Pour déterminer l'effet de la puissance sur les propriétés des dépôts, des mesures d'angles de contact avec l'eau ont été effectuées dans le but de déterminer leur énergie de surface. La *figure III-19.a* présente l'évolution, pour le *pp-HDFD*, de l'angle de contact avec l'eau et de la composante polaire de l'énergie de surface en fonction de la puissance. La

figure III-19.b présente le rapport des aires du pic IR des CF_x (1350-1020 cm^{-1}) sur celui des C=O (~ 1700 cm^{-1}) en fonction de la puissance.

En augmentant la puissance pic de 10 à 80 W, l'angle de contact avec l'eau diminue de 117º à 98,6º, tandis que la composante polaire de l'énergie de surface γ^p_s augmente de 0,11 à 2,29 mJ/m^2. Cette augmentation de l'énergie polaire est due à la diminution du rapport de l'aire du pic des CF_x sur celui des C=O. Par conséquent, la diminution du caractère hydrophobe est attribuée à l'augmentation de la fragmentation du précurseur avec la puissance avec formation d'un plus grand nombre de radicaux piégés dans le film et une post-oxydation plus importante.

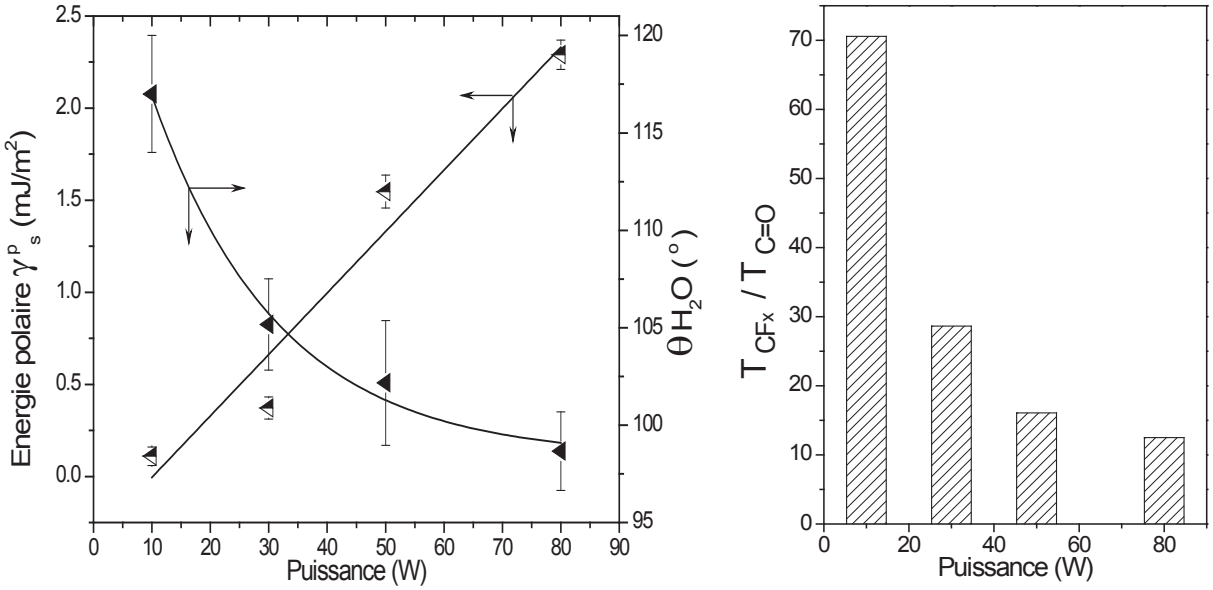


Figure III- 19. *Evolution pour le pp-HDFD* ***(a)*** *de l'angle de contact avec l'eau ainsi que la composante polaire de l'énergie de surface,* ***(b)*** *le rapport des aires des bandes IR des CF_x [1350-1020 cm^{-1}] sur les C=O [1700 cm^{-1}] en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, D.C.= 50 %, f= 30 kHz, t= 30 min]*

La *figure III-20.a* présente l'évolution, pour le *pp-DMAEMA*, de l'angle de contact avec l'eau et de la composante polaire de l'énergie de surface γ^p_s en fonction de la puissance. La *figure III-20.b* présente le rapport des aires du pic IR des CH_x (2950-2770 cm^{-1}) sur celui des C=O (1750 cm^{-1}) en fonction de la puissance.

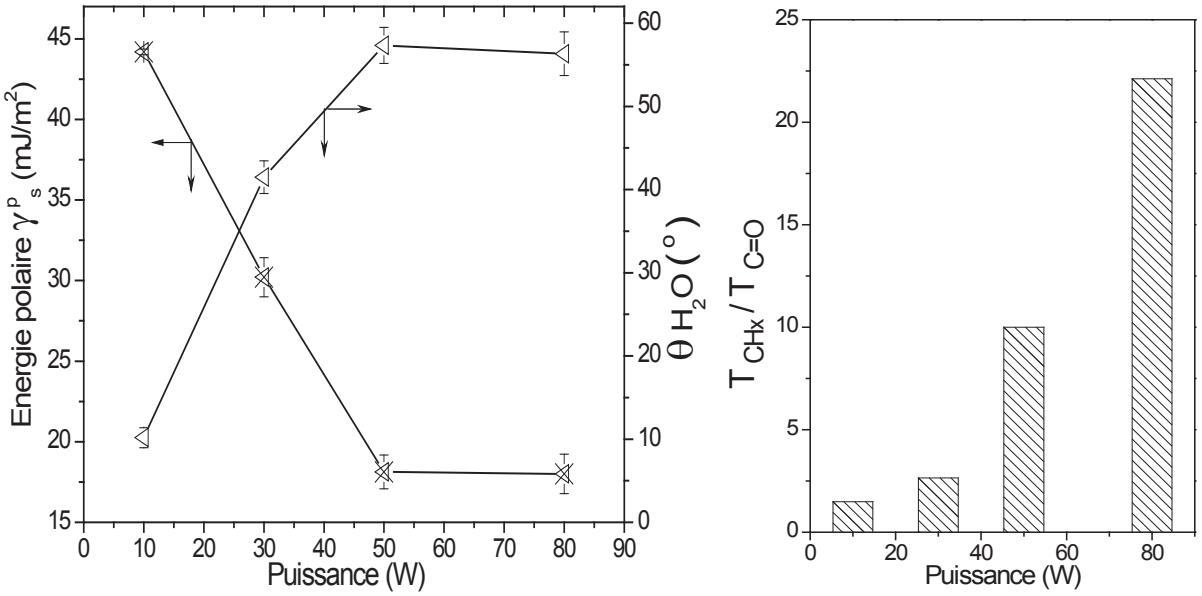


Figure III- 20. *Evolution pour le pp-DMAEMA* ***(a)*** *de l'angle de contact avec l'eau ainsi que la composante polaire de l'énergie de surface,* ***(b)*** *rapport des aires des bandes IR des CH_x [2950-2770 cm^{-1}] sur les C=O [1750 cm^{-1}] en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, D.C.= 50 %, f= 30 kHz, t= 30 min]*

En augmentant la puissance, l'angle de contact avec l'eau augmente de 10,2º à 56,3º, alors que la composante polaire de l'énergie de surface diminue de 44 à 18 mJ/m^2. Cette diminution de l'énergie polaire est due à l'augmentation du rapport des aires des bandes IR des CH_x sur celles des C=O de 1,5 à 22 avec la puissance pour les raisons citées précédemment (*cf. paragraphe III.3.3*). Par conséquent, la surface de *pp-DMAEMA* devient moins hydrophile avec la puissance en raison de la rupture intense des liaisons C=O et C-N.

L'influence de la puissance sur la morphologie a aussi été étudiée. La *figure III-21* présente les images *AFM* 5µm x 5µm réalisées en mode *tapping*, des dépôts de *pp-DMAEMA* élaborés à des puissances pics de 10W et 80 W. Quelle que soit la puissance, le *pp-DMAEMA* présente une surface de rugosité négligeable et homogène.

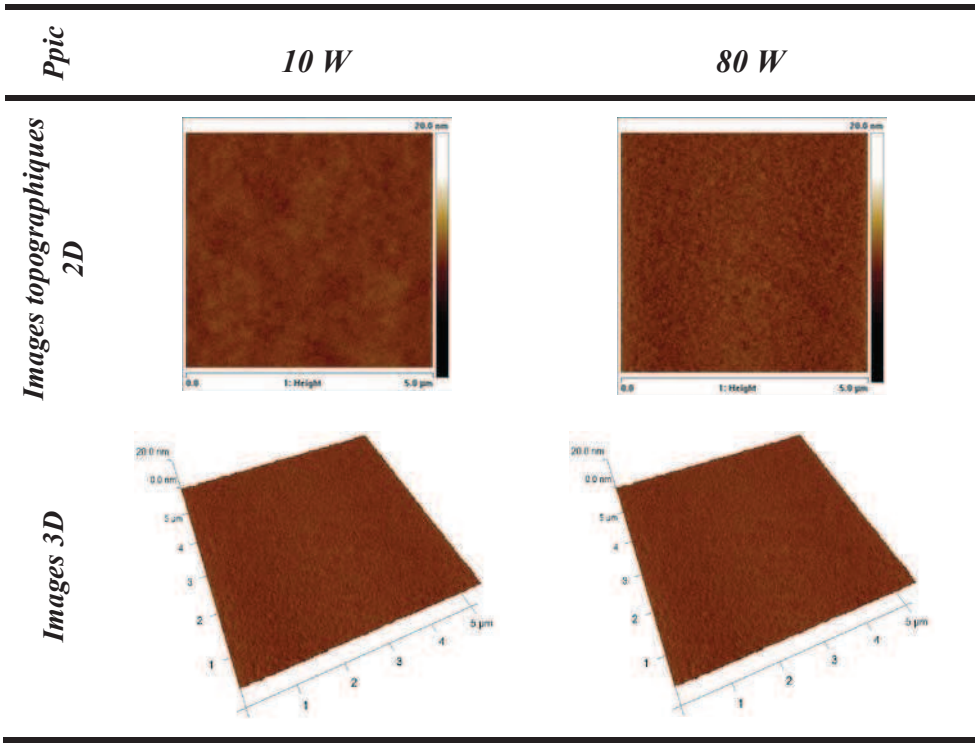


Figure III- 21. *Images AFM (5 x 5µm) de topographie 2 Det 3 D de pp-DMAEMA élaborés à une puissance pic de 10W et 80 W. [p= 0,02 Torr, D.C.= 50 %, f= 30 kHz, t= 30min]*

De même, la *figure III-22* présente les images AFM 5µm x 5µm en mode *tapping* des surfaces de *pp-HDFD* obtenus à différentes puissances pics.

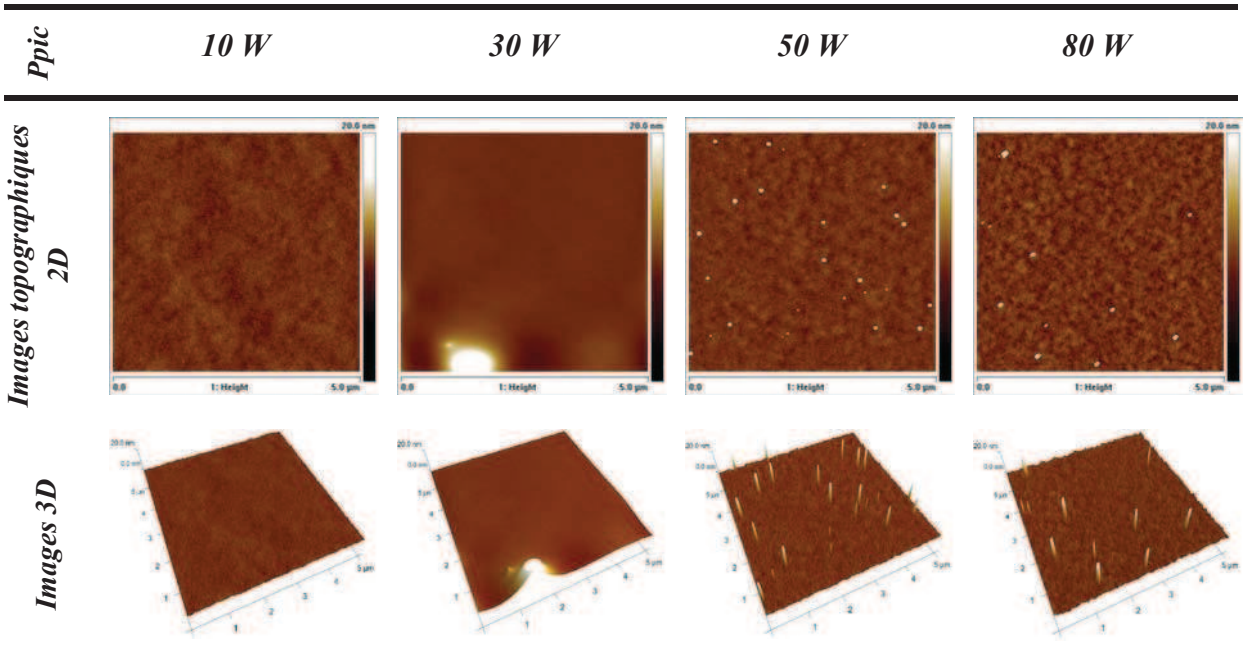


Figure III- 22. *Images AFM (5 x 5µm) de topographie 2 D et 3 D de pp-HDFD élaborés pour une puissance pic de 10W à 80 W. [p= 0,02 Torr, D.C.= 50 %, f= 30 kHz, t= 30min]*

La présence de certains îlots nodulaires de diamètre compris entre 20 et 100 nm et de profondeur entre 29 et 40 nm est observée sur la surface de *pp-HDFD* à partir de 50 W. Ces structures peuvent être associées à la dégradation ou à des phénomènes d'agrégation.

La *figure III-23* présente l'évolution de la rugosité (*Ra*) à 5 x 5 µm de *pp-HDFD* et *pp-DMAEMA* en fonction de la puissance. On observe, pour les deux polymères, que la rugosité *Ra* augmente faiblement avec l'accroissement de la puissance. Ainsi, cette rugosité varie entre 0,27 et 0,35 nm pour le *pp-DMAEMA* et entre 0,55 et 0,8 nm pour le *pp-HDFD*. En outre, la rugosité de *pp-HDFD* est plus grande que celle de *pp-DMAEMA*, cela peut être attribué à la présence des îlots à la surface du polymère HDFD.

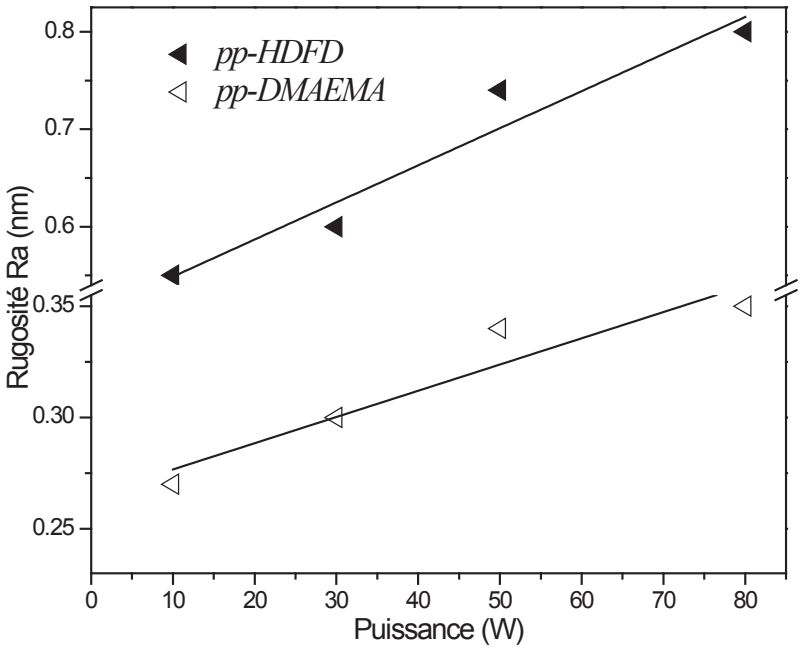


Figure III- 23. *Evolution de la rugosité Ra (5 x 5µm) de pp-HDFD et pp-DMAEMA en fonction de la puissance (P_{pic}). [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

III.4.2 Influence du temps de dépôt

La *figure III-24 (a)* présente l'évolution, pour le *pp-HDFD*, de l'angle de contact avec l'eau et de la composante polaire de l'énergie de surface et *(b)* le rapport des aires du pic IR des CF_x (1350-1020 cm^{-1}) sur celui des C=O (~ 1700 cm^{-1}) en fonction du temps de dépôt.

En augmentant le temps de dépôt de 15 à 40 min, l'angle de contact avec l'eau diminue très faiblement de 107º à 102º. Tandis que, la composante polaire de l'énergie de

surface augmente de 0,37 à 2,29 mJ/m^2. Cette augmentation de l'énergie polaire est due à la diminution du rapport des aires des bandes IR des CF_x sur les C=O avec le temps de dépôt (*figure III.24.b*).

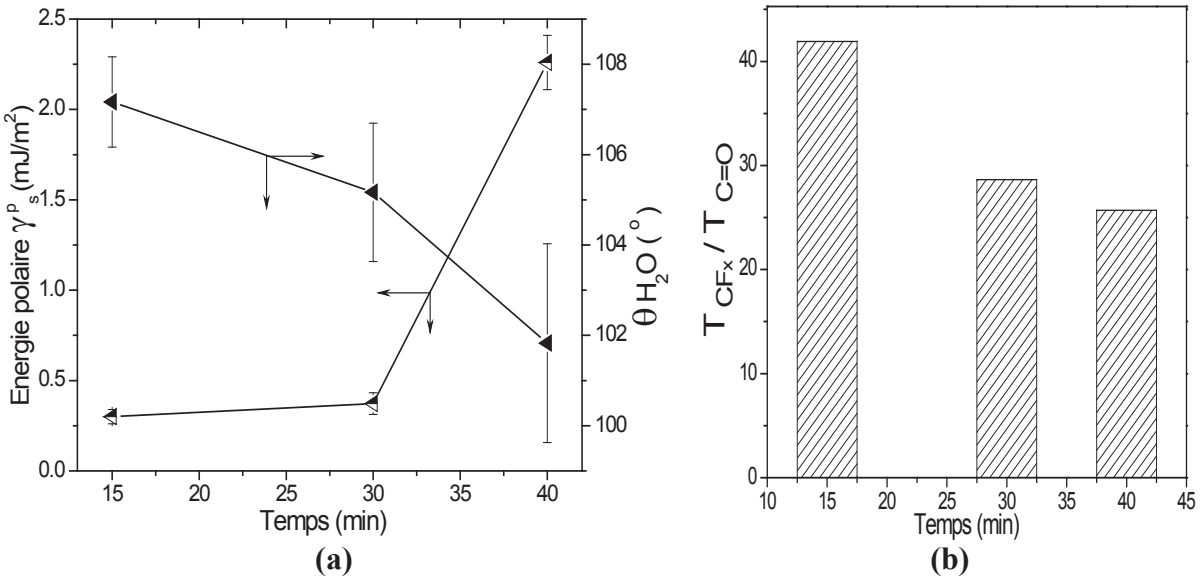


Figure III- 24. *Evolution pour le pp-HDFD* ***(a)*** *de l'angle de contact avec l'eau et de la composante polaire de l'énergie de surface,* ***(b)*** *rapport des aires des bandes IR des CF_x [1350-1020 cm^{-1}] sur les C=O [1700 cm^{-1}] en fonction du temps de dépôt. [p= 0,02 Torr, D.C.= 50 %, f= 30 kHz, Ppic= 30 W]*

De même, la *figure III-25* présente (*a*) l'évolution, pour *pp-DMAEMA,* de l'angle de contact avec l'eau et de la composante polaire de l'énergie de surfaceγ^p_s et pour la *figure III-25.b* le rapport des aires du pic IR des CH_x (2950-2770 cm^{-1}) sur celui des C=O (1750 cm^{-1}) en fonction du temps de dépôt.

En augmentant le temps de dépôt entre 15–40 min, on a une variation significative de l'angle de contact avec l'eau. Cette variation peut être expliquée par le rapport des aires des bandes C-H/C=O. Le rapport diminue de 15 min à 30 min puis, augmente à 40 min de dépôt. Ainsi, à 30 minutes, la surface est plus riche en fonctions polaires, ce qui la rend plus hydrophile.

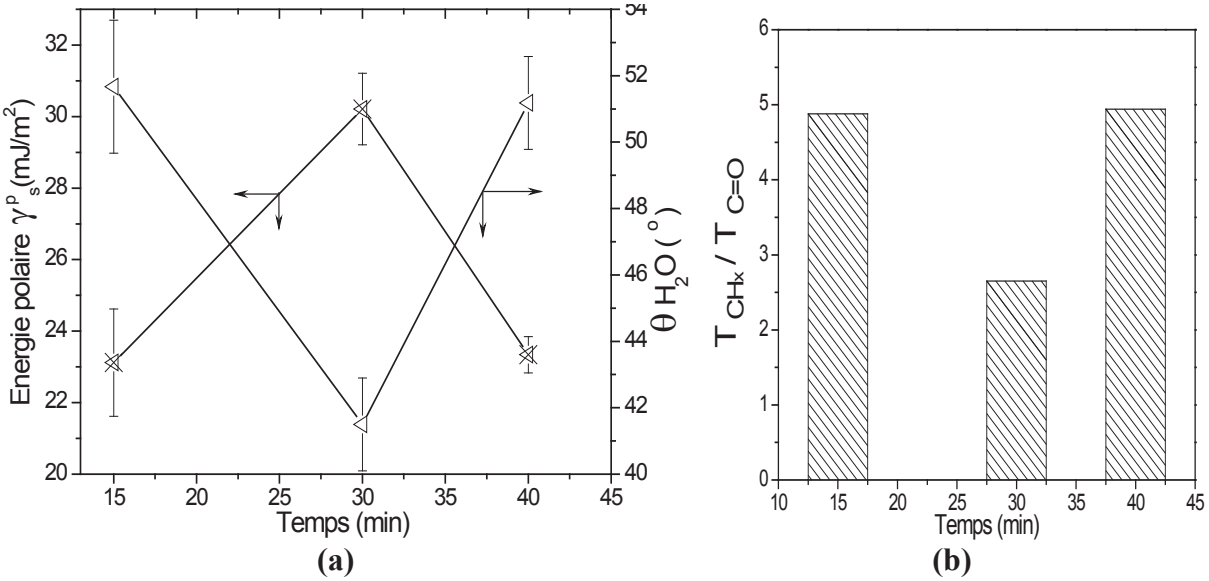


Figure III- 25. *Evolution pour pp-DMAEMA* ***(a)*** *de l'angle de contact avec l'eau ainsi que la composante polaire de l'énergie de surface,* ***(b)*** *rapport des aires des bandes IR des CH_x [2950-2770 cm^{-1}] sur les C=O [1750 cm^{-1}] en fonction du temps de dépôt. [p= 0,02 Torr, D.C.= 50 %, f= 30 kHz, Ppic= 30 W]*

III.4.3 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma

Afin de voir l'influence du *time on* et du *time off* sur la mouillabilité des surfaces de *pp-HDFD* et de *pp-DMAEMA*, des mesures d'angles de contact avec l'eau ont été réalisées. La *figure III-26* présente l'évolution de la composante polaire de l'énergie de ces homopolymères.

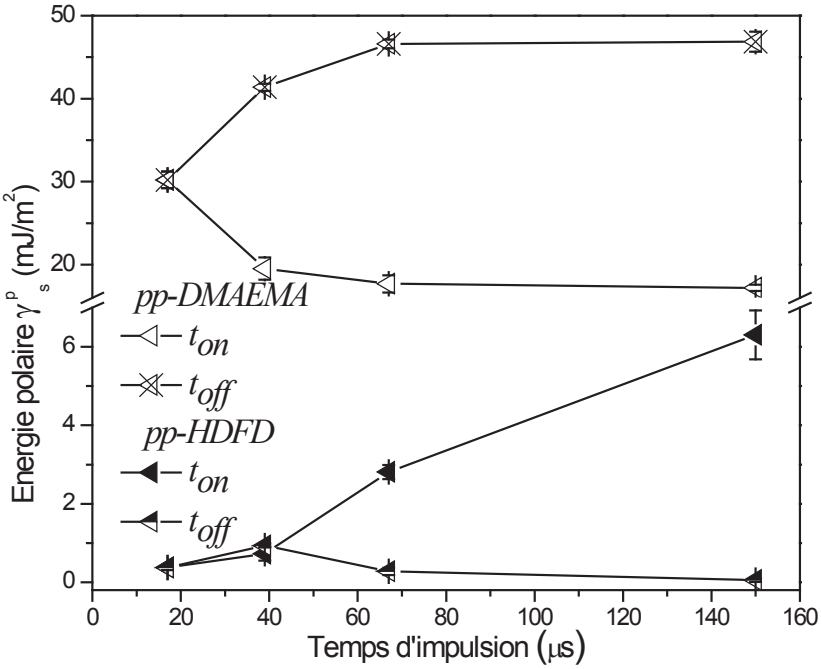


Figure III- 26. *Evolution de la composante polaire de l'énergie de surface de pp-DMAEMA et de pp-HDFD en fonction du temps d'allumage (t_{off}= 17 µs) et du temps d'extinction du plasma (t_{on}= 17 µs). [p=0,02Torr, Ppic=30W, t=30min]*

En augmentant le temps de décharge, la composante polaire de l'énergie de surface de *pp-DMAEMA* diminue de 30 mJ/m^2 à 17 mJ/m^2. D'après *la figure III-27*, le rapport CH_x sur C=O augmente avec le *time on*, il y a donc un accroissement en υ C-H_x et une diminution de fonctions polaires C=O. Par conséquent, la perte du caractère hydrophile s'intensifie. En revanche, lorsque le *time on* est gardé constant et que le *time off* augmente, la composante polaire de l'énergie de surface augmente de 30 mJ/m^2 pour se stabiliser à une valeur de 46 mJ/m^2 à 67 µs. Au contraire du time on, le rapport [C-H_x/C=O] diminue avec l'augmentation du time off, pour devenir presque stable à partir d'un temps de post-décharge de 67 µs.

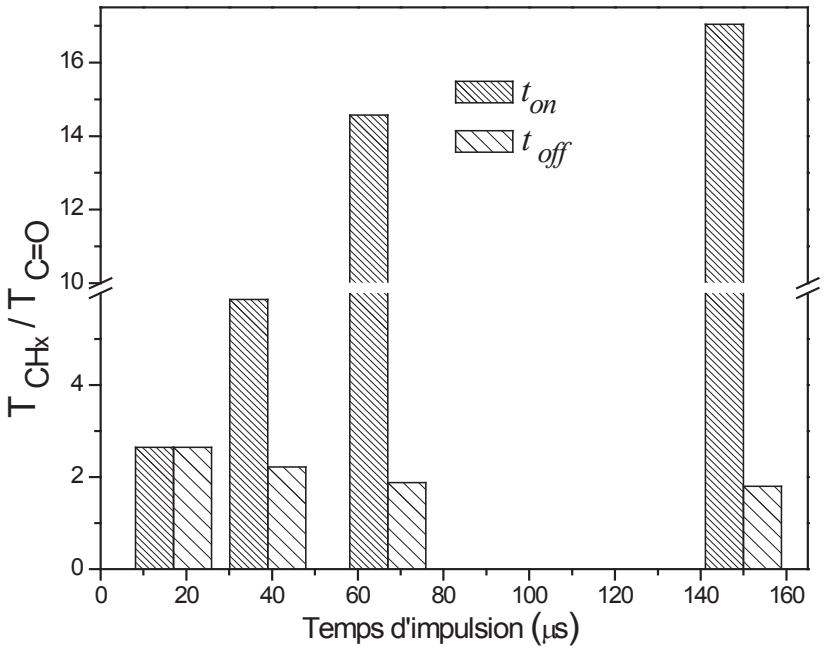


Figure III- 27. *Evolution du rapport des aires des bandes IR des CH_x [2950-2770 cm^{-1}] sur les C=O [1750 cm^{-1}] en fonction du temps d'allumage plasma et du temps d'extinction. [Ppic = 30W, p= 0,02 Torr, t= 30 min]*

Dans le cas de *pp-HDFD*, en augmentant le *time on,* la composante polaire de l'énergie de surface de *pp-HDFD* augmente de 0,37 mJ/m^2 jusqu'à 6,3 mJ/m^2. D'après la *figure III-28*, le rapport CF_x/C=O diminue avec le temps de décharge plasma, il y a donc accroissement en C=O. Par conséquent, la perte du caractère hydrophobe s'intensifie en augmentant le *time on*, dû à une post-oxydation plus importante des radicaux piégés dans le film et qui sont susceptibles de réagir avec l'oxygène de l'air, d'où l'accroissement en C=O. En revanche, lorsque le *time on* est gardé constant et que le *time off* augmente, la composante polaire de l'énergie de surface diminue de 0,37 à 0,053 mJ/m^2 avec l'augmentation du *time off*. Le *pp-HDFD* devient plus hydrophobe quand le *time off* augmente. Le rapport [CF_x/C=O] augmente avec le temps d'extinction, à 150 μs la bande C=O est presque absente (*figure III-13*), car en augmentant le *time off*, moins de radicaux seront piégés dans le film.

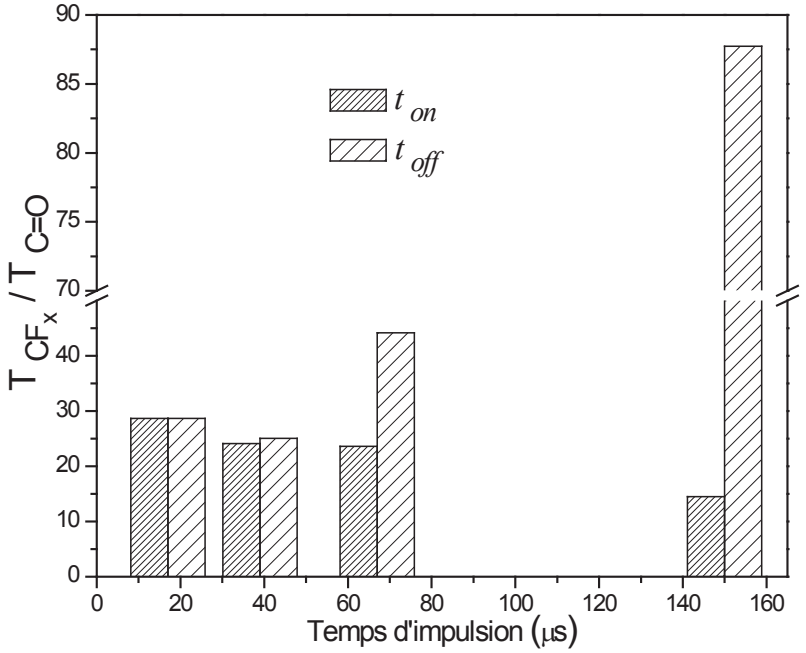


Figure III- 28. *Evolution du rapport des aires des bandes IR des CF_x [1350-1020 cm^{-1}] sur les C=O [1700 cm^{-1}] en fonction du temps d'allumage plasma et du temps d'extinction. [Ppic = 30W, p= 0,02 Torr, t= 30 min]*

III.4.4 Influence de la pression de travail

La *figure III-29* présente l'évolution, pour le *pp-DMAEMA,* de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la pression de travail (0,02 Torr et 0,08 Torr).

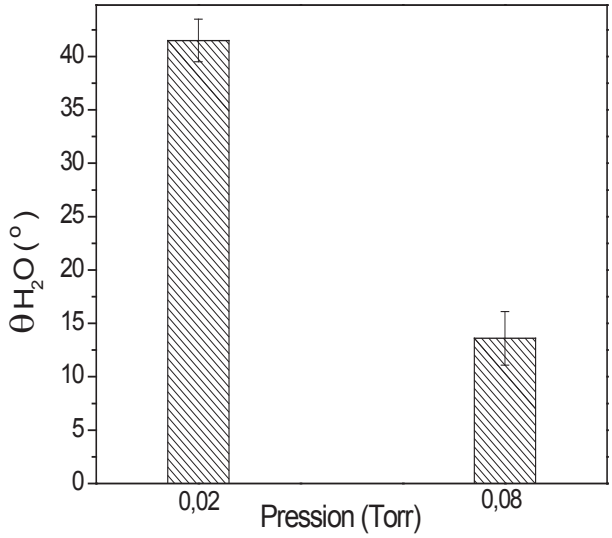


Figure III- 29. *Evolution pour le pp-DMAEMA de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la pression de vapeur (0,02 Torr, 0,08 Torr). [p= 0,02 Torr, D.C.= 50 %, f=30 kHz, Ppic=30 W]*

En augmentant la pression de travail de 0,02 Torr à 0,08 Torr, l'angle de contact avec l'eau passe de 41º à 13º. La surface de *pp-DMAEMA* devient plus hydrophile. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la pression du système entraîne une diminution du taux de fragmentation du précurseur, le DMAEMA sera ainsi plus retenu dans le polymère. Les groupements polaires C=O et C-N, constituant le monomère, sont mieux conservés.

Pour le polymère *pp-HDFD*, le changement de pression entraîne une légère modification de la mouillabilité de la surface où l'angle de contact avec l'eau passe de 105º pour une pression totale de 0,02 Torr à 109º pour 0,08 Torr. La seule différence dans le spectre IRTF est située au niveau de l'intensité de la bande C=O, associée probablement à une concentration plus faible de radicaux libres piégés dans le film de polymère à 0,08 Torr.

III.5 Conclusion

L'étude comparative de la polymérisation plasma des deux précurseurs le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène et le 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate est réalisée en mode pulsée. Ces monomères ont été choisis de manière à effectuer une étude sur l'influence des paramètres plasma sur les cinétiques de dépôt, les structures chimiques et les morphologies des homopolymères obtenus.

Quels que soient les paramètres étudiés, les résultats indiquent une vitesse de dépôt beaucoup plus importante pour le *pp-HDFD* que pour le *pp-DMAEMA* dans les conditions plasma étudiées. Cette étude a montré le rôle catalytique des groupements fluorés induisant des vitesses de dépôt plus conséquentes. Même si la croissance est prépondérante durant le temps de décharge, le dépôt est non négligeable pendant la post-décharge.

La structure chimique des polymères plasma est fortement dépendante des paramètres de la décharge et notamment la puissance et le temps de décharge. La spectroscopie FTIR apparaît comme un outil permettant d'évaluer la fragmentation du précurseur avec les bandes à 720 et 650 cm^{-1} pour *pp-HDFD* et à 3500-3300 cm^{-1}, 1750 et 1160 cm^{-1} pour *pp-DMAEMA*. Ainsi, l'entité constitutive du monomère HDFD est presque conservée dans toutes les conditions de dépôt de *pp-HDFD*. Le contraire est observé pour le *pp-DMAEMA*.

L'étude de la mouillabilité et de la morphologie de ces homopolymères montre, une morphologie homogène sans rugosité et des propriétés antagonistes de ces homopolymères : l'un hydrophile, le *pp-DMAEMA* et l'autre hydrophobe, le *pp-HDFD*.

Après avoir étudié ces deux homopolymères, le chapitre suivant sera consacré à l'étude de la copolymérisation plasma de ces deux monomères qui serviront à la formation d'un copolymère plasma amphiphile. Il s'agira de mieux comprendre les mécanismes intervenant sur la croissance et la structuration des couches minces de copolymères.

III.6 Références

1. Debarnot, D.; Merian, T.; Poncin-Epaillard, F., Film chemistry control and growth kinetics of pulsed plasma-polymerized aniline. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2011,** 31, (1), 217-231.

2. Jurgensen Charles, W., *Kinetics of Polymer Etching in an Oxygen Glow Discharge*. In *Polymers in Microlithography*, American Chemical Society: **1989**; Vol. 412, pp 210-233.

3. Hegemann, D.; Körner, E.; Albrecht, K.; Schütz, U.; Guimond, S., Growth mechanism of oxygen-containing functional plasma polymers. *Plasma Processes and Polymers* **2010,** 7, (11), 889-898.

4. Yasuda, H.; Hsu, T., Plasma polymerization investigated by comparison of hydrocarbons and perfluorocarbons. *Surface Science* **1978,** 76, (1), 232-241.

5. Kay, E.; Coburn, J.; Dilks, A., *Plasma Chemistry III: Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization*. Springer Berlin Heidelberg: **1980**; Vol. 94, p 1-42.

6. Biederman, H., *Plasma Polymer Films*. Imperial College Press: London, **2004**.

7. Kumar, V.; Pulpytel, J.; Arefi-Khonsari, F., Fluorocarbon coatings via plasma enhanced chemical vapor deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate-1, spectroscopic characterization by FT-IR and XPS. *Plasma Processes and Polymers* **2010,** 7, (11), 939-950.

