



**HAL**  
open science

# Etude sur les propriétés d'adhérence des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma sur de l'acier inoxydable 316L pour les stents coronariens

François Lewis

► **To cite this version:**

François Lewis. Etude sur les propriétés d'adhérence des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma sur de l'acier inoxydable 316L pour les stents coronariens. Ingénierie biomédicale. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : 2009PA066764 . tel-00814232

**HAL Id: tel-00814232**

**<https://theses.hal.science/tel-00814232>**

Submitted on 16 Apr 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.

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

Spécialité

Génie des procédés plasmas et traitements de surface  
(Ecole doctorale)

Présentée par

M. François Lewis

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

Étude sur les propriétés d'adhérence des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma sur de l'acier inoxydable 316L pour les stents coronariens

soutenue le 4 décembre 2009

devant le jury composé de :

M. Houshang Alamdari, Président du jury  
M. Diego Mantovani, Directeur de thèse  
M. Michael Tatoulian, Co-Directeur de thèse  
M. Michael Wertheimer, Rapporteur  
M. Patrick Da Costa, Rapporteur  
M. Gaétan Laroche

## Résumé

Les stents coronariens sont des dispositifs médicaux utilisés pour soutenir mécaniquement les artères atteintes d'athérosclérose. Cette maladie se caractérise par l'accumulation de dépôts lipidiques à la surface des parois artérielles, ce qui provoque une diminution du diamètre effectif de l'artère et la perturbation du débit sanguin. Les stents sont principalement constitués d'une structure métallique recouverte d'un polymère. Malgré leur succès commercial, plusieurs lacunes au niveau de l'adhérence sont rapportées à la suite de leur expansion, telles que des délaminations et l'apparition de fissures. Ces défaillances affectent notamment l'efficacité des stents. L'objectif de cette thèse est donc d'étudier cette problématique en utilisant des revêtements fluorocarbonés déposés par plasmas.

Ces travaux doctoraux proposent une nouvelle technique d'évaluation de l'adhérence appelée, le *Small Punch Test*. Cette méthode reproduit l'expansion d'un stent sur des échantillons plats ce qui facilite les caractérisations des revêtements après déformation. Des caractérisations au microscope électronique à balayage ainsi qu'au microscope à force atomique ont permis d'évaluer l'influence de l'épaisseur des revêtements sur leur cohésion. Des fissures ont été observées sur les échantillons possédant une épaisseur supérieure à 35 nm.

Afin de déposer des revêtements à faible teneur en nano-pores et d'augmenter leur stabilité en milieu aqueux, ces travaux étudient également la croissance et les propriétés des revêtements fluorocarbonés en fonction de différents décapages plasmas. Les décapages d'hydrogène ont notamment conduit à la formation d'hydroxydes à la surface de l'acier qui ont agi comme initiateur à la polymérisation. Le revêtement ainsi formé possède une teneur réduite en nano-pores, est riche en  $\text{CF}_2$  et est composé de longues chaînes polymères tel qu'observé par XPS, ToF-SIMS et FTIR. Cependant, les décapages plasmas ont modifié et réduit l'épaisseur de la couche d'oxyde de l'acier inoxydable ce qui l'a rendue plus sensible à une post-oxydation.

## **Abstract**

Coronary stents are medical devices used to provide internal scaffolding to stenosed arteries. This disease is characterized by the deposition of lipids on the artery wall, a decrease of the artery diameter and blood flow disturbance. The stents are mainly made of a metal structure coated with a polymer film. Despite their commercial success, many adhesion problems are reported after their expansion, such as coating delamination and cracking. These coating failures decrease the stent's efficiency and durability. The aim of this thesis was to study this problem using fluorocarbon coatings deposited by plasma polymerization

This thesis proposes a new technique, named Small Punch Test, to evaluate the coating adhesion. This method simulates the stent expansion on flat substrates, which facilitates the evaluation of the coating properties after deformation. Scanning electron microscope and atomic force microscope investigations showed the importance of the coating thickness on their cohesion properties. Cracks were observed on specimens with a coating thickness higher than 35 nm.

To deposit coatings with a low density of nano-defects and to increase their stability in aqueous media, this research investigates the growth and properties of fluorocarbon films deposited on plasma etched substrates. Hydrogen plasma played a key role, with the formation of hydroxide as film growth initiator. During the first polymerization steps, hydroxides may lead to the formation of fluorocarbon coatings with low nano-defect density, high content in  $\text{CF}_2$  and long polymer chains, as observed by XPS, ToF-SIMS and FTIR. However, plasma etchings modified and lowered the oxide layer thickness of stainless steel and increased the sensitivity of samples to post-oxidation.

## Avant-Propos

Cette thèse réalisée en cotutelle entre l'Université Laval (Québec, Canada) et l'Université Pierre et Marie Curie (Paris, France) s'insère dans une étude à long terme portant sur l'amélioration des performances des stents coronariens. Ces dispositifs médicaux sont utilisés pour soutenir mécaniquement les artères atteintes d'athérosclérose afin de rétablir le débit sanguin. Ce projet de recherche s'est concentré sur l'amélioration des propriétés d'adhérence des revêtements fluorocarbonés en étudiant les trois aspects suivants : i) la déposition par plasma d'un revêtement fluorocarboné sur l'acier inoxydable 316L, ii) la caractérisation de l'adhérence et des propriétés du revêtement après une déformation plastique et iii) la modification de l'interface polymère-métal par l'utilisation de décapes plasmas. Les résultats de ces travaux sont présentés sous la forme de quatre articles scientifiques constituant les chapitres 3, 4, 5 et 6.

Le premier article, présenté au chapitre 3, compare les différents tests d'adhérence polymère-métal existants et propose une adaptation du *Small Punch Test* (SPT) en tant que méthode indirecte pour caractériser l'adhérence des revêtements polymères pour les stents coronariens. Cet article a été publié en tant que « *Feature Article* » dans la revue *Macromolecular Materials and Engineering*. L'étudiant a effectué la recension de la littérature afin de comparer les tests d'adhérence existants, le travail expérimental, l'analyse et la discussion des résultats ainsi que la rédaction de l'article. Le co-auteur Mantovani a participé à la rédaction de l'article ainsi qu'à l'encadrement et la supervision des travaux.

Le développement de la technique du SPT a permis la réalisation de la deuxième partie de cette thèse portant sur l'étude de l'adhérence des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma en fonction de leur épaisseur. Les résultats ont été publiés dans la revue *Journal of Physics D: Applied Physics* et sont présentés au chapitre 4. L'étudiant a réalisé la majorité du travail expérimental, l'analyse et la discussion des résultats et la rédaction de l'article. La co-auteure Horny a réalisé une partie du travail expérimental avec la caractérisation par microscopie électronique à balayage des échantillons et a participé à l'encadrement et la

supervision des travaux. Les co-auteurs Hale, Turgeon, Tatoulian et Mantovani ont contribué à l'encadrement et à la supervision des travaux.

Le troisième article a étudié l'effet des décapages plasmas au niveau de la composition chimique de l'interface ainsi que sur la polymérisation des revêtements fluorocarbonés. Ces travaux sont en cours de publication dans le journal *Plasma Processes and Polymers* et sont présentés au chapitre 5 de cette thèse. L'étudiant a réalisé la majorité du travail expérimental, l'analyse et la discussion des résultats ainsi que la rédaction de l'article. Le co-auteur Turgeon a effectué l'acquisition des données du NEXAFS et la co-auteure Chevallier a réalisé une étude préliminaire sur les décapages plasmas. Les co-auteurs Turgeon, Chevallier, Pireaux, Tatoulian et Mantovani ont encadré et supervisé ces travaux.

Les propriétés d'adhérence, de stabilité et de résistance à la corrosion des revêtements fluorocarbonés en fonction des décapages plasmas précédemment étudiés ont été évaluées dans le quatrième article de cette thèse. Ces travaux sont présentés au chapitre 6 et ont été soumis au journal *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. L'étudiant a coordonné les travaux expérimentaux, analysé les résultats et rédigé l'article. La co-auteure Chevallier a réalisé les essais de stabilité des échantillons ainsi qu'une partie des essais de corrosion et le co-auteur Turgeon a effectué l'acquisition des données au ToF-SIMS. Les stagiaires de recherche Cloutier et Leroy ont réalisé respectivement les caractérisations à l'AFM et à l'ellipsométrie ainsi que les essais de corrosion. Les co-auteurs Chevallier, Turgeon, Pireaux, Tatoulian et Mantovani ont encadré et supervisé ces travaux.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Diego Mantovani du Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie (LBB) de l'Université Laval pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer des études doctorales à la suite d'un passage direct de la maîtrise. Ses nombreux conseils ont été grandement appréciés tout au long de cette thèse. Je remercie également mon co-directeur, le professeur Michael Tatoulian du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface (LGPPTS) de l'Université Pierre et Marie Curie située à Paris pour la réalisation de cette thèse en cotutelle. Ceci m'a donné

l'opportunité d'effectuer plusieurs stages en France et de participer à des conférences internationales. Cette expérience a fortement contribué au développement de mes connaissances, de mes expertises et de mon savoir-être. Je leur en suis très reconnaissant.

Un merci tout spécial aux docteurs Pascale Chevallier et Stéphane Turgeon qui m'ont conseillé quotidiennement tant au niveau scientifique que technique tout au long des expériences. La formation et le transfert des connaissances effectués par Marie Haïdopoulos au début de ce projet doctoral a été grandement apprécié. Je remercie également les membres du LBB qui ont travaillé sur le projet de déposition de revêtements fluorocarbonés : Maxime Cloutier, Penelope Hale, Servaas Holvoet, Paula Horny, Benoit Maheux-Lacroix, Jean Lagueux, Cécile Lepelletier, Marie Leroy, Ivan Ly, Valentin Nelea, Soodeh Tehrani et Maryse Touzin. Merci à tous les membres du LBB, du LGPPTS et du Centre de Recherche de Saint-François d'Asisse pour le partage de vos connaissances. Je remercie les techniciens Daniel Marcotte, Michel Savard et Sébastien Blanchet de l'Université Laval pour leur aide avec la déformation des échantillons et l'usinage du montage SPT. Merci également au professeur Jean-Jacques Pireaux, au chercheur Bastien Douhard et au doctorant Nicolas Mine du Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Électronique (LISE) des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur en Belgique pour leur accueil et leur aide avec les caractérisations de surface en ToF-SIMS.

Un grand merci aux organismes subventionnaires qui ont permis la réalisation de ce doctorat, spécialement le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) pour l'octroi de la bourse d'étude supérieure du Canada Alexander-Graham-Bell ainsi que le Fonds de soutien du département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux pour leur support financier continu. Également, je remercie le programme Frontenac du Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) ainsi que le Centre de Coopération Interuniversitaire Franco-Québécoise (CCIFQ) pour leur soutien financier à cette thèse en cotutelle.

Plusieurs personnes partageant mon quotidien ont contribué à leur façon à la réalisation de cette thèse. Merci à mes parents qui ont toujours été présents et qui ont su m'encourager. Un énorme merci à ma femme Julie Gagnon et à ma fille Sabrina Lewis pour votre soutien tout au long de cette étape de vie. Les séjours à l'étranger nous ont fait vivre des expériences inoubliables. Votre présence et vos encouragements lors de cette aventure ont été une véritable source de motivation. Je vous dédie cette thèse et vous remercie encore une fois.



*À ma femme Julie, ma fille Sabrina  
et mon futur bébé*

# Table des matières

|  |            |
|--|------------|
| <b>RÉSUMÉ .....</b>  | <b>II</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>   | <b>III</b> |
| <b>AVANT-PROPOS.....</b>   | <b>IV</b>  |
| <b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>   | <b>IX</b>  |
| <b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>   | <b>XIV</b> |
| <b>LISTE DES FIGURES .....</b>   | <b>XVI</b> |
| <b>LISTE DES ABRÉVIATIONS.....</b>                                     | <b>XIX</b> |
| <b>INTRODUCTION .....</b>  | <b>1</b>   |
| HISTORIQUE DU PROJET SUR LES REVÊTEMENTS FLUOROCARBONÉS .....          | 2          |
| OBJECTIFS DU PROJET DOCTORAL .....                                     | 5          |
| STRUCTURE DE LA THÈSE.....   | 6          |
| <b>CHAPITRE 1 - PROBLÉMATIQUE .....</b>                                | <b>8</b>   |
| MALADIES CARDIOVASCULAIRES.....  | 9          |
| 1 Généralités et statistiques.....                                     | 9          |
| 2 L'athérosclérose.....  | 11         |
| 3 Commercialisation d'un dispositif médical .....                      | 12         |
| STENTS CORONARIENS .....   | 14         |
| 1 Évolution et développement des stents.....                           | 14         |
| 2 Implantation d'un stent coronarien à déploiement par ballonnet ..... | 18         |
| 2.1 Description et caractéristiques .....                              | 18         |
| 2.2 Implantation et expansion.....                                     | 19         |
| 2.3 Adhérence des revêtements .....                                    | 22         |
| 2.4 Complications cliniques à la suite d'une implantation .....        | 24         |
| 3 Propriétés recherchées pour les revêtements .....                    | 25         |
| 4 Tendances et nouveaux développements.....                            | 26         |
| 4.1 Amélioration de la structure et de la géométrie du stent .....     | 26         |