8. Morent, R.; De Geyter, N.; Van Vlierberghe, S.; Beaurain, A.; Dubruel, P.; Payen, E., Influence of operating parameters on plasma polymerization of acrylic acid in a mesh-to-plate dielectric barrier discharge. *Progress in Organic Coatings* **2011,** 70, (4), 336-341.

9. Yasuda, H., *Plasma Polymerization*. Academic Press: New York, **1985**.

10. Coburn, J. W.; Winters, H. F., Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry-An important effect in plasma etching. *Journal of Applied Physics* **1979,** 50, (5), 3189-3196.

11. Coburn, J. W., Plasma-assisted etching. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **1982,** 2, (1), 1-41.

12. d'Agostino, R., *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. Ed.; Academic Press: Boston, MA, **1990**.

13. Kobayashi, H.; Shen, M.; Bell, A. T., The role of halogens in the plasma polymerization of hydrocarbons. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1974,** 8, (8), 1345-1360.

14. Shi, F. F., Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology* **1996,** 82, (1-2), 1-15.

15. Byungwhan, K.; Kyungyoung, P.; Dukwoo, L., Use of neural network to model the deposition rate of PECVD-silicon nitride films. *Plasma Sources Science and Technology* **2005,** 14, (1), 83-88.

16. Hegemann, D.; Hossain, M. M.; Koerner, E.; Balazs, D. J., Macroscopic description of plasma polymerization. *Plasma Processes and Polymers* **2007,** 4, (3), 229-238.

17. Shim, C.; Yang, J.; Quan, Y. C.; Choi, J.; Jung, D., Effects of plasma power and deposition pressure on the properties of the low dielectric constant plasma polymerized cyclohexane thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Phys. IV France* **2001,** 11, (PR3), Pr3-795-Pr3-802.

18. Swaraj, S.; Oran, U.; Lippitz, A.; Friedrich, J. F.; Unger, W. E. S., Study of influence of external plasma parameters on plasma polymerised films prepared from organic molecules (acrylic acid, allyl alcohol, allyl amine) using XPS and NEXAFS. *Surface & Coatings Technology* **2005,** 200, (1-4), 494-497.

19. Zhang, Y.; Yang, G. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Huang, W.; Huan, A. C. H.; Lai, D. M. Y., Characterization of fluoropolymer films deposited by magnetron sputtering of poly(tetrafluoroethylene) and plasma polymerization of heptadecafluoro-1-decene (HDFD) on (100)-oriented single-crystal silicon substrates. *Surface and Interface Analysis* **2002,** 34, (1), 10-18.

20. Badge, I.; Sethi, S.; Dhinojwala, A., Carbon nanotube-based robust steamphobic surfaces. *Langmuir* **2011,** 27, (24), 14726-14731.

21. Coulson, S. R.; Woodward, I. S.; Badyal, J. P. S.; Brewer, S. A.; Willis, C., Ultralow surface energy plasma polymer films. *Chemistry of Materials* **2000,** 12, (7), 2031-2038.

22. Sandrin, L.; Silverstein, M. S.; Sacher, E., Fluorine incorporation in plasma-polymerized octofluorocyclobutane, hexafluoropropylene and trifluoroethylene. *Polymer* **2001,** 42, (8), 3761-3769.

23. Fanelli, F.; Fracassi, F.; d'Agostino, R., Atmospheric pressure PECVD of fluorocarbon coatings from glow dielectric barrier discharges. *Plasma Processes and Polymers* **2007,** 4, S430-S434.

24. Herbert, P. A. F.; O'Neill, L.; Jaroszyńska-Wolińska, J.; Stallard, C. P.; Ramamoorthy, A.; Dowling, D. P., A comparison between gas and atomized liquid precursor states in the deposition of functional coatings by pin corona plasma. *Plasma Processes and Polymers* **2011,** 8, (3), 230-238.

25. Herbert, P. A. F.; O' Neill, L.; Jaroszyńska-Wolińska, J., Soft plasma polymerization of gas state precursors from an atmospheric pressure corona plasma discharge. *Chemistry of Materials* **2009,** 21, (19), 4401-4407.

26. Gupta, M.; Gleason, K. K., Initiated chemical vapor deposition of Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate) thin films. *Langmuir* **2006,** 22, (24), 10047-10052.

27. Teare, D. O. H.; Spanos, C. G.; Ridley, P.; Kinmond, E. J.; Roucoules, V.; Badyal, J. P. S.; Brewer, S. A.; Coulson, S.; Willis, C., Pulsed plasma deposition of super-hydrophobic nanospheres. *Chemistry of Materials* **2002,** 14, (11), 4566-4571.

28. Wang, X.; Grundmeier, G., Surface analytical studies of Ar-plasma etching of thin heptadecafluoro-1-decene plasma polymer films. *Applied Surface Science* **2006,** 252, (23), 8331-8336.

29. Doucouré, A.; Guizard, C.; Durand, J.; Berjoan, R.; Cot, L., Plasma polymerization of fluorinated monomers on mesoporous silica membranes and application to gas permeation. *Journal of Membrane Science* **1996,** 117, (1-2), 143-150.

30. Laguardia, L.; Ricci, D.; Vassallo, E.; Cremona, A.; Mesto, E.; Grezzi, F.; Dellera, F., Deposition of super-hydrophobic and oleophobic fluorocarbon films in radio frequency glow discharges. *Macromolecular Symposia* **2007,** 247, 295-302.

31. Fanelli, F.; Di Renzo, G.; Fracassi, F.; d'Agostino, R., Recent advances in the atmospheric pressure PE-CVD of fluorocarbon films: influence of air and water vapour impurities. *Plasma Processes and Polymers* **2009,** 6, (S1), S503-S507.

32. Aizawa, H.; Kawashima, S.; Kurosawa, S.; Noda, K.; Fujil, T.; Hirata, M., Synthesis and characterization of plasma-polymerized tert-butylacrylate films. *Thin Solid Films* **2007,** 515, (9), 4141-4147.

33. Chen, J.; Liu, M.; Zhang, N.; Dai, P.; Gao, C.; Ma, L.; Liu, H., Influence of the grafted chain length on responsive behaviors of the grafted poly(DEA-co-DMAEMA) hydrogel. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010,** 149, (1), 34-43.

34. Kavakli, P. A.; Kavaklı, C.; Güven, O., Preparation of quaternized dimethylaminoethylmethacrylate grafted nonwoven fabric for the removal of phosphate. *Radiation Physics and Chemistry* **2010,** 79, (3), 233-237.

35. Lim, J.-S.; Shin, P.-K.; Lee, B.-J.; Lee, S., Plasma polymerized methyl methacrylate gate dielectric for organic thin-film transistors. *Organic Electronics* **2010,** 11, (5), 951-954.

36. Tarducci, C.; Schofield, W. C. E.; Badyal, J. P. S.; Brewer, S. A.; Willis, C., Synthesis of cross-linked ethylene glycol dimethacrylate and cyclic methacrylic anhydride polymer structures by pulsed plasma deposition. *Macromolecules* **2002,** 35, (23), 8724-8727.

37. Friedrich, J., Mechanisms of plasma polymerization - Reviewed from a chemical point of view. *Plasma Processes and Polymers* **2011,** 8, (9), 783-802.

Chapitre IV

Etude de la copolymérisation plasma du couple de monomères 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (HDFD) et 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (DMAEMA)

IV.1 Introduction

Au cours de ces derniers vingt ans, de nombreux travaux traitent de la copolymérisation plasma[1-11]. Mais, durant les deux dernières années, les travaux se sont orientés vers la copolymérisation plasma de monomères possédant des propriétés physico-chimiques antagonistes (ex. polaire et apolaire) en vue de l'élaboration de couches minces fonctionnalisées et structurées aux propriétés particulières [5, 6, 12].

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces de copolymère amphiphile obtenues par copolymérisation plasma pulsé de deux précurseurs, le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (HDFD) comme précurseur hydrophobe et le 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (DMAEMA) comme précurseur hydrophile. Il est organisé comme suit :

- dans une première partie, nous étudions l'influence des paramètres plasma sur la cinétique de croissance des films de copolymère plasma,
- la seconde partie porte sur l'influence de ces paramètres sur la structure et la composition chimique de *p-DMAEMA-co-HDFD* (28, 50 et 65%),
- dans une troisième partie, l'effet de ces paramètres plasma sur la mouillabilité et la morphologie des couches minces obtenues est analysé.

IV.2 Cinétique de dépôt du copolymère plasma (p-DMAEMA-co-HDFD)

Dans cette partie, nous étudions l'influence des différents paramètres plasma sur la cinétique de dépôt du copolymère comparée à celle de ses homologues polymères. Les paramètres étudiés sont le pourcentage de HDFD dans le mélange des comonomères, la puissance de décharge, le temps de dépôt, les temps de décharge et de post- décharge plasma.

IV.2.1 Influence de la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères

Le *tableau IV-1* présente les différentes conditions expérimentales permettant de faire varier la proportion des deux précurseurs. Ainsi, la proportion de HDFD dans le mélange est donnée par la relation suivante :

$$\frac{p_{HDFD}}{p_{HDFD} + p_{DMAEMA}} \qquad \textit{Equation IV- 1}$$

p_{HDFD} représente la pression partielle du monomère HDFD et p_{DMAEMA} représente la pression partielle du monomère DMAEMA.

Tableau IV- 1. *Conditions expérimentales de pressions partielles pour la (co)polymérisation plasma de HDFD - DMAEMA.*

p_{DMAEMA} (10^{-2} Torr)	p_{HDFD} (10^{-2} Torr)	$p_{HDFD}/(p_{HDFD}+p_{DMAEMA})$ (%)
2	0	0
1,44	0,56	28
1	1	50
0,7	1,3	65
0	2	100

Le *pp-DMAEMA* correspond au pourcentage (*0 %*), le *pp-HDFD* correspond à (*100%*) et les autres pourcentages (*28, 50 et 65%*) sont à associer à la fraction fluorée dans les copolymères *p-DMAEMA-co-HDFD*. La *figure IV-1* présente l'évolution de l'épaisseur des copolymères déposés par pulse à 30 W en fonction de la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères. Nous observons, dans nos conditions de dépôt, une dépendance quasi-linéaire de l'épaisseur par pulse avec le pourcentage de HDFD dans le mélange. L'épaisseur par pulse croît avec l'augmentation de la teneur de HDFD dans la composition des comonomères dans la phase plasma. L'augmentation du monomère fluoré dans la phase plasma augmente préférentiellement les espèces responsables de la polymérisation. Cette

observation suggère que HDFD est plus réactif dans la phase plasma que DMAEMA probablement en raison de la présence des groupements fluorés qui jouent un rôle catalytique dans la phase plasma [13], comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

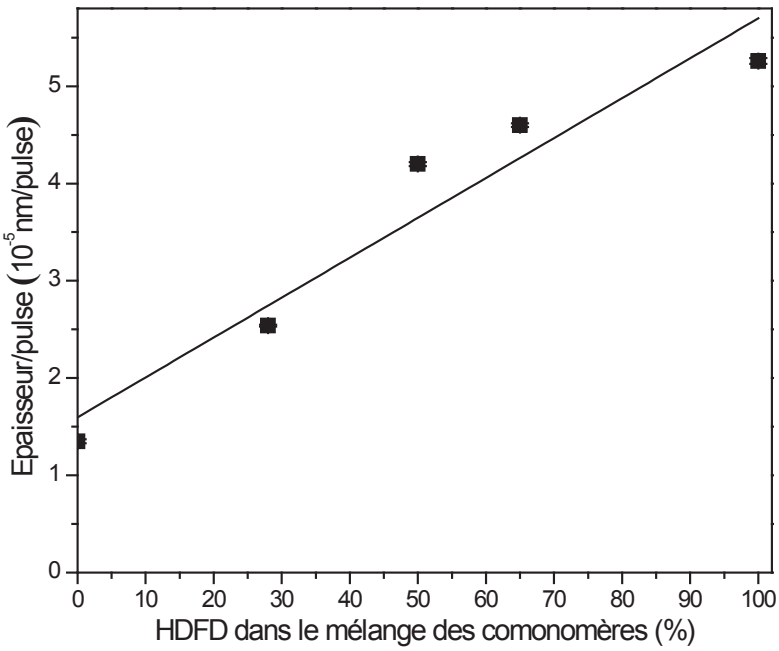


Figure IV- 1. *Evolution de l'épaisseur par pulse en fonction de la teneur en HDFD dans la phase plasma DMAEMA-HDFD. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Dans la suite de ce travail, nous avons fait l'étude en prenant 65% de HDFD dans le mélange des comonomères car à cette proportion, on obtient le maximum de groupements fonctionnels caractéristiques de chaque homopolymère dans la structure du copolymère.

IV.2.2 Influence de la puissance

L'influence de la puissance de la décharge RF entre 10 et 80 W sur l'épaisseur du copolymère plasma *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* déposée par pulse est présentée dans la *figure IV-2*. Jusqu'à 50W, l'épaisseur croît avec la puissance pour ensuite diminuer, cet accroissement est plus important entre 10 et 30W. Cela peut être expliqué par une compétition entre dépôt et dégradation du copolymère. L'augmentation de la puissance influe sur la densité de toutes les espèces actives (ions, radicaux…) dans la phase plasma. Cependant, les résultats obtenus indiquent que la densité d'espèces gravantes augmente

préférentiellement à forte puissance (≥ 50 W) par rapport aux espèces responsables de la croissance de la couche.

D'après Yasuda (paramètre *W/FM*) [14], on peut penser que la puissance 50W marque la transition entre les régimes déficient en énergie ou déficient en précurseurs.

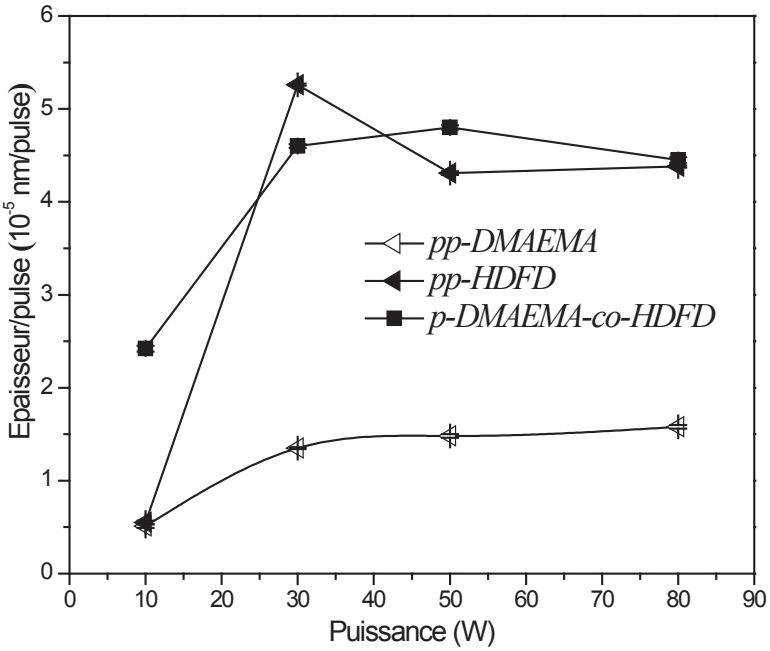


Figure IV- 2. *Evolution de l'épaisseur par pulse des pp-DMAEMA, pp-HDFD et p-DMAEMA-co-HDFD (65%) en fonction de la puissance pic. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Nous avons comparé les cinétiques de dépôt du copolymère et de ces homopolymères (*figure IV-2*). L'épaisseur déposée par pulse dans le cas du copolymère est plus importante que pour *pp-DMAEMA* et elle est proche de celle de *pp-HDFD*.

IV.2.3 Influence du temps de dépôt

Le temps de dépôt est également un paramètre important du procédé plasma car il permet de contrôler l'épaisseur des films. La *figure IV-3* présente l'évolution de l'épaisseur du film de *p-HDFD-co-DMAEMA (65%)* en fonction du temps de dépôt à une puissance de 30W.

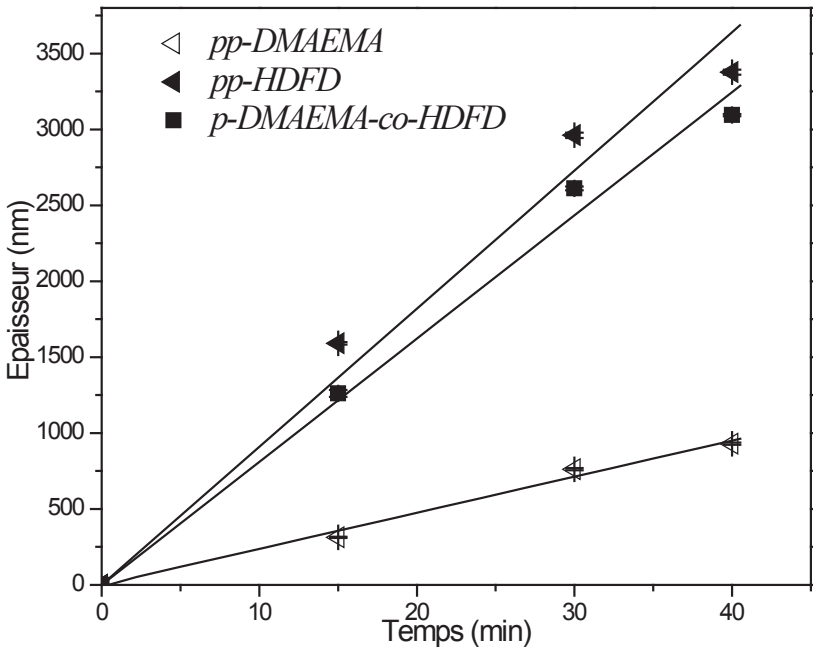


Figure IV- 3. *Evolution de l'épaisseur de p-DMAEMA-co-HDFD (65%), de pp-DMAEMA et de pp-HDFD en fonction du temps de dépôt. [P_{pic}= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %]*

Nous pouvons remarquer sur cette figure que de façon identique aux cinétiques des homopolymères, l'évolution de l'épaisseur du dépôt est quasi-linéaire avec le temps de traitement. La vitesse de polymérisation de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* est égale à 81,1 ± 2,62 nm/min. Comme dans l'étude de l'influence de puissance, cette vitesse de dépôt est plus importante que celle de *pp-DMAEMA,* mais elle est proche de *pp-HDFD*.

IV.2.3 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma

L'influence des temps de décharge ou d'allumage (*time on*) et d'extinction ou de post-décharge (*time off*) sur la cinétique de croissance du *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* a été étudiée en gardant le *time on* fixe quand le *time off* évolue et vice-versa (*cf. tableau III-1*). La *figure IV-4* présente à 30W, l'évolution des épaisseurs de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%),* de *pp-DMAEMA* et de *pp-HDFD* déposée par pulse en fonction du *time on*. De même, la *figure IV-5* présente, l'évolution de l'épaisseur de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)*, de *pp-DMAEMA* et de *pp-HDFD* déposée par pulse en fonction du *time off*.

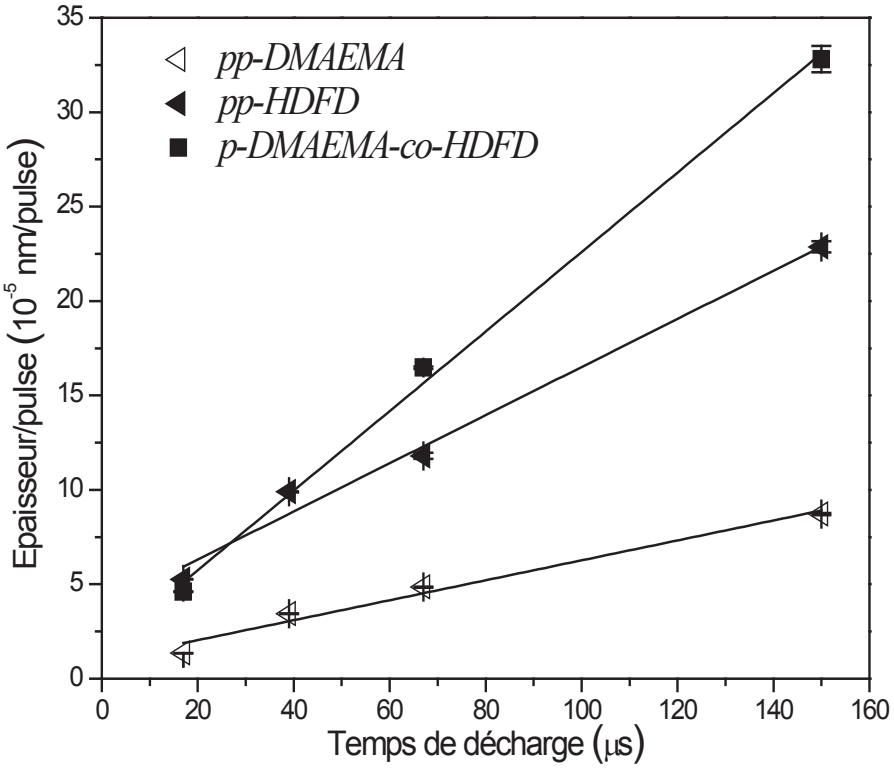


Figure IV- 4. *Evolution de l'épaisseur par pulse de p-DMAEMA-co-HDFD (65%), de pp-DMAEMA et de pp-HDFD en fonction du temps de décharge plasma. [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t_{off} = 17 µs, t= 30 min]*

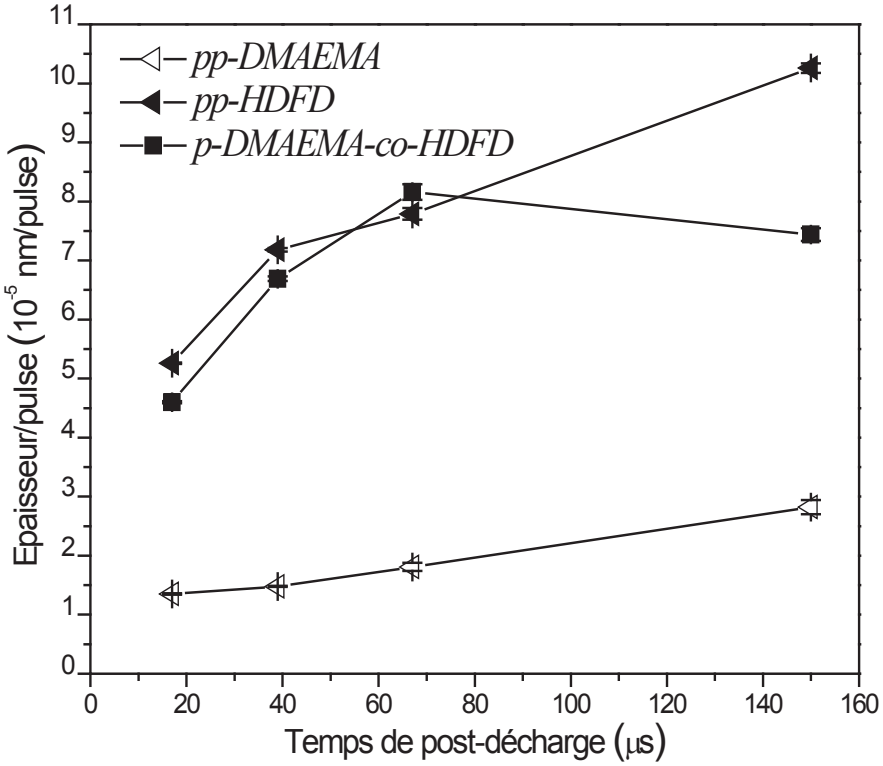


Figure IV- 5. *Evolution de l'épaisseur par pulse de p-DMAEMA-co-HDFD (65%), de pp-DMAEMA et de pp-HDFD en fonction du temps de post-décharge plasma. [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t_{on} = 17 µs, t= 30 min]*

A *time off* constant, l'épaisseur de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* par pulse augmente linéairement avec le *time on*. En revanche, l'augmentation du temps d'extinction a une influence moins importante sur la vitesse de croissance du film, l'épaisseur par pulse augmentant jusqu'à 67 µs puis diminuant. La croissance des films pendant le t_{off} peut être liée au temps de résidence des gaz dans la décharge. Nous pouvons supposer que selon le temps pendant lequel la décharge est éteinte, une quantité plus ou moins importante de mélange précurseur non décomposé s'adsorbe à la surface du film et réagit avec les radicaux libres de surface. Le *time off* intervient aussi dans la croissance du film mais sa contribution est moins importante que celle du *time on* comme le confirment les vitesses de dépôt déterminées pendant le *ton* : $21 \pm 1{,}1.10^{-7}$ nm/pulse.µs et pendant le *toff* : $7 \pm 1{,}2.10^{-7}$ nm/pulse.µs). Pour le *time off*, celle-ci est déterminée par la pente de la droite passant par les trois premiers points. La vitesse de dépôt par pulse pendant le *time on* est 3 fois plus importante que celle déterminée en fonction de la durée du *time off*.

La comparaison de ces vitesses de dépôt pendant le temps d'allumage du plasma avec celles des homopolymères, montre que le *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* possède des vitesses de dépôt plus importantes que le *pp-HDFD* et que le *pp-DMAEMA*. Conformément aux trois types d'interactions décrites par Golub et Wydeven [15] (*cf. Chapitre I, § I.5.1*), l'interaction entre HDFD et DMAEMA est une interaction positive conduisant à une cinétique de dépôt plus importante que celle des homopolymères correspondants.

IV.3 Structure chimique des couches copolymères plasma p-DMAEMA-co-HDFD

De la même façon que l'étude cinétique, dans cette partie nous allons étudier l'effet des différents paramètres plasma sur la structure et la composition chimique des (co)polymères plasma.

IV.3.1 Influence de la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères

La *figure IV-6* présente les spectres IRTF des couches de (co)polymères plasma pulsé DMAEMA-HDFD pour différents pourcentages de HDFD (0, 28, 50, 65 et 100%).

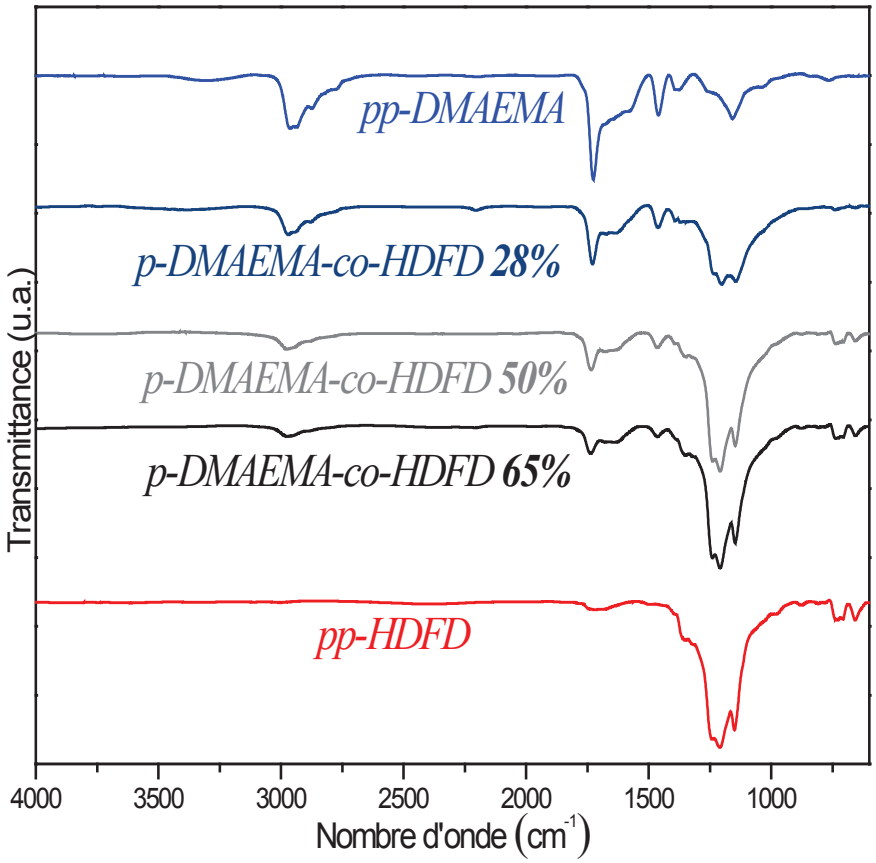


Figure IV- 6. *Spectres IRTF d'un dépôt de (co)polymères p-DMAEMA-co-HDFD plasma pulsé en fonction du pourcentage de HDFD dans le mélange des comonomères. [P_{pic}= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Par comparaison avec les spectres IRTF des homopolymères *pp-HDFD* et *pp-DMAEMA*, nous pouvons remarquer, sur la *figure IV-6*, que le copolymère *p-DMAEMA-co-HDFD* dans la gamme étudiée *(28, 50 et 65%)* présente les différents groupements fonctionnels des homopolymères. La plupart des bandes d'absorption caractéristiques des homopolymères sont identifiées (*tableau IV-2*). On observe un décalage d'environ 100 cm^{-1} du nombre d'onde de la bande correspondant au C=C, ceci peut être dû à l'effet inductif attracteur d'électron (-I) du fluor augmentant ainsi la fréquence des bandes de vibration d'élongation C=C [16]. L'intensité des bandes caractéristiques de chaque homopolymère augmente ou diminue en fonction de la composition du mélange des comonomères. En effet, le rapport des aires de pic des CF_x [T_{CFx}] sur celui des bandes C=O et C=C [$T_{C=O+C=C}$] en fonction de la teneur de HDFD dans le mélange des comonomères (*figure IV-7*) croit avec la proportion de HDFD de 2,2 à 7. Il atteint un maximum pour le *pp-HDFD*.

L'absence de nouvelles bandes IR semble indiquer qu'il n'y a pas d'interactions entre les précurseurs dans la phase plasma. Le matériau obtenu correspondrait donc à un mélange des deux polymères ou à un copolymère à bloc plutôt qu'à un copolymère statistique ou alterné.

Tableau IV- 2. *Attribution des différentes bandes d'absorption des spectres IRTF des copolymères DMAEMA-HDFD. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Nombre d'onde (cm^{-1})	***Attribution des bandes***	***Bande caractéristique***
3500-3300	ν N-H/O-H	DMAEMA
2950-2770	ν CH_x as/s	DMAEMA + HDFD
1750	ν C=O	DMAEMA
1675	ν C=C	DMAEMA
1465	δ C-H as	DMAEMA
1350-1020	ν CF_x / C-N	HDFD + DMAEMA
720	δ CF / CF_3	HDFD
650	δ CF_2	HDFD

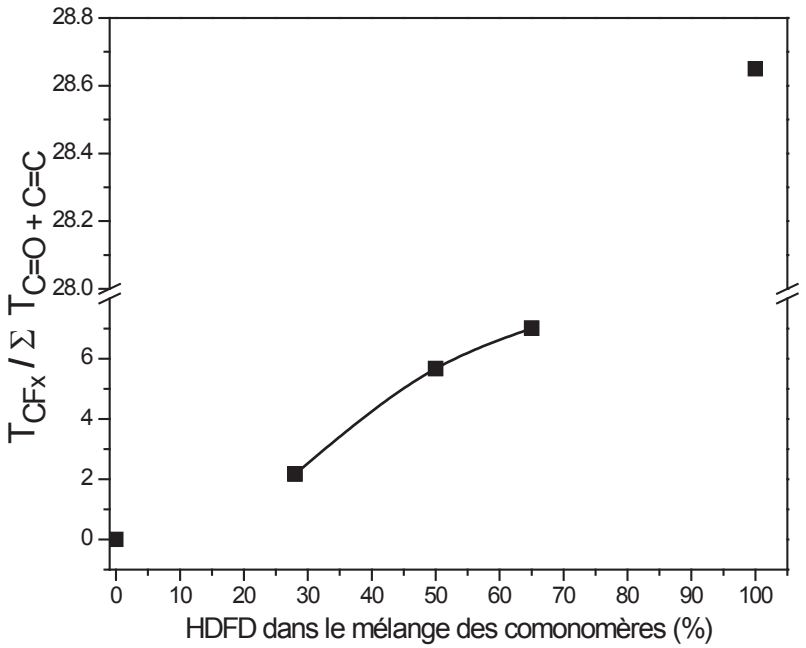


Figure IV- 7. *Evolution du rapport des aires des pics IR des CF_x [$T_{1350-1020}$] sur l'aire des pics des C=O [T_{1750}] et C=C [T_{1675}] en fonction du pourcentage de HDFD dans le mélange des comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

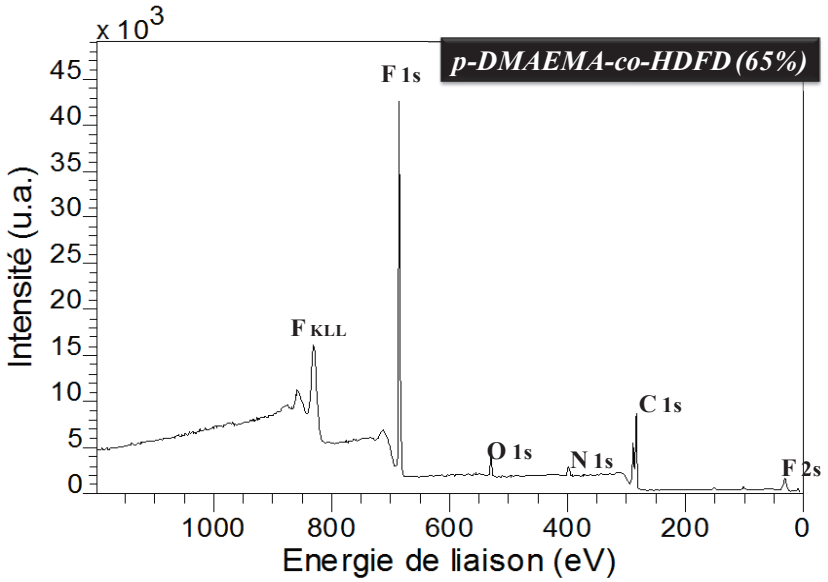


Figure IV- 8. *Spectre large XPS de p-DMAEMA-co-HDFD (65%). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Les spectres larges XPS des copolymères *p-DMAEMA-co-HDFD (figure IV-8, tableau IV-3)*, pour les différentes proportions, indiquent la présence d'une grande quantité de fluor provenant de HDFD, de carbone résultant des monomères HDFD et DMAEMA, d'oxygène et d'azote venant de DMAEMA. Le *tableau IV-3* présente les pourcentages et les rapports atomiques des différents éléments présents dans les films des (co)polymères. La présence de fluor dans le film du *pp-DMAEMA* est certainement due à la présence de traces de HDFD dans le réacteur.

Le pourcentage de fluor atomique ainsi que le rapport F/C augmentent avec l'accroissement de la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères. En revanche, les rapports O/C et N/C augmentent avec l'augmentation de la teneur de DMAEMA dans le mélange.

Outre ce résultat, nous observons pour HDFD également une diminution entre les valeurs théoriques et expérimentales du rapport F/C et des pourcentages atomiques indiquant la présence de scission, de fragmentation des molécules du précurseur et la formation d'un polymère réticulé [17]. De même, pour DMAEMA, les rapports O/C et N/C du polymère plasma DMAEMA sont moins importants que ceux du monomère. Ceci montre que, lors de la polymérisation plasma, des ruptures de liaisons surviennent entraînant une perte plus

importante en azote et en oxygène qu'en carbone d'où un pourcentage atomique de carbone important (79 %).

Tableau IV- 3. *Pourcentages atomiques et rapports des différents éléments pour les monomères HDFD et DMAEMA et pour les (co)polymères p-DMAEMA-co-HDFD (100, 65 %, 50 %, 28 %, 0%). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

% HDFD	*C (% at)*	*F (% at)*	*O (% at)*	*N (% at)*	*O/C*	*F/C*	*F/N*	*N/C*	*F/O*
M HDFD théorique	37	63	-	-	-	1,7	-	-	-
100	43,4 ± 2,2	56,3 ± 2,8	~ 0	-	-	1,3	∞	-	∞
65	53,2 ± 2,6	40,8 ± 2	3 ± 0,1	3 ± 0,1	0,05	0,77	13,6	0,06	13,6
50	53,6 ± 2,7	40,1 ± 2	3,3 ± 0,2	3,1 ± 0,1	0,06	0,75	12,9	0,06	12,15
28	60,8 ± 3	28,8 ± 1,4	5,9 ± 0,3	4,5 ± 0,2	0,1	0,47	6,4	0,07	4,88
0	79,1 ± 3,9	1,2 ± 0,06	12,3 ± 0,6	7,4 ± 0,4	0,15	0,01	0,16	0,09	0,1
M DMAEMA théorique	72,7	-	18,2	9,1	0,25	-	-	0,12	-

Les rapports F/N et F/O (XPS) augmentent quand le pourcentage de HDFD augmente pour atteindre un plateau après 50 % de HDFD. La structure chimique du copolymère semble donc peu évoluer lorsque le mélange des comonomères contient plus de 50 % de HDFD.

La *figure IV-9* présente la décomposition des spectres XPS haute résolution de C1s des (co)polymères déposés à *Ppic*= 30 W en fonction de la teneur de HDFD dans le mélange des comonomères.

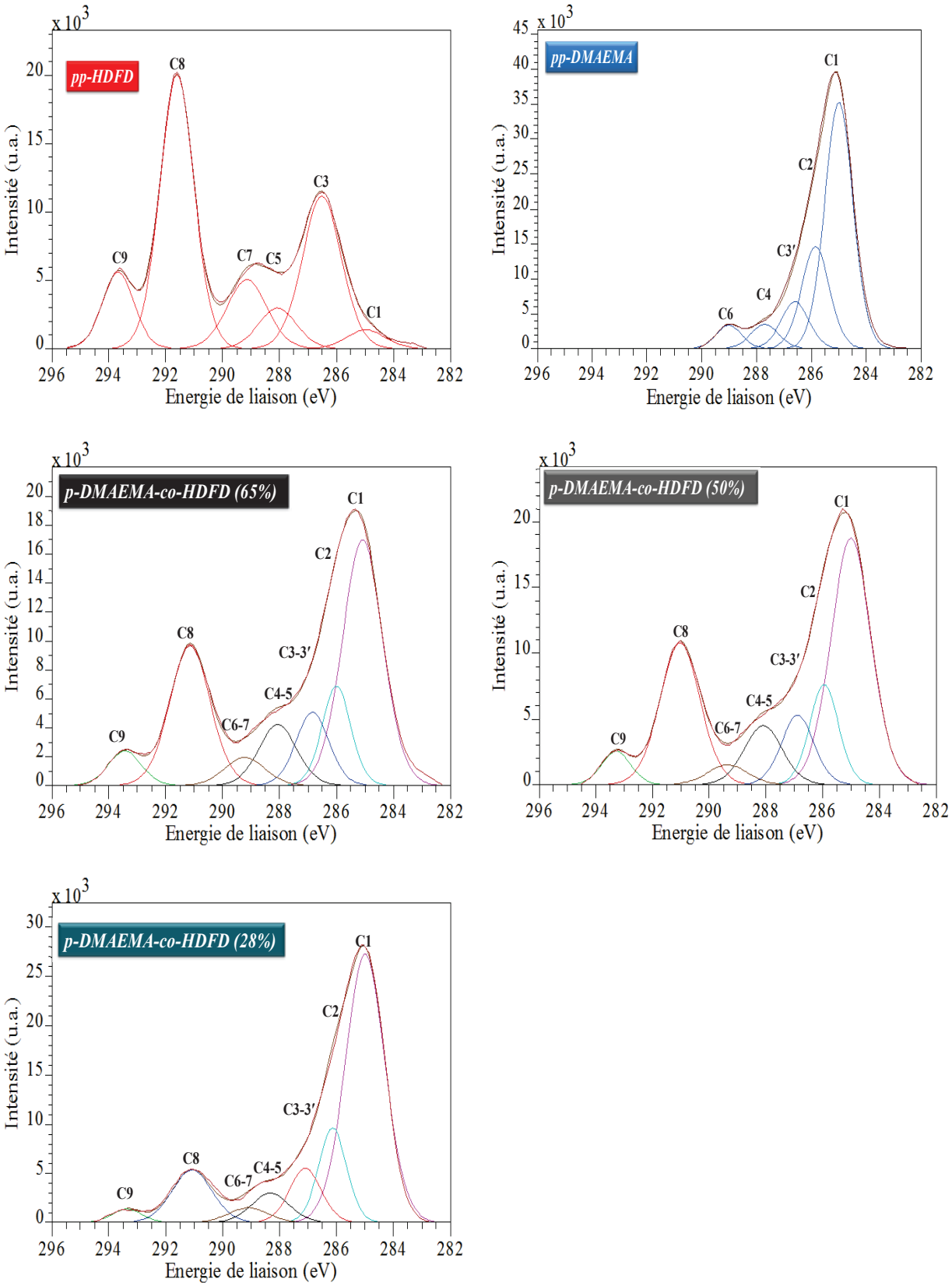


Figure IV- 9. *Spectres XPS C1s haute résolution des (co)polymères plasma p-DMAEMA-co-HDFD (65 %, 50 %, 28 %) et des homopolymères correspondants. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Les attributions, les énergies de liaison et les pourcentages des composantes C1s de *pp-HDFD*, *p-DMAEMA-co-HDFD* (*65%, 50%, 28%*) et *pp-DMAEMA* sont rassemblés dans le *tableau IV-4*.

L'examen du pic haute résolution C1s des copolymères plasma amphiphile *p-DMAEMA-co-HDFD* (*65, 50* et *28 %*), montre la présence des composantes des homopolymères, ce qui est en accord avec les observations d'analyse IRTF et confirme la conservation des différentes structures des homopolymères dans le copolymère. De même, quel que soit le pourcentage de HDFD, le spectre C1s de *p-DMAEMA-co-HDFD* se décompose en sept composantes. L'aire des pics des différentes composantes évolue en fonction de la composition du mélange des comonomères.

D'après ce tableau, pour *pp-HDFD*, le pourcentage expérimental des groupes CF_2 est de 41%, alors que la valeur théorique est de 70 %. Cette différence de pourcentage de la composante majoritaire montre le taux de fragmentation du précurseur dans le plasma. Par ailleurs, les pourcentages théorique et expérimental de CF_3 sont presque stables d'environ 10 %, avec un rapport CF_2 / CF_3 de l'ordre 3,8 pour le *pp-HDFD* et de 7 pour le polymère conventionnel. On peut suggérer l'orientation préférentielle du groupe terminal CF_3 de la chaîne perfluoroalkyl à l'interface surface-air, ce qui aboutit à la formation d'une surface inerte procédant une énergie de surface faible [18].

Nous observons également que le pourcentage des composantes CF_2 et CF_3 caractéristiques de HDFD, diminue avec la diminution de la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères. Par contre, le pourcentage des composantes C-COOR et C-N caractéristiques de DMAEMA augmente de 11,3 à 13,7 %.

Tableau IV- 4. *Pourcentages et attributions des différentes composantes présentes dans le spectre C1s de p-DMAEMA-co-HDFD (100,65, 50, 28 et 0 %) et pp-DMAEMA.[Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

pp-HDFD [17, 19-26]

C1 : C-C /C-H /C=C		***C3***: $\underline{C}H_2$-CHF/ $\underline{C}H_2$-CF_2		***C5*** : CH_2-$\underline{C}$HF /C=O		***C7***: $\underline{C}$F-CF_x		***C8*** : CF_2		***C9*** : CF_3	
Position	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***
285	3,2	286,6	26,1	288,1	6,8	289,1	12,2	291,6	41	293,6	10,7

p-DMAEMA-co-HDFD

	C1 :C-C /C-H /C=C		***C2*** :$\underline{C}$-COOR/ C-N		***C3-3'***:$\underline{C}H_2$-CHF /$\underline{C}H_2$-CF_2 /C-O / C=N		***C4-5***:CH_2-$\underline{C}$HF /C=O /O-C-N		***C6-7***:$\underline{C}$F-CFx /C-$\underline{C}$OOR		***C8***: CF_2		***C9*** : CF_3	
	Position	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***
65 %	285	38,8	286	11,3	286,8	9,5	288,1	9,1	289,2	4,5	291,1	22,3	293,4	4,5
50 %	285	40,3	285,9	11,8	286,9	9,3	288,1	9	289,4	3,3	291	22,2	293,3	4
28 %	285	55,1	286	13,7	287,1	9	288,3	5,8	289,1	3,1	291,1	11,1	293,3	2,2

pp-DMAEMA [27]

C1 : C-C /C-H /C=C		***C2*** : $\underline{C}$-COOR/ C-N		***C3'*** : C-O/ C=N		***C4*** : O-C-N/ C=O		***C6***: C-$\underline{C}$OOR	
Position	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***
285	55,9	285,9	23	286,6	11	287,7	5,5	289	4,9

IV.3.2 Influence de la puissance

La *figure IV-10* présente les spectres IRTF de films de *p-DMAEMA-co-HDFD* plasma synthétisés en variant la puissance de la décharge entre 10 et 80W.

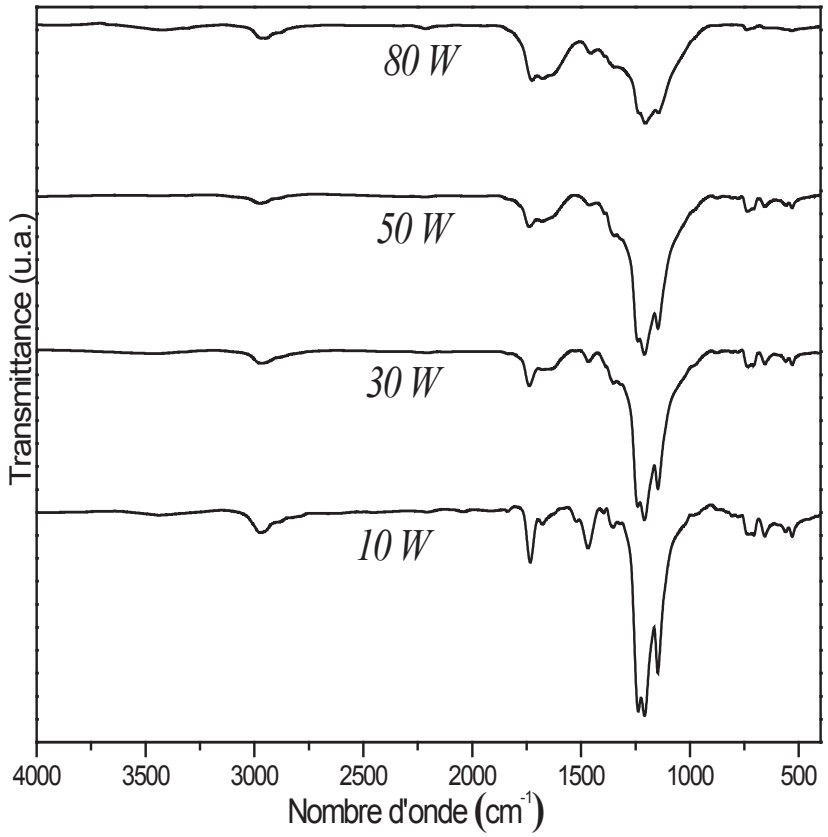


Figure IV- 10. *Spectres IRTF de p-DMAEMA-co-HDFD (65%) en fonction de puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50%, t= 30 min]*

Nous remarquons, pour le copolymère, comme pour les homopolymères (*cf. figure III-8* et *10*), qu'une augmentation de la puissance injectée dans le plasma aboutit à l'élargissement des bandes d'absorption, montrant ainsi une structure de plus en plus désordonnée, due à la fragmentation plus intense des monomères. Cet élargissement est plus marqué pour les bandes C=O (1750 cm^{-1}) et C=C (1675 cm^{-1}). De plus, l'intensité de la bande à 1675 cm^{-1} augmente avec l'accroissement de la puissance malgré une énergie de dissociation des liaisons Π (2,7 eV) la plus faible parmi les différentes liaisons présentes dans le copolymère. On suppose qu'il se produit un ensemble de fragmentations suivies de réarrangements et de recombinaisons des fragments pour former de nouvelles liaisons C=C dans la phase plasmagène et lors du dépôt. Par ailleurs, l'intensité des liaisons C=O diminue avec l'accroissement de la puissance due à leur rupture. Ceci est confirmé par la diminution

du pourcentage atomique d'oxygène de 4,1 % à 2,8 %. Ce phénomène est aussi observé pour les bandes entre 2950-2770 et vers 1465 cm^{-1}, associées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons CH_x, respectivement.

Le dépôt par plasma est un processus issu de la fragmentation du précurseur dans la phase plasma, cette fragmentation s'accentue avec l'augmentation de la puissance. D'après la *figure IV-11* qui présente le rapport de l'aire du pic des CF_2 sur celui des CF, et des C=O sur les O-H en fonction de la puissance, on peut confirmer ce phénomène. Les deux rapports diminuent avec l'accroissement de la puissance, dû à la rupture des liaisons CF_2 et création des CF, et fragmentation des liaisons C=O dans le plasma conduisant à la formation de radicaux oxygène qui, à leur tour, se recombinent, avec les radicaux H issus de la rupture des liaisons C-H et C-N pour former des liaisons N-H, O-H et C-H.

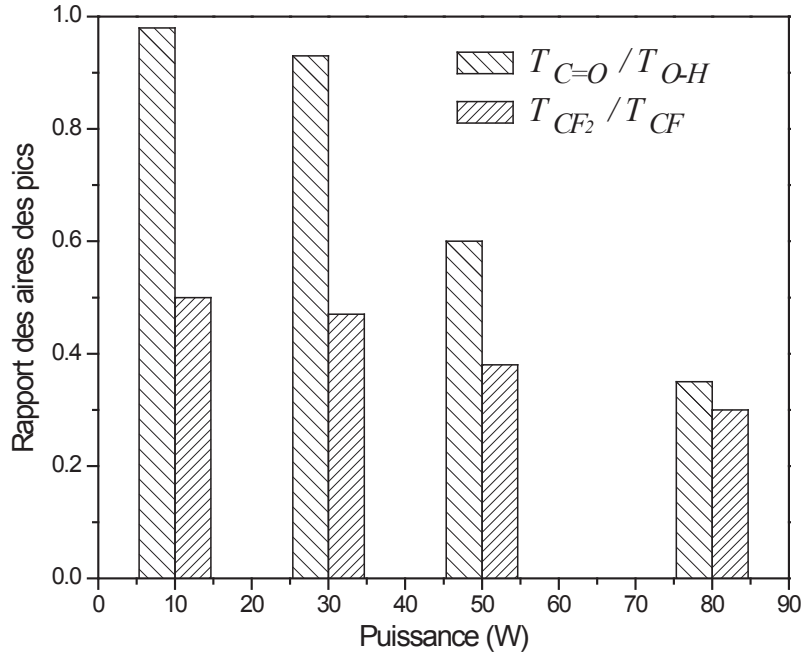


Figure IV- 11. *Evolution du rapport des aires des pics des CF_2 [650 cm^{-1}] sur l'aire du pic des CF [720 cm^{-1}], et des C=O [1750 cm^{-1}] sur O-H [3500-3300 cm^{-1}] en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

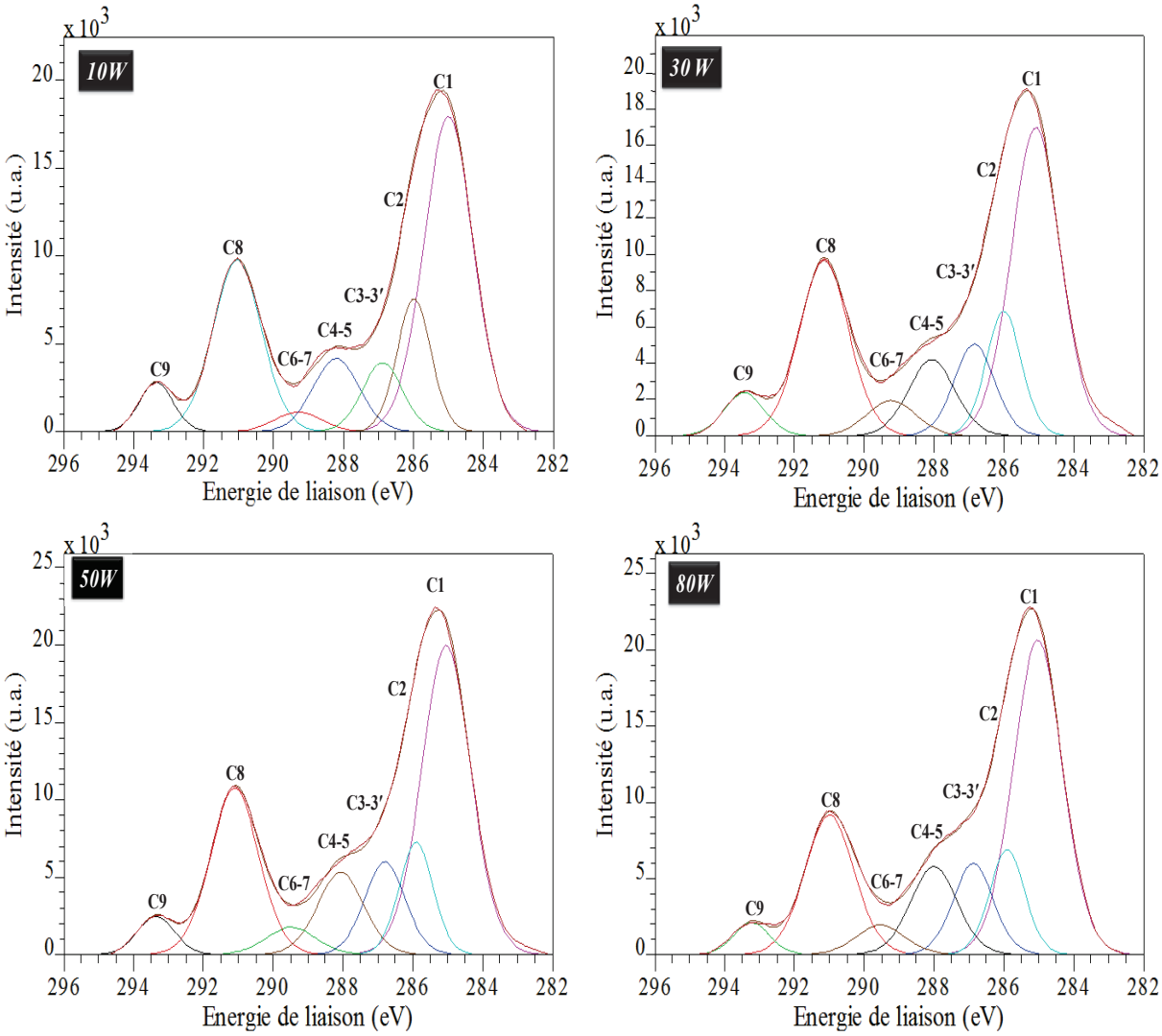


Figure IV- 12. *Spectres XPS C1s haute résolution des couches de copolymère, p-DMAEMA-co-HDFD (65%) plasma pulsé déposées à différentes puissances (10-80W). [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

D'après le *tableau IV-5* et la *figure IV-12*, on observe que pour le *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* le pourcentage XPS des CF_3 et CF_2 diminue avec l'accroissement de la puissance, avec une perte des groupements CF_2 plus importante celle des CF_3 comme pour le *pp-HDFD*. Les liaisons C-N caractéristiques de *pp-DMAEMA* sont, quant à celle, très sensible à l'énergie injectée comme déjà décrit pour l'homopolymère *(cf. figure III-10)*.

Tableau IV- 5. *Décomposition du pic C1s de p-HDFD-co-DMAEMA (65%) plasma pulsé déposée à différentes puissances (10-80W). [p=0,02 Torr, f=30 kHz, D.C. = 50 %, t= 30 min]*

	C1 : C-C /C-H /C=C		**C2 :** C-COOR/ C-N		**C3-3' :** CH_2-CHF/ CH_2-CF_2/ C-O /C=N		**C4-5 :** CH_2-CHF / C=O/ O-C-N		**C6-7 :** CF-CFx / C-COOR		**C8 :** CF_2		**C9 :** CF_3	
	Position	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***
10W	285	41,6	286	12,2	286,8	7,5	288,2	9,2	289,3	2,6	291	22,3	293,5	4,6
30W	285	38,8	286	11,3	286,8	9,5	288,1	9,1	289,2	4,5	291,1	22,3	293,4	4,5
50W	285	40,7	285,9	10,2	286,8	10,7	288,1	10,2	289,5	3,6	291,1	21,4	293,4	3,8
80W	285	42,5	285,9	10,1	286,8	10,1	288	11,3	289,5	4	291	18,8	293,2	3,1

IV.3.3 Influence de la pression de travail

La *figure IV-13* présente les spectres IRTF de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* synthétisé à une pression de 0,02 ou de 0,08 Torr. Les changements les plus importants dans la structure de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* à 0,02 ou 0,08 Torr concernent les bandes à 1750 cm^{-1} (ν C=O) et 1465 cm^{-1} (δ C-H), leur intensité augmentant avec la pression totale de l'enceinte. Par ailleurs, la bande à 1675 cm^{-1} (ν C=C) diminue avec l'accroissement de la pression. Cette observation ressemble à celle donnée pour une puissance faible, induisant moins de rupture des liaisons C=O et C-H dans le DMAEMA. On a une meilleure rétention de la structure des deux précurseurs dans la structure du copolymère synthétisé à 0,08 Torr. De même, à 0,08 Torr, on observe une bande vers 2040 cm^{-1} d'intensité moyenne attribuée à l'amine tertiaire chargée de DMAEMA.

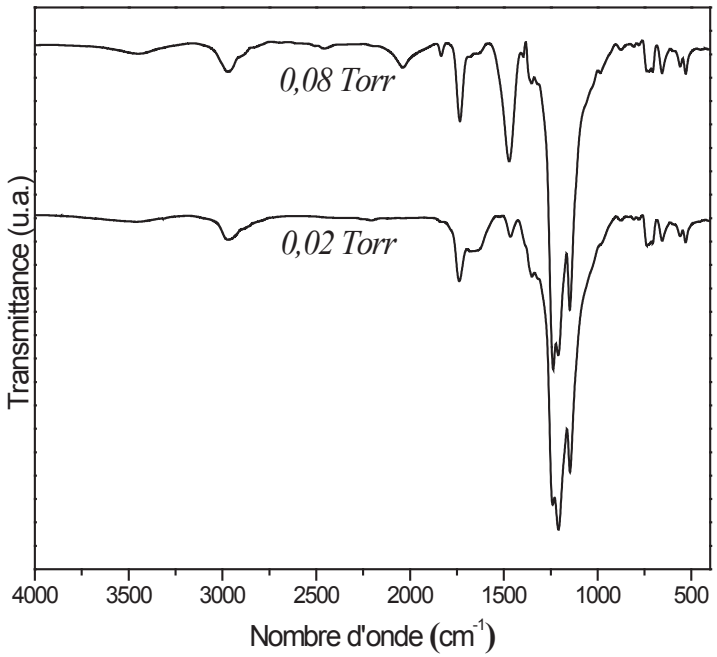


Figure IV- 13. *Spectres IRTF de p-DMAEMA-co-HDFD (65%) plasma pulsé pour une pression de travail de 0,02 ou 0,08 Torr. [P_{pic}= 30 W, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t=30min]*

IV.3.4 Influence du temps de dépôt

La *figure IV-14* montre les spectres IRTF de films de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* en fonction du temps de dépôt (15, 30 et 40 min). Comme pour les homopolymères, quel que soit le temps de dépôt, les mêmes bandes d'absorption sont présentes dans les spectres IRTF

de *p-DMAEMA-co-HDFD*. Le temps de dépôt semble avoir peu d'influence sur la structure finale des couches copolymères.

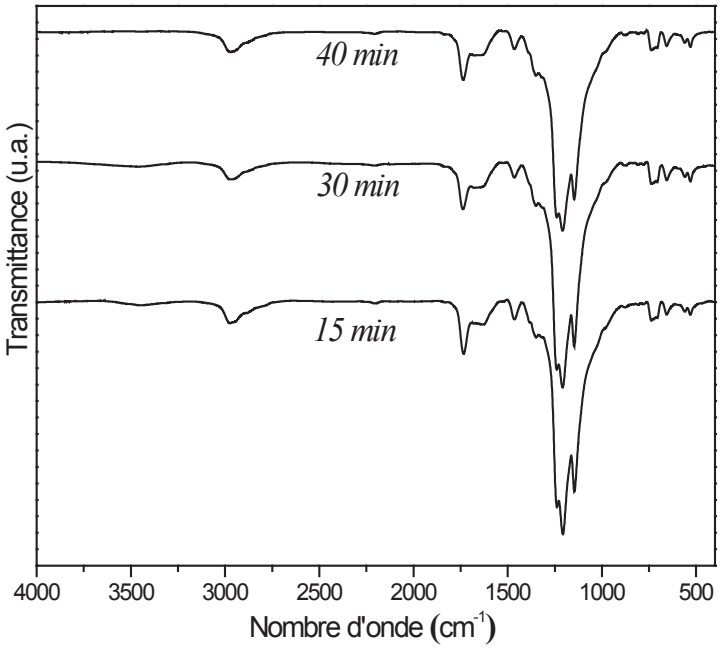


Figure IV- 14. *Spectres IRTF de p-DMAEMA-co-HDFD (65%) pulsé obtenue à différents temps de copolymérisation 15, 30 et 40 min.[p= 0,02Torr, Ppic= 30W, f=30kHz,D.C.=50%]*

Ce résultat est confirmé par la *figure IV-15* présentant le rapport de l'aire du pic des CF_2 sur celui des CF et, des C=O sur les O-H en fonction du temps de dépôt. On remarque que ce rapport est presque constant avec le temps de dépôt. Le taux de fragmentation des liaisons CF_2 en CF pour le précurseur HDFD et des liaisons C=O pour le précurseur DMAEMA semble être le même sur la plage de temps étudiée.

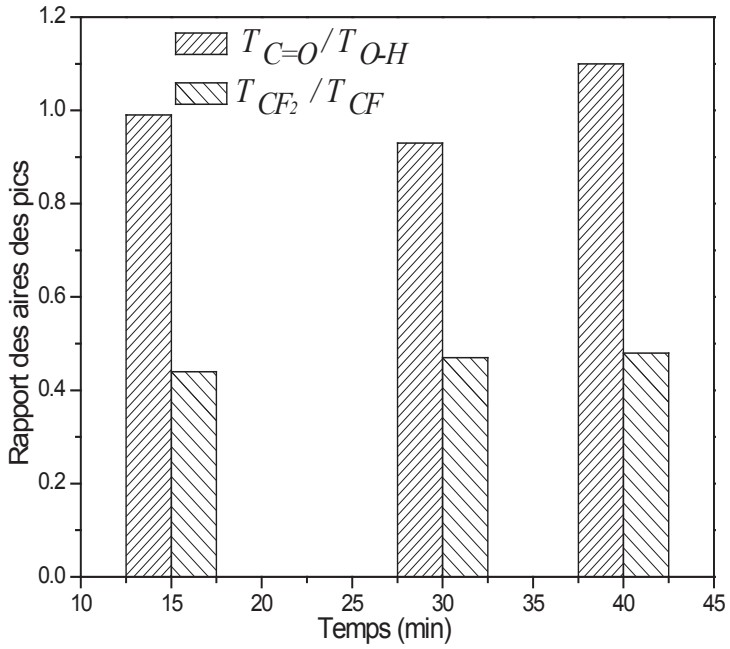


Figure IV- 15. *Evolution du rapport des aires des pics des CF_2 [650 cm^{-1}] sur l'aire du pic des CF [720 cm^{-1}], et des C=O [1750 cm^{-1}] sur O-H [3500-3300 cm^{-1}] en fonction du temps de dépôt.[p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, f=30 kHz, D.C.=50 %]*

IV.3.5 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma

La *figure IV-16.a* présente les spectres IRTF de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* obtenus à 30W en mode plasma pulsé pour trois temps d'allumage différents compris entre 17 et 150 µs (t_{off}= 17 µs). La *figure IV-16.b* montre ceux obtenus pour quatre temps d'extinction différents de 17 à 150 µs (t_{on}= 17 µs).

Les changements les plus importants dans les spectres IRTF de *p-DMAEMA-co-HDFD* concernent les bandes à 2950-2770 cm^{-1} (ν C-H aliphatique), 1750 cm^{-1} (ν C=O), 1465 cm^{-1} (δ C-H) et les deux pics des CF et CF_2 à 720 et 650 cm^{-1} respectivement, qui diminuent quand le temps de décharge augmente. En revanche, la bande à 1675 cm^{-1} (ν C=C) augmente avec l'accroissement du *time on*. Le même comportement est observé dans l'étude de t_{on} pour les deux homopolymères séparés et dans l'étude de la puissance pour le copolymère *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)*.

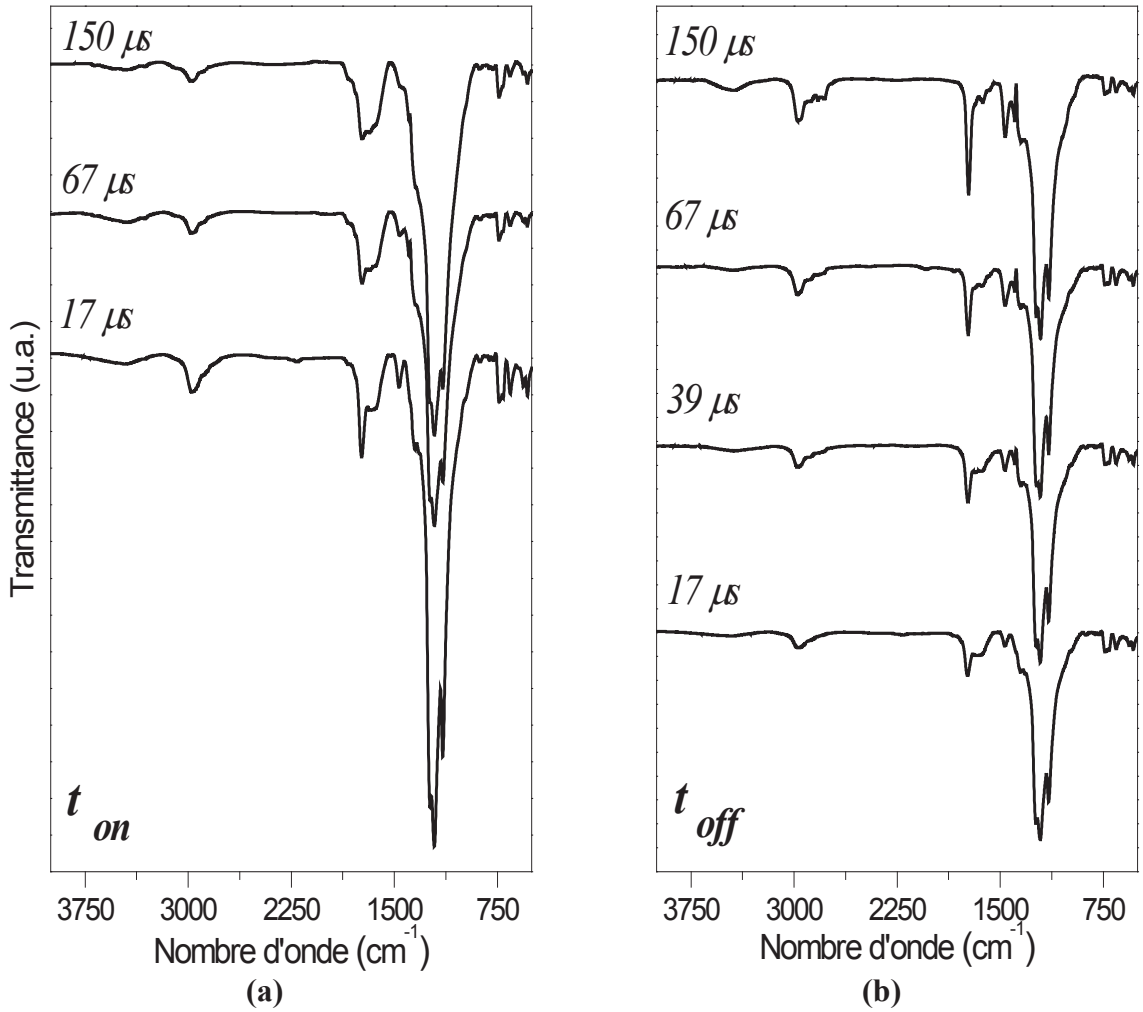


Figure IV- 16. *Spectres IRTF de p-DMAEMA-co-HDFD (65%),* ***(a)*** *en fonction du temps d'allumage du plasma pour un time off fixe (17 µs) et* ***(b)*** *en fonction du temps d'extinction du plasma pour un time on fixe (17µs). [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t= 30 min].*

A l'exception des intensités des bandes 720 et 650 cm^{-1} qui demeurent constantes, les changements dans les spectres IRTF (*figure IV-16.b)* pour le temps d'extinction sont localisés à la même position, mais l'évolution de l'intensité des bandes est opposée à celle observée pour le temps d'allumage. La structure des monomères HDFD et DMAEMA dans le copolymère *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* est mieux conservée, lorsque le temps d'extinction est important. La *figure IV-17.a* présente le rapport des aires du pic des CF_2 (650 cm^{-1}) sur celui des CF (720 cm^{-1}) (bandes caractéristiques de *pp-HDFD*) en fonction du temps d'impulsion du plasma. Ce rapport diminue avec l'accroissement du *time on,* alors qu'il reste presque stable avec le *time off.* Avec l'augmentation de t_{on}, on a plus de fragmentation de CF_2 et de formation des liaisons CF. De même, la *figure IV-17.b* présente l'évolution du rapport des aires du pic des C=O sur OH (bandes caractéristiques de *pp-*

DMAEMA) en fonction du temps d'impulsion. Ce rapport diminue lorsque le *time on* augmente puisqu'on a plus de fragmentations des liaisons C=O conduisant à la création des liaisons O-H. L'opposé est observé dans le cas de *time off*.

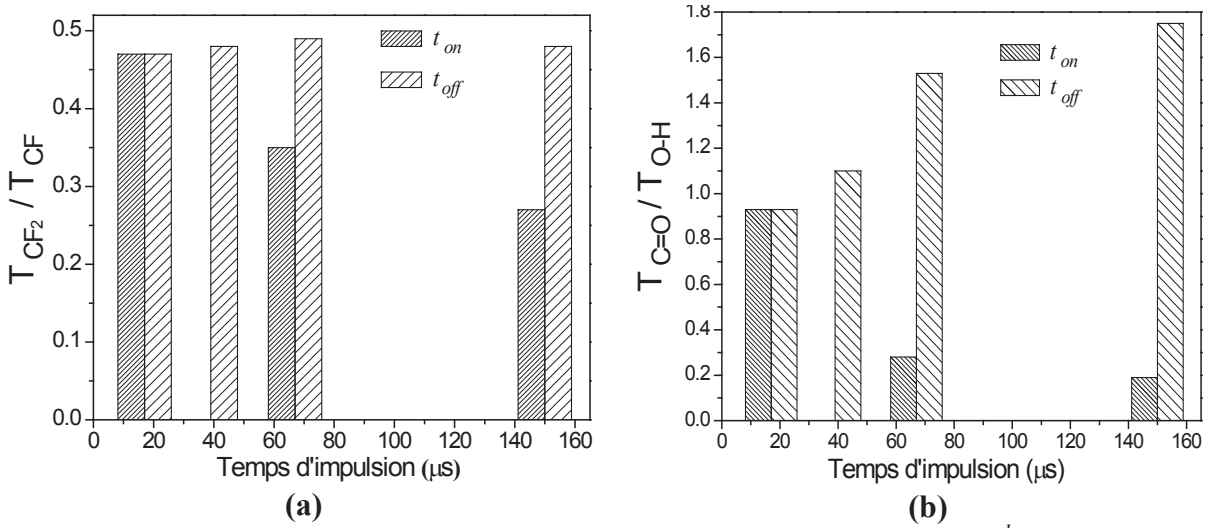


Figure IV- 17. *Evolution du rapport des aires des pics* ***(a)*** *des CF_2 [650 cm^{-1}] sur l'aire du pic des CF [720 cm^{-1}],* ***(b)*** *des C=O [1750 cm^{-1}] sur les OH [3500-3300 cm^{-1}] en fonction du temps d'allumage plasma (time on) et du temps d'extinction (time off).[Ppic = 30W, p= 0,02 Torr, t= 30 min]*

IV.4 Mouillabilité et morphologie de la surface des couches copolymères plasma p-DMAEMA-co-HDFD

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet des différents paramètres plasma pulsé sur la structuration morphologique et les propriétés de surface des couches de copolymères amphiphiles synthétisés à partir des monomères HDFD et DMAEMA. Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution des propriétés de mouillage. Dans un second temps, nous étudions l'évolution de la morphologie, plus précisément, la structuration et la rugosité des couches par microscopie à force atomique en fonction des paramètres plasma. Les paramètres étudiés sont la puissance de décharge, le pourcentage de HDFD, la pression totale, le temps de dépôt, les temps de décharge et de post-décharge plasma.

IV.4.1 Influence de la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères

La *figure IV-18* présente l'évolution de l'angle de contact de l'eau et du rapport F/O (données XPS) en fonction de la teneur en HDFD dans le mélange des comonomères. L'angle de contact avec l'eau augmente de 41,5º (*pp-DMAEMA*) à 105,2º (*pp-HDFD*) ainsi que le rapport F/O de 0,1 à ∞ avec l'accroissement de la proportion de HDFD dans le mélange. Cette diminution de la mouillabilité s'accompagne d'une quasi disparition de l'énergie de surface polaire γ^p_s (30,2 à 0,4 mJ/m^2). Tout ceci est probablement dû à la proportion de plus en plus importante de groupements apolaires comme les CF_x.