|                                    |   |           |
|------------------------------------|---|-----------|
| 4.2                                | Amélioration des revêtements à relargage de médicaments .....         | 27        |
| 4.3                                | Développement des matériaux dégradables .....                         | 27        |
|                                    | ACIER INOXYDABLE 316L .....   | 28        |
| 1                                  | Composition volumique et propriétés mécaniques .....                  | 28        |
| 2                                  | Composition et propriétés surfaciques .....                           | 29        |
| <b>CHAPITRE 2 - STRATÉGIE.....</b> |   | <b>31</b> |
|                                    | INTRODUCTION .....  | 32        |
|                                    | ÉVALUATION DE L'ADHÉRENCE D'UN REVÊTEMENT POLYMÈRE .....              | 33        |
| 1                                  | Origine de l'adhérence .....  | 33        |
| 2                                  | Méthodes d'évaluation de l'adhérence .....                            | 34        |
|                                    | TRAITEMENTS DE SURFACE PAR PLASMA .....                               | 36        |
| 1                                  | Plasma .....  | 36        |
| 1.1                                | Définition .....  | 36        |
| 1.2                                | Nature des plasmas .....  | 37        |
| 1.3                                | Collisions dans les plasmas froids .....                              | 38        |
| 1.4                                | Ionisation des plasmas .....  | 42        |
| 1.5                                | Applications au domaine biomédical .....                              | 43        |
| 2                                  | Interactions des plasmas avec les surfaces .....                      | 44        |
| 2.1                                | Décapages par plasma .....  | 45        |
| 2.1.1                              | Hydrogène .....   | 46        |
| 2.1.2                              | Précurseurs fluorés .....   | 46        |
| 2.1.3                              | Autres précurseurs .....  | 47        |
| 2.2                                | Déposition de revêtements fluorocarbonés .....                        | 47        |
| 2.2.1                              | Croissance des revêtements minces .....                               | 47        |
| 2.2.2                              | Modèles de déposition par plasma des revêtements fluorocarbonés ..... | 49        |
| 2.2.2.1                            | Croissance activée (AGM) .....  | 50        |
| 2.2.2.2                            | Formation des macromolécules en phase gazeuse .....                   | 50        |
| 2.3                                | Traitement des surfaces .....   | 51        |
| 2.3.1                              | Précurseurs non-polymérisables .....                                  | 52        |
| 2.3.2                              | Réticulation surfacique .....   | 52        |
| 2.4                                | Effets des paramètres plasmas sur la croissance des revêtements ..... | 52        |
| 2.4.1                              | Précurseurs .....   | 53        |
| 2.4.2                              | Puissance de la décharge .....  | 54        |
| 2.4.3                              | Pulsation de la décharge .....  | 55        |
| 2.4.4                              | Emplacement de l'échantillon .....                                    | 56        |
| 2.4.5                              | Pression et débit .....   | 56        |
| 2.4.6                              | Autres facteurs .....   | 57        |
| 2.5                                | Caractéristiques des revêtements fluorocarbonés .....                 | 57        |

|  |  |    |
|--|--|----|
| 2.5.1  | Morphologie.....   | 57 |
| 2.5.2  | Structure chimique.....  | 60 |
| 2.5.3  | Propriétés physiques.....  | 61 |
| 2.5.4  | Propriétés biologiques.....  | 62 |
| 2.6  | Post-traitements des revêtements fluorocarbonés.....                   | 64 |
| PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.....                            |  | 65 |
| 1  | Nettoyage des échantillons.....  | 65 |
| 2  | Électropolissage de l'acier inoxydable 316L.....                       | 65 |
| 3  | Décapage par plasma de l'acier inoxydable 316L.....                    | 66 |
| 4  | Déposition d'un revêtement fluorocarboné.....                          | 68 |
| <br>   |  |    |
| <b>CHAPITRE 3 – MÉTHODES POUR ÉVALUER L'ADHÉRENCE DES</b>    |  |    |
| <b>REVÊTEMENTS NANOMÉTRIQUES DÉPOSÉS SUR DES SUBSTRATS</b>   |  |    |
| <b>MÉTALLIQUES – APPLICATIONS AUX STENTS RECOUVERTS D'UN</b> |  |    |
| <b>POLYMÈRE ..... 70</b>                                     |  |    |
| 1  | Avant-propos.....  | 71 |
| 2  | Résumé.....  | 72 |
| 3  | Abstract.....  | 72 |
| 4  | Introduction.....  | 73 |
| 5  | Current Polymer-Metal Adhesion Tests.....                              | 74 |
| 6  | Need for a New Test to Assess the Adhesion of Coatings for Stents..... | 78 |
| 7  | Small Punch Test.....  | 79 |
| 7.1  | Methods.....   | 80 |
| 7.1.1  | Sample Deformation.....  | 80 |
| 7.1.2  | Sample Preparation.....  | 81 |
| 7.1.3  | Sample Characterization.....   | 81 |
| 7.2  | Results and Discussion.....  | 82 |
| 8  | Conclusion.....  | 85 |
| 9  | Acknowledgements.....  | 86 |
| <br>   |  |    |
| <b>CHAPITRE 4 – ÉTUDE SUR L'ADHÉRENCE DES REVÊTEMENTS</b>    |  |    |
| <b>FLUOROCARBONÉS MINCES RÉSISTANT À UNE DÉFORMATION</b>     |  |    |
| <b>PLASTIQUE ..... 87</b>                                    |  |    |
| 1  | Avant-propos.....  | 88 |
| 2  | Résumé.....  | 89 |
| 3  | Abstract.....  | 90 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 4   | Introduction.....                          | 91  |
| 5   | Experimental.....                          | 93  |
| 5.1 | Materials and deposition parameters .....  | 93  |
| 5.2 | Deformation method.....                    | 94  |
| 5.3 | Surface and coating characterizations..... | 94  |
| 6   | Results and discussion .....               | 96  |
| 7   | Conclusion .....                           | 102 |
| 8   | Acknowledgements.....                      | 102 |

**CHAPITRE 5 – CROISSANCE DES REVÊTEMENTS FLUOROCARBONÉS DÉPOSÉS SUR L’ACIER INOXYDABLE 316L DÉCAPÉ PAR PLASMA ..... 103**

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 1   | Avant-propos .....  | 104 |
| 2   | Résumé.....   | 105 |
| 3   | Abstract.....   | 105 |
| 4   | Introduction.....   | 106 |
| 5   | Strategy .....  | 107 |
| 6   | Experimental Part .....                                   | 108 |
| 6.1 | Plasma etching and coating deposition.....                | 108 |
| 6.2 | Interface and coating characterization .....              | 109 |
| 7   | Results.....  | 111 |
| 7.1 | Plasma etching of 316L stainless steel .....              | 111 |
| 7.2 | Plasma polymerization on etched 316L stainless steel..... | 113 |
| 8   | Discussion.....   | 120 |
| 9   | Conclusion .....  | 122 |
| 10  | Acknowledgements.....                                     | 123 |

**CHAPITRE 6 –INFLUENCE DE L’INTERFACE DE L’ACIER INOXYDABLE 316L SUR LES PROPRIÉTÉS D’ADHÉRENCE, DE STABILITÉ ET DE L’EFFET BARRIÈRE DES REVÊTEMENTS FLUOROCARBONÉS DÉPOSÉS PAR PLASMA..... 124**

|   |                    |     |
|---|--------------------|-----|
| 1 | Avant-propos ..... | 125 |
| 2 | Résumé.....        | 126 |

|     |  |            |
|-----|--|------------|
| 3   | Abstract.....  | 127        |
| 4   | Introduction.....  | 128        |
| 5   | Experimental part.....   | 129        |
| 5.1 | Sample preparation .....   | 129        |
| 5.2 | Deformation method .....   | 130        |
| 5.3 | Ageing tests.....  | 130        |
| 5.4 | Corrosion tests .....  | 131        |
| 5.5 | Coating characterization .....   | 131        |
| 6   | Results and discussion .....   | 133        |
| 6.1 | Chemical composition .....   | 133        |
| 6.2 | Film thickness and morphology.....   | 137        |
| 6.3 | Corrosion rates.....   | 140        |
| 7   | Conclusion .....   | 142        |
| 8   | Acknowledgements.....  | 143        |
|     | <b>DISCUSSION GÉNÉRALE.....</b>  | <b>144</b> |
|     | <b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>   | <b>150</b> |
|     | <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>  | <b>154</b> |
|     | <b>ANNEXE A – ÉLABORATION DE LA MÉTHODE DU <i>SMALL PUNCH TEST</i>....</b>                                 | <b>173</b> |
|     | <b>ANNEXE B – COUVERTURE DU JOURNAL <i>MACROMOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING 294 (1) 2009</i> .....</b> | <b>191</b> |
|     | <b>ANNEXE C – ÉVALUATION DE LA PERMÉABILITÉ IONIQUE.....</b>   | <b>192</b> |

## Liste des tableaux

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 1 : Taux de mortalité associé aux maladies cardiovasculaires, 2004 [28] .....   | 10  |
| Tableau 2 : Sommaire des DES sous études et/ou approuvés [39].....  | 17  |
| Tableau 3 : Propriétés chimiques et physiques requises pour les revêtements de stents<br>coronariens [96-98] .....                          | 26  |
| Tableau 4 : Composition massique de l'acier inoxydable 316L.....  | 28  |
| Tableau 5 : Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable 316L .....  | 29  |
| Tableau 6 : Facteurs influençant l'adhérence des revêtements [120].....   | 33  |
| Tableau 7 : Exemples de collisions et de réactions dans un plasma [129] .....   | 39  |
| Tableau 8 : Caractéristiques physiques des plasmas [130].....   | 40  |
| Tableau 9 : Énergie de liaison et enthalpie de formation de radicaux libres [131, 132] .....  | 41  |
| Tableau 10 : Applications des plasmas dans le domaine biomédical [135] .....  | 44  |
| Tableau 11 : Résumé des paramètres de déposition utilisés pour les plasmas C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> .....              | 54  |
| Tableau 12 : Morphologie des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma.....   | 58  |
| Tableau 13 : Propriétés physiques du PTFE et des revêtements fluorocarbonés .....   | 61  |
| Tableau 14 : Paramètres de déposition par plasma des revêtements fluorocarbonés .....   | 69  |
| Table 15. Overview and comparison of common polymer-metal adhesion tests.....   | 76  |
| Table 16. Plasma deposition parameters.....   | 94  |
| Table 17. Water contact angle and surface roughness as measured by AFM (20 x 20 μm <sup>2</sup> )<br>as a function of deposition time ..... | 97  |
| Table 18. Plasma treatment parameters .....   | 109 |
| Table 19. ToF-SIMS ratios of selected oxide layer fragments .....   | 113 |
| Table 20. Chemical surface composition of the 5 minute coating.....   | 116 |
| Table 21. ToF-SIMS ratios of selected fluoropolymer end group fragments.....  | 118 |
| Table 22. Plasma treatment parameters .....   | 130 |
| Table 23. Chemical surface composition of etched and electropolished SS316L measured<br>by ARXPS .....                                      | 133 |
| Table 24. Chemical surface composition of the as-deposited and aged samples measured by<br>XPS.....   | 135 |

|   |     |
|---|-----|
| Table 25. Component proportions of the as-deposited and aged samples measured by XPS<br>.....           | 136 |
| Table 26. Film thickness and refractive index before and after ageing evaluated by<br>ellipsometry..... | 138 |
| Table 27. Corrosion rates of non-deformed and deformed samples.....                                     | 141 |



## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure 1 : Stratégie générale du projet de recherche sur les revêtements fluorocarbonés pour les stents coronariens .....  | 2  |
| Figure 2 : Schéma opérationnel du projet de recherche sur les revêtements fluorocarbonés pour les stents coronariens .....   | 4  |
| Figure 3 : Coupe transversale d'une artère atteinte de l'athérosclérose [30].....  | 11 |
| Figure 4 : Évolution et commercialisation des stents coronariens.....  | 15 |
| Figure 5 : Évolution des implantations de stents coronariens aux États-Unis [44] .....   | 16 |
| Figure 6 : Stent coronarien de Boston Scientific monté sur un cathéter [49].....   | 18 |
| Figure 7 : Implantation étape par étape d'un stent coronarien [50].....  | 19 |
| Figure 8 : Expansion d'un stent (a) modélisation numérique et (b) imagerie SEM d'une partie courbe [51].....   | 20 |
| Figure 9 : Modélisation numérique des contraintes Von Mises d'une implantation d'un stent dans une artère sténosée [63] .....  | 21 |
| Figure 10 : Images SEM de stents commerciaux déployés à l'air (a) BiodivYsio (b) Cypher (c) Taxus [70].....  | 23 |
| Figure 11 : Schéma et profilométrie XPS de la composition de l'acier inoxydable 316L ...   | 30 |
| Figure 12 : Stratégie proposée pour évaluer et optimiser l'adhérence des revêtements fluorocarbonés.....   | 32 |
| Figure 13 : Schéma des défaillances de type (a) interfaciale et (b) cohésive d'un revêtement .....   | 35 |
| Figure 14 : Classification des plasmas en fonction de leur densité et température [124].....   | 37 |
| Figure 15 : Température des électrons et du gaz dans un plasma [127].....  | 38 |
| Figure 16 : Distribution de Druvesteyn de l'énergie des électrons dans un plasma froid [131].....  | 41 |
| Figure 17 : Interactions des plasmas avec les surfaces .....   | 45 |
| Figure 18 : Croissance des revêtements selon les modèles de (a) Volmer-Weber (îlots), de (b) Frank-van der Merwe (couche par couche), et de (c) Stranski-Krastanov (couches et îlots) [166]..... | 48 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 19 : Croissance d'un revêtement fluorocarboné déposé par plasma sur du silicium caractérisée par AFM [167] .....   | 49 |
| Figure 20 : Croissance par plasma des revêtements polymères selon le modèle de formation des macromolécules en phase gazeuse [175] .....  | 51 |
| Figure 21 : Principales espèces instables dans un plasma fluoré [187] .....   | 53 |
| Figure 22 : Relation entre le paramètre W/FM et le taux de déposition d'un revêtement déposé par plasma [199] .....   | 55 |
| Figure 23 : Schéma de l'influence de la pulsation de la décharge plasma sur la déposition des revêtements fluorocarbonés [203] .....  | 59 |
| Figure 24 : Schéma de l'influence de la pulsation de la décharge plasma sur la déposition des revêtements fluorocarbonés [212] .....  | 60 |
| Figure 25 : Schéma de la structure chimique (a) d'un revêtement fluorocarboné déposé par plasma, et (b) d'un revêtement de PTFE [170] .....   | 60 |
| Figure 26 : Images SEM illustrant l'interaction des cellules endothéliales avec un revêtement fluorocarboné déposé sur un substrat de PET (a) plat et (b) nano-structuré [230] .....  | 63 |
| Figure 27 : Schéma de la cellule d'électropolissage utilisée pour polir l'acier inoxydable 316L [12] .....  | 66 |
| Figure 28 : Système de déposition des revêtements fluorocarbonés par plasma du LBB (a) schéma du réacteur, (b) image du réacteur, (c) image du réacteur (zoom) et (d) décharge plasma avec un mélange $C_2F_6-H_2$ .....  | 67 |
| Figure 29. Schematic of the small punch test device .....   | 79 |
| Figure 30. Images of pre-treated 316L stainless steel samples: a) non-deformed, and b) deformed at 25% (diameter: 12.7 mm) .....  | 82 |
| Figure 31. AFM images of 316L stainless steel samples: a) pre-treated and non-deformed, b) pre-treated and non deformed (zoom), c) pre-treated and deformed, d) pre-treated and deformed (zoom), e) coated and deformed, and, f) coated and deformed (zoom) ..... | 83 |
| Figure 32. XPS C(1s) spectra for non-deformed and deformed fluorocarbon films .....   | 84 |
| Figure 33. Tapping Mode AFM images of: (a) non-coated 316L stainless steel (b) 5 minute coating (c) 15 minute coating (d) 30 minute coating .....   | 98 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 34. FE-SEM images of: (a) non-coated 316L stainless steel (b) 5 minute coating (c) 15 minute coating (d) 30 minute coating .....  | 98  |
| Figure 35. C1s high resolution XPS components of 5, 15 and 30 minute non-deformed and deformed coated samples .....  | 100 |
| Figure 36. Tapping Mode AFM images of deformed samples (a) 5 minute coating (b) 15 minute coating (c) 30 minute coating .....  | 101 |
| Figure 37. High-resolution SEM images of deformed samples (a) 5 minute coating (b) 15 minute coating (c) 30 minute coating .....   | 101 |
| Figure 38. XPS (a) oxygen and (b) chromium depth profile of the 5 minute coating deposited onto non-etched, H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> and C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> X8 etched 316L stainless steel..... | 112 |
| Figure 39. ARXPS C(1s) spectra at (a) 15° and (b) 90° of the 1 minute coating deposited onto non-etched, H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> and C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> X8 etched stainless steel ....         | 115 |
| Figure 40. FTIR spectra of the 5 minute coatings deposited onto non-etched and H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> and H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> X8 etched 316L stainless steel.....                              | 117 |
| Figure 41. C(1s) NEXAFS spectra polarized at (a) 0° and (b) -90° for the 5 minute coatings deposited onto non-etched, H <sub>2</sub> and C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> X8 etched 316L stainless steel...   | 119 |
| Figure 42. F(1s) and Fe(2p) NEXAFS spectra for the 5 minute coatings deposited onto non-etched, H <sub>2</sub> and C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> X8 etched 316L stainless steel .....  | 120 |
| Figure 43 : XPS (a) F/C and (b) O/C atomic ratio of as-deposited, aged, non-deformed and deformed samples .....  | 134 |
| Figure 44 : ToF-SIMS depth profile of Cr <sup>+</sup> and O <sup>-</sup> fragments of (a-b) as-deposited samples before and after deformation and (c-d) deformed samples before and after ageing.....  | 137 |
| Figure 45 : AFM images of the non-etched samples (a) as-deposited (b) aged (c) deformed and aged, of the H <sub>2</sub> etching samples (d) as-deposited (e) aged (f) deformed and aged, and the etching X8 samples (g) as-deposited (h) aged (i) deformed and aged.....                         | 140 |
| Figure 46 : Schéma de la croissance des revêtements fluorocarbonés sur de l'acier inoxydable 316L .....  | 149 |

## Liste des abréviations

AFM : Atomic Force Microscope

AGM : Activated Growth Model

BMS : Bare Metal Stents

CASING : Cross-linking by Activated Species of Inert Gases

CE : Conformité Européenne

CVD : CardioVascular Disease

DC : Duty Cycle

DES : Drug-Eluting Stents

FDA : Food and Drug Administration

FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy

LBB : Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie, U. Laval

LGPPTS : Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface, UPMC

LISE : Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Électronique, FUNDP

LMEI : Laboratoire des Matériaux Échangeurs d'Ions

NEXAFS : Near Edge X-ray Absorption Fine Structure

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PEEM : PhotoEmission Electron Microscopes

PTFE : PolyTétraFluoroÉthylène

RIE : Reactive Ion Etching

SEM : Scanning Electron Microscope

SPT : Small Punch Test

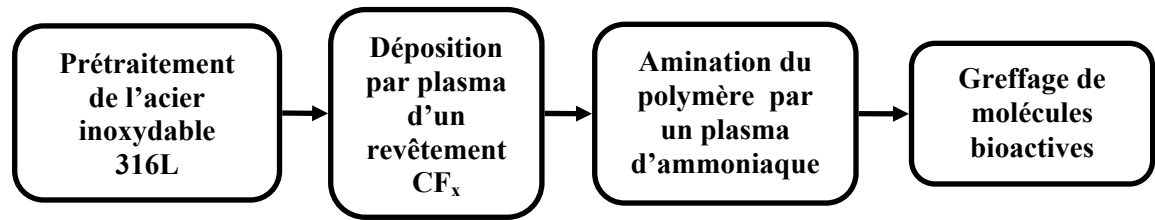
ToF-SIMS : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

## Introduction

Le Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie (LBB, [9]) s'intéresse aux problématiques liées aux dispositifs cardiovasculaires depuis le début des années 2000. Trois principaux axes de recherche ont été développés, notamment au niveau de l'ingénierie tissulaire avec le développement de structures d'échafaudage à base de collagène, au niveau des alliages métalliques dégradables pour les prothèses endovasculaires, communément appelées stents, ainsi qu'au niveau des traitements par plasmas des biomatériaux avec les revêtements fluorocarbonés (CF<sub>x</sub>). Dans cette optique, l'objectif général du projet portant sur la déposition par plasma de revêtements fluorocarbonés est d'améliorer les performances cliniques des stents coronariens. Plus récemment, le Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface (LGPPTS, [10]) collabore sur ce projet en partageant leurs expertises dans le domaine des plasmas et des traitements de surface.

Afin d'améliorer les performances cliniques des stents, les membres du LBB ont proposé de déposer un revêtement polymère sur la surface des stents ayant subi préalablement un prétraitement tel que schématisé à la Figure 1. L'objectif est d'encapsuler le stent d'un polymère pour faciliter son intégration au corps humain en modifiant sa capacité d'interaction avec le milieu biologique. Le revêtement déposé par plasma consiste en un polymère fluorocarboné ultramineux similaire au Téflon commercial, communément appelé « *Teflon-like coating* ». Après la déposition du revêtement, ce projet vise à greffer des molécules bioactives (ex. phosphorylcholine) sur la surface du polymère ayant été préalablement aminée (groupements NH<sub>2</sub>) par un plasma d'ammoniac. Le but du greffage est de favoriser l'endothélialisation du stent et son intégration au corps humain. Ce procédé a préalablement été étudié avec des prothèses artérielles en Téflon dans les travaux de Chevallier et al. [11].



*Figure 1 : Stratégie générale du projet de recherche sur les revêtements fluorocarbonés pour les stents coronariens*

## **Historique du projet sur les revêtements fluorocarbonés**

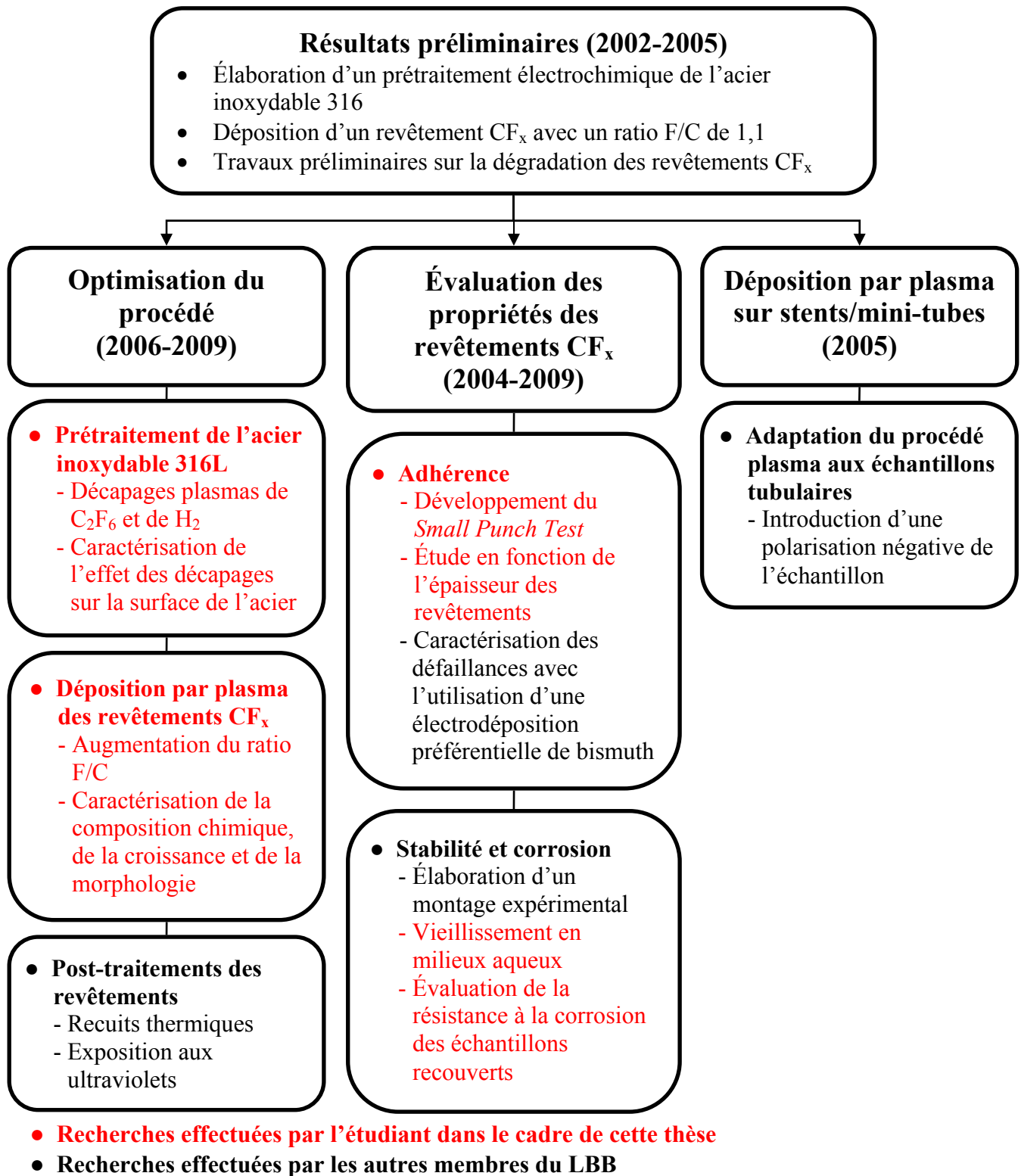
Le projet sur la déposition de revêtements fluorocarbonés ( $CF_x$ ) pour les stents coronariens a débuté avec les recherches doctorales de Marie Haïdopoulos (2002-2005) [12]. Ces travaux préliminaires portaient sur l'élaboration d'un prétraitement de l'acier inoxydable 316 [13], sur la déposition et la caractérisation des revêtements fluorocarbonés à partir des précurseurs  $C_2F_6$  et  $H_2$  [14] ainsi que sur l'effet des polissages mécaniques et électrochimiques de l'acier sur l'interface polymère-métal [15]. Les échantillons d'acier inoxydable obtenus possédaient une rugosité RMS (racine carrée de la moyenne quadratique) de 6 nm et les revêtements ultraminces (10-20 nm) avaient une composition chimique carbonée avec un ratio fluor sur carbone (F/C) de 1,1.