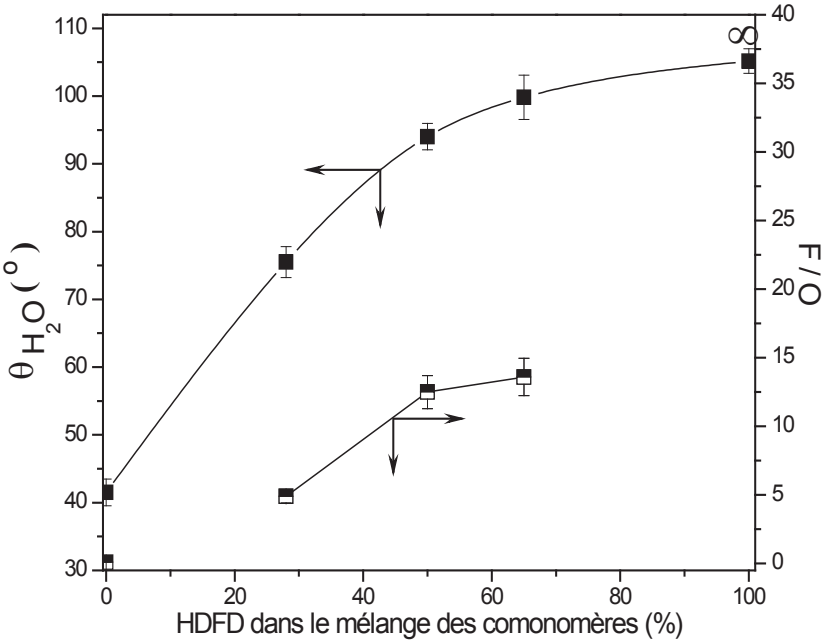
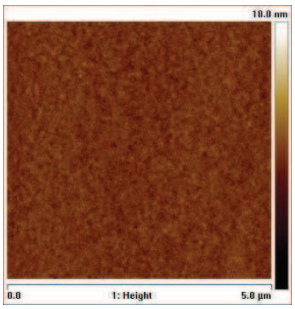
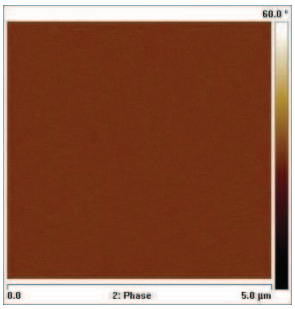
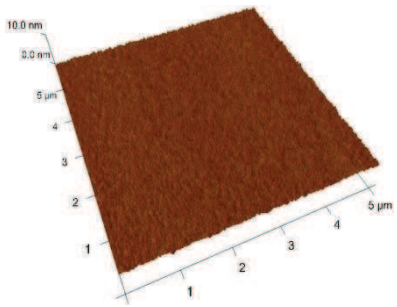
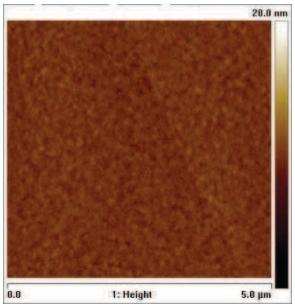
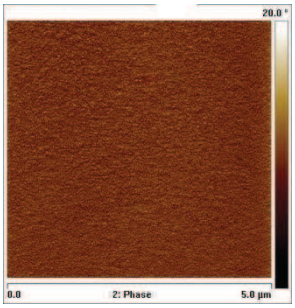
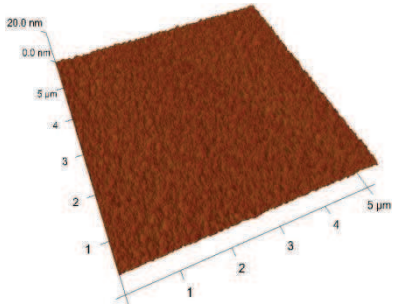
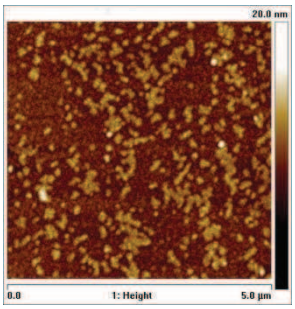
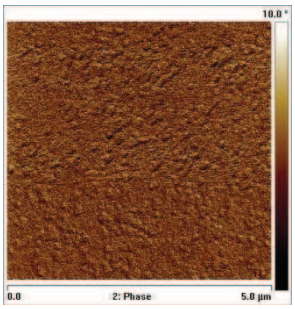
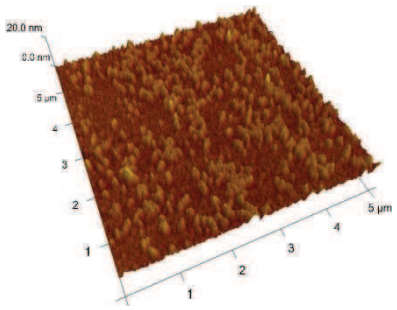
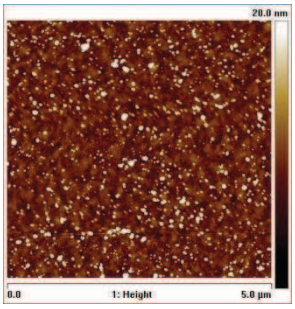
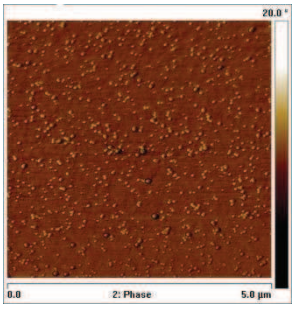
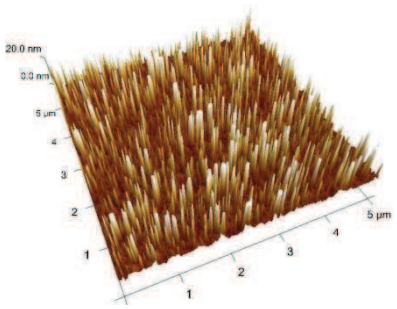


Figure IV- 18. *Evolution de l'angle de contact de l'eau et du rapport F/O en fonction du pourcentage de HDFD dans le mélange des comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

La *figure IV-19* présente les images AFM en mode contact intermittent « *tapping* » des homopolymères *pp-DMAEMA, pp-HDFD* et des copolymères *p-DMAEMA-co-HDFD (28, 50* et *65 %)*. Les films *pp-DMAEMA*, *p-DMAEMA-co-HDFD (28 %)* et *pp-HDFD* apparaissent lisses et relativement homogènes. Pour les films de *p-DMAEMA-co-HDFD (50 %)* et *p-DMAEMA-co-HDFD (65 %),* nous observons l'existence de deux domaines distincts, un minoritaire dispersé dans une matrice continue majoritaire. Cependant, le *p-DMAEMA-co-HDFD (50%)*, présente des agrégats plus conséquents en taille, répartis sur la surface de façon hétérogène. La hauteur de ces agrégats varie de 5 à 12 nm. Les agrégats les plus

sphériques présentent un diamètre de 80 et 150 nm et ceux qui ont une forme plus allongée ont une longueur comprise entre 200 et 600 nm. Le *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* présente de petites structures de forme plus ou moins sphérique. La hauteur majoritaire de ces structures est voisine de 52 nm et le diamètre oscille entre 20 et 130 nm.

	Images topographique 2D	***Images de phase***	***Images 3 D***
pp-DMAEMA			
p-DMAEMA-co-HDFD (28 %)			
p-DMAEMA-co-HDFD (50 %)			
p-DMAEMA-co-HDFD (65 %)			

pp-HDFD

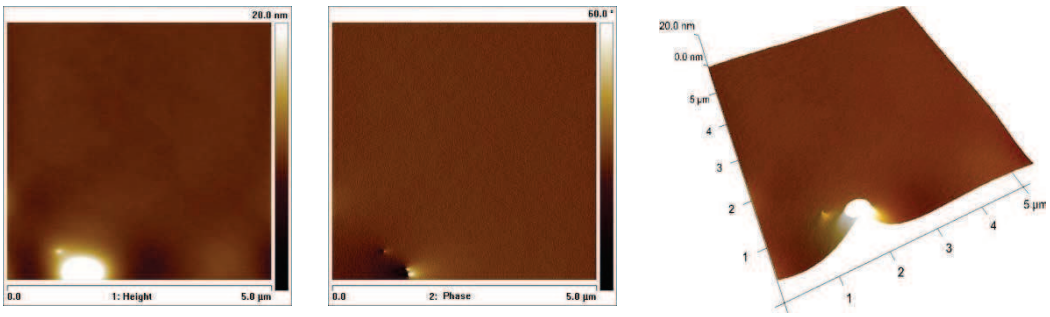


Figure IV- 19. *Images AFM (5x5 µm) de topographie 2D, de phase et 3 D des films de p-DMAEMA-co-HDFD (0%, 28 %, 50%, 65%, 100%). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

La *figure IV-20.b* présente le profil de deux sections du film de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* à 30W. Ces profils sont toujours positifs, indiquant l'absence de trous. La structuration est donc due au phénomène d'agglomération et de coalescence de matière.

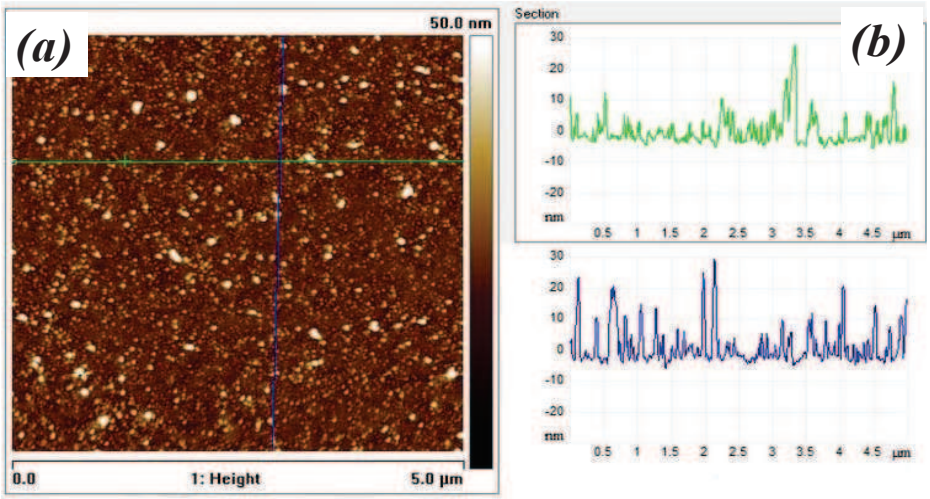


Figure IV- 20. *Image AFM (5x5 µm) d'un film de p-DMAEMA-co-HDFD (65%),* ***(a)*** *topographie et* ***(b)*** *deux sections de l'image topographique.*

De façon complémentaire, nous avons procédé à l'observation de la surface et de la tranche du film de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* par MEB (*figure IV-21)*. On peut observer l'existence de structurations sphériques (nodules) de dimension essentiellement micrométrique en surface, et nanométrique en volume.

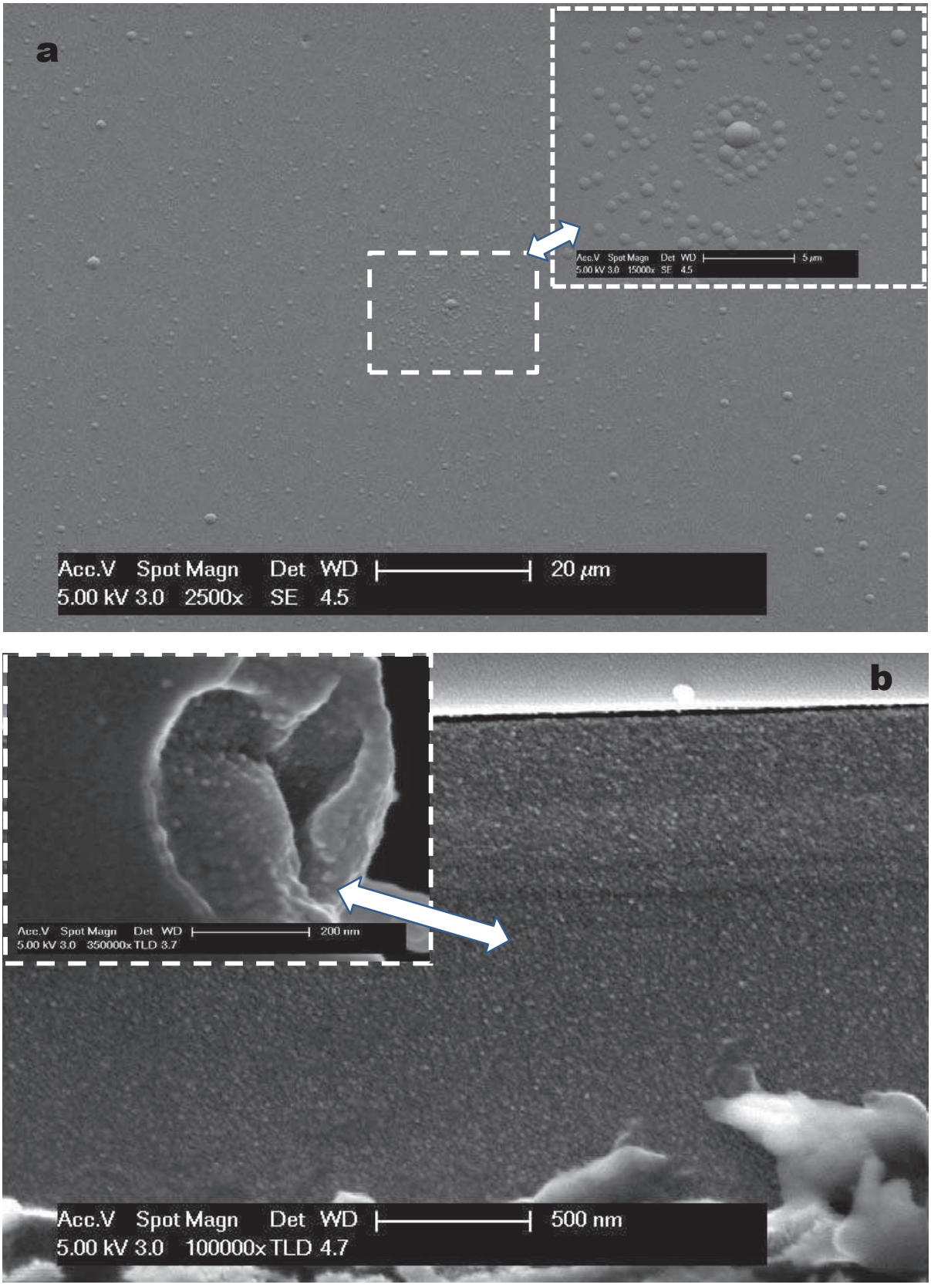


Figure IV- 21. *Images MEB* ***(a)*** *de la surface du film,* ***(b)*** *de la tranche du même échantillon fracturé de p-DMAEMA-co-HDFD (65%). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Ces observations AFM et MEB permettent de conclure à la présence d'un milieu hétérogène, constitué d'une phase minoritaire dispersée dans une matrice continue majoritaire. Compte tenu de la composition en monomère du système (p_{DMAEMA} = 35%), il est raisonnable d'attribuer les domaines minoritaires au *pp-DMAEMA*. Les images AFM d'un film de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* ayant subi un rinçage à l'eau ultra-pure confirment cette conclusion. Comme le montre la *figure IV- 22.b*, les domaines dispersés ont presque totalement disparu après cette extraction, ce qui atteste un enlèvement de matière et en l'occurrence, le *pp-DMAEMA* seul polymère soluble dans l'eau. En effet, on peut supposer que le lavage à l'eau élimine la partie hydrophile du copolymère. Cette extraction a conduit à une surface moins rugueuse, en raison de la perte des structurations. La rugosité moyenne [Ra (5x5 µm)] du film passe de 2,2 nm (avant extraction) à 1,4 nm (après extraction). Ainsi, on peut supposer que la polymérisation plasma conduit à une microséparation ou une ségrégation de phases du copolymère plasma pulsé *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)*, résultant de l'incompatibilité chimique entre les composants hydrophile (*pp-DMAEMA*) et hydrophobe (*pp-HDFD*).

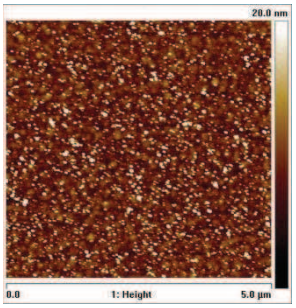
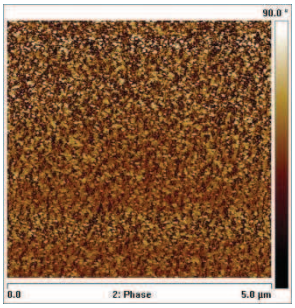
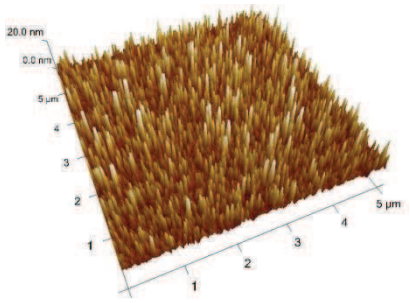
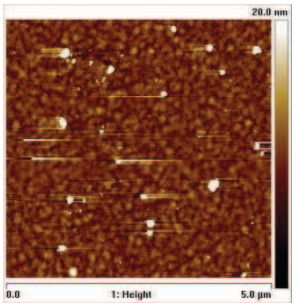
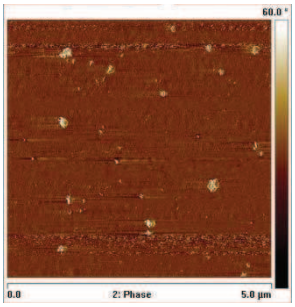
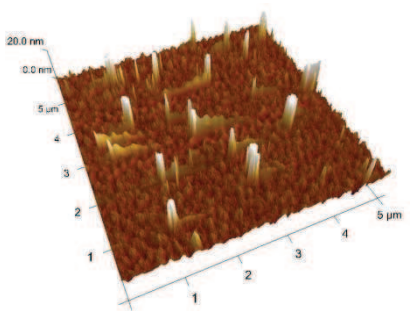
	Images topographique 2D	***Images de phase***	***Images 3 D***
(a)			
(b)			

Figure IV- 22. *Images AFM (5x5 µm) de topographie 2 D, de phase et 3 D d'un film de p-DMAEMA-co-HDFD (65%) à 50W* ***(a)*** *avant extraction,* ***(b)*** *après extraction du DMAEMA du même échantillon. [Ppic= 50 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50%, t= 30 min]*

La *figure IV-23* représente l'évolution de la rugosité (Ra) à 5x5 µm en fonction de la teneur de HDFD dans le mélange des comonomères. La rugosité croît avec l'augmentation du % de HDFD dans le mélange de comonomères et est plus importante que celle des homopolymères. Cela peut s'expliquer par l'incompatibilité intrinsèque entre les composants hydrophile et hydrophobe des polymères utilisés et selon la composition du copolymère qui conduit à des structurations.

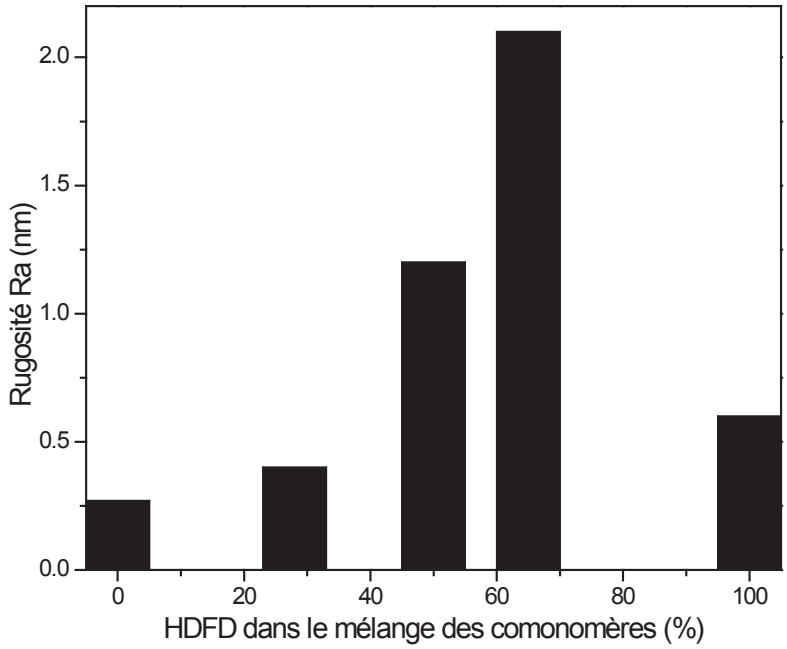


Figure IV- 23. *Evolution de la rugosité Ra (5 x 5 µm) en fonction du pourcentage de HDFD dans le mélange de comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

IV.4.2 Influence de la puissance

La *figure IV-24* présente l'évolution de l'angle de contact de l'eau et du rapport F/O (données XPS) en fonction de la puissance pic. Le rapport F/O et l'angle de contact augmentent avec la puissance jusqu'à 30 W pour arriver à un plateau. Ceci est dû à la diminution du pourcentage de l'oxygène atomique. Deux hypothèses peuvent être proposées. Premièrement, cette diminution en oxygène peut être attribuée à l'augmentation de la fragmentation des liaisons C=O provenant du précurseur DMAEMA et création des radicaux d'oxygène (O•). Ceci est confirmé par la spectroscopie IRTF où le rapport de l'aire des pics CF/C=O augmente avec l'accroissement de la puissance de 10 à 50 W. Cependant, l'énergie de dissociation de cette liaison est plus importante que les autres liaisons constituant ces

précurseurs (*cf. tableau III-2*), mais on peut supposer que les radicaux azotés et fluorés peuvent se recombiner avec les fragments et les radicaux. Deuxièmement, les fonctions polaires et apolaires peuvent se réorganiser une fois l'échantillon en contact avec l'air considéré comme milieu peu hydrophile. Les composés fluorés s'orienteront préférentiellement vers l'interface alors que, les composés polaires se réorienteront vers l'intérieur du film.

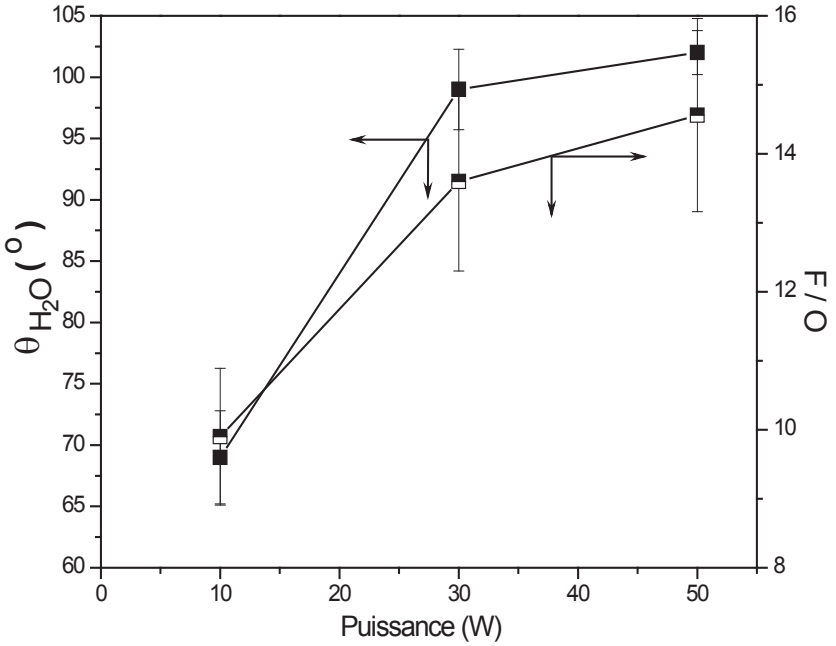


Figure IV- 24. *Evolution de l'angle de contact de l'eau et du rapport F/O de p-DMAEMA-co-HDFD (65%) en fonction de la puissance (Ppic). [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

La *figure IV-25* présente les images 3 D et 2 D en hauteur et en phase obtenues par AFM en mode « *tapping* », d'un film de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* plasma pulsé à 10, 30, 50 et 80W.

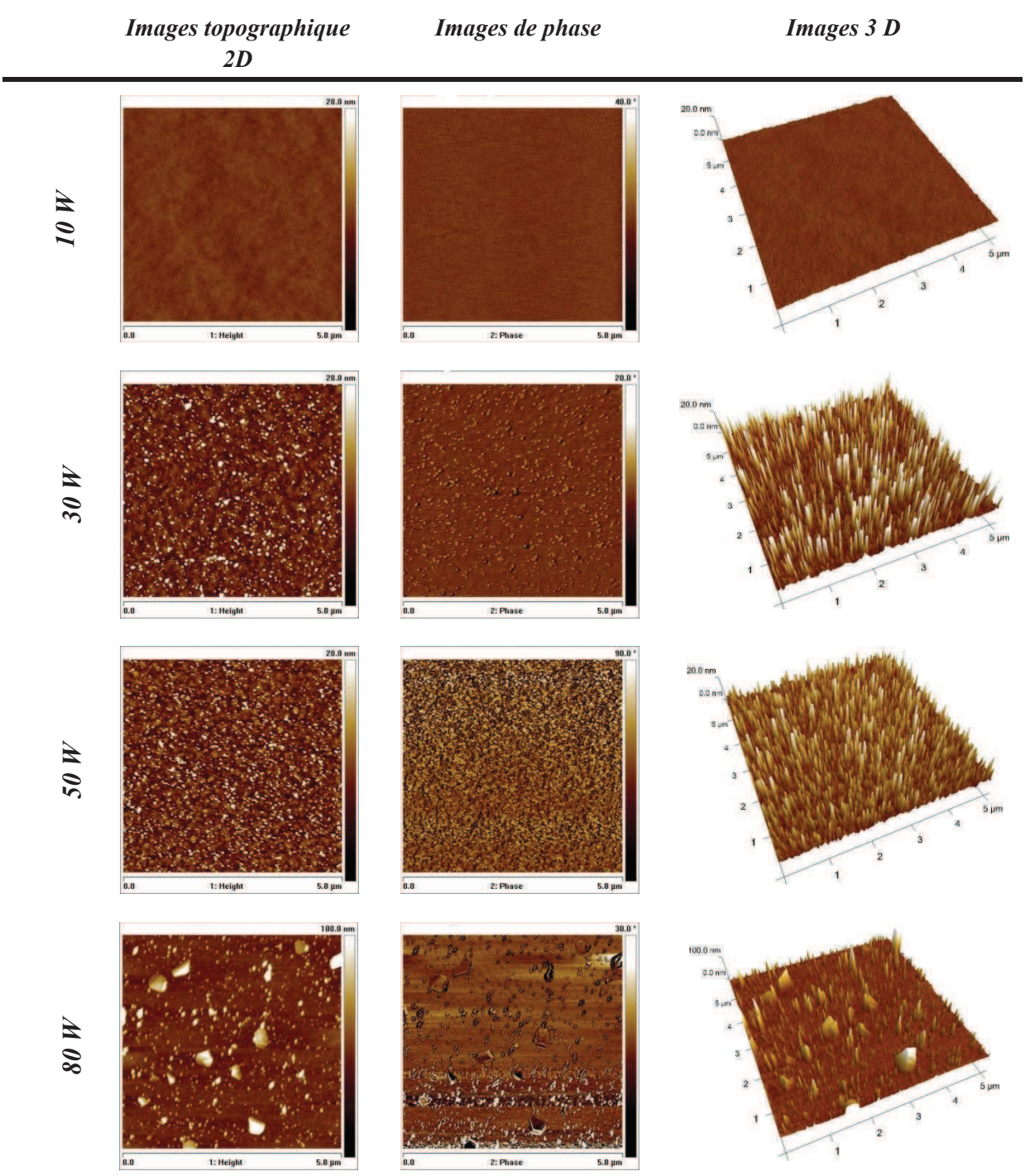


Figure IV- 25. *Images AFM (5x5 µm) de topographie 2D, de phase et 3 D de p-HDFD-co-DMAEMA (65%) plasma pulsé en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50%, t= 30 min]*

L'analyse AFM de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* pour une puissance de 10W montre une surface de faible rugosité (*images topographiques 2D* et *3D*) et homogène (*image de phase*). En revanche, à partir de 30W, on peut distinguer une structuration de petits domaines

de forme plus ou moins sphérique. La taille des domaines est assez polydisperse (*tableau IV-6).*

Tableau IV- 6. *Hauteur et diamètre des structurations du p-DMAEMA-co-HDFD (65%) en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

p-DMAEMA-co-HDFD (65%)	***10W***	***30W***	***50W***	***80W***
Hauteur (nm)	**-**	52	42	53 / 130
Diamètre (nm)	**-**	38-113	37-98	37-102 / 400

La *figure IV-26* présente l'évolution de la rugosité (Ra) à 5x5 µm en fonction de la puissance. La rugosité croît entre 10 et 80 W. L'augmentation de Ra à 80W, doit être associée à la présence de structurations dues à d'importants phénomènes de coalescence.

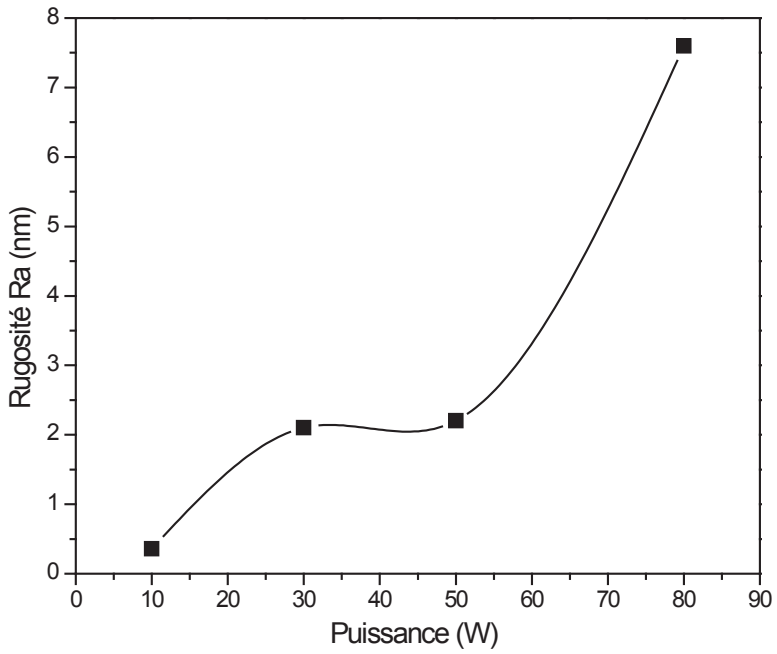


Figure IV- 26. *Evolution de la rugosité Ra (5x5 µm) du p-DMAEMA-co-HDFD (65%) en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

IV.4.3 Influence du temps de dépôt

La *figure IV-27* présente l'évolution de l'angle de contact de l'eau et du rapport F/O (données XPS) en fonction du temps de dépôt (15, 30 et 40 min). Nous remarquons que l'angle de contact augmente, ainsi que le rapport F/O avec l'accroissement du temps de dépôt.

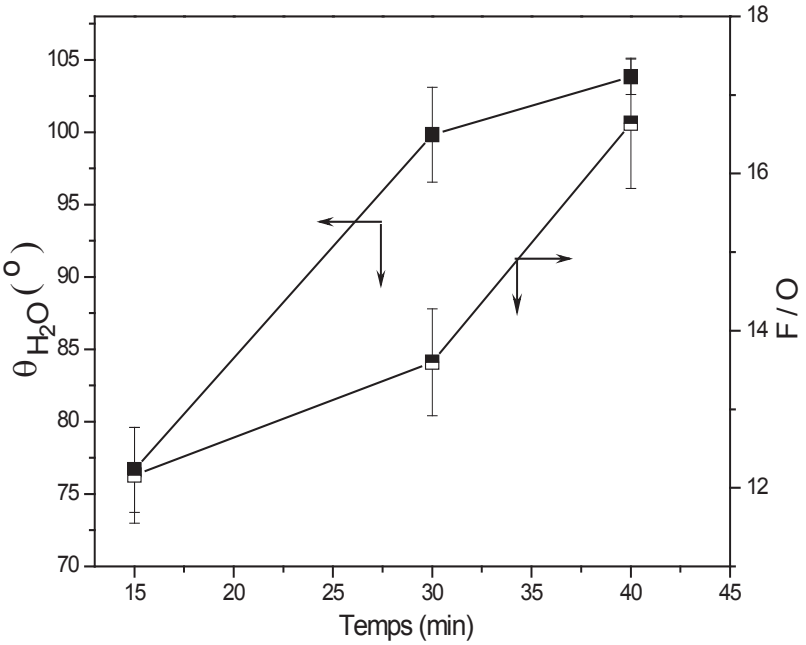


Figure IV- 27. *Evolution de l'angle de contact de l'eau et du rapport F/O en fonction du temps de dépôt de p-DMAEMA-co-HDFD (65%). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %]*

La topographie du *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* (5x5 µm) est présentée sur la *figure IV- 28* pour des temps de dépôt de 15, 30 et 40 minutes. Ainsi, le *tableau IV-7* illustre la hauteur moyenne et le diamètre des sphères présentes à la surface. Pour des temps de dépôt plus longs, les structurations deviennent plus visibles, avec un processus de nucléation / croissance du film de plus en plus favorable.

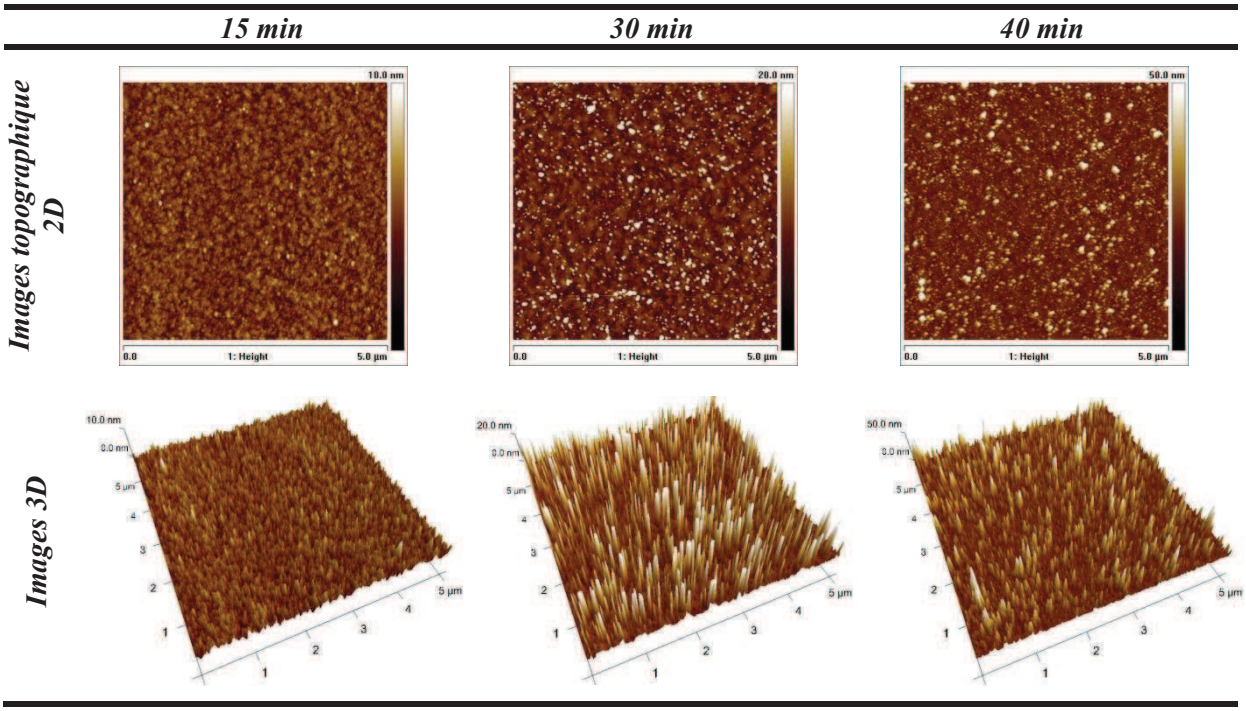


Figure IV- 28. *Images AFM (5x5 µm) de topographie 2 D et 3 D de p-HDFD-co-DMAEMA (65%) plasma pulsé en fonction de temps de dépôt. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50%]*

Tableau IV-7. *Hauteur et diamètre des structurations dans le p-DMAEMA-co-HDFD (65%) en fonction du temps de dépôt. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %]*

p-DMAEMA-co-HDFD (65%)	***15 min***	***30 min***	***40 min***
Hauteur (nm)	6,5	52	57
Diamètre (nm)	28-80	38-113	37-120

La *figure IV-29* présente l'évolution de la rugosité (Ra) à 5x5 µm en fonction du temps de dépôt. La rugosité des films de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* augmente lorsque le temps de dépôt augmente de 15 à 40 min. Cette augmentation de rugosité peut être expliquée par un apport de matière de plus en plus conséquent avec l'augmentation du temps de dépôt conduisant à l'accroissement de la hauteur des structurations avec le temps.

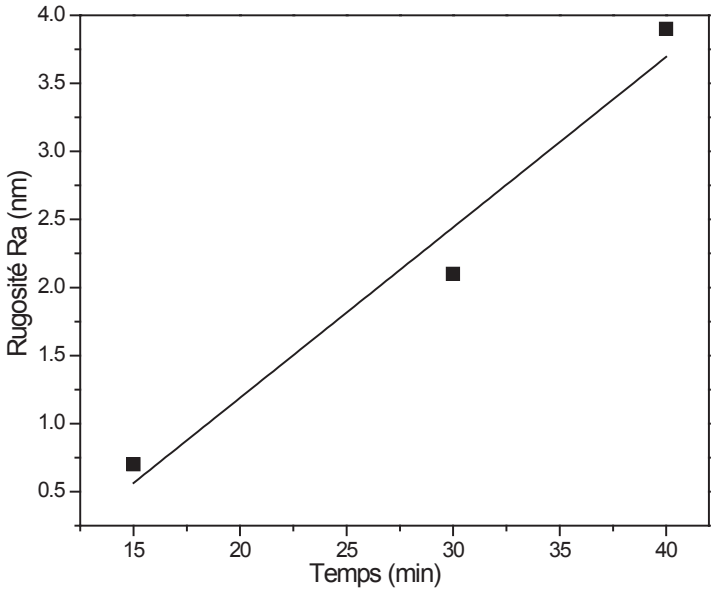
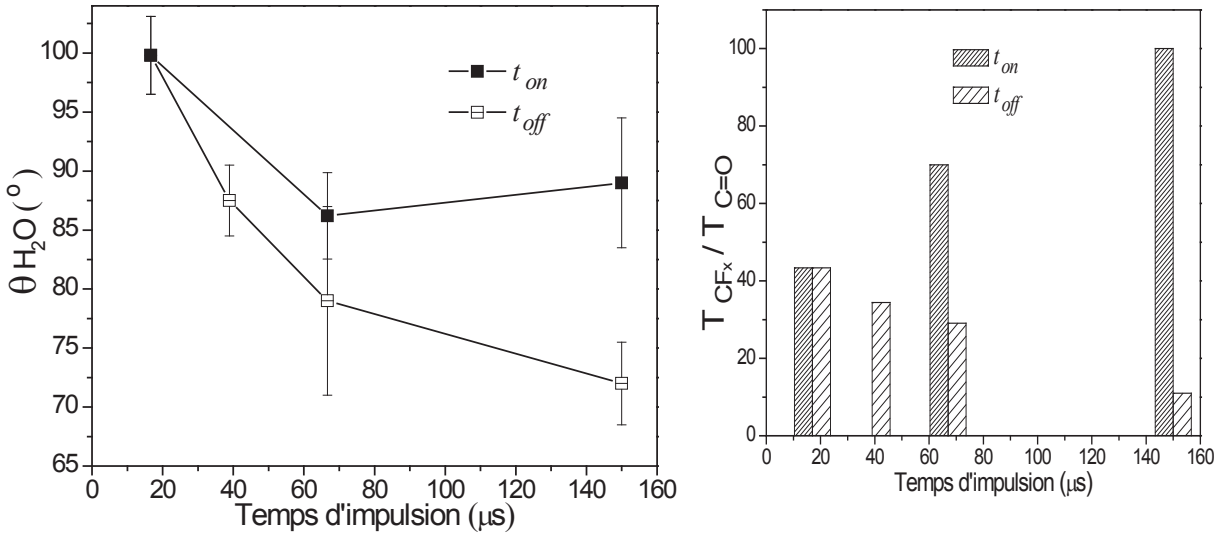


Figure IV- 29. *Evolution de la rugosité Ra (5 x5µm) en fonction du temps de dépôt de p-DMAEMA-co-HDFD (65%). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %]*

IV.4.4 Influence des temps de décharge et de post-décharge plasma

La *figure IV-30.a* présente l'évolution de l'angle de contact de l'eau de films de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* obtenus à 30W en mode pulsé pour trois durées de temps de décharge compris entre 17 et 150 µs (t_{off}= 17 µs) et celle obtenue pour quatre temps de post-décharge (t_{on}= 17 µs). L'angle de contact de la surface de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* diminue lorsque le temps d'impulsion augmente de 17 µsà 67µs, puis atteint un plateau . D'après la *figure IV-30.b*, le rapport des aires des pics des liaisons CF_x/C=O augmente lorsque la durée du time on augmente. Dans ces conditions, plus d'énergie est rapportée au système, favorisant les processus d'ablation et de fragmentation des précurseurs et la rupture des liaisons C=O. Lorsque le temps d'allumage est gardé constant (17 µs) et que le temps d'extinction du plasma augmente, le rapport CF_x/C=O et l'angle de contact avec l'eau diminuent mais cette diminution de l'angle de contact est plus importante qu'avec le *time on*. Comme vu précédemment dans l'étude de l'influence du temps d'extinction sur la structure du film de *p-DMAEMA-co-HDFD*, un temps long de post-décharge plasma (*figure IV-16 a et b)* permet de mieux conserver la structure de *pp-HDFD*, les ions et les électrons disparaissent rapidement stoppant ainsi la dégradation de la surface et la fragmentation de la structure du copolymère.



(a) **(b)**

Figure IV- 30. *Evolution* ***(a)*** *de l'angle de contact de l'eau,* ***(b)*** *durapport des aires des pics des liaisons CF_x [1350-1020] sur l'aire des pics des C=O [1750], de films p-DMAEMA-co-HDFD (65%) en fonction du temps d'allumage (t_{off}= 17 µs) et du temps d'extinction du plasma (t_{on}= 17 µs). [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t= 30 min]*

Les images AFM des films de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* élaborés avec différents temps de décharge sont présentées sur la *figure IV-31*. On observe, pour un t_{on} de 17 µs, des structurations de taille variable. A partir d'un temps d'allumage de 67 µs, la taille des agrégats devient conséquente, dû au phénomène de coalescence.

Les images AFM de films déposés avec un temps d'allumage fixe de 17 µs et un temps d'extinction variant de 17 à 150µs sont reportées sur la *figure IV-32*. L'absence de structurations est observée sur les films de *p-DMAEMA-co-HDFD (65 %)* lorsque le temps d'extinction croît, ceci est dû au fait que la copolymérisation a surtout lieu pendant le *time on.*

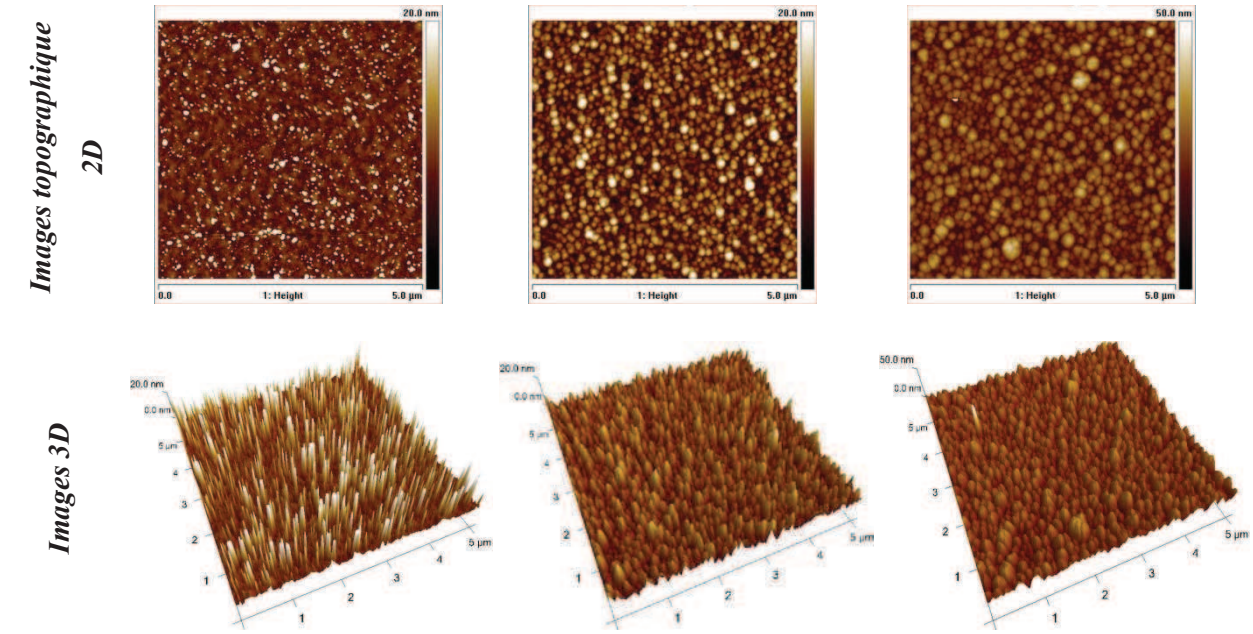


Figure IV- 31. *Images AFM (5x5 µm) de topographie 2 Det 3 D de p-HDFD-co-DMAEMA (65%) en fonction du temps d'allumage (17, 67 et 150 µs) avec t_{off}= 17 µs. [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t= 30 min]*

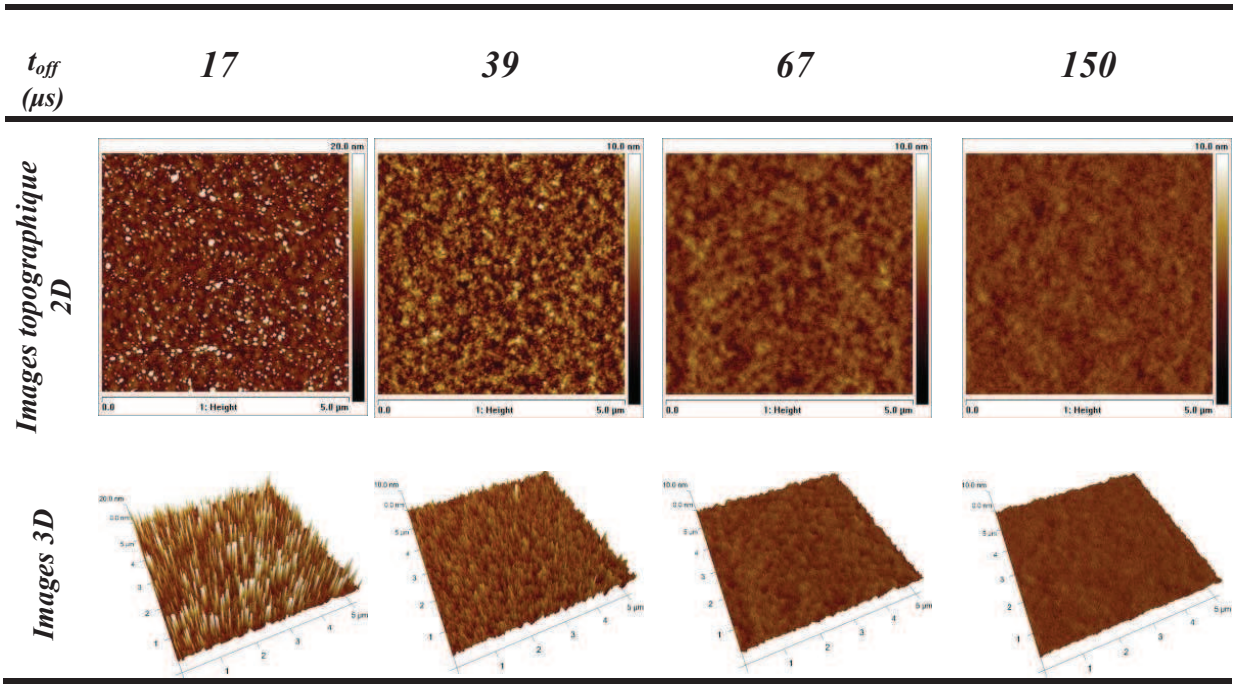


Figure IV- 32. *Images AFM (5x5 µm) de topographie 2 Det 3 D de p-HDFD-co-DMAEMA (65%) en fonction du temps d'extinction (17, 39, 67 et 150 µs) avec t_{on}= 17 µs. [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t= 30 min]*

La *figure IV-33* représente l'effet des temps de décharge et de post-décharge plasma sur la rugosité des films de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)*. La rugosité (R_a) augmente lorsque le temps d'allumage augmente. En revanche, elle diminue lorsque le temps d'extinction augmente.

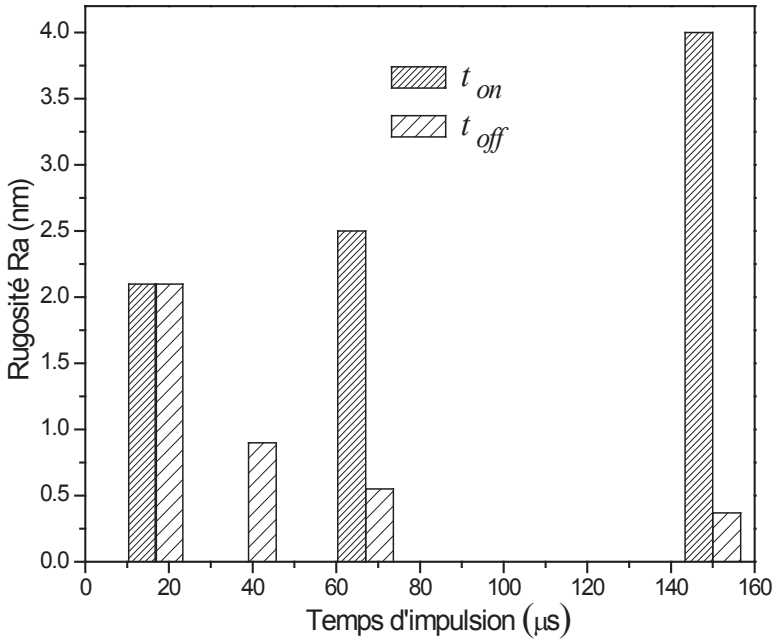


Figure IV- 33. *Evolution de la rugosité Ra (5 x5µm) de p-DMAEMA-co-HDFD (65%) en fonction des temps de décharge et de post- décharge. [p= 0,02 Torr, Ppic= 30 W, t= 30 min]*

IV.5 Conclusion

La copolymérisation plasma pulsé des comonomères HDFD et DMAEMA, a permis d'élaborer en une seule étape une couche mince organique ayant les propriétés chimiques et morphologiques appropriées.

Pour n'importe quel pourcentage de HDFD dans le mélange des comonomères, les copolymères *p-DMAEMA-co-HDFD* présentent une cinétique et une mouillabilité comprise entre celles des comonomères.

Les analyses FTIR et XPS des copolymères, ont montré quelle que soit la proportion de HDFD dans le mélange des comonomères, l'absence de nouvelles bandes IR ou composantes XPS. Ce résultat semble indiquer qu'il n'y a pas d'interactions entre les

précurseurs dans la phase plasma. De plus, l'étude de l'influence de la puissance, des temps de décharge et de post-décharge plasma pour le copolymère montre les mêmes évolutions que pour les homopolymères. Toutes ces raisons d'invariance de comportement et d'absence de nouvelles bandes IR, permettent de conclure que le copolymère se présente plutôt sous forme d'un mélange de polymères ou d'un copolymère à bloc mais pas d'un copolymère statistique ou alterné. Ce résultat tend à prouver la présence d'une structuration chimique.

Les analyses AFM et MEB révèlent une structuration morphologique des copolymères pour des conditions de dépôt appropriés. Ainsi, on a remarqué que la polymérisation plasma conduit à une microséparation de phases du copolymère plasma pulsé *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)*, résultant de l'incompatibilité chimique entre les composants hydrophile (*pp-DMAEMA*) et hydrophobe (*pp-HDFD*).

IV.6 Références

1. Golub, M. A.; Wydeven, T.; Cormia, R. D., Plasma copolymerization of ethylene and tetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992,** 30, (13), 2683-2692.

2. Beck, A. J.; Jones, F. R.; Short, R. D., Plasma copolymerization as a route to the fabrication of new surfaces with controlled amounts of specific chemical functionality. *Polymer* **1996,** 37, (24), 5537-5539.

3. France, R. M.; Short, R. D.; Duval, E.; Jones, F. R.; Dawson, R. A.; MacNeil, S., Plasma copolymerization of allyl alcohol 1,7-octadiene: surface characterization and attachment of human keratinocytes. *Chemistry of Materials* **1998,** 10, (4), 1176-1183.

4. Lidia, M. G.; Pilar, M.; Guillermo, J. C.; Ma. Guadalupe, O.; Cuauhtemoc, P.; Juan, M.; Roberto, O., Plasma copolymerization of ethylene glycol and allylamine. *Macromol Symp* **2009,** 283-284, (1), 7-12.

5. Kumar, V.; Pulpytel, J.; Giudetti, G.; Rauscher, H.; Rossi, F.; Arefi-Khonsari, F., Amphiphilic copolymer coatings via plasma polymerisation process: switching and anti-biofouling characteristics. *Plasma Processes and Polymers* **2011,** 8, (5), 373-385.

6. Bhatt, S.; Pulpytel, J.; Ceccone, G.; Lisboa, P.; Rossi, F.; Kumar, V.; Arefi-Khonsari, F., Nanostructure protein repellant amphiphilic copolymer coatings with optimized surface energy by inductively excited low pressure plasma. *Langmuir* **2011,** 27, (23), 14570-14580.

7. Zhang, C.; Hu, J.; Wang, X.; Toyoda, H.; Nagatsu, M.; Zhang, X.; Meng, Y., Microphase separated hydroxide exchange membrane synthesis by a novel plasma copolymerization approach. *Journal of Power Sources* **2012,** 198, (15), 112-116.

8. Anderson, K. D.; Young, S. L.; Jiang, H.; Jakubiak, R.; Bunning, T. J.; Naik, R. R.; Tsukruk, V. V., Plasma-enhanced copolymerization of amino acid and synthetic monomers. *Langmuir* **2012,** 28, (3), 1833-1845.

9. Manakhov, A.; Moreno-Couranjou, M.; Boscher, N. D.; Rogé, V.; Choquet, P.; Pireaux, J.-J., Atmospheric pressure pulsed plasma copolymerisation of maleic anhydride and vinyltrimethoxysilane: influence of electrical parameters on chemistry, morphology and deposition rate of the coatings. *Plasma Processes and Polymers* **2012,** 9, (4), 435-445.

10. Bhatt, S.; Pulpytel, J.; Mirshahi, M.; Arefi-Khonsari, F., Catalyst-free plasma-assisted copolymerization of poly(å-caprolactone)-poly(ethylene glycol) for biomedical applications. *ACS Macro Lett.* **2012,** 1, 764-767.

11. Bhatt, S.; Pulpytel, J.; Mirshahi, M.; Arefi-Khonsari, F., Nano thick poly(ε-caprolactone)-poly(ethylene glycol) coatings developed by catalyst-free plasma assisted copolymerization process for biomedical applications. *RSC Advances* **2012,** 2, (24), 9114-9123.

12. Feng, J.; Huang, W., Nanostructured ultra-low-κ porous fluoropolymer composite films via plasma co-polymerization of hydrophobic and hydrophilic monomers and subsequent hydrolysis treatment. *European Polymer Journal* **2007,** 43, (9), 3773-3779.

13. Kobayashi, H. S., M.; Bell, A. T., The role of halogens in the plasma polymerization of hydrocarbons. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1974,** 8, (8), 1345-1360.

14. Yasuda, H., *Plasma Polymerization*. Academic Press: New York, **1985**.

15. Golub, M. A.; Wydeven, T., Relative rates for plasma homo- and copolymerizations of a homologous series of fluorinated ethylenes. *Plasmas and Polymers* **1998,** 03, (1), 35-42.

16. Bellamy, L. J., *Advances in Infrared Group Frequencies*. Methuen: London, **1968**.

17. Herbert, P. A. F.; O'Neill, L.; Jaroszyńska-Wolińska, J.; Stallard, C. P.; Ramamoorthy, A.; Dowling, D. P., A comparison between gas and atomized liquid precursor states in the deposition of functional coatings by pin corona plasma. *Plasma Processes and Polymers* **2011,** 8, (3), 230-238.

18. Kumar, V.; Pulpytel, J.; Arefi-Khonsari, F., Fluorocarbon coatings via plasma enhanced chemical vapor deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate-1, spectroscopic characterization by FT-IR and XPS. *Plasma Processes and Polymers* **2010,** 7, (11), 939-950.

19. Zhang, Y.; Yang, G. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Huang, W.; Huan, A. C. H.; Lai, D. M. Y., Characterization of fluoropolymer films deposited by magnetron sputtering of poly(tetrafluoroethylene) and plasma polymerization of heptadecafluoro-1-decene (HDFD) on (100)-oriented single-crystal silicon substrates. *Surface and Interface Analysis* **2002,** 34, (1), 10-18.

20. Huang, C.; Liu, C.-H.; Hsu, W.-T.; Chou, T.-H., Chamberless plasma polymerization of fluorocarbon thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010,** 356, (35-36), 1791-1794.

21. Coulson, S. R.; Woodward, I. S.; Badyal, J. P. S.; Brewer, S. A.; Willis, C., Ultralow surface energy plasma polymer films. *Chemistry of Materials* **2000,** 12, (7), 2031-2038.

22. Wang, X.; Somsen, C.; Grundmeier, G., Ageing of thin Ag/fluorocarbon plasma polymer nanocomposite films exposed to water-based electrolytes. *Acta Materialia* **2008,** 56, (4), 762-773.

23. Wang, X.; Zuo, J.; Keil, P.; Grundmeier, G., Comparing the growth of PVD silver nanoparticles on ultra thin fluorocarbon plasma polymer films and self-assembled fluoroalkyl silane monolayers. *Nanotechnology* **2007,** 18, (26), 265303.

24. Laguardia, L.; Ricci, D.; Vassallo, E.; Cremona, A.; Mesto, E.; Grezzi, F.; Dellera, F., Deposition of super-hydrophobic and oleophobic fluorocarbon films in radio frequency glow discharges. *Macromolecular Symposia* **2007,** 247, (1), 295-302.

25. Guerrouani, N.; Baldo, A.; Maarouf, T. b.; Belu, A. M.; Kassis, C. M.; Mas, A., Fluorinated-plasma coating on polyhydroxyalcanoate PHBV: Effect on the biodegradation. *Journal of Fluorine Chemistry* **2007,** 128, (8), 925-930.

26. Moffitt, C. E.; Yu, Q. S.; Reddy, C. M.; Wieliczka, D. M.; Yasuda, H. K., XPS analysis of the aging of thin, adhesion promoting, fluorocarbon treatments of DC plasma polymers. *Plasmas and Polymers* **2001,** 6, (4), 193-209.

27. Beamson, G.; Briggs, D., *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*. John Wiley & Sons: Chichester, England, **1992**.

Chapitre V

Etude comparative de la copolymérisation plasma de six mélanges de comonomères

V.1 Introduction

Dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié la polymérisation et la copolymérisation plasma de deux précurseurs le HDFD et le DMAEMA. Ce chapitre est consacré à une étude comparative de la copolymérisation plasma de six mélanges de comonomères, couvrant une large gamme de polarité et de tension superficielle, et possédant des structures et des groupements fonctionnels variés. Certains ont été étudiés dans la littérature, comme l'alcool allylique (AA) [1-5], l'acide acrylique (AAc) [6-13], l'aniline (ANi) [14, 15]. D'autres structures ont été moins étudiées, comme les composés fluorés le 1H,1H,2H-perfluoro-1-décène (HDFD), les composés éthérés le diéthylèneglycol diméthyl éther (DEGDME) [16-18] et les acrylates le 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (DMAEMA). L'ensemble des molécules utilisées est présenté en termes de nomenclature officielle, nom d'usage, structure et acronyme dans le *chapitre II*.

La *figure V-1* présente l'histogramme des différents précurseurs selon leur tension superficielle. Le HDFD, monomère hydrophobe, possède la tension de surface la plus petite, de l'ordre de 13,56 mN/m. Par contre, les autres précurseurs plus hydrophiles, ont une tension de surface qui varie entre 23 et 43 mN/m.

Les différents copolymères synthétisés sont les *p-AA-co-HDFD*, *p-AAc-co-HDFD*, *p-ANi-co-HDFD*, *p-DEGDME-co-HDFD*, *p-DMAEMA-co-HDFD*, *p-DMAEMA-co-ANi*. La plupart sont issus d'un comonomère hydrophile et d'un hydrophobe, à l'exception du dernier synthétisé à partir de deux précurseurs polaires.

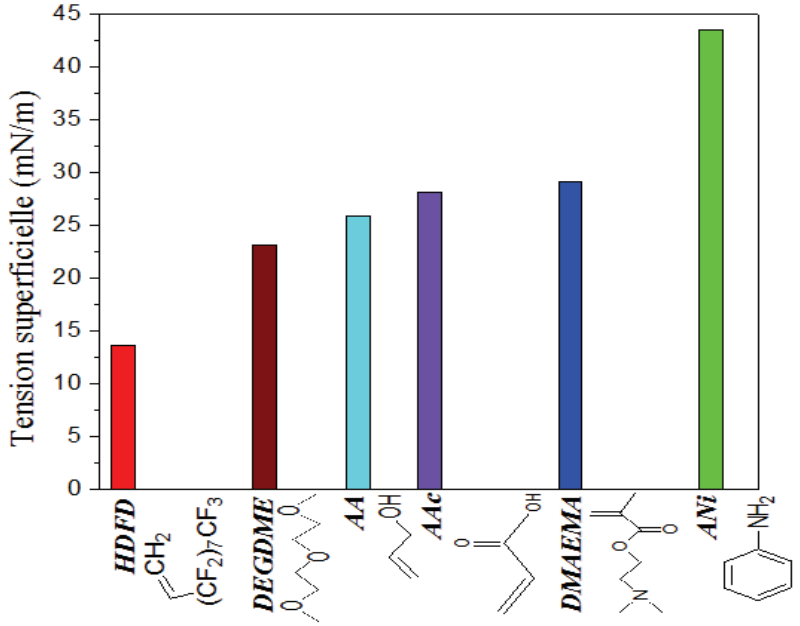


Figure V- 1. *Histogramme des différents précurseurs en fonction de la tension superficielle théorique.*

Le *tableau V-1* présente l'ordre de grandeur de la différence de la tension superficielle entre les six mélanges des comonomères cités auparavant.

Tableau V- 1. *Ordre de grandeur de la différence de la tension superficielle entre les différents mélanges des comonomères*

	HDFD-ANi	***HDFD-DMAEMA***	***HDFD-AAC***	***HDFD-AA***	***HDFD-DEGDME***	***DMAEMA-ANi***
$\neq \gamma$ (mN/m)	29,84	15,53	14,54	12,24	9,57	14,31

Ce chapitre est organisé comme suit :

- dans une première partie, l'influence des paramètres plasma tels que la puissance, la proportion de HDFD ou d'ANi dans les mélanges des comonomères sur la cinétique de croissance des films de copolymère plasma sera étudiée,

- dans une seconde partie, l'influence de ces paramètres sur la structure et la composition chimique des copolymères plasma sera montrée,

- dans une troisième partie, l'effet de ces paramètres plasma sur la morphologie de ces couches minces sera pris en considération.

V.2 Cinétique de dépôt des copolymères plasma

V.2.1 Influence de la proportion d'un des monomères dans le mélange des comonomères

En se basant sur la polarité et la différence de tension superficielle entre les précurseurs (*tableau V-1*), l'étude de l'influence de la proportion d'un des monomères dans le mélange des comonomères sur la cinétique de dépôt a été réalisée. La *figure V-2* montre l'évolution de l'épaisseur par pulse en fonction de la proportion de HDFD. On observe une augmentation de l'épaisseur par pulse avec l'accroissement du pourcentage de HDFD dans les mélanges des comonomères. Ainsi, lorsque la concentration de HDFD croît dans la phase plasma, on augmente les espèces responsables du dépôt. De la même manière, pour *p-DMAEMA-co-ANi* (*figure V-3*), lorsque la concentration d'ANi dans la phase plasma augmente, les espèces responsables du dépôt augmentent aussi.

D'autre part, la vitesse de dépôt semble dépendante de la différence de polarité entre les précurseurs. En effet, elle est d'autant plus importante que la différence de tension superficielle est grande.

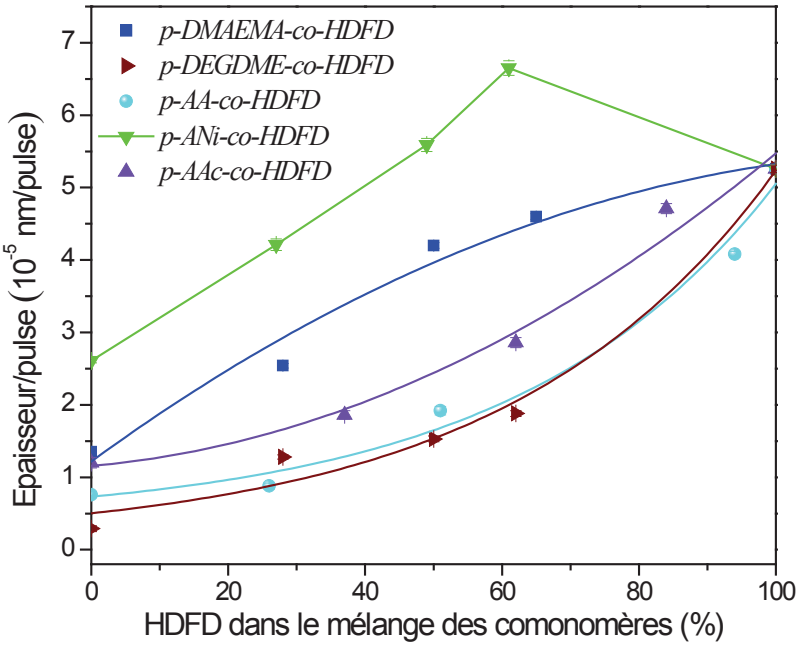


Figure V- 2. *Evolution des épaisseurs par pulse à 30 W en fonction de la teneur de HDFD dans la phase plasma. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

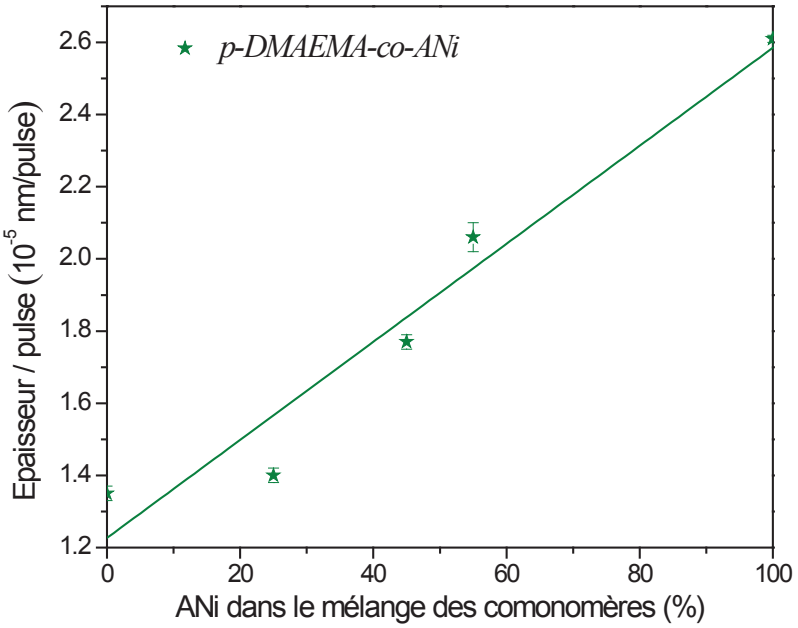


Figure V- 3. *Evolution des épaisseurs par pulse à 30 W en fonction de la teneur d'ANi dans la phase plasma. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

V.2.2 Influence de la puissance

L'évolution de l'épaisseur par pulse des différentes couches de copolymères plasma en fonction de la puissance est présentée dans la *figure V-4.* Pour cette étude, la sélection

d'une proportion précise d'un des comonomères (HDFD ou ANi) dans le mélange initial a été réalisée de manière à obtenir les groupements fonctionnels caractéristiques des deux homopolymères.

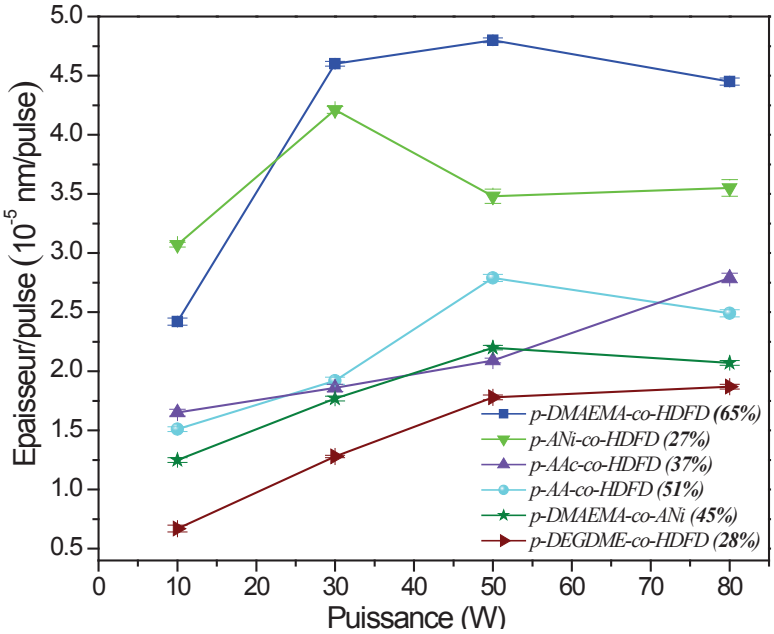


Figure V- 4. *Evolution de l'épaisseur par pulse des différents copolymères en fonction de la puissance (Ppic). [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Jusqu'à 50 W, pour *p-DMAEMA-co-HDFD*, *p-DEGDME-co-HDFD*, *p-AA-co-HDFD* et *p-DMAEMA-co-ANi* et jusqu'à 30W, pour *p-ANi-co-HDFD*, la vitesse de dépôt augmente avec la puissance pour ensuite diminuer ou atteindre un plateau comme dans le cas de *p-DEGDME-co-HDFD*. Cela peut être expliqué par une compétition entre dépôt et dégradation de la couche copolymère. Ainsi, à partir de 50W (ou 30 W pour *p-ANi-co-HDFD*) le plasma est déficient en précurseurs et des phénomènes de gravure plus importants sont observés, conduisant ainsi à une diminution de la vitesse de dépôt. A faible puissance, les molécules de comonomères sont peu fragmentées. L'énergie injectée dans le système crée des radicaux par coupure de liaisons, qui se recombinent pour former les (co)polymères. Lorsque la puissance augmente, la quantité de radicaux formés augmente car la fragmentation des comonomères est plus importante engendrant une épaisseur des films déposés plus conséquente. Mais une augmentation trop importante de la puissance (à partir de 30W ou 50 W) entraîne la rupture de la quasi-totalité des liaisons des comonomères (*Cf. les spectres FTIR Annexe A.2.3*). La structure des couches minces (co)polymères devient alors plus désordonnée et réticulée. Toutefois, il faut noter que pour *p-AAc-co-HDFD* l'épaisseur déposée par pulse augmente

presque linéairement avec la puissance pic, ceci est expliqué par la faible fragmentation des précurseurs avec l'augmentation de la décharge (*cf. figure A-13.a*). En effet, Morent et al. [12] ont montré qu'une faible fragmentation des monomères entraîne un taux élevé de dépôt.

V.3 Structure des copolymères plasma

Dans cette partie, la caractérisation des couches minces obtenues repose sur les spectroscopies FTIR et XPS, afin de mettre en évidence leur structure chimique.

V.3.1 Préliminaire

Nous récapitulons dans cette partie la structure des différents homopolymères plasma (dont les spectres IR et XPS sont donnés en annexe *A.2.1*). Les *tableaux V-2* et *V-3* présentent les principales bandes d'absorption (FTIR) et composantes du C1s (XPS) caractéristiques de chaque homopolymère plasma. On remarque une conservation partielle des groupements fonctionnels distinctifs des précurseurs (cycle aromatique pour l'ANi, groupement acrylate et amine pour le DMAEMA, fonction éther pour le DEGDME, fonction acide OH pour l'AAc et l'AA et groupements CF_x pour HDFD).