Les travaux effectués par Touzin et al. [16] ont conclu que le revêtement originalement conçu n'était pas stable chimiquement en milieu aqueux. Après trois semaines d'immersion dans l'eau déionisée, la composition chimique d'un échantillon non déformé s'est modifiée avec une diminution de 40% du ratio fluor sur carbone ainsi qu'une augmentation de 400% du ratio oxygène sur carbone. L'eau s'est infiltré à l'intérieur du revêtement induisant une augmentation de l'épaisseur du revêtement. Également, la déformation plastique des échantillons recouverts a provoqué l'apparition de fissures au sein du polymère, ce qui a diminué son efficacité pour contrer la corrosion de l'acier du stent [17]. Les fissures étaient principalement localisées le long des bandes de glissement ainsi qu'aux joints de grain de l'acier.

Plusieurs questionnements persistaient à la suite de ces travaux, notamment au niveau de l'adhérence du revêtement après une déformation ainsi qu'au niveau de sa stabilité et de sa perméabilité lors d'une immersion en milieu aqueux. Afin de réduire l'apparition de fissures, la composition chimique a été modifiée avec l'augmentation de la proportion de  $CF_2$  et la diminution de la réticulation du revêtement. Le ratio F/C varie maintenant entre 1,6 et 1,9 en fonction de l'épaisseur des revêtements fluorocarbonés.

L'adhérence des revêtements pour les stents coronariens a été évaluée par une méthode présentée au chapitre 3 spécifiquement développée pour cette application. L'élaboration de cette technique, appelée *Small Punch Test* (SPT), a permis d'évaluer l'effet d'une variation d'épaisseur des revêtements fluorocarbonés sur leur adhérence (chapitre 4). Les revêtements fluorocarbonés ont également été caractérisés par les techniques de *PhotoEmission Electron Microscopy* (PEEM) et de *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* (ToF-SIMS) dans les travaux de Hale et al. [18]. La fragmentation des longues chaînes polymères à la suite de leur déformation a été observée ainsi que la présence de nano-pores dans les revêtements. Afin de diminuer leur présence et favoriser la polymérisation des revêtements fluorocarbonés, une modification de l'interface polymère-métal par l'utilisation de décapages plasmas a été étudiée au chapitre 5. Également, les propriétés d'adhérence et de stabilité des revêtements fluorocarbonés ainsi que la résistance à la corrosion des échantillons recouverts en fonction de la nature de l'interface ont été évaluées au chapitre 6.

Parallèlement à ces travaux, une méthode d'électrodéposition préférentielle de bismuth sur les zones découvertes d'un échantillon recouvert (fissures, délaminations, trous, etc.) a été développée afin d'augmenter le contraste chimique des défaillances pour faciliter leur observation [19]. Également, une étude sur l'utilisation de post-traitements tels que l'exposition aux rayons ultraviolets et l'utilisation de recuits thermiques a mené à l'augmentation de la stabilité des revêtements en milieu aqueux [20]. De plus, la déposition par plasma de revêtements fluorocarbonés sur des mini-tubes a été étudiée par Nelea et al. [21]. L'introduction d'une polarisation négative de l'échantillon (*bias*) a permis de déposer à l'intérieur des tubes, jusqu'à une profondeur d'environ 5 mm..



*Figure 2 : Schéma opérationnel du projet de recherche sur les revêtements fluorocarbonés pour les stents coronariens*



## **Objectifs du projet doctoral**

Les travaux précédemment effectués ont conclu que le revêtement déposé par plasma possède des lacunes au niveau de sa cohésion, de son adhérence et de sa stabilité en milieu aqueux avant d'être utilisable à un niveau clinique. Des défaillances ont été observées avec l'apparition de fissures après une déformation plastique et la composition chimique du revêtement a été altérée lors de son immersion en milieu aqueux avec des infiltrations d'eau par les nano-pores. Par conséquent, l'objectif général de ce projet doctoral se concentre sur la problématique reliée à l'adhérence des revêtements fluorocarbonés pour les stents coronariens. Le revêtement déposé devrait résister à la déformation ainsi qu'à son immersion en milieu aqueux. Afin d'étudier et d'améliorer les propriétés des revêtements fluorocarbonés, ces travaux doctoraux proposent la réalisation de quatre objectifs spécifiques.

- Développement d'une technique d'évaluation de l'adhérence propre aux stents recouverts d'un revêtement polymère mince.
- Caractérisation des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma avant et après déformation.
- Caractérisation de la croissance des revêtements fluorocarbonés en fonction de la nature de l'interface.
- Évaluation et amélioration de l'adhérence, de la stabilité et de la résistance à la corrosion des revêtements fluorocarbonés déposés sur l'acier inoxydable 316L.

## Structure de la thèse

Cette thèse portant sur l'évaluation de l'adhérence des revêtements fluorocarbonés est divisée en six principaux chapitres. Le premier chapitre présente une mise en contexte sur les maladies cardiovasculaires et décrit le rôle du stent dans le traitement de ces maladies. Les principales caractéristiques physiques des stents sont exposées avec une emphase au niveau de l'adhérence des revêtements actuels.

Le deuxième chapitre présente la stratégie proposée et les concepts théoriques utilisés pour réaliser les objectifs de la thèse. Dans un premier temps, les travaux issus de la littérature sur l'évaluation de l'adhérence des revêtements polymères déposés sur les substrats métalliques sont résumés. La deuxième section de ce chapitre aborde les traitements par procédés plasma des surfaces et l'effet des paramètres imposés au plasma sur les propriétés et les caractéristiques des revêtements.

Le troisième chapitre compare les principaux tests d'adhérence utilisés dans la littérature pour les échantillons composés d'un revêtement polymère mince déposé sur des substrats métalliques. Également, le *Small Punch Test* est proposé en tant que nouvelle technique d'évaluation de l'adhérence par déformation. La compatibilité de cette méthode aux techniques classiques de caractérisation de surface est démontrée.

Le quatrième chapitre présente une caractérisation de la composition chimique, de la morphologie et de l'adhérence des revêtements avant et après une déformation plastique effectuée par le *Small Punch Test*. L'effet de l'épaisseur des revêtements sur ses propriétés d'adhérence a également été étudié.

Le cinquième chapitre étudie la formation des revêtements fluorocarbonés en fonction d'une variation de la composition chimique de l'interface avec l'utilisation de décappages plasmas. Les mécanismes de croissance des revêtements fluorocarbonés sont étudiés afin de comprendre et de favoriser la polymérisation.

Le sixième chapitre évalue l'adhérence, la stabilité dans l'eau déionisée et la résistance à la corrosion des revêtements fluorocarbonés déposés sur l'acier inoxydable 316L. L'effet d'une modification de la composition chimique et de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur les propriétés du revêtement a été étudié.

Ces chapitres sont suivis d'une discussion générale qui résume et interprète l'ensemble des résultats tout en indiquant les limites des études effectuées. Par la suite, les perspectives du projet sont présentées à la conclusion.

# **Chapitre 1 - Problématique**

# Maladies cardiovasculaires

## 1 Généralités et statistiques

Les décès liés aux maladies cardiovasculaires (CVD) affectent une partie importante de la population mondiale. En 2005, l'organisation mondiale de la santé (OMS) estimait que 17,5 millions de personnes sont décédées à la suite de maladies cardiovasculaires, ce qui représente environ 20% de la mortalité mondiale [22]. Ces maladies sont accentuées par plusieurs facteurs de risques notamment, le tabagisme, le cholestérol, le diabète, une tension artérielle élevée, l'obésité, l'inactivité ainsi qu'une alimentation riche en graisses [23]. Le taux de mortalité des CVD varie selon le sexe et le lieu de résidence tel que résumé dans le Tableau 1.

Au Canada, ces maladies sont responsables d'au moins 33% des décès non-prématurés et entraînent des pertes financières estimées à 18,5 milliards de dollars par année [24]. Les statistiques sont similaires en Europe avec des décès avoisinant les 2 millions d'individus par année et des pertes financières évaluées à 110 milliards d'euros [25]. Aux États-Unis, les pertes financières sont estimées à 448,5 milliards de dollars, dont 156,4 milliards pour les maladies touchant spécifiquement l'artère coronarienne [26]. Parmi celles-ci, l'athérosclérose est l'une des CVD les plus répandues. Ces statistiques sont inquiétantes autant pour la population que pour la santé économique des pays. L'OMS estimait en 2005 qu'environ 1,6 milliard d'adultes avaient un surplus de poids, un important facteur de risque, et que ce nombre devrait augmenter à 2,3 milliards d'ici 2015 [27].

Tableau 1 : Taux de mortalité associé aux maladies cardiovasculaires, 2004 [28]

| Pays (année de la statistique) | Homme                                |                              | Femme                                |                              |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
|                                | Taux de mortalité des CVD (/100 000) | Taux de mortalité (/100 000) | Taux de mortalité des CVD (/100 000) | Taux de mortalité (/100 000) |
| Russie (02)                    | 1555                                 | 3187                         | 659                                  | 1192                         |
| Bulgarie (04)                  | 916                                  | 1610                         | 435                                  | 746                          |
| Roumanie (04)                  | 770                                  | 1652                         | 403                                  | 787                          |
| Hongrie (03)                   | 714                                  | 1860                         | 303                                  | 807                          |
| Pologne (03)                   | 557                                  | 1484                         | 222                                  | 617                          |
| Rép. Tchèque (04)              | 481                                  | 1248                         | 213                                  | 594                          |
| Chine rural (99)               | 413                                  | 1260                         | 279                                  | 799                          |
| Argentine (01)                 | 406                                  | 1262                         | 174                                  | 617                          |
| Chine urbaine (99)             | 389                                  | 1003                         | 273                                  | 663                          |
| Écosse (02)                    | 373                                  | 1084                         | 183                                  | 649                          |
| Irlande (02)                   | 337                                  | 874                          | 130                                  | 502                          |
| Finlande (04)                  | 334                                  | 921                          | 104                                  | 412                          |
| Colombie (99)                  | 331                                  | 1021                         | 230                                  | 640                          |
| Irlande du nord (02)           | 322                                  | 876                          | 150                                  | 534                          |
| Grèce (03)                     | 311                                  | 784                          | 134                                  | 364                          |
| Angleterre/Galles (02)         | 301                                  | 811                          | 138                                  | 509                          |
| Belgique (97)                  | 289                                  | 991                          | 126                                  | 494                          |
| États-Unis (04)                | 289                                  | 907                          | 150                                  | 575                          |
| Danemark (01)                  | 286                                  | 956                          | 127                                  | 642                          |
| Nouvelle-Zélande (00)          | 279                                  | 779                          | 136                                  | 498                          |
| Allemagne (04)                 | 270                                  | 846                          | 111                                  | 426                          |
| Portugal (03)                  | 253                                  | 967                          | 123                                  | 449                          |
| Suède (02)                     | 247                                  | 686                          | 107                                  | 422                          |
| Corée du Sud (02)              | 236                                  | 1085                         | 133                                  | 452                          |
| Mexique (01)                   | 235                                  | 1056                         | 166                                  | 713                          |
| Autriche (04)                  | 226                                  | 818                          | 90                                   | 405                          |
| Pays-Bas (04)                  | 222                                  | 759                          | 102                                  | 466                          |
| Italie (02)                    | 218                                  | 744                          | 92                                   | 372                          |
| Norvège (03)                   | 217                                  | 720                          | 88                                   | 430                          |
| <b>Canada (02)</b>             | <b>212</b>                           | <b>741</b>                   | <b>92</b>                            | <b>452</b>                   |
| Espagne (03)                   | 205                                  | 822                          | 79                                   | 343                          |
| Australie (02)                 | 196                                  | 659                          | 85                                   | 390                          |
| <b>France (02)</b>             | <b>183</b>                           | <b>896</b>                   | <b>66</b>                            | <b>389</b>                   |
| Suisse (02)                    | 181                                  | 674                          | 71                                   | 362                          |
| Israël (03)                    | 180                                  | 717                          | 83                                   | 431                          |
| Japon (03)                     | 170                                  | 694                          | 69                                   | 302                          |

## 2 L'athérosclérose

L'athérosclérose est une pathologie dégénérative de l'artère qui est à l'origine de plusieurs CVD telles que les maladies du cœur et les accidents vasculaires cérébraux [29]. Cette maladie est caractérisée par la formation sur la paroi artérielle interne de lésions appelées plaques d'athérosclérose. Ces plaques de matières grasses réduisent le diamètre effectif de l'artère ce qui provoque l'occlusion localisée de l'artère. Ce phénomène, appelé sténose, est illustré à la Figure 3 en comparant la région 1 avec la région 2. La sténose de l'artère peut entraîner la mort du patient lorsque le débit sanguin n'est plus suffisant. Également, une accumulation localisée de plaquettes sanguines peut induire la formation d'un caillot, appelé thrombus, tel qu'illustré à la région 3 de la Figure 3. Ce thrombus perturbe fortement le débit sanguin et peut être transporté par le débit sanguin pour aller obstruer d'autres vaisseaux.