Tableau V- 2. *Principales bandes d'absorption IR caractéristiques de chaque homopolymère plasma. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

pp-ANi [14]		***pp-DMAEMA***		***pp-DEGDME*** [17, 18]	
υ (cm^{-1})	*bandes*	*υ (cm^{-1})*	*bandes*	*υ (cm^{-1})*	*bandes*
3369	ν N-H as/s amine secondaire	3500-3300	ν N-H/O-H	3550-3250	ν O-H
3034	ν C-H aromatique + aliphatique insaturé	2950-2770	ν C-H_x saturé	1700	ν C=O
2928	ν C-H saturé	1750	ν C=O	1180-1000	ν C-O-C/C-O
1600	ν C=C aromatique + aliphatique	1577	ν C=C		
1500	ν C=C aromatique	1160	ν C-N amine tertiaire		

pp-AAc [6-9]		***pp-AA*** [2, 4, 5]		***pp-HDFD***	
υ (cm^{-1})	*bandes*	*υ (cm^{-1})*	*bandes*	*υ (cm^{-1})*	*bandes*
3500-2500	ν O-H	3600-3000	ν O-H	1350-1020	ν CF_x
1700	ν C=O	1700	ν C=O	720	δ CF
				650	δ CF_2

Tableau V- 3. *Principales composantes de C1s (XPS) de chaque homopolymère plasma. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

pp-ANi [19]		***pp-DMAEMA***		***pp-DEGDME*** [16]	
Position (eV)	*composante*	*Position (eV)*	*Attribution des composantes*	*Position (eV)*	*Attribution des composantes*
285,9	C-N	285,9	C-COOR, C-N	286,5	C-O, C-O-C
286,95	C=N, C-O, C≡N	286,6	C-O, C=N	287,7	C=O, O-C-O
		287,4	O-C-N, C=O	289,1	O-C=O

pp-AAc [7]		***pp-AA*** [1]		***pp-HDFD***	
Position (eV)	*Attribution des composantes*	*Position (eV)*	*Attribution des composantes*	*Position (eV)*	*Attribution des composantes*
286,7	C-OH, C-O-C	286,5	C-OH	289,1	C-CF_x
287,8	C=O, O-C-O	287,9	C=O	291,6	CF_2
289,3	COOH/R	289,3	COOR	293,6	CF_3

V.3.2 Mise en évidence de la structuration chimique des copolymères

La *figure V-5* présente les spectres IRTF des couches copolymères plasma pulsé pour différents mélanges. Par comparaison avec les spectres des homopolymères, on observe que les copolymères présentent bien les différents groupements fonctionnels caractéristiques de chaque homopolymère. De plus, il n'apparaît pas de nouvelles bandes d'absorption, indiquant ainsi l'absence d'interaction entre les précurseurs.

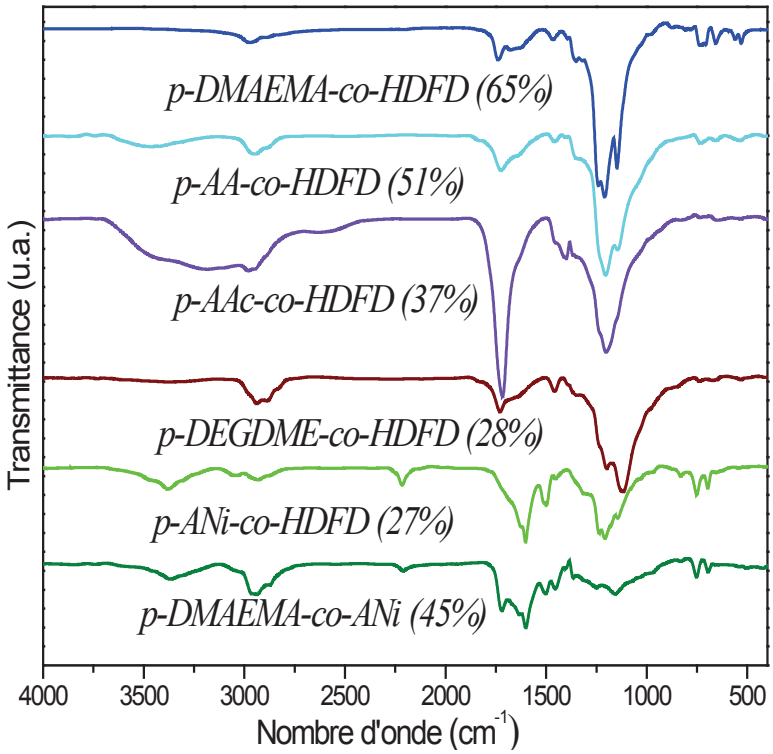


Figure V- 5. *Spectres FTIR d'un dépôt des différents couples de copolymères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Outre le résultat IR, nous observons également dans les spectres C1s des copolymères (*figure V-6* et *tableau V-4*) la présence des mêmes composantes et éléments chimiques liés aux différents groupements chimiques des homopolymères avec absence de nouvelles composantes. On peut donc supposer qu'un mélange de polymères ou un copolymère à bloc se forme plutôt qu'un copolymère statistique ou alterné.

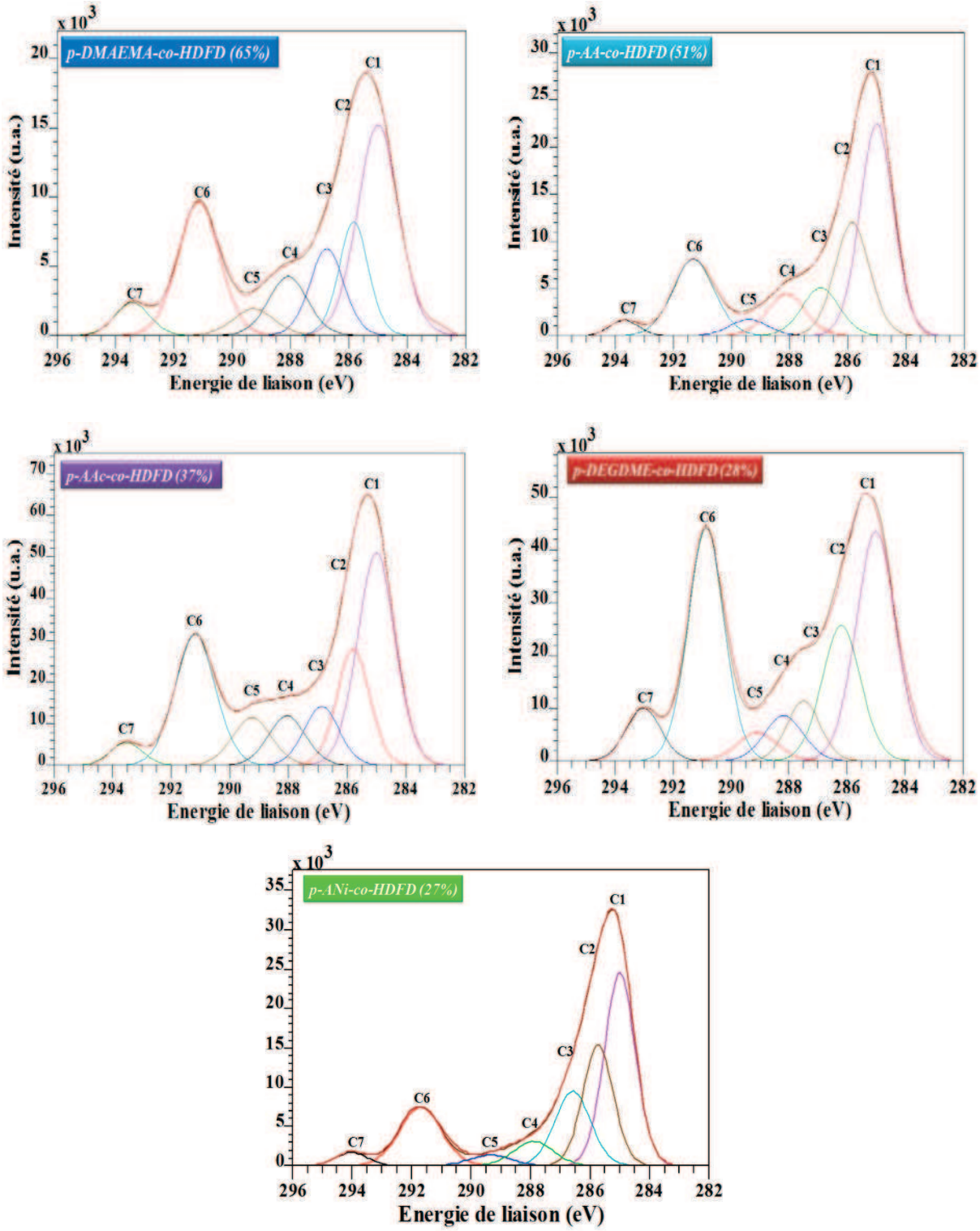


Figure V- 6. *Spectres XPS haute résolution du C1s des couches de copolymères plasma. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Tableau V- 4. *Pourcentages et attribution des différentes composantes présentes dans le spectre C1s de différents copolymères plasma. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

p-DMAEMA-co-HDFD (65%)													
C1: C-C / C-H / C=C		***C2:*** C-COOR / C-N		***C3:*** CH_2-CHF/ CH_2-CF_2 /C-O /C=N		***C4:*** CH_2-CHF / C=O / O-C-N		***C5:*** CF-CFx / C-COOR		***C6:*** CF_2		***C7:*** CF_3	
Position	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***
285	38,8	286	11,3	286,8	9,5	288,1	9,1	289,2	4,5	291,1	22,3	293,4	4,5
p-AA-co-HDFD (51%)													
C1: C-C / C-H / C=C		***C2:*** C-OR / H		***C3:*** CH_2-CHF/ CH_2-CF_2		***C4:*** CH_2-CHF / C=O		***C5:*** CF-CFx / C-COOR		***C6:*** CF_2		***C7:*** CF_3	
Position	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***
285	38	286	20,3	286,9	7,7	288,1	11,2	289,4	3,5	291,3	16,8	293,7	2,5
p-AAc-co-HDFD (37%)													
C1: C-C, C-H		***C2:*** C en β de COOH/R		***C3:*** CH_2-CHF/ CH_2-CF_2 /C-O/ C-O-C		***C4:*** CH_2-CHF / C=O / O-C-O		***C5:*** CF-CFx / C-COOR/H		***C6:*** CF_2		***C7:*** CF_3	
Position	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***
285	33,8	285,6	16,1	286,9	8,8	288	7,9	289,2	7,9	291,2	22,3	293,5	3,2
p-DEGDME-co-HDFD (28%)													
C1: C-C, C-H		***C2:*** CH_2-CHF/ CH_2-CF_2/ C-O		***C3:*** C=O / O-C-O		***C4:*** CH_2-CHF		***C5:*** CF-CFx / O-C=O		***C6:*** CF_2		***C7:*** CF_3	
Position	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***
285	30,9	286,2	17,7	287,7	6,8	288,2	6	289,1	3,9	291	28,4	293,2	6,3
p-ANi-co-HDFD (27%)													
C1: C-C / C-H / C=C		***C2:*** C-N / C-O		***C3:*** CH_2-CHF/ CH_2-CF_2 / C=N/C		***C4:*** CH_2-CHF / C=O/ O=C-N		***C5:*** CF-CFx		***C6:*** CF_2		***C7:*** CF_3	
Position	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***	***Position***	***%***
285	35,7	285,7	22,1	286,6	15,9	287,9	5,9	289,3	2,8	291,6	14,9	294	2,7

Le *tableau V-5* présente les % atomiques dans les différents copolymères ainsi que le rapport F/C (données XPS). Ce rapport n'augmente pas de façon linéaire avec le % de HDFD dans la phase plasma comme attendu. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les phases plasmas riches en oxygène (cas des phases DEGDME / HDFD et AAc / HDFD) aboutissent à l'augmentation de la concentration en fluor atomique dans la phase plasma [20-22]. On peut alors supposer une plus grande concentration en fluor dans la couche des copolymères *p-AAc-co-HDFD* et p-*DEGDME-co-HDFD*, comparativement aux autres copolymères.

Tableau V- 5. *Pourcentages atomiques et rapport F/C pour les différents copolymères élaborés. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

	C	***F***	***O***	***N***	***F/C***
p-DMAEMA-co-HDFD (65%)	53,2 ± 2,6	40,1 ± 2	3 ± 0,1	3 ± 0,1	0,77
p-AA-co-HDFD (51%)	60,3 ± 3	33,3 ± 1,6	6,4 ± 0,3	-	0,55
p-AAc-co-HDFD (37%)	55,4 ± 2,8	37 ± 1,8	7,6 ± 0,4	-	0,66
p-DEGDME-co-HDFD (28%)	50,2 ± 2,5	46,5 ± 2,3	3,3 ± 0,2	-	0,9
p-ANi-co-HDFD (27%)	65,1 ± 3,2	29 ± 1,4	1,1 ± 0,05	4,8 ± 0,2	0,44

V.3.3 Influence de la proportion d'un des monomères dans le mélange.

Pour cette étude, nous avons choisi une bande IR caractéristique de chaque homopolymère puis nous avons fait le rapport des aires de ces bandes. Ainsi, la *figure V-7* présente l'évolution des rapports des aires des bandes du CF_x figurées par *T* (bande caractéristique de *pp-HDFD*) sur l'aire d'une bande caractéristique des autres homopolymères (*pp-DMAEMA*, *pp-ANi*, *pp-DEGDME*, *pp-AAc*, *pp-AA*) représentée par T_1 et définie dans le *tableau V-6*.

Tableau V- 6. *Choix des bandes T et T_1.*

	p-DMAEMA-co-HDFD	***p-ANi-co-HDFD***	***p-DEGDME-co-HDFD***	***p-AAc-co-HDFD***	***p-AA-co-HDFD***
T (CF$_x$)	1350-911	1350-911	1350-1150	1350-911	1350-911
T1	$\sum (T_{1750} + T_{1675})$ ν C=O+C=C	$\sum (T_{1600} + T_{1500})$ ν C=C aliph + C=C ar	$T_{1150-900}$ ν C-O-C/ C-O	T_{1700} ν C=O	$\sum (T_{1700} + T_{1650})$ ν C=O+C=C

Ce graphe prouve que les copolymères conservent bien sur la gamme d'étude les bandes caractéristiques des homopolymères. L'intensité de ces bandes et donc le rapport T/T_1 varie selon la proportion de HDFD. En l'occurrence, le rapport T/T_1 augmente de façon quasi exponentielle avec la teneur de HDFD dans le mélange.

A l'aide des spectres IR des différents copolymères présentés en annexe *A.2.2*, il est possible d'établir que lorsque le rapport T/T_1 est proche de 0 ($\leqslant 1$), la structure chimique du copolymère est très proche de celle de l'homopolymère associé à *pp-HDFD*. En revanche, lorsque ce rapport est très grand ($\geqslant 14$) , la structure chimique du copolymère est quasi similaire à celle de *pp-HDFD*. Ainsi, la structure du copolymère *p-AA-co-HDFD (27%)* semble identique à celle de *pp-AA* alors que la structure de *p-AAc-co-HDFD (83%)* est très proche de celle de *pp-HDFD*.

On peut en conclure que l'obtention du copolymère est dépendante de la proportion relative des comonomères et de leur nature chimique.

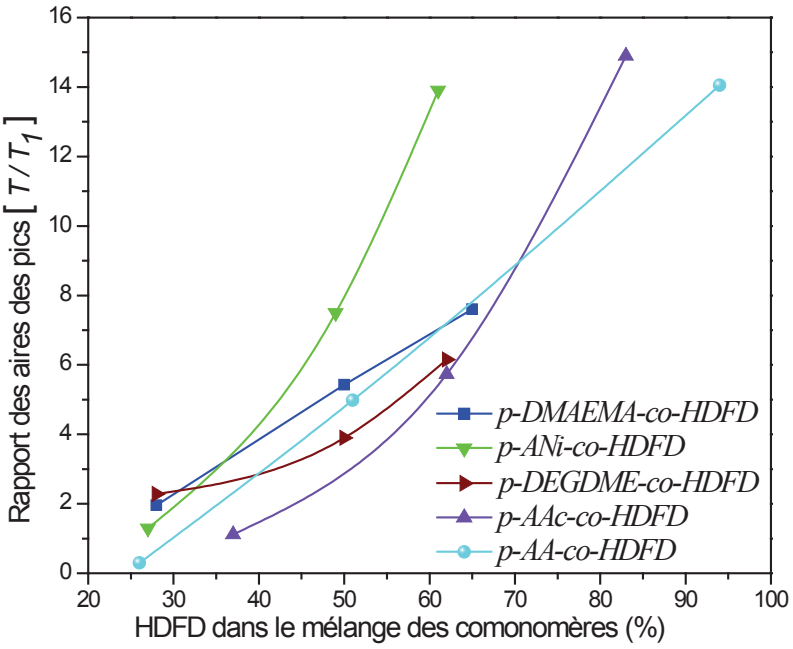


Figure V- 7. *Evolution du rapport des aires des pics des CF_x (T) sur l'aire des pics des autres bandes caractéristiques des autres homopolymères (T_1) en fonction du pourcentage de HDFD dans le mélange. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

La variation du rapport T/T_1 est confirmée par l'évolution de l'énergie de surface polaire γ^{p}_{s} en fonction de la proportion de HDFD. En effet, l'énergie de surface polaire γ^{p}_{s} des différents systèmes diminue avec la teneur en HDFD dans le mélange (*figure V-8*). Plus le taux de HDFD augmente et quel que soit le copolymère synthétisé, on favorise la formation d'une surface hydrophobe. On observe également, pour tous les systèmes étudiés et pour les différentes proportions de HDFD, que les copolymères plasma possèdent une énergie polaire comprise entre celles des deux homopolymères constituant les copolymères.

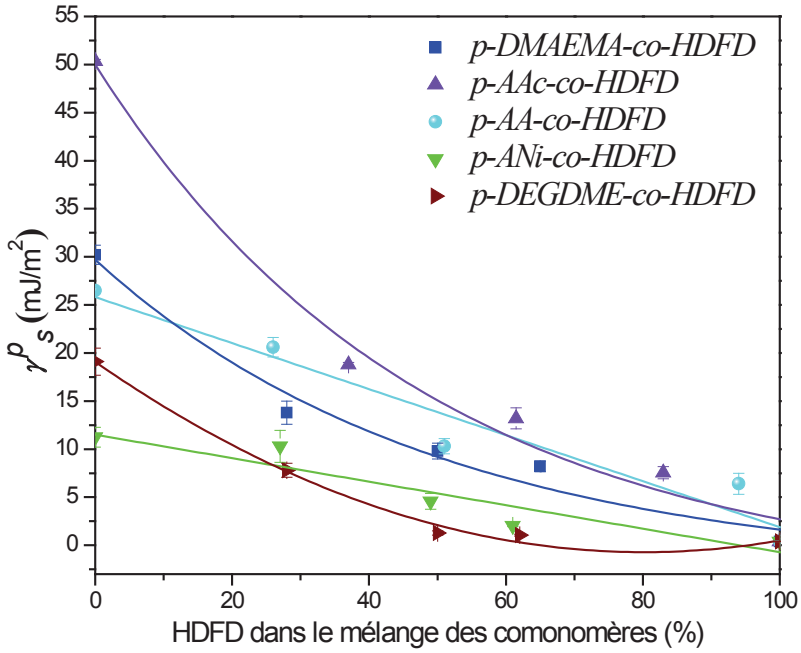


Figure V- 8. *Evolution de l'énergie de surface polaire (γ^p_s) des copolymères en fonction du pourcentage de HDFD dans le mélange des comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Pour le copolymère plasma *p-DMAEMA-co-ANi* (*figure V-9.a*), le rapport de l'aire du pic C=C [T_{1600}+T_{1500}] caractéristique de *pp-ANi* sur l'aire du pic de C=O [T_{1700}] caractéristique de *pp-DMAEMA* augmente avec l'augmentation de la proportion d'ANi dans le mélange gazeux. L'énergie de surface polaire quant à elle diminue exponentiellement avec l'accroissement de la proportion d'ANi (*figure V-9.b)*.

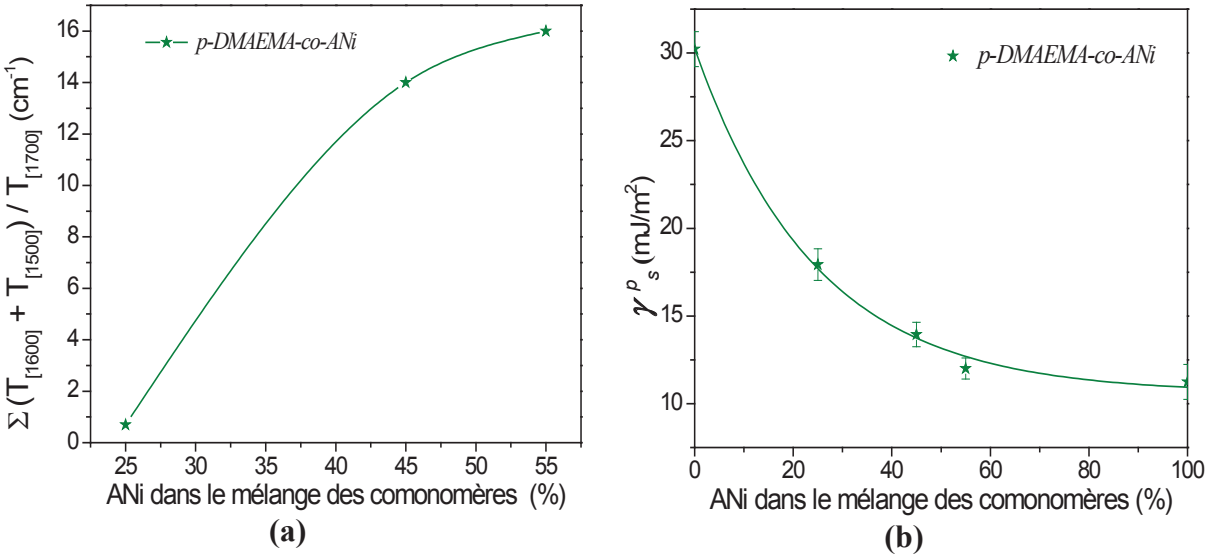


Figure V- 9. *Evolution **(a)** du rapport des aires des pics des C=C $\sum[T_{1600} + T_{1500}]$de pp-ANi sur celui des C=O[T_{1700}] de pp-DMAEMA, **(b)** de l'énergie de surface polaire (γ^p_s) en fonction du pourcentage d'ANi dans le mélange des comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

V.3.4 Influence de la puissance

La *figure V-10* présente l'évolution du rapport des aires T/T_1 pour les différents copolymères ainsi le rapport $(T_{1600+1500})/(T_{1700})$ pour le copolymère *p-DMAEMA-co-ANi (45%)* en fonction de différentes *Ppic* (10, 30, 50 et 80 W). La diminution progressive de T/T_1 (*tableau V.6)* avec l'accroissement de la puissance, pour les copolymères *p-ANi-co-HDFD (27%)*, *p-DEGDME-co-HDFD (28%), p-DMAEMA-co-HDFD (65%)* et *p-AA-co-HDFD (51%)* montre une fragmentation ou une rupture plus importante des liaisons de *pp-HDFD* que pour les autres homopolymères. Cette hypothèse est confirmée par la diminution de l'angle de contact de l'eau avec l'accroissement de la puissance de 10 à 80 W (*figure V-11*).

Pour le *p-AAc-co-HDFD (37%)* le rapport T/T_1 augmente avec l'accroissement de la puissance ceci est relier à l'augmentation de l'angle de contact de l'eau. Les liaisons de *pp-AAc* doivent subir plus de fragmentations que celle de *pp-HDFD* lorsque la puissance augmente (*cf. annexe A.2.3)*.

Concernant le copolymère *p-DMAEMA-co-ANi (45%)*, le rapport $(T_{1600+1500})/(T_{1750})$ augmente avec l'accroissement de la puissance jusqu'à tendre vers l'infini. L'angle de contact avec l'eau augmente jusqu'à 30W puis est quasi constant indiquant une saturation de la surface en groupements polaires. En outre, on observe un élargissement des bandes d'absorption avec la puissance (*figure A-14*), ceci est directement lié à la fragmentation plus intense des molécules des comonomères à fortes puissances et la formation d'une structure copolymère hautement désordonnée.

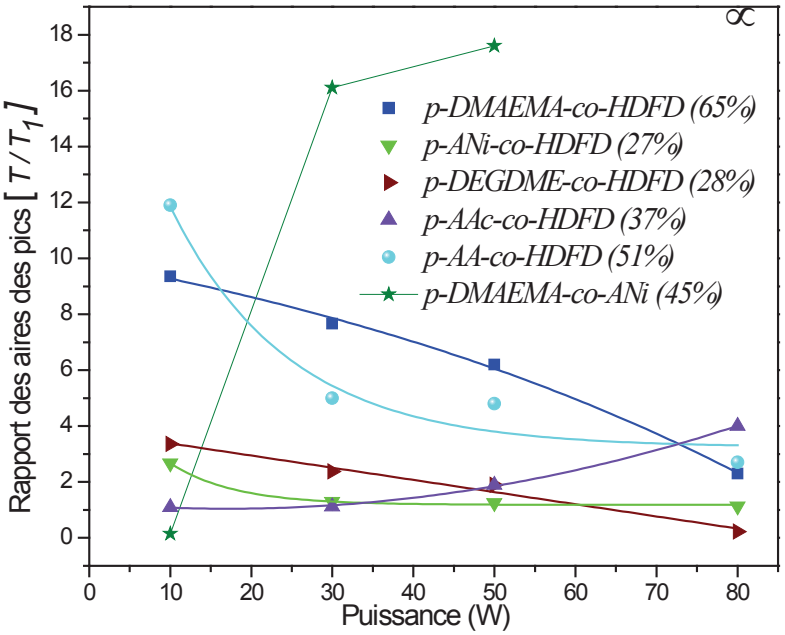


Figure V- 10. *Evolution du rapport T/T_1 et $(T_{1600+1500})/(T_{1750})$. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Cette étude permet de conclure que l'évolution de la puissance influence la taille des blocs dans le copolymère. L'effet de la puissance n'est pas identique sur la taille des deux blocs ou des deux polymères dans le copolymère.

Ainsi, lorsque HDFD est mélangé à ANi, AA, DMAEMA ou DEGDME dans la phase plasma, une augmentation de la puissance conduit à une diminution de la taille du bloc fluoré dans le copolymère. En revanche, un accroissement de la puissance dans une phase d'AAc et HDFD entraîne une diminution de la taille du bloc acrylate. Enfin, pour un mélange DMAEMA et ANi, la taille du bloc *pp-DMAEMA* va diminuer fortement lorsque la puissance augmente.

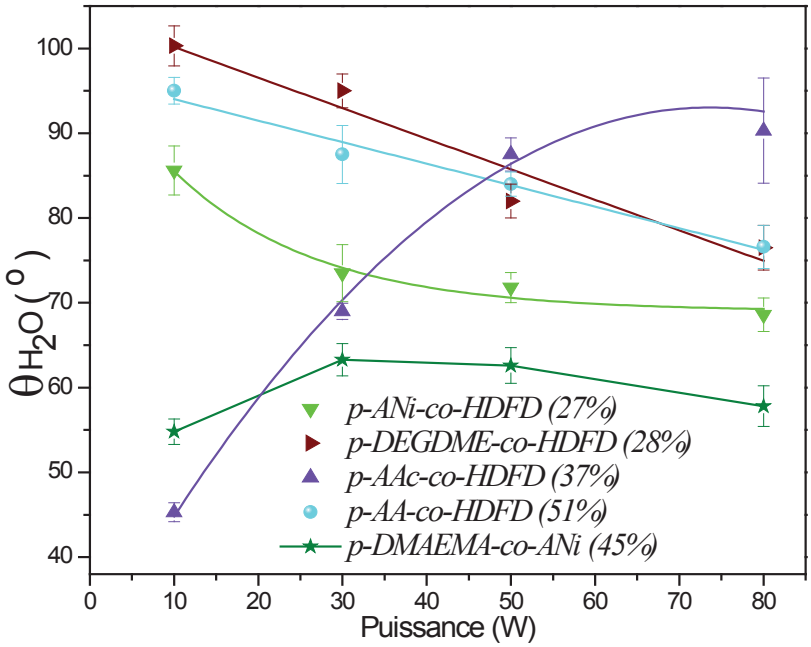


Figure V- 11. *Evolution de l'angle de contact avec l'eau de différents copolymères en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50%, t= 30 min]*

Afin d'évaluer le comportement de chaque polymère (ou bloc) au sein du copolymère, nous avons suivi l'évolution du rapport de deux bandes caractéristiques d'un polymère dans un copolymère synthétisé à différentes puissances (*figure V-12*). Les copolymères choisis sont *p-DMAEMA-co-HDFD(65%)*, *p-ANi-co-HDFD (27%)* et *p-DMAEMA-co-ANi (45%)* car les homopolymères correspondants ont été étudiés en détail soit dans ce travail de thèse (*cf. Chapitre III*) soit dans la thèse de T. Mérian pour *pp-ANi* [23]. Ainsi, les bandes caractéristiques retenues sont δ CF_2 et δ CF pour *pp-HDFD*, ν C=O et ν O-H pour *pp-DMAEMA* et ν C=C aromatique et aliphatique pour *pp-ANi* (*cf. tableau V-2*). Il est à noter que pour le copolymère *p-ANi-co-HDFD (27%)*, nous n'avons pas présenté le rapport des deux bandes caractéristiques de *pp-HDFD* car elles sortent à la même position que les substitutions ortho et méta de *pp-ANi*.

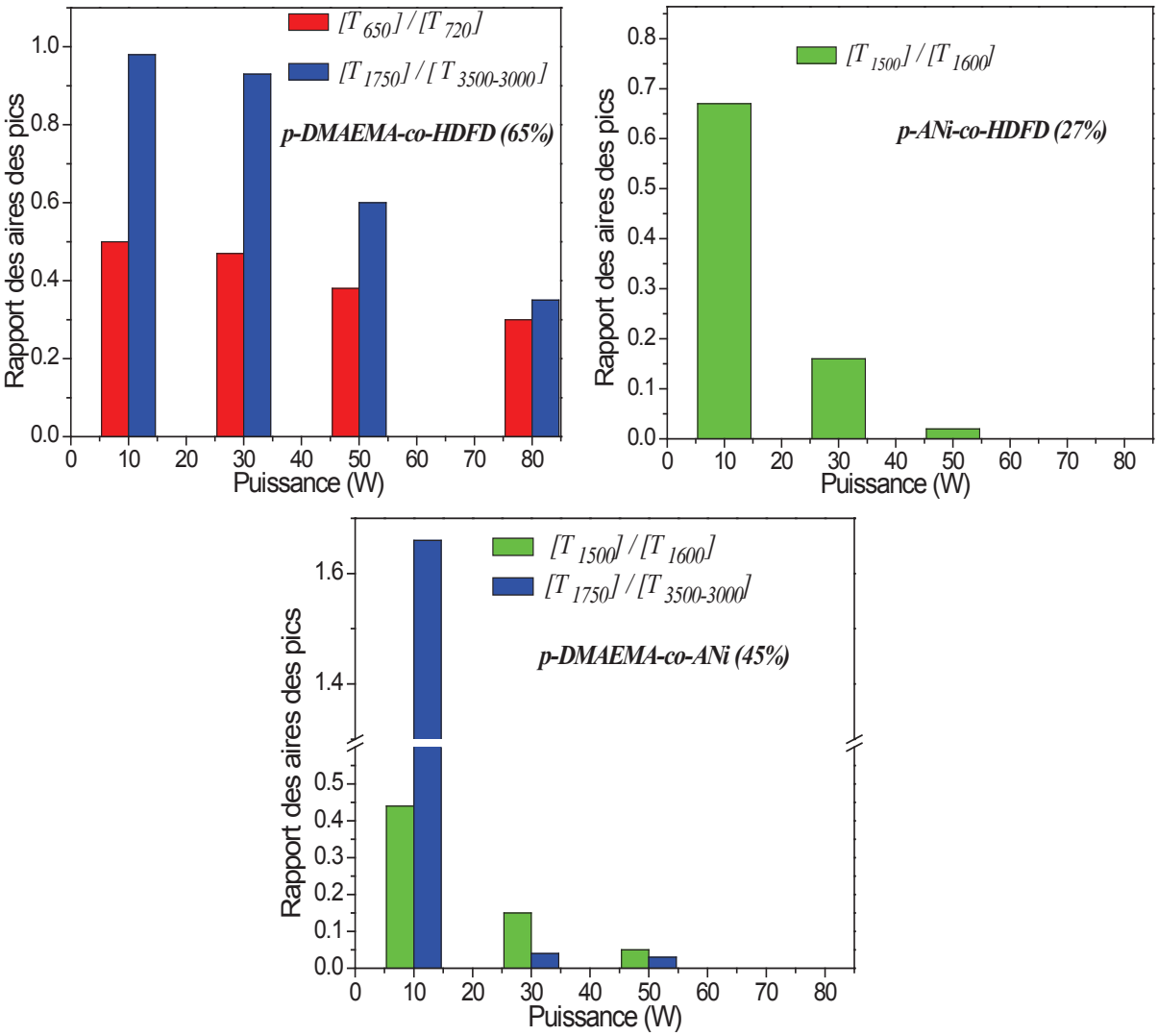


Figure V- 12. *Evolution des rapports des deux bandes caractéristiques d'un homopolymère dans les copolymères p-DMAEMA-co-HDFD (65%), p-ANi-co-HDFD (27%) et p-DMAEMA-co-ANi (45%) en fonction de la puissance. [Ppic= 10-80 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

D'après la *figure V-12*, les copolymères formés à partir de HDFD montrent une diminution du rapport CF_2/CF lorsque la puissance augmente indiquant un accroissement de la fragmentation des groupements CF_2 pour former des groupements CF. De plus, le rapport $C{=}C_{ar}/C{=}C_{aliph}$ de *pp-ANi* diminue quand la puissance augmente quel que soit le copolymère. Il en est de même pour le rapport C=O/O-H caractéristique de *pp-DMAEMA*. Or, les mêmes évolutions en fonction de puissance ont été observées pour les homopolymères (*cf. Chapitre III* et *thèse T. Mérian* [23]).

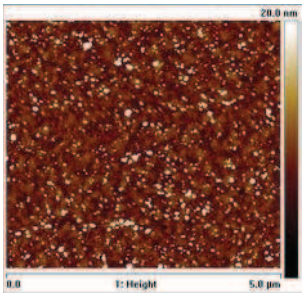
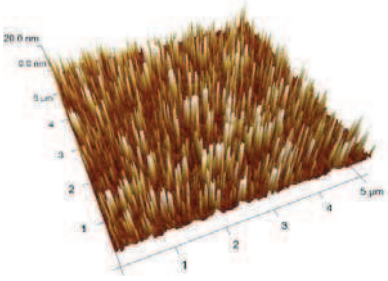
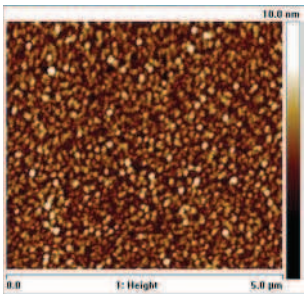
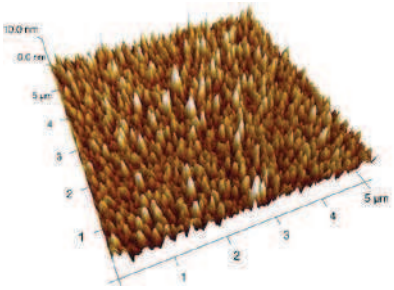
Ce résultat confirme ainsi la structuration chimique des copolymères et l'obtention, dans des conditions expérimentales adéquates, d'un mélange de deux homopolymères ou d'un copolymère dibloc.

V.4 Morphologie des dépôts de copolymères plasma

Dans cette partie, nous étudions l'influence des paramètres plasma tels que la puissance et la proportion d'un des précurseurs sur la morphologie des films de copolymères plasma.

V.4.1 Mise en évidence de la structuration morphologique

Nos travaux ont montré que l'obtention d'une structuration morphologique des six copolymères étudiés est possible dans certaines conditions de synthèse. Ainsi, la *figure V-13* présente les images AFM (5 x 5 µm) de topographie 2 D et 3D de films structurés des copolymères plasma étudiés.

	Images topographiques 2D	*Images 3D*	*Conditions de synthèse*
p-DMAEMA-co-HDFD			[HDFD]= 65 %
p-ANi-co-HDFD			[HDFD]= 27 %

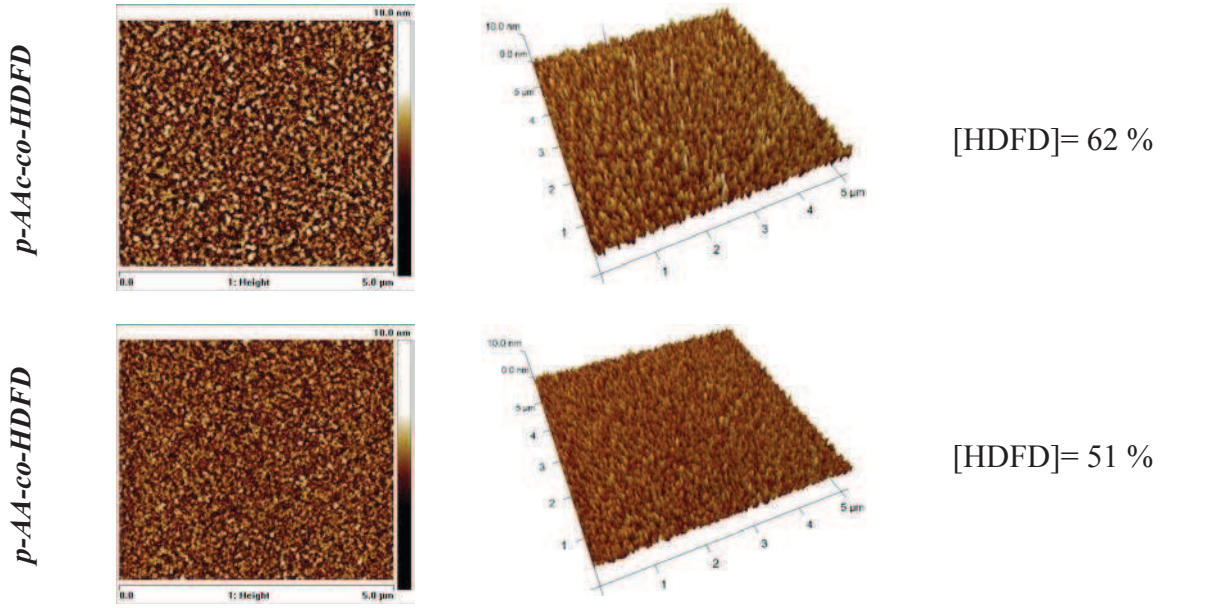


Figure V- 13. *Images AFM (5x5 µm) de topographie 2 D, 3D des films de copolymères plasma p-DMAEMA-co-HDFD (65%), p-ANi-co-HDFD (27%), p-AAc-co-HDFD (62%) et p-AA-co-HDFD (51 %). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Il existe donc une dépendance de la structuration morphologique avec les paramètres de synthèse et notamment le pourcentage et la puissance. C'est ce que nous allons étudier dans ce qui suit. Il est à noter que, pour les copolymères *p-DEGDME-co-HDFD* et *p-DMAEMA-co-ANi* aucune structuration morphologique n'est observée quelles que soient les conditions de synthèse.

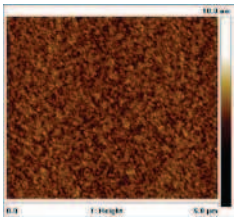
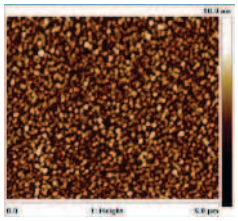
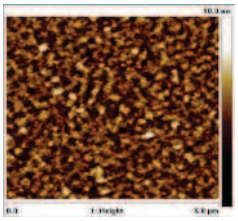
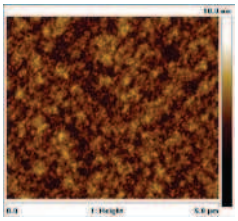
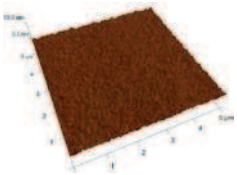
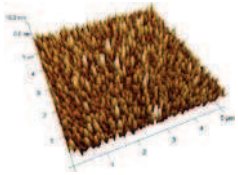
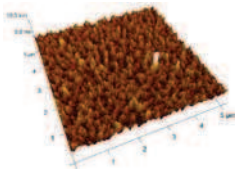
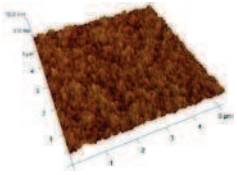
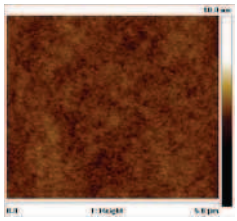
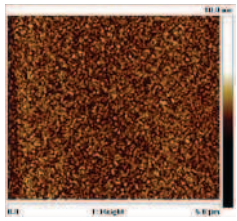
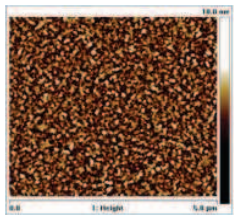
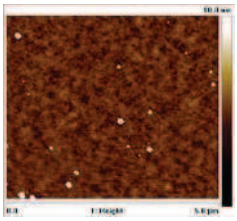
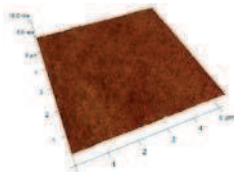
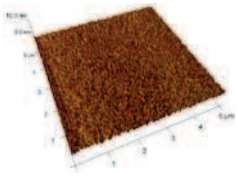
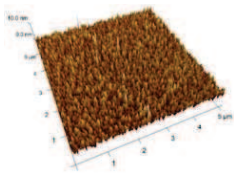
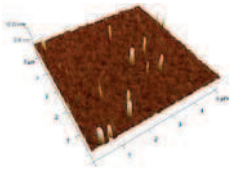
V.4.2 Influence de la proportion d'un des monomères dans le mélange des comonomères.

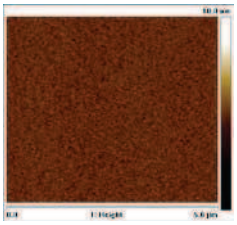
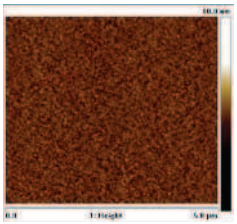
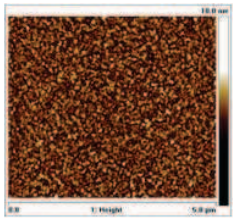
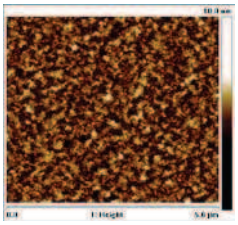
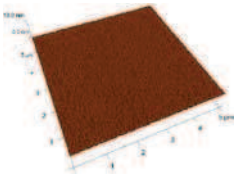
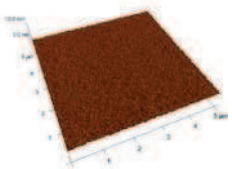
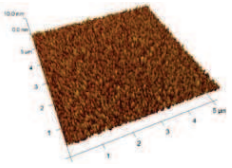
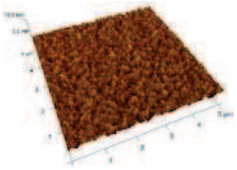
De la même manière que l'étude de l'influence de la variation du ratio d'un des précurseurs dans le mélange des comonomères sur la structure chimique, nous avons étudié aussi l'influence de ce paramètre sur la structuration morphologique.

Ra est représentatif de la structuration morphologique, c'est donc ce paramètre que nous prendrons en compte pour juger la structuration morphologique.

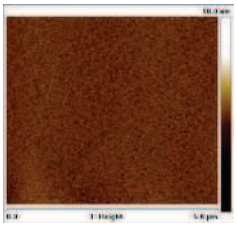
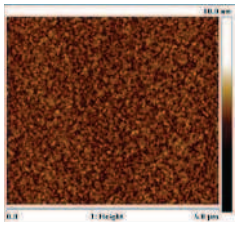
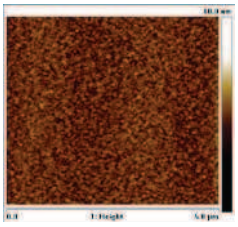
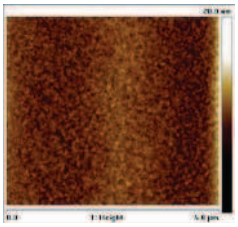
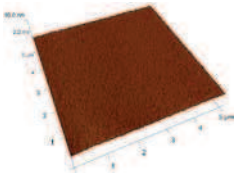
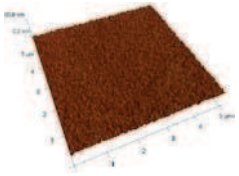
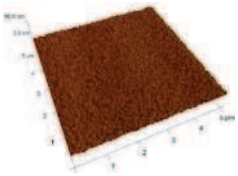
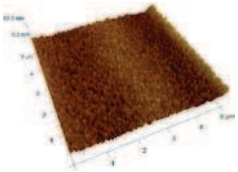
La *figure V-14* présente les images AFM de la topographie 2D et 3D de la surface de différents homo/copolymères plasma *(Cf. figure IV-21)* en fonction de la proportion de HDFD ou ANi dans le mélange des comonomères.

Pour chaque système, la présence ou l'absence de structurations varie selon la composition du gaz plasmagène entre les deux comonomères. Tous les homopolymères présentent une surface de faible rugosité (*figure V-15*). Les copolymères plasma *p-DEGDME-co-HDFD* et *p-DMAEMA-co-ANi*, présentent aussi une surface de faible rugosité quelle que soit la proportion de HDFD ou d'ANi. Néanmoins, les autres copolymères (*p-DMAEMA-co-HDFD*, *p-ANi-co-HDFD*, *p-AAc-co-HDFD* et *p-AA-co-HDFD*) montrent une structuration morphologique. Mais la forme et la taille de ces structurations varient selon la teneur de HDFD dans le mélange des comonomères (*tableau V-7*).

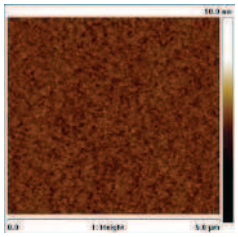
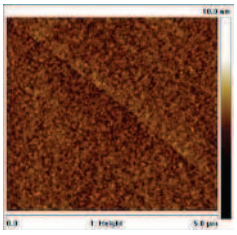
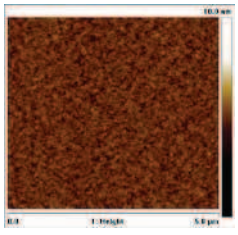
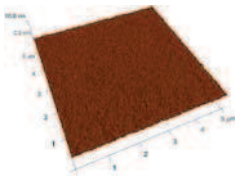
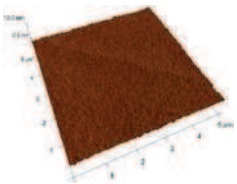
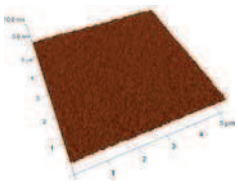
p-ANi-co-HDFD				
% HDFD	***0 % (pp-ANi)***	***27***	***49***	***61***
Image topographique				
Image (3D)				
p-AAc-co-HDFD				
% HDFD	***0% (pp-AAc)***	***37***	***62***	***83***
Image topographique				
Image (3D)				
p-AA-co-HDFD				

% HDFD	*0 % (pp-AA)*	*26*	*51*	*94*
Image topographique				
Image (3D)				

p-DEGDME-co-HDFD

% HDFD	*0% (pp-DEGDME)*	*28*	*50*	*62*
Image topographique				
Image (3D)				

p-DMAEMA-co-ANi

% ANi	*25*	*45*	*55*
Image topographique			
Image (3D)			

Ra (nm)	0,18	0,21	0,22

Figure V- 14. *Images AFM [5µm x 5µm] de la topographie 2 D et 3D de la surface des films (homo/co) polymères p-DMAEMA-co-ANi en fonction de HDFD et ANi dans le mélange. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

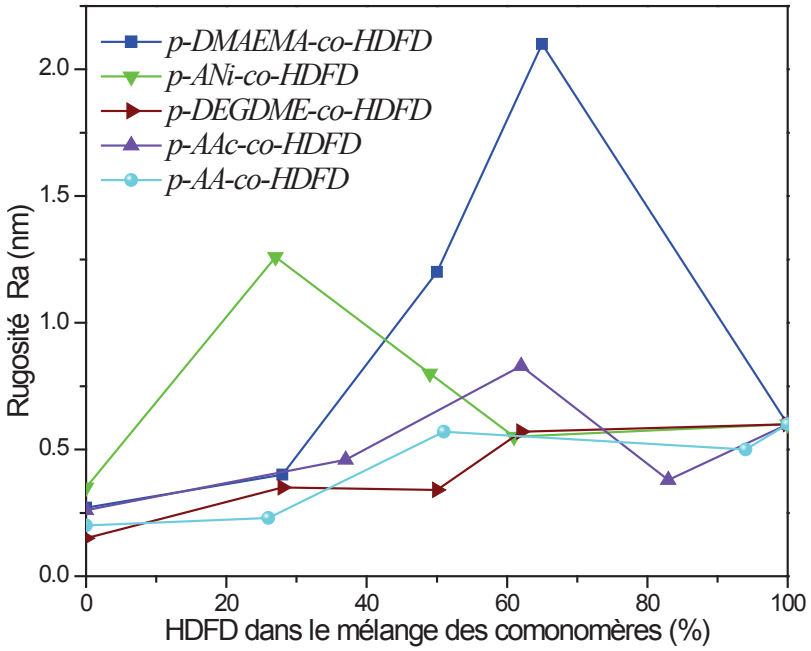


Figure V- 15. *Evolution de la rugosité (Ra) à 5µm x 5µm en fonction du pourcentage de HDFD dans les différents mélanges de comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Tableau V- 7. *Hauteur et diamètre des structurations dans les différents mélanges de comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

	% HDFD	***Hauteur moyenne (nm)***	***Diamètre moyen (nm)***
p-DMAEMA-co-HDFD	***28***	-	-
	50	10	80-150
	65	52	20-130
p-ANi-co-HDFD	***27***	25	84-160
	49	12	100-180
	61	-	-

p-AAc-co-HDFD	***37***	5	20
	62	17	20-80
	83	25	100-250

Afin de montrer l'éventuelle dépendance de la structuration morphologique avec la différence de polarité entre les comonomères (*tableau V-1*), la *figure V-16* présente l'évolution de la rugosité Ra maximale pour chaque copolymère en fonction de la différence de la tension superficielle.

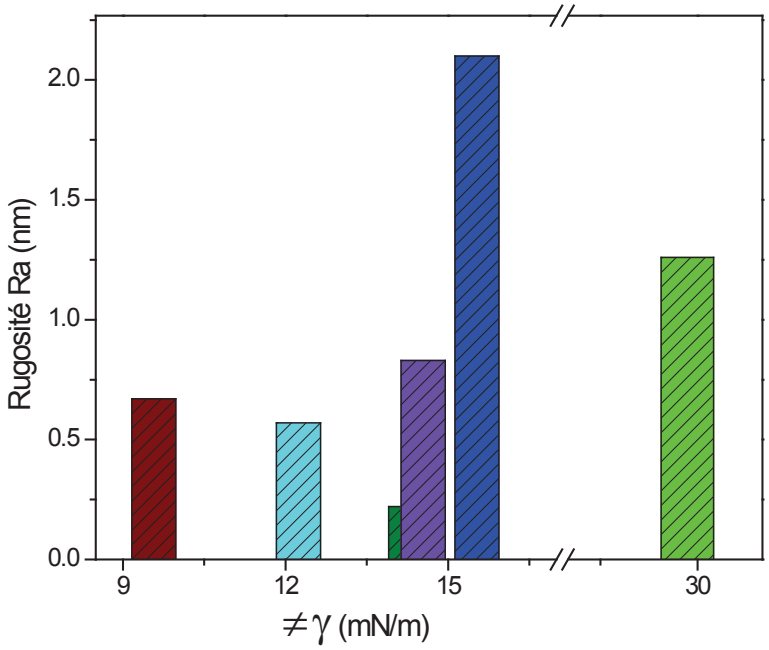


Figure V- 16. *Evolution de la rugosité (Ra) maximale pour chaque copolymère en fonction de la différence de la tension superficielle. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Ainsi, cette figure montre qu'il n'y a pas un lien direct entre la différence de polarité et la structuration morphologique. Cette dernière dépend donc d'un ensemble de paramètres dont certains ont été mis en évidence dans cette étude (proportion des comonomères et puissance). Cependant, cette étude reste à approfondir.

V.4.3 Influence de la puissance

L'évolution de la rugosité des différents films de copolymères plasma en fonction de la puissance est présentée dans la *figure V-17*.

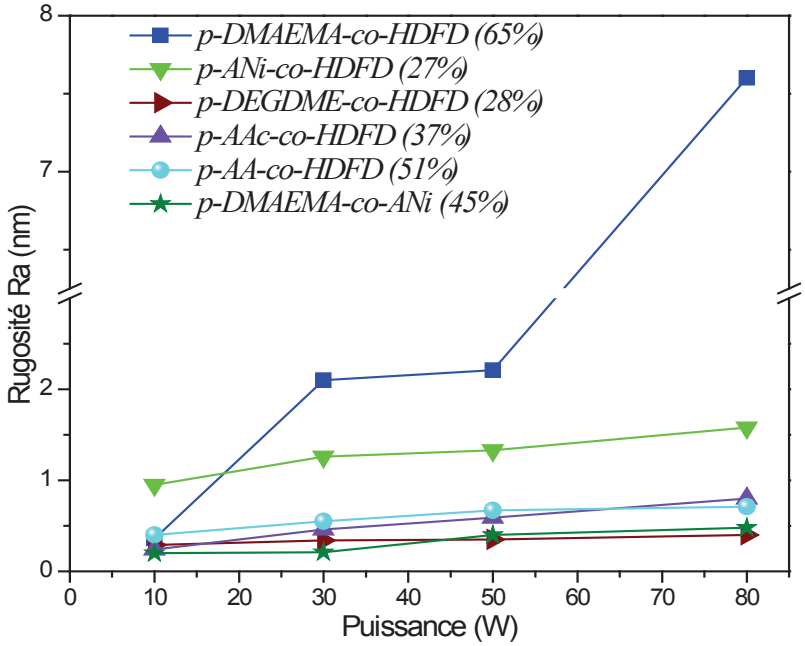


Figure V- 17. *Evolution de la rugosité (Ra) à 5µm x 5µm de p-DMAEMA-co-HDFD (65%), p-ANi-co-HDFD (27%), p-DEGDME-co-HDFD (28%), p-AAc-co-HDFD (37%), p-AA-co-HDFD (51%) et p-DMAEMA-co-ANi (45%) en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50%, t= 30 min]*

Dans les proportions des comonomères étudiées, la puissance a peu d'influence sur Ra et donc la structuration morphologique sauf pour *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)*. Pour illustration, le *tableau V-8* présente la hauteur et le diamètre des structures pour le copolymère *p-ANi-co-HDFD*.

Tableau V- 8. *Hauteur et diamètre des structurations dans le p-ANi-co-HDFD (27%) en fonction de la puissance. [Ppic= 10-80 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHZ, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

p-ANi-co-HDFD (27%)	***10W***	***30W***	***50W***	***80W***
Hauteur (nm)	-	13	6	35
Diamètre (nm)	-	84-160	73-146	68-220

V.5 Conclusion

L'étude comparative de la copolymérisation plasma pulsé de six mélanges de comonomères montre que la vitesse de dépôt semble dépendante de la différence de polarité entre les précurseurs. En effet, elle est d'autant plus importante que la différence de tension superficielle est grande.

Pour tous les systèmes étudiés et pour les différentes proportions de HDFD ou ANi dans le mélange des comonomères, les copolymères plasma possèdent une énergie polaire comprise entre celles des deux homopolymères constituant les copolymères. Les analyses FTIR et XPS des copolymères ont montré quelles que soient les proportions de HDFD ou ANi dans le mélange des comonomères, l'absence de nouvelles bandes IR ou composantes XPS. Ce résultat semble indiquer qu'il n'y a pas d'interactions entre les précurseurs dans la phase plasma. On peut donc supposer qu'un mélange de polymères ou un copolymère à bloc se forme plutôt, qu'un copolymère statistique ou alterné. De plus, l'étude de la puissance sur la structure des couches de copolymères, nous a permis de voir l'influence de la puissance sur la taille des blocs dans le copolymère. L'effet de la puissance n'est pas identique sur la taille des deux blocs ou des deux polymères dans le copolymère. D'autre part, l'étude du comportement de chaque polymère (ou bloc) au sein du copolymère (étude IR) en fonction de la puissance a montré les mêmes évolutions que pour les homopolymères. Toutes ces raisons d'invariance de comportement et d'absence de nouvelles IR ou composantes XPS confirment que les copolymères se présentent plutôt sous forme d'un mélange de polymères ou d'un copolymère à bloc. Ce résultat tend à prouver la présence d'une structuration chimique.

Les analyses AFM révèlent une dépendance de la structuration morphologique avec les paramètres de synthèse et notamment le pourcentage et la puissance.

V.6 Références

1. Watkins, L.; Bismarck, A.; Lee, A. F.; Wilson, D.; Wilson, K., An XPS study of pulsed plasma polymerised allyl alcohol film growth on polyurethane. *Applied Surface Science* **2006,** 252, (23), 8203-8211.

2. Ley, V.; Kruzic, A. P.; Timmons, R. B., Permeation rates of low molecular weight gases through a plasma synthesized allyl alcohol membrane. *Journal of Membrane Science* **2003,** 226, (1-2), 213-226.

3. Susut, C.; Timmons, R. B., Plasma enhanced chemical vapor depositions to encapsulate crystals in thin polymeric films: a new approach to controlling drug release rates. *International Journal of Pharmaceutics* **2005,** 288, (2), 253-261.

4. Ameen, A. P.; Short, R. D.; Ward, R. J., The formation of high surface concentrations of hydroxyl groups in the plasma polymerization of allyl alcohol. *Polymer* **1994,** 35, (20), 4382-4391.

5. Rinsch, C. L.; Chen, X.; Panchalingam, V.; Eberhart, R. C.; Wang, J.-H.; Timmons, R. B., Pulsed Radio Frequency plasma polymerization of allyl alcohol: controlled deposition of surface hydroxyl groups. *Langmuir* **1996,** 12, (12), 2995-3002.

6. Detomaso, L.; Gristina, R.; Senesi, G. S.; d'Agostino, R.; Favia, P., Stable plasma-deposited acrylic acid surfaces for cell culture applications. *Biomaterials* **2005,** 26, (18), 3831-3841.

7. Fraser, S.; Short, R. D.; Barton, D.; Bradley, J. W., A multi-technique investigation of the pulsed plasma and plasma polymers of acrylic acid: millisecond pulse regime. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002,** 106, (22), 5596-5603.

8. Jafari, R.; Tatoulian, M.; Morscheidt, W.; Arefi-Khonsari, F., Stable plasma polymerized acrylic acid coating deposited on polyethylene (PE) films in a low frequency discharge (70 kHz). *Reactive and Functional Polymers* **2006,** 66, (12), 1757-1765.

9. Fahmy, A.; Mix, R.; Schönhals, A.; Friedrich, J. F., Structure of plasma-deposited poly(acrylic acid) films. *Plasma Processes and Polymers* **2011,** 8, (2), 147-159.

10. Kurosawa, S.; Aizawa, H.; Miyake, J.; Yoshimoto, M.; Hilborn, J.; Abidin Talib, Z., Detection of deposition rate of plasma-polymerized silicon-containing films by quartz crystal microbalance. *Thin Solid Films* **2002,** 407, (1-2), 1-6.

11. Kelly, J. M.; Short, R. D.; Alexander, M. R., Experimental evidence of a relationship between monomer plasma residence time and carboxyl group retention in acrylic acid plasma polymers. *Polymer* **2003,** 44, (11), 3173-3176.

12. Morent, R.; De Geyter, N.; Van Vlierberghe, S.; Beaurain, A.; Dubruel, P.; Payen, E., Influence of operating parameters on plasma polymerization of acrylic acid in a mesh-to-plate dielectric barrier discharge. *Progress in Organic Coatings* **2011,** 70, (4), 336-341.

13. Topala, I.; Dumitrascu, N.; Popa, G., Properties of the acrylic acid polymers obtained by atmospheric pressure plasma polymerization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2009,** 267, (2), 442-445.

14. Debarnot, D.; Mérian, T.; Poncin-Epaillard, F., Film chemistry control and growth kinetics of pulsed plasma-polymerized aniline. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2011,** 31, (1), 217-231.

15. Lakshmi, G. B. V. S.; Dhillon, A.; Siddiqui, A. M.; Zulfequar, M.; Avasthi, D. K., RF-plasma polymerization and characterization of polyaniline. *European Polymer Journal* **2009,** 45, (10), 2873-2877.

16. Johnston, E. E.; Bryers, J. D.; Ratner, B. D., Plasma deposition and surface characterization of oligoglyme, dioxane, and crown ether nonfouling films. *Langmuir* **2004,** 21, (3), 870-881.

17. Cheng, Q.; Komvopoulos, K., Synthesis of polyethylene glycol-like films from capacitively coupled plasma of diethylene glycol dimethyl ether monomer. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008,** 113, (1), 213-219.

18. Ribeiro, M. A.; Ramos, A. S.; Manfredini, M. I.; Alves, H. A.; Honda, R. Y.; Kostov, K. G.; Lucena, E. F.; Ramos, E. C. T.; Mota, R. P.; Algatti, M. A. In *Polyurethane coating with thin polymer films produced by plasma polymerization of diglyme*, Journal of Physics: Conference Series, **2009**; IOP Publishing: **2009**; p 012056.

19. Debarnot, D.; Merian, T.; Poncin-Epaillard, F., Film chemistry control and growth kinetics of pulsed plasma-polymerized aniline. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2011,** 31, (1), 217-231.

20. Mogab, C. J.; Adams, A. C.; Flamm, D. L., Plasma etching of Si and SiO_2 - The effect of oxygen additions to CF_4 plasmas. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1978,** 15, (2), 333-333.

21. Harshbarger, W. R.; Porter, R. A.; Miller, T. A.; Norton, P., A study of the optical emission from an rf plasma during semiconductor etching. *Appl. Spectrosc.* **1977,** 31, (3), 201-207.

22. Matsuo, P. J.; Kastenmeier, B. E. E.; Beulens, J. J.; Oehrlein, G. S., Role of N_2 addition on CF_2 /O_2 remote plasma chemical dry etching of polycrystalline silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1997,** 15, (4), 1801-1813.

23. Mérian, T. *Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac*. Université du Maine, **2009**.

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce manuscrit s'intéresse à l'élaboration des couches minces structurées. Afin d'atteindre cet objectif, les propriétés surfaciques et volumiques des dépôts de copolymères plasma ont été déterminées et leur aptitude à présenter des structurations chimique et/ou morphologique a été vérifiée.

Dans un premier temps, une étude comparative de la polymérisation plasma pulsé des deux précurseurs le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène et le 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate est réalisée en terme de cinétique de dépôt et de structure des films en fonction des paramètres plasma. Elle a permis de déterminer les conditions favorisant la conservation de la structure du monomère au sein du polymère plasma et d'appréhender son mode de croissance.

Quels que soient les paramètres étudiés, les résultats indiquent une vitesse de dépôt beaucoup plus importante pour le *pp-HDFD* que pour le *pp-DMAEMA* dans les conditions plasma étudiées due au rôle catalytique des groupements fluorés induisant des vitesses de dépôt plus conséquentes. Même si la croissance du polymère plasma a lieu majoritairement pendant le *time on*, le dépôt est non négligeable pendant le *time off*. L'augmentation de la puissance et du temps de décharge plasma semblent avoir plus d'influence sur la structure du polymère *pp-DMAEMA*, le monomère étant plus fragmenté. En revanche, pour *pp-HDFD*, l'entité constitutive HDFD est plus retenue étant peu fragmentée. L'hydrogène atomique est responsable de ce phénomène, le monomère DMAEMA étant riche en hydrogène (17 atomes d'hydrogène) libère une quantité importante d'hydrogène dans la phase plasma. L'enrichissement de la phase plasma en atomes d'hydrogène accroît la température des électrons, car les protons, les atomes et les molécules d'hydrogène ont un taux de collision faible. Ainsi, une énergie importante des électrons dans ce type de plasma, aboutit à un degré de fragmentation importante du précurseur et l'entité monomère n'est pas conservée au sein du polymère.

Dans un deuxième temps, nous évoquons la copolymérisation plasma pulsé de six mélanges de comonomères *p-DMAEMA-co-HDFD, p-AA-co-HDFD, p-AAc-co-HDFD, p-DEGDME-co-HDFD, p-ANi-co-HDFD*, *p-DMAEMA-co-ANi*, dont la plupart sont issus d'un comonomère hydrophile et d'un autre hydrophobe, à l'exception du dernier synthétisé à partir de deux précurseurs polaires. L'étude comparative de la copolymérisation plasma pulsé de

ces six mélanges de comonomères montre que la vitesse de dépôt semble dépendante de la différence de polarité entre les précurseurs. En effet, elle est d'autant plus importante que la différence de tension superficielle est grande. Pour n'importe quel pourcentage de HDFD ou d'ANi dans le mélange des comonomères, les copolymères plasma présentent une cinétique et une mouillabilité comprises entre celles des deux homopolymères constituant les copolymères.

Par comparaison avec les spectres des homopolymères, on observe que les copolymères présentent bien les différents groupements fonctionnels caractéristiques de chaque homopolymère. De plus, il n'apparaît pas de nouvelles bandes d'absorption, indiquant ainsi l'absence d'interaction entre les précurseurs. Outre le résultat IR, nous observons également, dans les spectres C1s des copolymères, la présence des mêmes composantes et éléments chimiques liés aux différents groupements chimiques des homopolymères avec absence de nouvelles composantes. On peut donc supposer qu'un mélange de polymères ou un copolymère à bloc se forme plutôt qu'un copolymère statistique ou alterné. Ainsi, l'étude de l'influence de la proportion d'un des monomères dans le mélange, tout en suivant l'évolution des rapports des aires des bandes T/T1 (définie dans le *chapitre V*) révèle que lorsque le rapport est proche de 0 ($\leqslant 1$), la structure chimique du copolymère est très proche de celle de l'homopolymère associé à *pp-HDFD* ou *pp-DMAEMA* (dans le cas de *p-DMAEMA-co-ANi*). En revanche, lorsque ce rapport est très grand ($\geqslant 14$) , la structure chimique du copolymère est quasi similaire à celle de *pp-HDFD* ou *pp-ANi*. Alors l'obtention du copolymère est dépendante de la proportion relative des comonomères et de leur nature chimique. D'autre part, l'étude du comportement de chaque polymère (ou bloc) au sein du copolymère (étude IR) en fonction de la puissance a montré les mêmes évolutions que pour les homopolymères. Toutes ces raisons d'invariance de comportement et d'absence de nouvelles IR ou composantes XPS confirment que les copolymères se présentent plutôt sous forme d'un mélange de polymères ou d'un copolymère à bloc. Ce résultat tend à prouver la présence d'une structuration chimique.

Les analyses AFM révèlent une dépendance de la structuration morphologique des copolymères avec les conditions de dépôt et de mélange. Ainsi, on a remarqué que la copolymérisation plasma conduit à une microséparation de phases comme c'est le cas de *p-DMAEMA-co-HDFD (65%)*, résultant de l'incompatibilité chimique entre les composants

hydrophile (*pp-DMAEMA*) et hydrophobe (*pp-HDFD*). Cependant, ce n'est pas le seul paramètre d'après les résultats obtenus pour les autres mélanges de comonomères. Peut être la non miscibilité entre les deux comonomères ? Ou la différence de la température de transition vitreuse Tg entre les deux homopolymères ? Ou la différence de tension superficielle entre les comonomères ?

En perspective, il serait intéressant :

- de mettre en évidence le phénomène conduisant à la structuration morphologique,
- d'étudier et de tester la résistance, la stabilité des dépôts à l'immersion dans les solvants et à la stérilisation qui est un paramètre critique pour les applications biologiques,
- de tester les couches élaborées pour des applications biologiques ou capteur de gaz, puisque certains précurseurs choisis dans cette thèse ont été utilisés par certains groupes pour ces applications.
- De comparer la faisabilité et l'efficacité vis-à-vis des applications des homopolymères plasma envers les polymères classiques, et des homopolymères envers les copolymères plasma.

Annexe

A.1 Conditions expérimentales des différentes proportions des précurseurs.