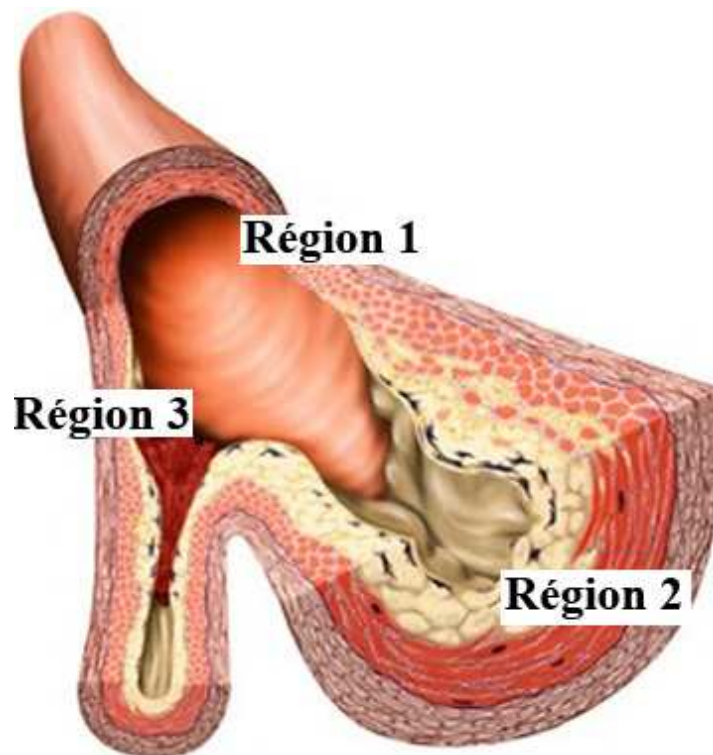


Figure 3 : Coupe transversale d'une artère atteinte de l'athérosclérose [30]

Plusieurs techniques ont été développées au fil des années pour traiter l'athérosclérose compte tenu de sa sévérité. Lorsque l'athérosclérose est à un stade non critique, une médication appropriée ainsi qu'un régime alimentaire spécifique sont recommandés aux patients. Lorsque la progression de l'athérosclérose engendre l'obstruction partielle de l'artère, les chirurgies endovasculaires sont habituellement utilisées. Une angioplastie, suivie d'une implantation d'un stent, peut alors être effectuée. L'angioplastie consiste en la compression des plaques d'athéroscléroses par le gonflement d'un ballonnet monté sur un cathéter. Un stent peut être implanté après l'angioplastie ce qui vient réduire le taux de resténose de cette intervention, c'est-à-dire la réapparition de l'épaississement artériel. Lorsque les chirurgies endovasculaires ne sont pas envisageables ou inefficaces, les médecins ont recours aux chirurgies classiques, soit la greffe de la veine saphène ou l'implantation de prothèses artérielles synthétiques.

### **3 Commercialisation d'un dispositif médical**

Avant de pouvoir commercialiser des dispositifs médicaux tels que les stents, les fabricants doivent obtenir l'approbation de l'organisme gouvernemental responsable du pays. Au Canada, l'organisme qui réglemente les dispositifs médicaux s'appelle Santé Canada [31] tandis qu'aux États-Unis et en Europe les organismes se nomment respectivement la *Food and Drug Administration* (FDA) [32] et la Conformité Européenne (CE). Cette approbation est obtenue à la suite d'études, regroupées en trois phases cliniques, démontrant une amélioration significative de la qualité de vie des patients ainsi que de la sécurité du dispositif.

À la suite d'études précliniques démontrant l'efficacité du dispositif à un niveau cellulaire et biologique, les fabricants effectuent une demande d'essais cliniques auprès de l'organisme gouvernemental responsable. Au Canada, Santé Canada et le comité d'éthique évaluent la demande et donnent suite dans un délai de 30 jours [33]. Une fois la demande acceptée, les fabricants peuvent entreprendre les essais cliniques regroupés en trois phases. La phase I évalue la tolérance et les effets secondaires sur des individus volontaires qui sont généralement sains. La phase II consiste à évaluer l'efficacité du dispositif chez des



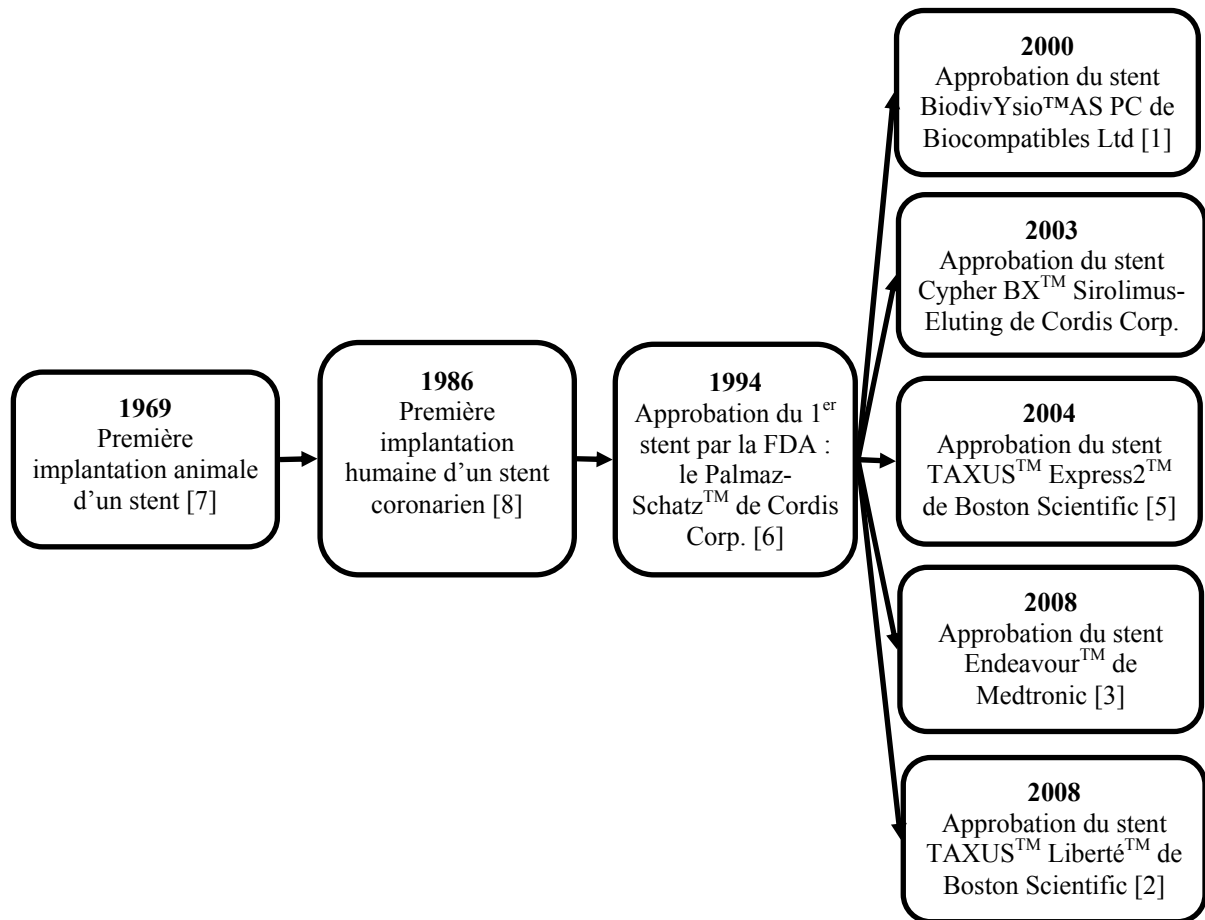
patients ayant un état de santé à traiter, à optimiser la procédure ainsi qu'à limiter les effets secondaires. La phase III mesure et compare l'efficacité avec une référence telle qu'un placebo. Une quatrième phase est effectuée après l'autorisation de la commercialisation avec un suivi à long terme des effets secondaires rares et des complications tardives.

Ces travaux doctoraux ont été effectués dans un contexte académique et se situent à un niveau exploratoire au niveau de l'effet de l'expansion d'un stent recouvert sur l'intégrité des recouvrements.

# Stents coronariens

## 1 Évolution et développement des stents

Le premier stent implanté dans l'artère popliteale d'un chien a été conçu à l'aide d'un ressort avec les travaux de Charles Dotter datant de 1969 [7], tandis que leur application à l'être humain pour traiter l'occlusion des artères iliaques et coronariennes a eu lieu en 1986 avec les recherches de Sigwart et al. [8]. L'utilisation des stents était motivée par la possibilité de réduire le taux de resténose élevé (30% à 50%) observé après les premiers mois suivant l'angioplastie de l'artère coronarienne, grâce au soutien mécanique fourni à l'artère [34-39]. La première approbation d'un stent coronarien par la FDA est survenue en 1994 avec le « Palmaz-Schatz™ Balloon expandable stent » de la compagnie Cordis [6]. Malgré le succès des stents coronariens, le taux de resténose demeurait élevé avoisinant les 30% après les trois premiers mois d'implantation [36, 40]. Le développement de revêtements et de médicaments anti-resténose tel que l'héparine, le paclitaxel, le sirolimus et des composés analogues au sirolimus (zotarolimus, everolimus et biolimus A) ont permis de réduire ce taux avec la conception des stents à relargage de médicaments (Drug-Eluting Stents, DES) [41, 42]. L'approbation par la FDA d'un premier stent recouvert est survenue en septembre 2000 avec le BiodivYsio™AS PC de Biocompatibles Ltd [1]. Par la suite, le Cypher sirolimus-coated BX™ de Cordis a été commercialisé en 2003 [4] ainsi que le TAXUS™ Express2™ de Boston Scientific en 2004 [5]. En 2008, la FDA a approuvé deux autres DES, le Endeavor™ de la compagnie Medtronic [3] et le TAXUS™ Liberté™ de Boston Scientific [2]. La Figure 4 résume l'évolution des stents coronariens.



*Figure 4 : Évolution et commercialisation des stents coronariens*

Depuis l'approbation du premier stent coronarien par la FDA, leur utilisation est en forte croissance, tel qu'illustré à la Figure 5, due à un plus faible taux de resténose en comparaison à l'angioplastie sans implantation d'un stent. La commercialisation des DES à partir de 2003 a également connu un vif succès durant les premières années. Selon une étude de Medtech Insight effectuée en 2004, plus d'un million d'implantations de stents devaient être effectuées en 2008 pour un marché totalisant 4,2 milliards de dollars américains [43].

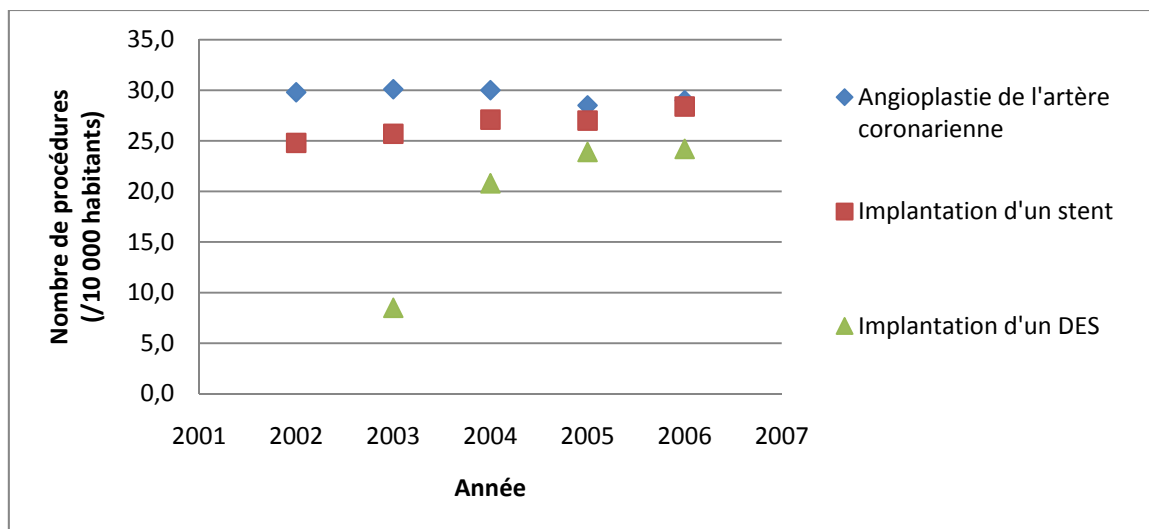


Figure 5 : Évolution des implantations de stents coronariens aux États-Unis [44]

Différents alliages et matériaux ont été étudiés au fil des années pour la fabrication des stents, tels que l'acier inoxydable 316L, le tantale, les alliages de cobalt et de nickel et l'alliage platine iridium [45]. Parmi ceux-ci, deux matériaux sont principalement utilisés, soit l'acier inoxydable 316L pour les stents à déploiement par ballonnet ainsi que le Nitinol (NiTi) pour les stents à déploiement autonome. Environ 70% des stents implantés sont fabriqués en acier inoxydable 316L [46], d'où le choix de ce matériau comme substrat pour ce projet.

Plusieurs techniques de fabrication ont également été utilisées afin de conférer au stent le maillage désiré, telles que les décapages photochimiques, les décharges microélectriques, les jets d'eau, le tressage et le tricotage ainsi que l'usinage par laser [45]. La plus répandue dans l'industrie est l'usinage par laser à partir de mini-tubes [45]. Les différents matériaux et techniques de fabrication conjugués avec la variété de médicaments disponibles permettent de concevoir plusieurs gammes de stents. Le Tableau 2 résume les principaux DES sous étude ou approuvés par la FDA et la CE.