Tableau A- 1. *Conditions expérimentales de pressions partielles pour la (co)polymérisation plasma de HDFD - ANi.*

p_{ANi} (10^{-2} Torr)	p_{HDFD} (10^{-2} Torr)	$p_{HDFD}/(p_{HDFD}+p_{ANi})$ (%)
2	0	0
1,46	0,54	27
1,02	0,98	49
0,78	1,22	61
0	2	100

Tableau A- 2. *Conditions expérimentales de pressions partielles pour la (co)polymérisation plasma de HDFD - DEGDME.*

p_{DEGDME} (10^{-2} Torr)	p_{HDFD} (10^{-2} Torr)	$p_{HDFD}/(p_{HDFD}+p_{DEGDME})$ (%)
2	0	0
1,44	0,56	28
1	1	50
0,76	1,25	62
0	2	100

Tableau A- 3. *Conditions expérimentales de pressions partielles pour la (co)polymérisation plasma de HDFD - AAc.*

p_{AAc} (10^{-2} Torr)	p_{HDFD} (10^{-2} Torr)	$p_{HDFD}/(p_{HDFD}+p_{AAc})$ (%)
2	0	0
1,26	0,74	37
0,76	1,24	62
0,34	1,66	83
0	2	100

Tableau A- 4. *Conditions expérimentales de pressions partielles pour la (co)polymérisation plasma de HDFD – AA.*

p_{AA} (10^{-2} Torr)	p_{HDFD} (10^{-2} Torr)	$p_{HDFD}/(p_{HDFD}+p_{AAc})$ (%)
2	0	0
1,48	0,52	26
0,98	1,02	51
0,12	1,88	94
0	2	100

Tableau A- 5. *Conditions expérimentales de pressions partielles pour la (co)polymérisation plasma de DMAEMA – ANi.*

p_{DMAEMA} (10^{-2} Torr)	p_{ANi} (10^{-2} Torr)	$p_{ANi}/(p_{ANi}+p_{DMAEMA})$ (%)
2	0	0
1,5	0,5	25
1,1	0,9	45
0,9	1,1	55
0	2	100

A.2 Structure Chimique des couches polymères et copolymères plasma

A.2.1 Structure et composition des homopolymères plasma

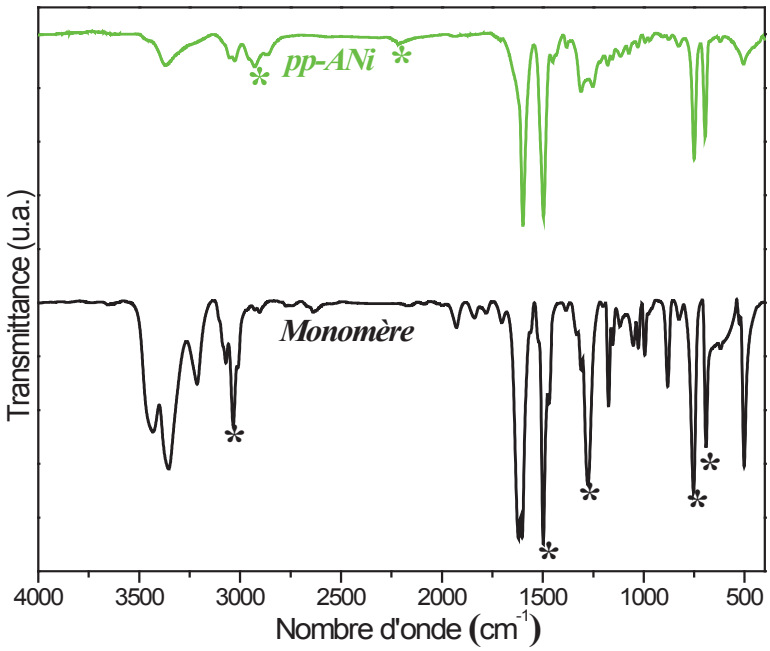


Figure A- 1. *Spectres IRTF du monomère (ANi) et du polymère plasma (pp-ANi) synthétisé dans les conditions suivantes : Ppic= 10 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min.*

Tableau A- 6. *Attribution des différentes bandes d'absorption des spectres FTIR des monomère et polymère plasma ANi.*

Nombre d'onde (cm^{-1})	***ANi***	***pp-ANi***
3369	ν N-H as/s amine primaire	ν N-H as/s amine secondaire
3034	ν C-H aromatique	ν C-H aromatique + aliphatique insaturé
2928*	-	ν C-H saturé
2240*	-	ν C≡N (groupement nitrile)
1600	ν C=C aromatique δ N-H amine aromatique	ν C=C aromatique + aliphatique δ N-H amine aromatique
1500	ν C=C aromatique	ν C=C aromatique
1350-1200	ν C-N amine aromatique	ν C-N amine aromatique
750	δ C-H monosubstitution du cycle aromatique	1,2-disubstitution ortho
695		1,3-disubstitution méta

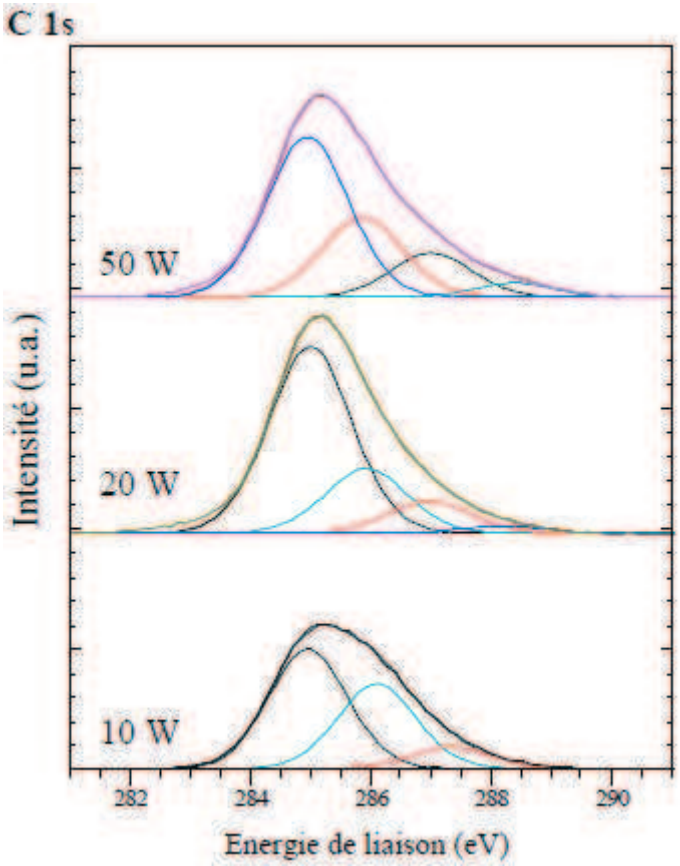


Figure A- 2. *Spectres XPS C1s haute résolution de la couche de polymère pp-ANi plasma pulsé. [Ppic= 10-50 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Tableau A- 7. *Pourcentages et attributions des différentes composantes présentes dans le spectre C1s de pp-ANi. (4 composantes, fwhm = 1,6 eV) [Ppic= 20 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

C1: *C-C, C-H, C=C*		***C2:*** *C-N*		***C3 :*** *C=N, C-O, C≡N*		***C4:*** O=C-N	
Position (eV)	*%*	*Position (eV)*	*%*	*Position (eV)*	*%*	*Position (eV)*	*%*
285	63,2	285,9	23	286,95	11	288,1	2,8

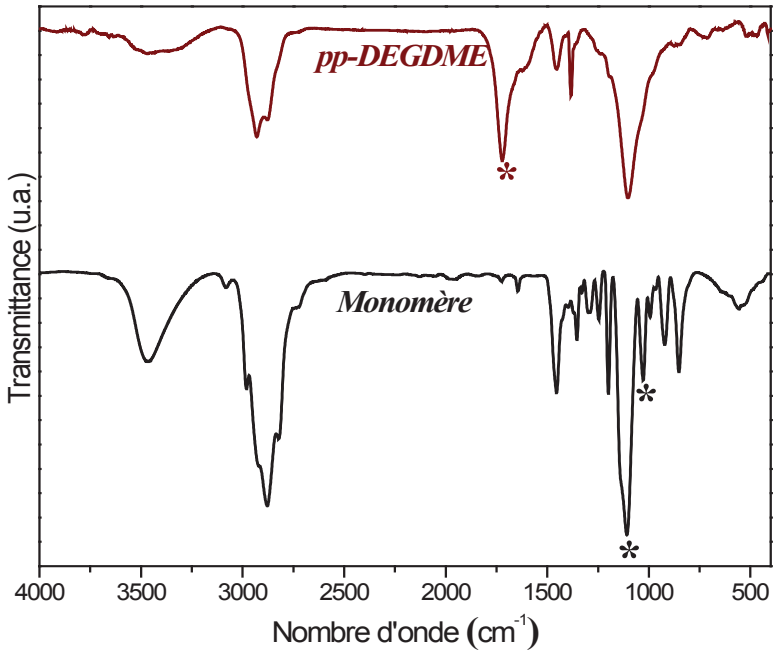


Figure A- 3. *Spectres IRTF du monomère (DEGDME) et du polymère plasma (pp-DEGDME) synthétisé dans les conditions suivantes : Ppic= 10 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min.*

Tableau A- 8. *Attribution des différentes bandes d'absorption des spectres FTIR des monomère et polymère plasma DEGDME.*

Nombre d'onde (cm^{-1})	***DEGDME***	***pp-DEGDME***
3550-3250	ν O-H	ν O-H
2950-2820	ν C-H	ν C-H
1700-1650*	-	ν C=O
1456	δ C-H	δ C-H
1200	δ C-C	-
1180-900	ν C-O-C/ C-O	ν C-O-C/ C-O
600	ν C-C	-

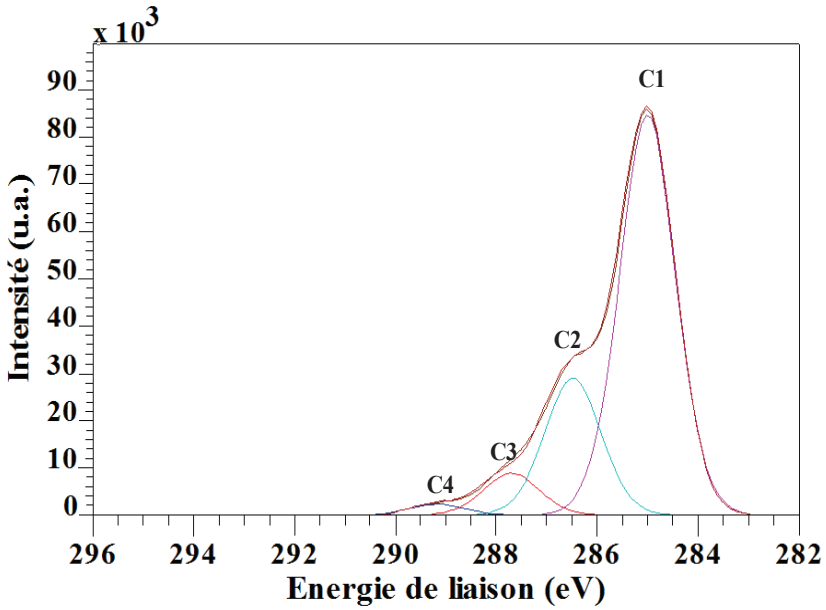


Figure A- 4. *Spectre XPS C1s haute résolution de la couche de polymère pp-DEGDME plasma pulsé. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Tableau A- 9. *Pourcentages et attributions des différentes composantes présentes dans le spectre C1s de pp-DEGDME. (4 composantes, fwhm = 1,3 eV). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

C1: *C-C, C-H*		***C2:*** *C-O*		***C3:*** *C=O / O-C-O*		***C4:*** *O-C=O*	
Position (eV)	*%*	*Position (eV)*	*%*	*Position (eV)*	*%*	*Position (eV)*	*%*
285	67,7	286,5	23,4	287,7	7,1	289,1	1,8

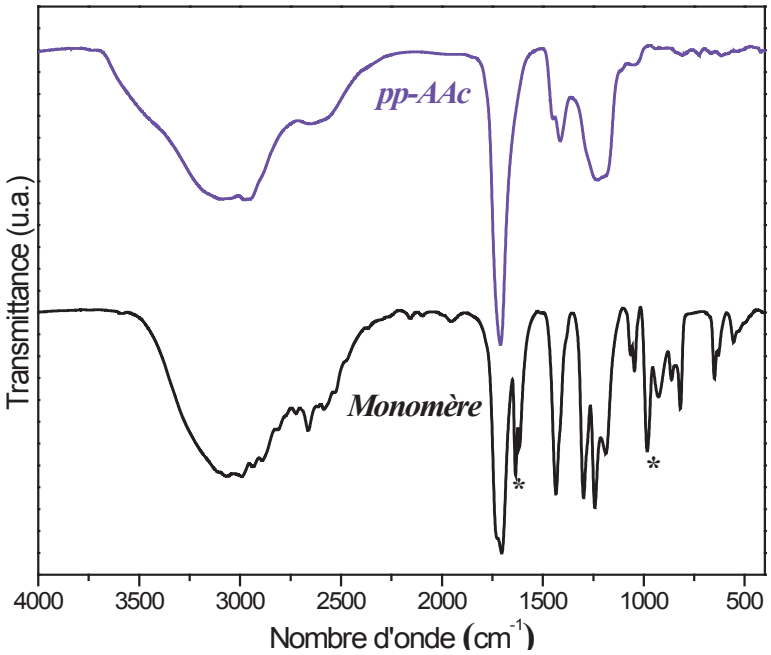


Figure A- 5. *Spectres IRTF du monomère (AAc) et du polymère plasma (pp-AAc) synthétisé dans les conditions suivantes : Ppic= 10 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min.*

Tableau A- 10. *Attribution des différentes bandes d'absorption des spectres FTIR des monomère et polymère plasma AAc.*

Nombre d'onde (cm^{-1})	***AAc***	***pp-AAc***
3500-2500	ν O-H	ν O-H
2950	-	ν C-H insaturé
1700	ν C=O	ν C=O
1640/1000-800*	ν C=C	-
1430	δ O-H / $-CH_2-$ as	δ O-H / $-CH_2-$ as
1350-1100	ν C-O	ν C-O

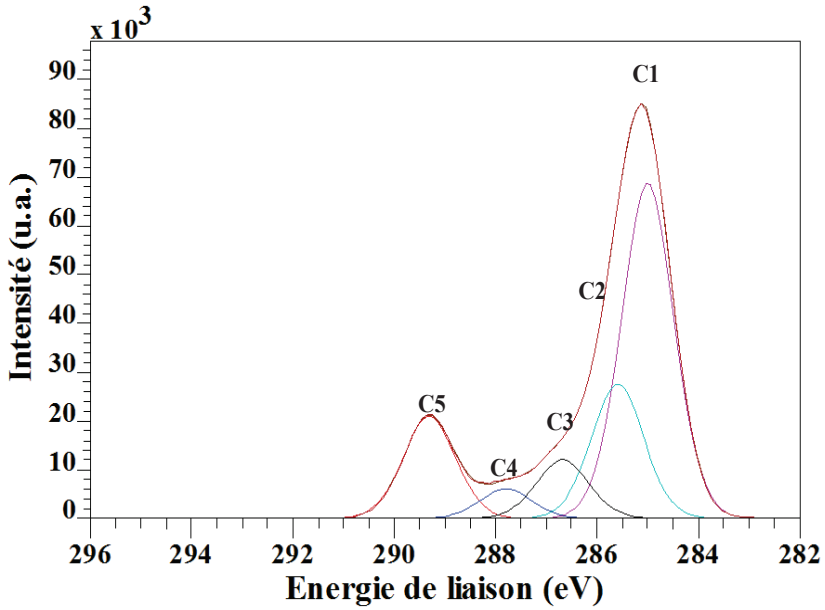


Figure A- 6. *Spectre XPS C1s haute résolution de la couche de polymère pp-AAc plasma pulsé. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Tableau A- 11. *Pourcentages et attributions des différentes composantes présentes dans le spectre C1s de pp-AAc. (5 composantes, fwhm = 1,2 eV). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

C1: *C-C, C-H*		***C2:*** *C en β de COOH/R*		***C3:*** *C-OH, C-O-C*		***C4:*** *C=O, O-C-O*		***C5:*** *COOH/R*	
Position (eV)	*%*	*Position (eV)*	*%*	*Position (eV)*	*%*	*Position (eV)*	*%*	*Position (eV)*	*%*
285	50,8	285,6	20,3	286,7	9	287,8	4,5	289,3	15,4

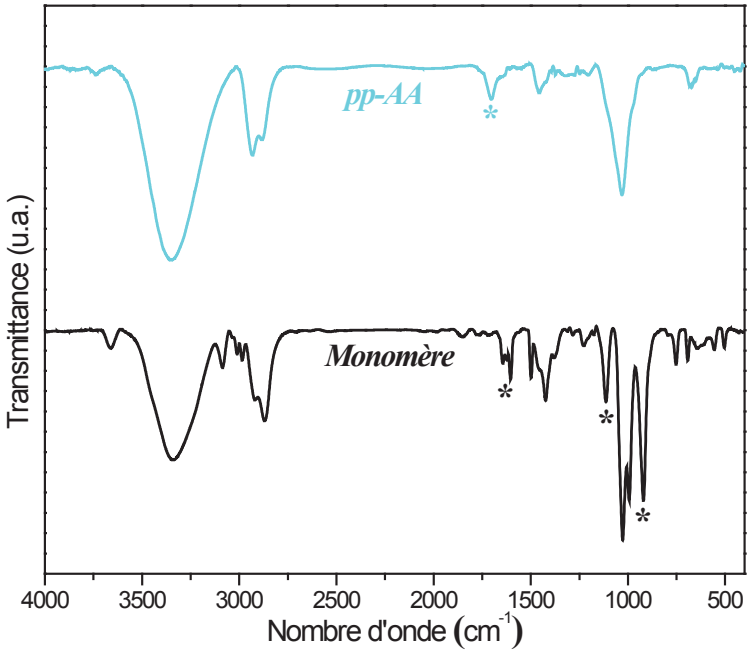


Figure A- 7. *Spectres IRTF du monomère (AA) et du polymère plasma (pp-AA) synthétisé dans les conditions suivantes : Ppic= 10 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min.*

Tableau A- 12. *Attribution des différentes bandes d'absorption des spectres FTIR des monomère et polymère plasma AA.*

Nombre d'onde (cm^{-1})	***AA***	***pp-AA***
3600-3200(*Monomère*) / 3600-3000(*pp*)	ν O-H	ν O-H
3100	ν C-H insaturé	-
2930 / 2870	ν C-H as/s saturé	ν C-H as/s saturé
1700*	-	ν C=O
1650 / 940*	C=C / =CH_2	C=C
1430	δ O-H / -CH_2- as	δ O-H / -CH_2- as
1114*	δ C-H (groupement vinyle)	-
1030	ν C-O	ν C-O

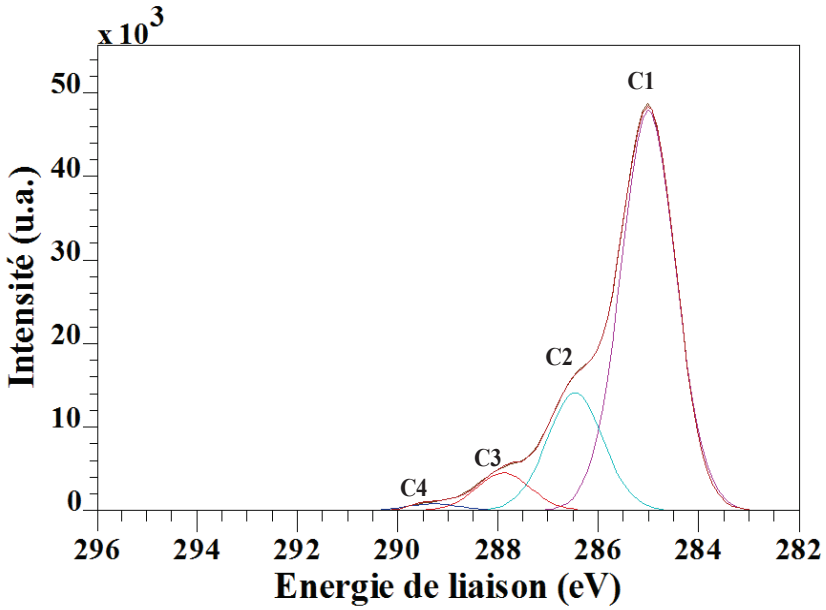


Figure A- 8. *Spectre XPS C1s haute résolution de la couche de polymère pp-AA plasma pulsé. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Tableau A- 13. *Pourcentages et attributions des différentes composantes présentes dans le spectre C1s de pp-AA. (4 composantes, fwhm = 1,28 eV). [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

C1: *C-C, C-H, C=C*		***C2:*** *C-OH/R*		***C3:*** *C=O*		***C4:*** *C-COOR*	
Position (eV)	*%*	*Position (eV)*	*%*	*Position (eV)*	*%*	*Position (eV)*	*%*
285	70,7	286,5	21,3	287,9	6,7	289,3	1,3

A.2.2 Structure des copolymères plasma pour différent proportion de HDFD / ANi dans le mélange des comonomères

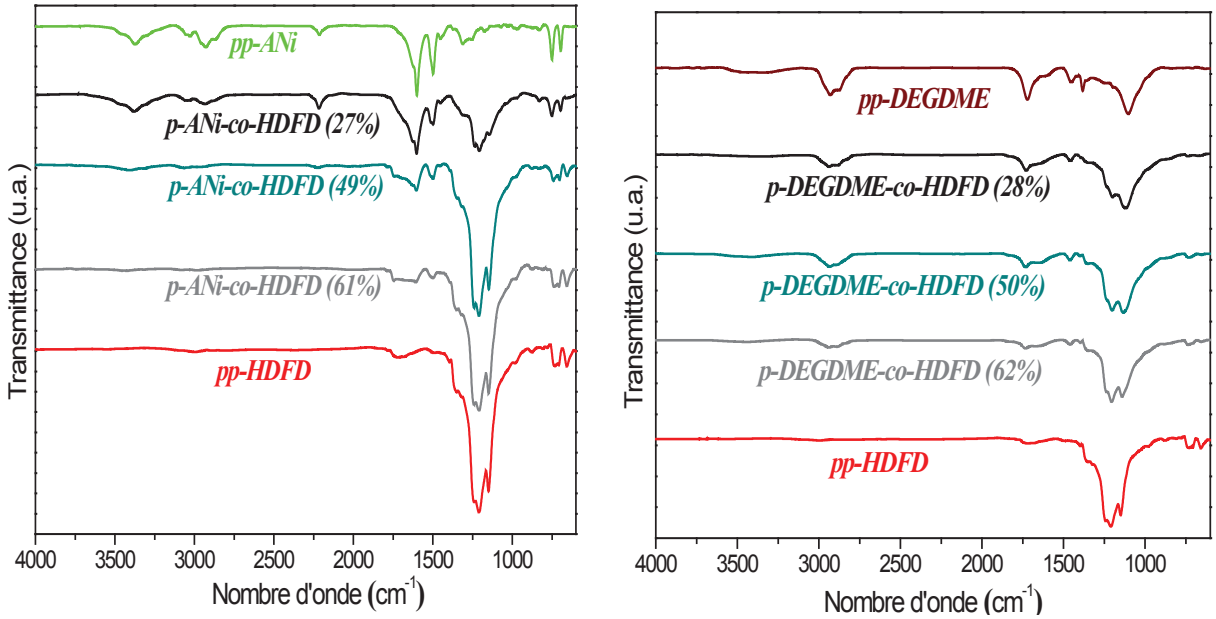


Figure A- 9. *Spectres IRTF d'un dépôt de (co)polymères* ***a)*** *p-ANi-co-HDFD,* ***b)*** *p-DEGDME-co-HDFD plasma pulsé en fonction du pourcentage de HDFD dans le mélange des comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

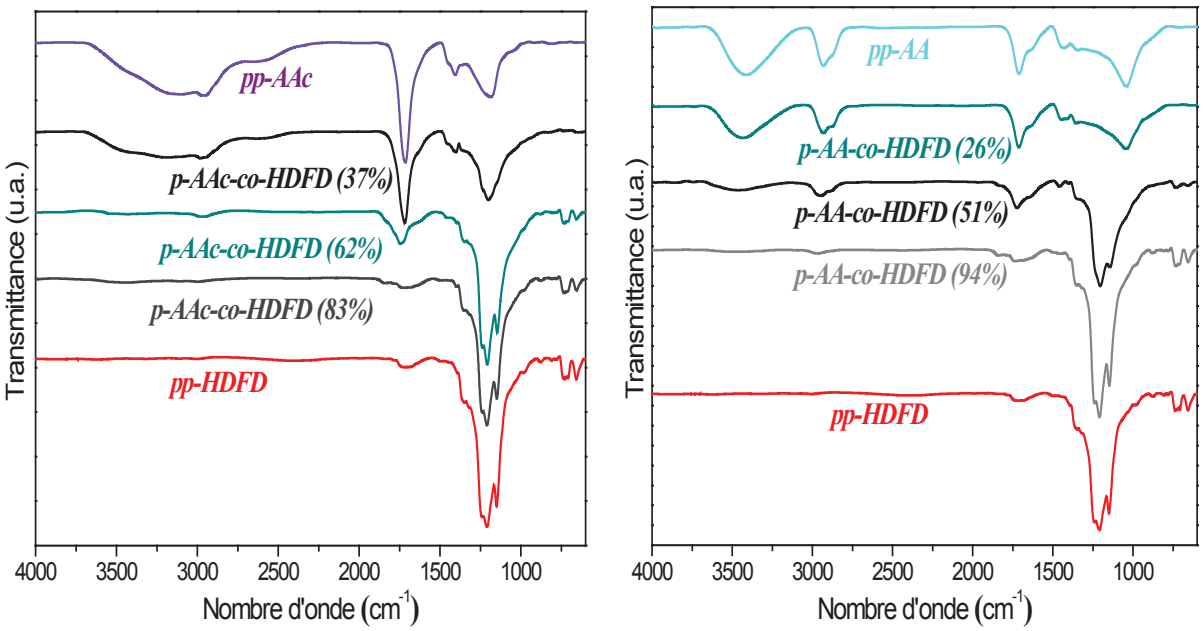


Figure A- 10. *Spectres IRTF d'un dépôt de (co)polymères* ***a)*** *p-AAc-co-HDFD,* ***b)*** *p-AA-co-HDFD plasma pulsé en fonction du pourcentage de HDFD dans le mélange des comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

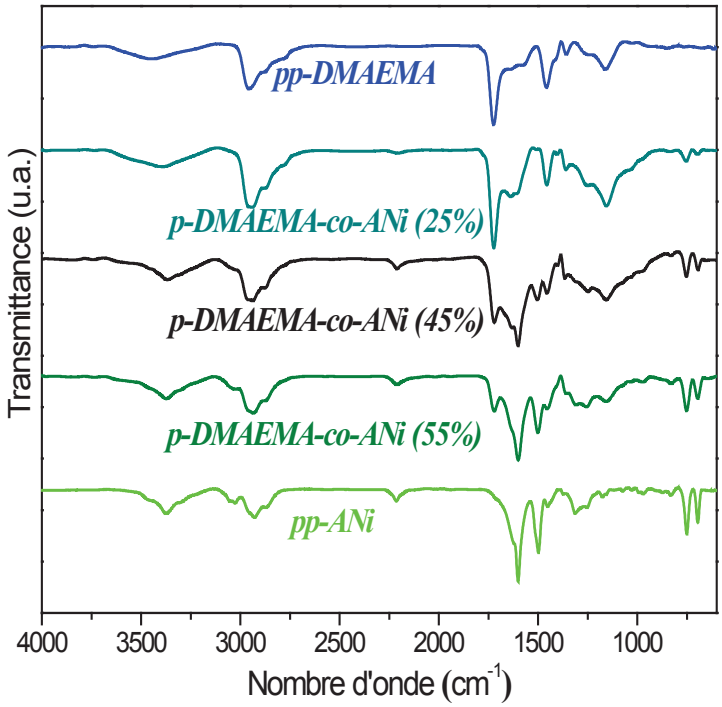


Figure A- 11. *Spectres IRTF d'un dépôt de (co)polymères p-DMAEMA-co-ANi plasma pulsé en fonction du pourcentage d'ANi dans le mélange des comonomères. [Ppic= 30 W, p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

A.2.3 Evolution de la structure des copolymères plasma sélectionnés en fonction de la puissance

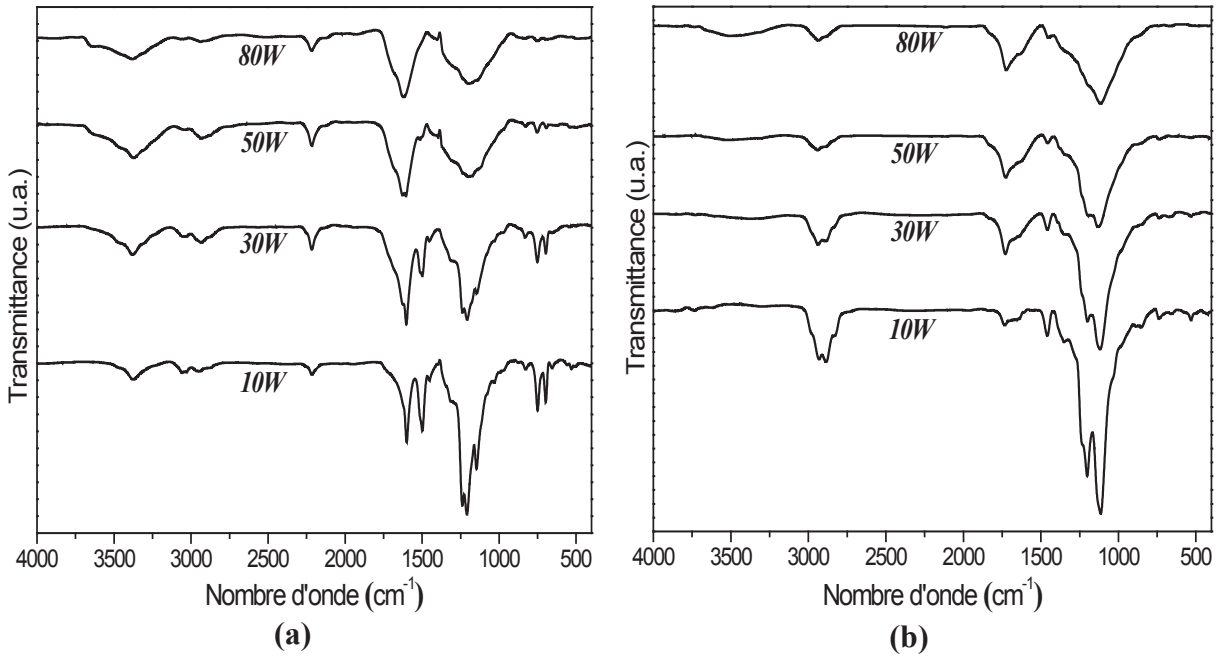


Figure A- 12. *Spectres IRTF de* ***a)*** *p-ANi-co-HDFD (27%),* ***b)*** *p-DEGDME-co-HDFD (28%) par plasma pulsé en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

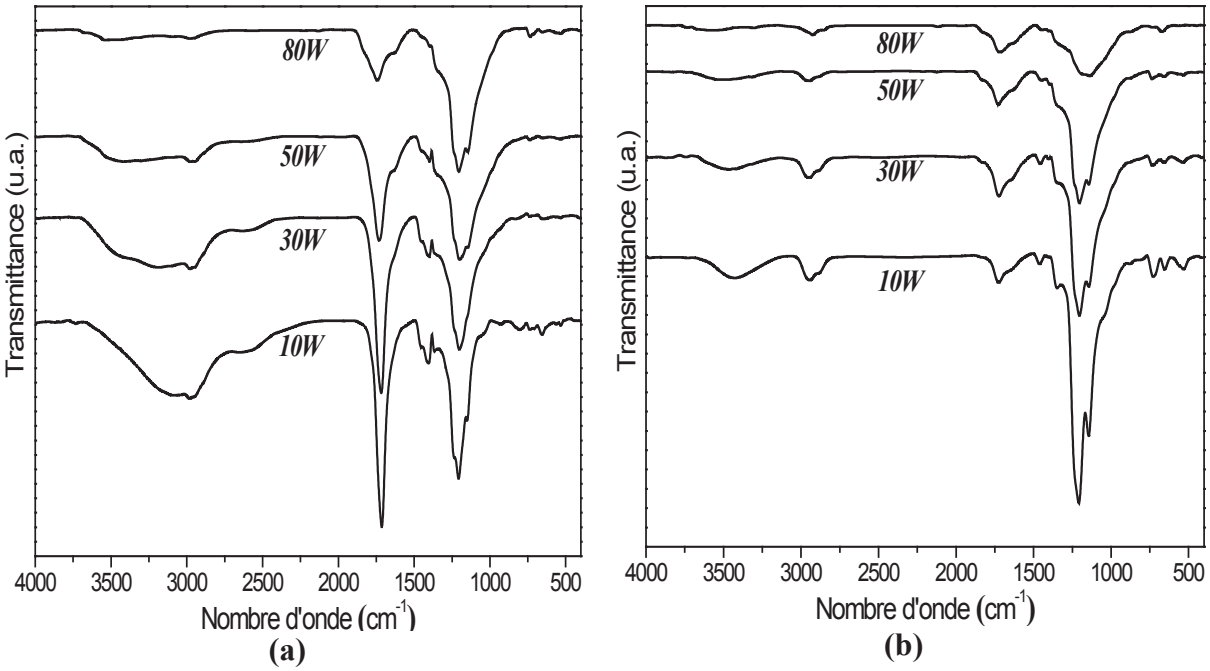


Figure A- 13. *Spectres IRTF de* ***a)*** *p-AAc-co-HDFD (**37%**),* ***b)*** *p-AA-co-HDFD (**51%**) plasma pulsé en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

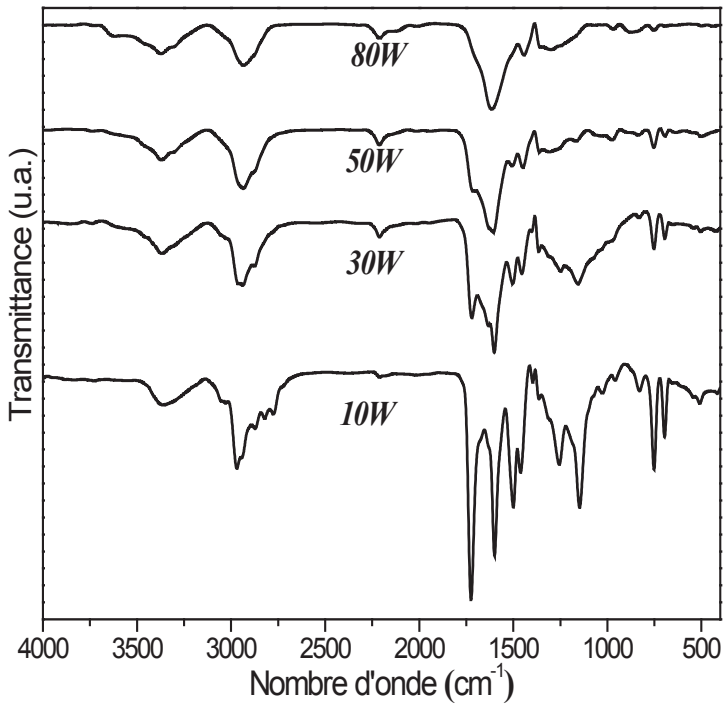


Figure A- 14. *Spectres IRTF de p-DMAEMA-co-ANi (**45%**) plasma pulsé en fonction de la puissance. [p= 0,02 Torr, f= 30 kHz, D.C.= 50 %, t= 30 min]*

Plasma Copolymerization: study of the growth mechanisms and structuration of thin copolymer layers.

The work presented in this thesis consists to elaborate only in one step a thin organic layer having the required chemical and/or morphological properties. This approach aims to plasma copolymerize (PECVD) two antagonistic monomers (nonpolar and polar) in order of controlling the repartition and the size of nodules of one of the polymers dispersed in the other phase and thus, of inducting a chemical and/or morphological structuring. For this, six precursors have been selected to cover a large range of polarity: allyl alcohol (*AA*), acrylic acid (*AAc*), aniline (*ANi*), the diethylene glycol dimethyl ether (*DEGDME*), the 1H,1H,2H-perfluor-1-decene (*HDFD*) and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (*DMAEMA*).

The first part of this work is centered on studying the growth mechanism of different homopolymers through pulsed plasma. The kinetics of deposition, the chemical structures and morphologies are more specifically detailed for two monomers, *HDFD* and *DMAEMA* in function of plasma parameters, the plasma polymerization of these two precursors being described for the first time. The thin layers were characterized through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). This study showed the catalytic role of fluorine groups inducing more consequent deposit rates. Even if the growth is significant during the plasma on-time, the deposit is not negligible during the plasma off-time. The chemical structure of plasma polymers is highly dependent on the discharge parameters and mainly the power and the pulse period. The FTIR spectroscopy was shown to be a relevant tool for evaluating the chemical structure's retention of the initial monomer entity in the plasma polymer. These homopolymers present a homogenous morphology without roughness.

In the second part, the pulsed plasma copolymerization is described. The different synthesized copolymers are *p-AA-co-HDFD*, *p-AAc-co-HDFD*, *p-ANi-co-HDFD*, *p-DEGDME-co-HDFD*, *p-DMAEMA-co-HDFD*, *p-DMAEMA-co-ANi*. The majorities are issued from hydrophilic and hydrophobic co-monomers excepted for one synthesized from two polar precursors. The kinetics of deposits, the chemical and morphological properties were discussed in function to plasma parameters such as the injected power as well as the relative proportions of different co-monomers. The different chemical analyses showed the formation of a mixture of homopolymers or of a block copolymer rather than the growth of a new material. This hypothesis is unsubstantiated by evidencing a morphological structuring corresponding to the presence of spherical nanostructure at the surface.

Key words: pulsed plasma *(Co)polymerization, chemical structuring, morphological structuring.*

Copolymérisation plasma : étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces copolymères

Le travail présenté dans ce mémoire consiste à élaborer en une seule étape une couche mince organique ayant les propriétés chimiques et/ou morphologiques souhaitées. Cette démarche vise à copolymériser par voie plasma (PECVD) deux monomères antagonistes (apolaire et polaire) afin de contrôler la répartition et la taille des nodules de l'un des polymères dispersé dans l'autre phase et d'obtenir ainsi une structuration chimique et/ou morphologique. Pour ce faire, six précurseurs ont été sélectionnés de façon à couvrir une large gamme de polarité: l'alcool allylique (*AA*), l'acide acrylique (*AAc*), l'aniline (*ANi*), le diéthylèneglycol diméthyl éther (*DEGDME*), le 1H,1H,2H-perfluoro-1-décène (*HDFD*) et le 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate (*DMAEMA*).

La première partie de ce travail est centrée sur l'étude des mécanismes de croissance des différents homopolymères par voie plasma pulsé. Les cinétiques de dépôt, les structures chimiques et les morphologies sont plus spécifiquement détaillées pour deux monomères, les *HDFD* et *DMAEMA* en fonction des paramètres du procédé plasma, la polymérisation plasma de ces deux précurseurs étant pour la première fois décrite. La caractérisation des couches minces obtenues repose sur la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la microscopie à force atomique (AFM). Cette étude a montré le rôle catalytique des groupements fluorés induisant des vitesses de dépôt plus conséquentes. Même si la croissance est prépondérante durant le temps de décharge, le dépôt est non négligeable pendant la post-décharge. La structure chimique des polymères plasma est fortement dépendante des paramètres de la décharge et notamment la puissance et le temps de décharge. La spectroscopie FTIR s'est révélée comme un outil performant pour l'évaluation de la rétention de la structure chimique de l'entité monomère initiale dans le polymère plasma. Ces homopolymères présentent une morphologie homogène sans rugosité.

Dans la deuxième partie, nous abordons la copolymérisation plasma pulsé. Les différents copolymères synthétisés sont *p-AA-co-HDFD*, *p-AAc-co-HDFD*, *p-ANi-co-HDFD*, *p-DEGDME-co-HDFD*, *p-DMAEMA-co-HDFD*, *p-DMAEMA-co-ANi*. La plupart sont issus de comonomères hydrophiles et hydrophobes à l'exception d'un synthétisé à partir de deux précurseurs polaires. Les cinétiques de dépôt, les propriétés chimiques et morphologiques sont discutées en fonction des paramètres plasma tels que la puissance injectée mais aussi des proportions relatives des différents comonomères. Les différentes analyses chimiques entreprises montrent plutôt la formation d'un mélange d'homopolymères ou d'un copolymère à bloc plutôt que la croissance d'un nouveau matériau. Cette hypothèse est étayée par la mise en évidence d'une structuration morphologique correspondant à la présence d'îlots à la surface.

Mots clefs : *(co)polymérisation plasma pulsé, structuration chimique, structuration morphologique.*