Tableau 2 : Sommaire des DES sous études et/ou approuvés [39]

| Nom commercial     | Compagnie         | Médicament   | Matériau  | Revêtement | Statut |
|--------------------|-------------------|--------------|-----------|------------|--------|
| Cypher Select      | Cordis            | Sirolimus    | SS        | DP         | FDA/CE |
| Supralimus         | Sahajanand        | Sirolimus    | SS        | BP         | CE     |
| CURA               | Orbus Neich       | Sirolimus    | SS        | BP         |        |
| Exel               | JW Medical        | Sirolimus    | SS        | BP         |        |
| Yukon              | Traslumina        | Sirolimus    | SS        | Aucun      | CE     |
| Supramilius Core   | Sahajanand        | Everolimus   | CoCr      | BP         |        |
| Xience V           | Abbott            | Everolimus   | CoCr      | DP         | CE     |
| Absorb             | Abbott            | Everolimus   | PLLA      | BP         | Essais |
| Endeavour          | Medtronic         | Zotarolimus  | CoCr      | DP         | CE     |
| Endeavour resolute | Medtronic         | Zotarolimus  | CoCr      | DP         | Essais |
| Biomatrix          | Biosensors        | Biolimus     | SS        | BP         | CE     |
| Nobori             | Terumo            | A9           | SS        | BP         | CE     |
| Xtent              | Xtent             | A9           | CoCr      | BP         | Essais |
| Janus              | Sorin             | Tacrolimus   | SS        | Aucun      | CE     |
| Maharoba           | Kaneka            | Tacrolimus   | CoCr      | BP         | Essais |
| Corio              | Conor             | Pimecrolimus | CoCr      | BP         |        |
| Prolimus           | Biotronik         | Pimecrolimus | CoCr      | BP         | Essais |
| Dreams             | Biotronik         | Pimecrolimus | Magnesium | BP         | Essais |
| Taxus Liberte      | Boston Scientific | Paclitaxel   | SS        | DP         | FDA/CE |
| Infinium           | Shajanand         | Paclitaxel   | SS        | BP         | CE     |
| CoStar             | Conor             | Paclitaxel   | CoCr      | BP         | CE     |
| Axxion             | Biosensors        | Paclitaxel   | SS        | Aucun      | CE     |
| REVA               | REVA              | Paclitaxel   | PC        | BP         | Essais |
| Genous             | Orbus Neich       | Anti-CD34    | SS        | DP         | CE     |

SS : Acier inoxydable, DP : Polymère permanent, BP : Polymère biodégradable, CE : Conformité européenne

## 2 Implantation d'un stent coronarien à déploiement par ballonnet

### 2.1 Description et caractéristiques

Les stents coronariens sont des treillis tubulaires utilisés pour soutenir mécaniquement l'artère et pour comprimer les plaques d'athérosclérose afin de rétablir le débit sanguin. Typiquement, la longueur des stents varie entre 8 et 32 mm en fonction de la lésion à traiter tandis que l'épaisseur de la structure du stent est d'environ 100  $\mu\text{m}$  tel qu'illustré à la Figure 6 [5, 47, 48]. L'implantation de ce dispositif s'effectue en trois étapes schématisées à la Figure 7. Le stent est tout d'abord placé sur un cathéter muni d'un ballonnet et introduit dans les vaisseaux sanguins selon l'approche inguinale/fémorale, brachiale ou transradiale. Une fois le cathéter inséré, le médecin injecte dans l'artère un agent de contraste radiologique afin d'observer le déplacement du cathéter dans les vaisseaux sanguins. Lorsque le stent est positionné, le ballonnet est gonflé à une pression d'environ 10 atm dépendamment du modèle implanté. La pression radiale exercée par le ballonnet induit l'expansion du dispositif et la compression des plaques d'athérosclérose. Le diamètre du stent qui était initialement de 1 à 2 mm augmente entre 2,5 et 4,0 mm selon les dimensions de l'artère [5, 47, 48]. Une fois l'intervention complétée, le ballonnet est dégonflé et le cathéter est retiré du patient rétablissant le débit sanguin. Le stent soutient l'artère et reste en position de manière permanente.

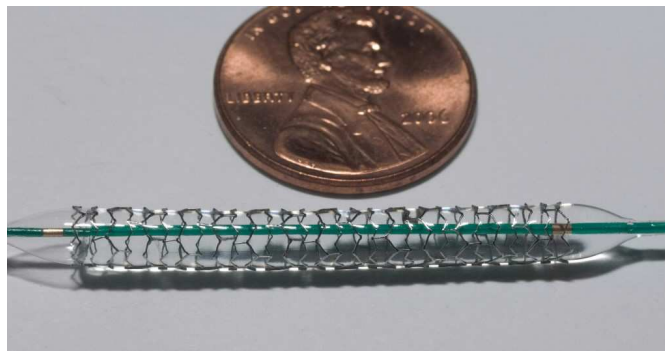


Figure 6 : Stent coronarien de Boston Scientific monté sur un cathéter [49]

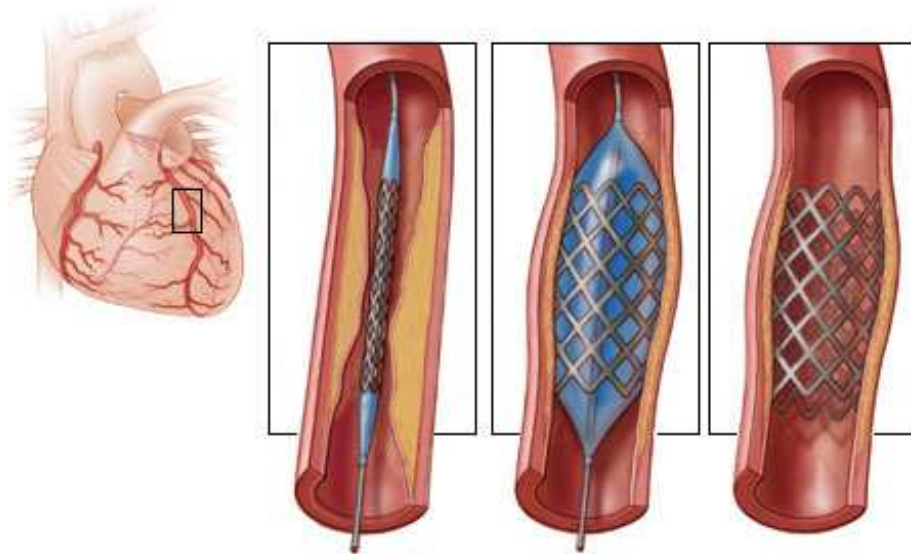


Figure 7 : Implantation étape par étape d'un stent coronarien [50]

## 2.2 Implantation et expansion

Lors de l'expansion du stent la structure du dispositif est déformée plastiquement, c'est-à-dire de manière permanente, ce qui permet le soutien mécanique de l'artère et la compression des plaques d'athérosclérose. Les travaux de Migliavacca et al. [51, 52] ont modélisé la déformation survenant dans le stent « Cordis BX<sup>TM</sup> Velocity » de Johnson & Johnson Interventional System à la suite de son expansion. D'après ces travaux, la déformation plastique de ce stent en acier inoxydable 316L est principalement concentrée aux nœuds du stent, c'est-à-dire aux jonctions du maillage, et dans les parties courbes telle qu'illustrée à la Figure 8. La déformation plastique maximale à ces endroits peut atteindre un taux de 25% dépendamment du degré d'expansion, ce qui modifie la topographie de l'acier avec l'apparition de bandes de glissement. La déformation maximale est également fonction de la géométrie, de la structure, du diamètre d'expansion et de l'épaisseur du treillis du stent [51-61]. En utilisant un maillage spécialement conçu pour réduire les concentrations de contrainte et les déformations localisées, des taux de déformation localisée d'environ 10% sont atteints [39]. Dans le cadre de ces travaux doctoraux, une déformation de 25% a été considérée pour étudier les propriétés d'adhérence des revêtements fluorocarbonés.

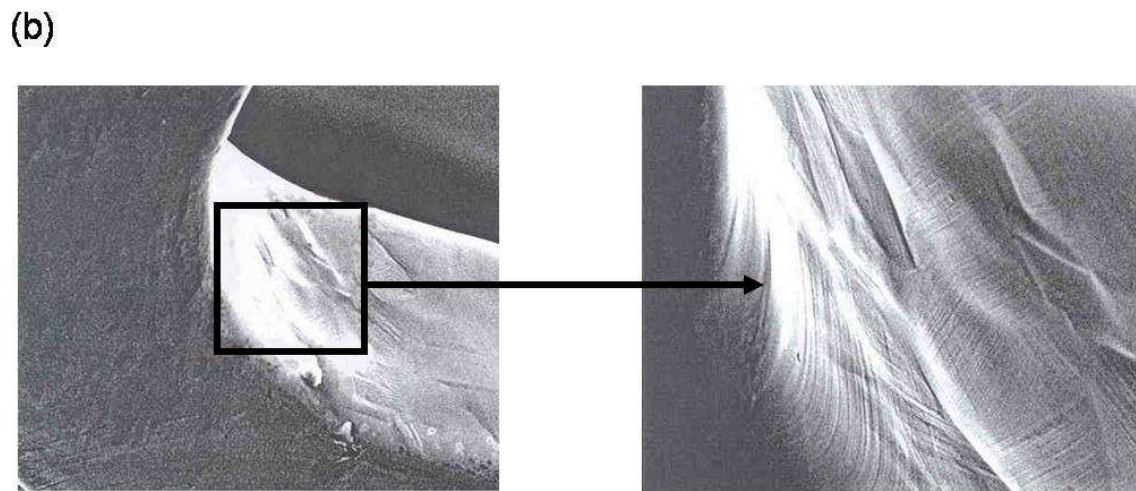
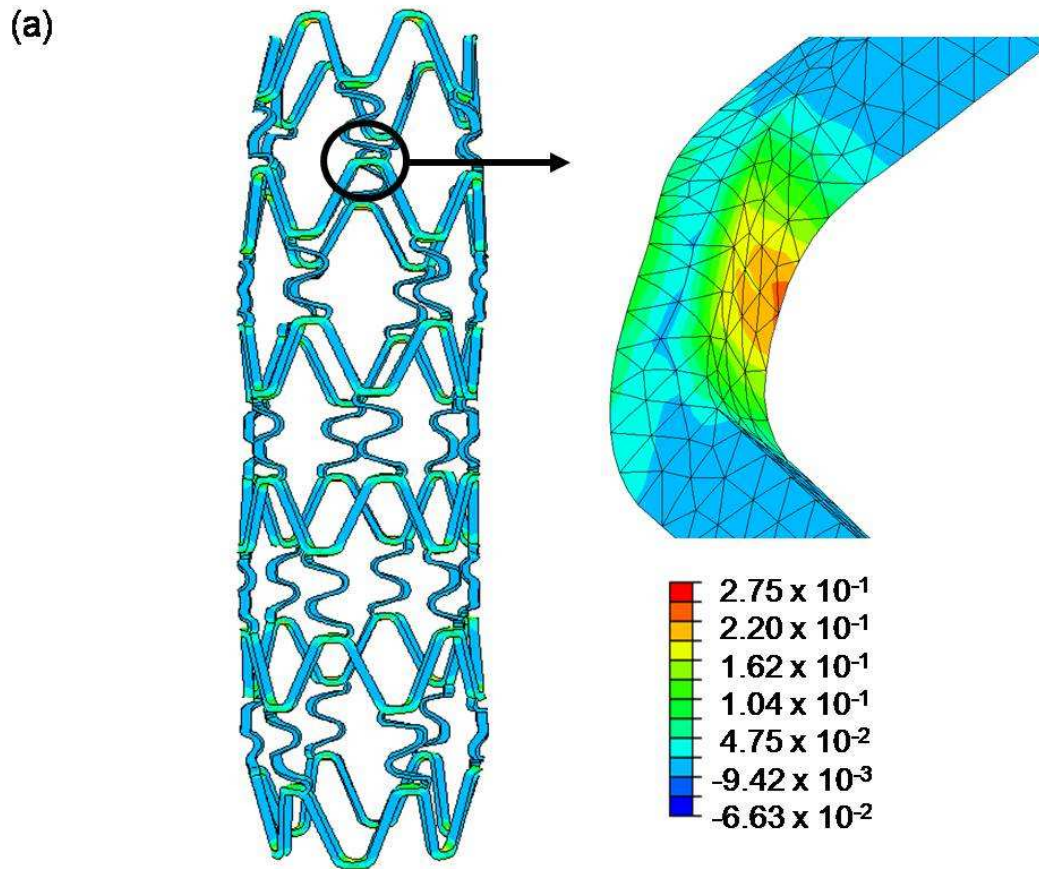
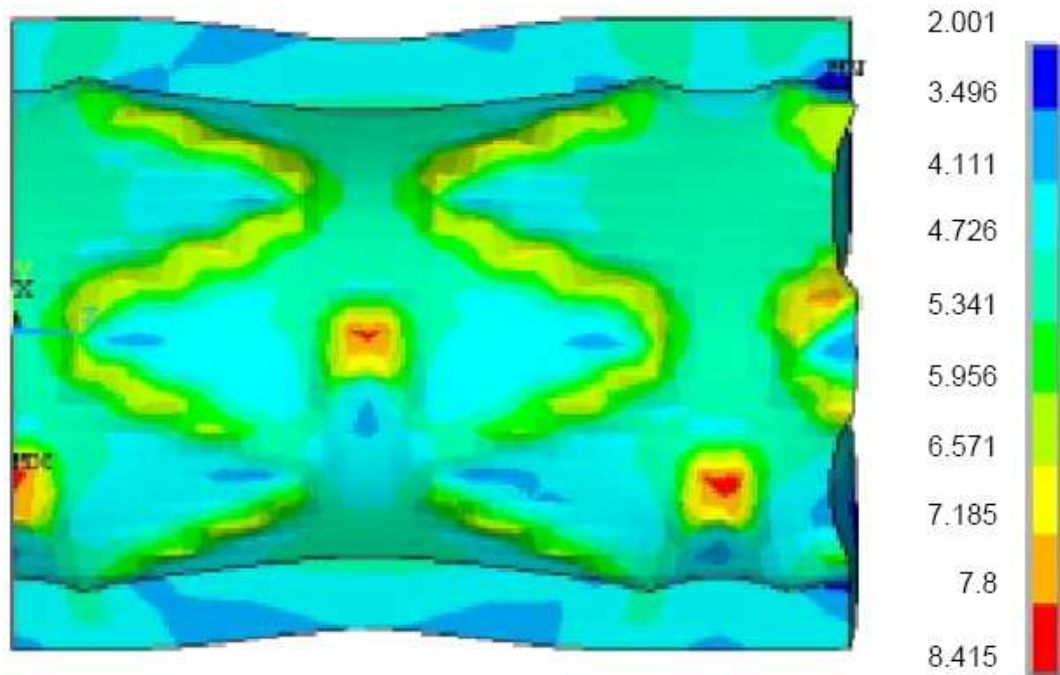


Figure 8 : Expansion d'un stent (a) modélisation numérique et (b) imagerie SEM d'une partie courbe [51]

\*Un merci tout spécial au professeur Migliavacca pour l'envoi de ces images en haute résolution



D'autres études par éléments finis ont permis de modéliser l'effet de l'expansion des stents sur les artères [62-68]. Un des objectifs de ces études était la minimisation des contraintes induites à l'artère afin de restreindre les lésions. Par exemple, les travaux de Liang et al. [63] ont porté sur la modélisation de la répartition des contraintes dans une artère sténosée et sur les plaques d'athérosclérose à la suite d'une implantation d'un stent (Figure 9). Une étude similaire effectuée par Zahedmanesh et al. [69] démontre qu'un stent possédant un treillis plus mince induit diminuer les contraintes dans l'artère, ce qui permet de réduire le taux de resténose. Avec ces études, les contraintes induites peuvent être réduites en optimisant les caractéristiques du stent telles que le maillage, l'épaisseur du treillis et les propriétés mécaniques des matériaux.



*Figure 9 : Modélisation numérique des contraintes Von Mises d'une implantation d'un stent dans une artère sténosée [63]*

### **2.3 Adhérence des revêtements**

La déformation plastique survenant lors de l'implantation du stent est à l'origine des délaminations et de la fissuration des revêtements. Ces défaillances sont observées principalement dans les zones de haute déformation chez les trois principaux stents recouverts approuvés par la FDA telles qu'illustrées à la Figure 10 [70]. Plusieurs recherches portent notamment sur la conception de nouveaux revêtements, mais des fissures et des délaminations sont rapportées [71-76]. Les zones découvertes, à la suite d'une défaillance, peuvent perturber le profil de relargage des médicaments et sont susceptibles d'être des sites potentiels de corrosion. Ces défaillances sont notamment dues à un manque de cohésion au sein du polymère ainsi qu'à une faible adhérence interfaciale.

Ce problème au niveau de l'adhérence préoccupe depuis quelques années les fabricants de stents. La compagnie Cordis a financé une étude afin d'évaluer l'adhérence des revêtements des stents Cypher [77]. Pour y parvenir, des échantillons plats non déformés d'acier inoxydable traités dans les mêmes conditions que les stents ont été utilisés. La technique de test d'arrachement par microscopie à force atomique a été utilisée pour caractériser l'adhérence. La limite principale de cette étude se situe au niveau de l'effet de l'expansion du stent sur les propriétés d'adhérence. Cet aspect n'a pas été évalué, bien que les problèmes d'adhérence surviennent après l'expansion du stent.

La compagnie Boston Scientific a quant à elle étudié le comportement en fatigue des stents TAXUS recouverts d'un copolymère de styrène-b-isobutylène-b-styrène [78]. Ce polymère permet le relargage du paclitaxel. Leur étude a recréé l'effet de 10 ans d'implantation, soit 400 millions de cycles, en utilisant une solution de PBS. Les résultats démontrent que leur revêtement conserve son intégrité sans avoir délaminé ni fissuré. Également, l'effet d'un défaut dans le revêtement ne semble pas affecter significativement sa stabilité.

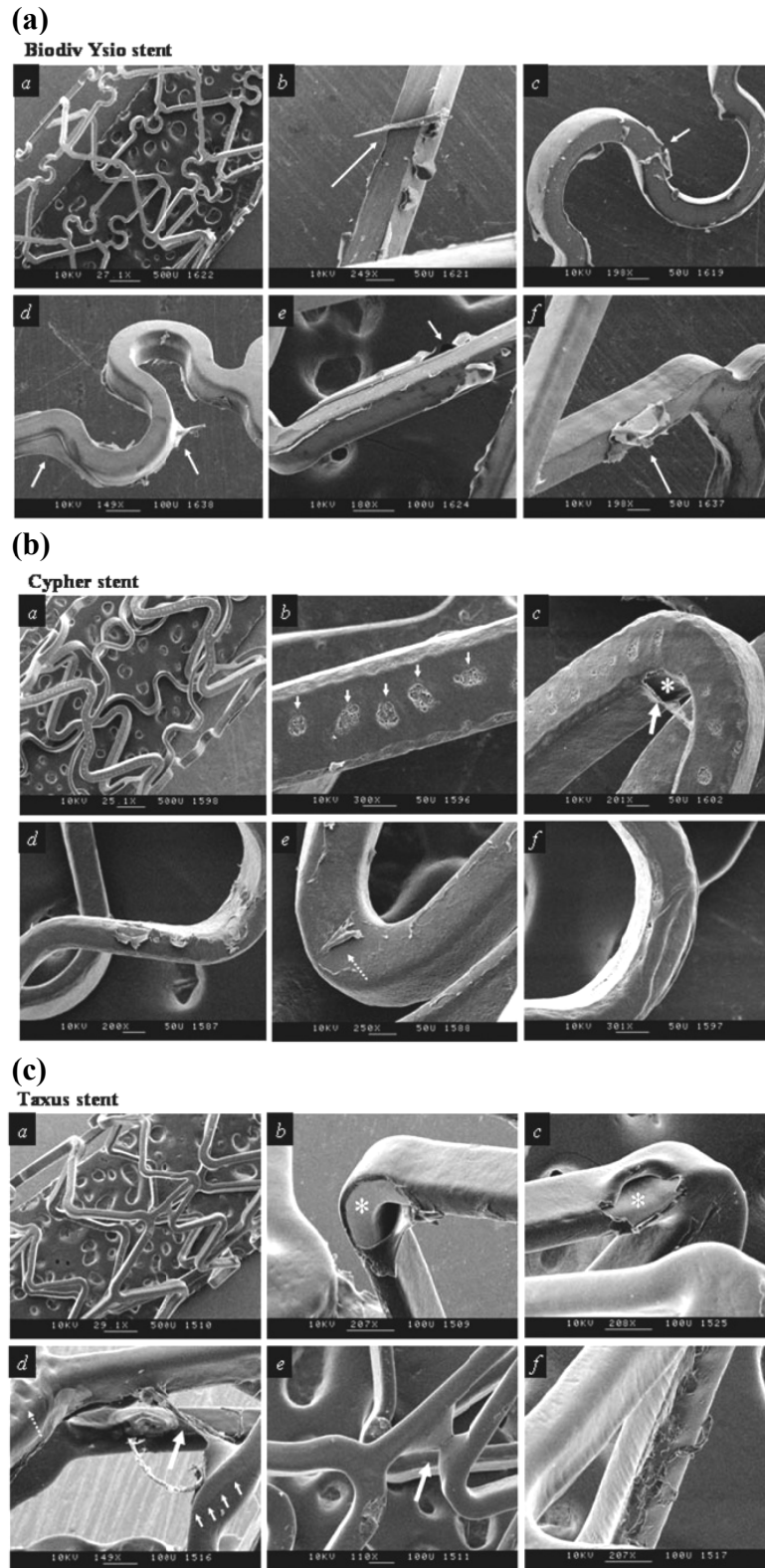


Figure 10 : Images SEM de stents commerciaux déployés à l'air (a) BiodivYsio (b) Cypher (c) Taxus [70]

## 2.4 Complications cliniques à la suite d'une implantation

À la suite de l'implantation du stent, plusieurs complications cliniques sont observées notamment la resténose et la thrombose. La resténose s'observe avec la reformation de la plaque sténosante avec un taux allant jusqu'à 30% après trois mois d'implantation pour les stents métalliques non recouverts (Bare-Metal Stents, BMS) [36, 40]. L'introduction des stents à relargage de médicaments (Drug-Eluting Stents, DES) a réduit le taux de resténose à court terme d'environ 60-80% grâce à l'administration localisée de médicaments anti-resténose [39]. Après un an d'implantation, le taux de resténose des DES est de 5.1% comparativement à 3.5% pour les BMS [79]. Plusieurs études ont étudié les origines de la resténose, notamment les sensibilités des patients aux métaux. Les résultats de ces études sont contradictoires, car certaines établissent une corrélation significative entre les réactions allergiques et le taux de resténose [80, 81], tandis que d'autres n'y parviennent pas [82]. Des études démontrent également que les cassures survenant dans la structure des stents après son expansion augmentent la probabilité de resténose et de thrombose [83, 84]. Les travaux de Honda [85] soulignent que des fractures sont observées respectivement dans 22% et 88% des cas de resténose et de thrombose.

Les phénomènes de thrombose surviennent avec la formation d'un thrombus qui obstrue l'artère et réduit le débit sanguin. Cette complication survient à plus long terme et touche près de 10% des patients dans le cas des DES [86, 87] comparativement à 2% pour les BMS [41]. Cette différence s'explique par la vitesse de ré-endothélialisation de la surface du stent [88]. Ce processus est complété après environ 6 mois suivants l'implantation d'un BMS tandis qu'il n'est souvent jamais terminé pour les DES [89].

Des phénomènes de corrosion localisée sont également observés pour les stents métalliques entraînant le relargage d'ions potentiellement toxiques [90, 91]. En particulier, le nickel est reconnu pour être cancérigène et le chrome hexavalent est une molécule biologiquement active [92]. Les produits de corrosion peuvent s'accumuler dans les tissus entourant le site d'implantation et migrer dans l'organisme par les vaisseaux sanguins pour être emmagasinés ou rejetés. L'emmagasinage de ces éléments métalliques n'est pas sans

conséquence au niveau cellulaire, car des dégénérescences cellulaires ont été observées au niveau du foie des souris [93] ainsi qu'une altération des populations cellulaires de la rate des souris [94].

L'avantage principal des DES se situe donc au niveau de leurs taux de resténose court terme plus faible tandis que les BMS ont l'avantage de posséder un taux d'apparition de thromboses plus faible. Pour expliquer la détérioration des propriétés à long terme des DES, les travaux de Otsuka et al. [70] et de Levy et al. [95] suggèrent que celle-ci est due à la détérioration de l'intégrité du revêtement observée avec les phénomènes de délamination et de fissuration. Également, les travaux de Levy et al. [95] remettent en cause la conception même des revêtements multicouches utilisés ainsi que la méthode de déposition des revêtements (« *spray* »). Les revêtements ont été conçus afin d'optimiser le relargage de médicaments sans étudier exhaustivement les propriétés d'adhérence et de la durabilité des revêtements.

### **3 Propriétés recherchées pour les revêtements**

La FDA a publié plusieurs guides destinés aux fabricants de stents afin de les diriger dans la conception et l'évaluation de l'efficacité de leurs dispositifs [96-98]. Dans un premier temps, le revêtement doit résister au processus de stérilisation ainsi qu'à la déformation plastique survenant lors de l'expansion du stent. La FDA recommande d'effectuer des essais quantitatifs d'adhérence et de cohésion ainsi que d'observer l'intégrité du revêtement au microscope. Cependant, aucun test spécifique n'est précisé pour évaluer l'adhérence et la cohésion. À long terme, le revêtement devra rester adhérent et cohésif sans changement significatif de sa structure chimique. La durabilité du revêtement devrait être suffisante pour résister à au moins 30 à 400 millions de cycles de fatigue, ce qui représente approximativement entre 1 et 10 années d'implantation [98]. Le flux sanguin ainsi que les mouvements des parois artérielles en sont responsables. Les essais de stabilité et de durabilité peuvent être effectués dans des conditions accélérées, mais celles-ci devront être

similaires à la durée d'implantation visée du stent. Le Tableau 3 résume les propriétés physiques et chimiques recherchées pour les revêtements des stents selon la FDA.

*Tableau 3 : Propriétés chimiques et physiques requises pour les revêtements de stents coronariens [96-98]*

| Propriétés du revêtement     |  |
|------------------------------|--|
| Court terme                  | Long terme                                   |
| Adhérent                     | Adhérent                                     |
| Cohésif                      | Cohésif                                      |
|                              | Stable                                       |
| Résistant à la stérilisation | Durable                                      |
|                              | (30 à 400 millions de cycles)                |
|                              | Augmentation de la résistance à la corrosion |

D'un point de vue biologique, le revêtement avec ou sans utilisation de médicaments devraient empêcher la formation d'un thrombus, l'inflammation et la prolifération cellulaire tout en favorisant la ré-endothélialisation de l'artère. Les propriétés biologiques des revêtements fluorocarbonés ne sont pas évaluées dans cette thèse. Cependant, elles devront faire l'objet d'études préliminaires avant d'entreprendre un éventuel processus de commercialisation.

## 4 Tendances et nouveaux développements

### 4.1 Amélioration de la structure et de la géométrie du stent

Plusieurs recherches sont en cours afin d'améliorer les performances cliniques des stents. Une de ces approches utilise les modélisations numériques afin d'étudier et d'optimiser les caractéristiques structurales du stent. L'interaction du dispositif avec les artères ainsi que l'interaction du gonflement du ballonnet avec le stent sont modélisées [51-61]. Par cette approche, les dommages induits par l'expansion du stent sur les artères pourraient être restreints, de même que la diminution du taux de déformation localisé aux nœuds du stent. Ceci limiterait notamment le nombre de cassures survenant dans la structure des stents qui sont une des causes de la resténose [83, 84, 99].

## **4.2 Amélioration des revêtements à relargage de médicaments**

Une autre approche consiste à développer des revêtements et des médicaments plus performants afin de favoriser une ré-endothélialisation du stent et de diminuer le risque de thrombose et de resténose. Plusieurs variantes de stents sont sous essais cliniques, tels que résumés au Tableau 2 ainsi qu'en cours de développement [35-39, 41, 87, 100]. Une autre approche vise à modéliser et optimiser les mécanismes de relargage de médicaments en fonction de la structure du revêtement polymère et de la nature du médicament [101-105].

## **4.3 Développement des matériaux dégradables**

D'autres recherches se concentrent sur le développement de matériaux biodégradables ou bioabsorbables tel que les polymères et les alliages métalliques [38, 39, 41, 42, 102, 106]. Cette technologie permettrait au stent de se dégrader une fois le remodelage de l'artère terminé, la fonction de soutien mécanique n'étant plus nécessaire. Ceci éviterait l'apparition des thromboses liées à une faible ré-endothélialisation. Cette approche est à l'étude au LBB avec l'élaboration et la caractérisation de l'efficacité et la sécurité des alliages de Fe35Mn [107].

# Acier inoxydable 316L

## 1 Composition volumique et propriétés mécaniques

L'acier inoxydable 316L est le matériau le plus utilisé dans la fabrication des stents [106]. Cet alliage, de nature austénitique, se forme avec une structure cubique faces centrées avec le fer comme élément principal (Tableau 4). Le deuxième élément en importance est le chrome qui lui confère sa résistance à la corrosion par le biais d'une couche surfacique d'oxyde de chrome majoritairement sous forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [108].

Tableau 4 : Composition massique de l'acier inoxydable 316L

| Éléments                 | C     | Mn  | Si   | Cr    | Ni    | P     | S    | Mo  | Fe   |
|--------------------------|-------|-----|------|-------|-------|-------|------|-----|------|
| Composition (% massique) | <0,03 | 2,0 | 1,00 | 16-18 | 10-14 | 0,045 | 0,03 | 2-3 | Bal. |

Ce matériau possède des propriétés mécaniques suffisantes pour offrir un soutien mécanique adéquat à l'artère et peut se déformer plastiquement jusqu'à un taux de 60%. Cependant, les travaux réalisés par Murphy et al. [48] montrent que l'allongement à la rupture de l'acier inoxydable 316L est fonction de l'épaisseur des échantillons. Pour des fils d'environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre, l'allongement maximal est d'environ 30%. Cette diminution est expliquée par la croissance et la coalescence de pores à l'intérieur du matériau.

Les principales propriétés mécaniques de l'acier inoxydable 316L sont détaillées dans le Tableau 5 d'après le *Metals Handbook Desk Edition* de l'ASM [109] et la compagnie Goodfellow [110]. L'expansion d'un stent peut engendrer des déformations de l'ordre de 25% et des contraintes internes de 520 MPa d'après les modélisations de Migliavacca et al. [51], ce qui en deçà de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction de l'acier inoxydable 316L. L'utilisation de cet alliage est également motivée par sa résistance à la corrosion.



*Tableau 5 : Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable 316L*

| Propriétés mécaniques    | Valeurs                 |
|--------------------------|-------------------------|
| Module élastique         | 190 - 210 GPa           |
| Résistance à la traction | 460 - 860 MPa           |
| Allongement à la rupture | < 60%                   |
| Dureté                   | 160 – 190 (Brinell)     |
| Densité                  | 7,96 g.cm <sup>-3</sup> |

## 2 Composition et propriétés surfaciques

La composition et les propriétés surfaciques des biomatériaux sont essentielles à évaluer, car les interactions avec le milieu biologique surviennent à la surface des dispositifs. Dans le cas de l'acier inoxydable 316L, la composition et les propriétés surfaciques diffèrent de celles volumiques précédemment décrites, tel qu'illustré à la Figure 11. De l'eau peut être adsorbée à la surface de l'acier, de même qu'une couche ultramince d'hydroxydes et de carbonates provenant des contaminants extérieurs peut se former [111-113]. Sous ces contaminants, se trouve principalement une couche d'oxyde de chrome avec un mélange d'oxyde de fer dont l'épaisseur varie entre 1 et 10 nm [111, 114-116]. La formation du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est favorisée au détriment du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> due à sa stabilité supérieure avec respectivement une enthalpie libre de formation à température ambiante de -1047 et de -739 kJ.mol<sup>-1</sup> [117]. La formation de la couche passive provoque donc une diffusion des atomes de chrome du cœur du matériau vers la surface en créant une zone de déplétion dont les lacunes sont comblées par les atomes de nickel [115]. La composition surfacique de l'acier inoxydable 316L est donc composée majoritairement d'hydroxyde, de carbonate, d'oxyde de chrome et de fer.

Les propriétés surfaciques de l'acier inoxydable 316L peuvent varier en fonction des traitements préalablement effectués sur le matériau. Les travaux de Mantel et Wightman [111] ont démontré qu'il était possible de modifier la composition surfacique et l'énergie de surface de l'acier inoxydable en effectuant différents traitements chimiques, mécaniques et traitements par plasma. D'après cette étude, les traitements par plasma ont permis de réduire considérablement la contamination surfacique. Une concentration élevée de

contaminants a tendance à diminuer l'adhérence des revêtements [118]. Dans le cadre de ces travaux, l'effet de différents décapages plasmas sur la croissance et les propriétés des revêtements fluorocarbonés sera étudié aux chapitres 5 et 6.

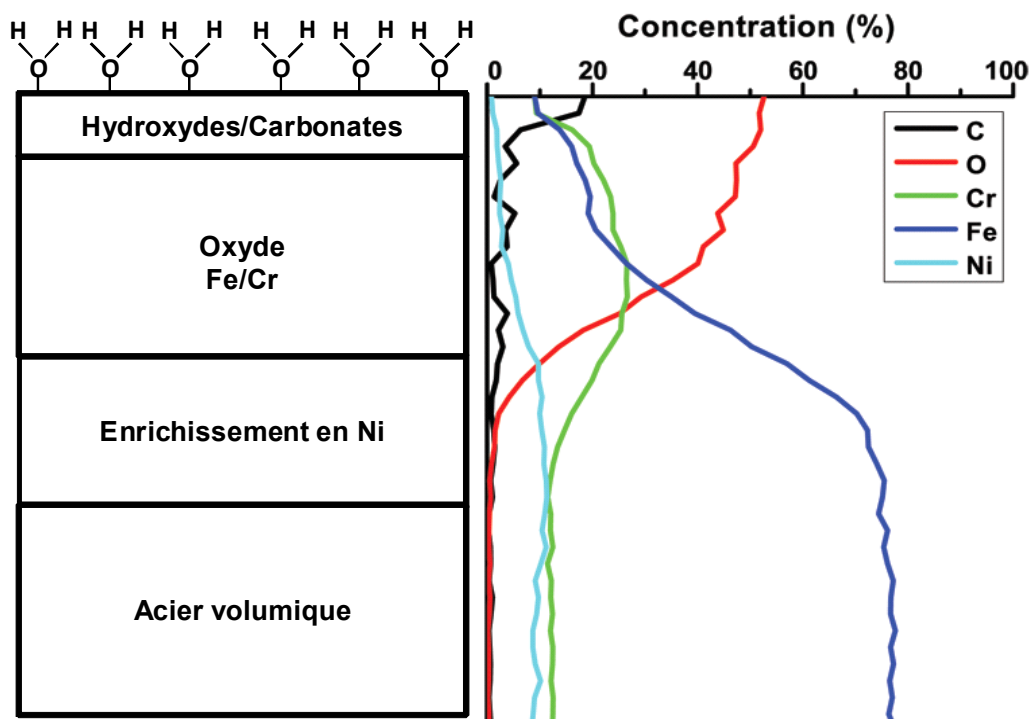


Figure 11 : Schéma et profilométrie XPS de la composition de l'acier inoxydable 316L

## **Chapitre 2 - Stratégie**

## Introduction

L'obtention d'un revêtement à la fois adhérent, stable, durable et biocompatible tel qu'exigé par la FDA représente un défi en soi. L'incompatibilité des stents aux techniques classiques de caractérisation due à leur structure tubulaire et dimension restreinte (longueur : 8-32 mm, diamètre initial : 1-2 mm, largeur treillis : 100  $\mu\text{m}$ ) limite les études fondamentales sur ces propriétés.

Pour pallier à ce problème, ces travaux doctoraux se sont déroulés en quatre étapes décrites à la Figure 12. Premièrement, le développement d'une méthode d'évaluation indirecte de l'adhérence, appelée *Small Punch Test*, est proposée. Cette technique reproduit l'effet de l'expansion d'un stent coronarien sur des échantillons plats (chapitre 3). Ceci permet de caractériser et d'optimiser les propriétés des revêtements fluorocarbonés à l'aide des techniques de caractérisation des matériaux en étudiant notamment l'effet d'une variation d'épaisseur sur leur adhérence (chapitre 4).

Afin de poursuivre l'étude sur l'adhérence, l'effet des décapages plasmas de l'acier inoxydable 316L sur la croissance des revêtements a été étudié. Plusieurs combinaisons de décapages par plasma utilisant le  $\text{C}_2\text{F}_6$  et l'hydrogène ont servi à ces travaux afin de modifier la surface de l'acier (chapitre 5). Le but recherché était la caractérisation des mécanismes de croissance en fonction de l'interface ainsi que l'évaluation de l'adhérence, de la stabilité et de la résistance à la corrosion des revêtements fluorocarbonés (chapitre 6). Les différents concepts relatifs à l'adhérence et aux traitements des surfaces par procédés plasmas sont exposés dans les prochaines sections de ce chapitre.

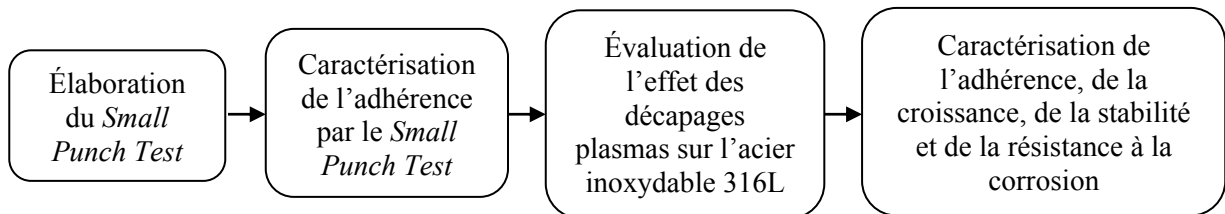


Figure 12 : Stratégie proposée pour évaluer et optimiser l'adhérence des revêtements fluorocarbonés.

# Évaluation de l'adhérence d'un revêtement polymère

## 1 Origine de l'adhérence

L'adhérence entre un revêtement polymère et un substrat métallique peut provenir de plusieurs origines telles que les interactions mécaniques, électriques et chimiques [119]. L'interaction mécanique représente la force d'emboîtement de deux matériaux. Afin de favoriser ce type d'interaction, il est recommandé d'augmenter la rugosité de surface des matériaux en effectuant notamment une abrasion mécanique. L'interaction électrique origine quant à elle de la différence de charge entre les deux matériaux ce qui permet l'adhérence grâce à la force de Coulomb. L'interaction chimique dépend de la force des liaisons chimiques entre le revêtement et le substrat. Afin d'obtenir une adhérence élevée, la création de liaisons covalentes à l'interface est souhaitable. À titre indicatif, leur énergie est de l'ordre de 60 à 700 kJ/mol tandis que celle des interactions mécaniques et électriques se situe entre 2 et 40 kJ/mol [119]. La force des interactions mentionnées précédemment dépend également de plusieurs facteurs divisés en trois catégories, soit les facteurs chimiques, physiques et mécaniques, tels que résumés au Tableau 6. Les procédés de prétraitement des substrats et de la polymérisation doivent être bien maîtrisés afin d'obtenir des mesures reproductibles.

Tableau 6 : Facteurs influençant l'adhérence des revêtements [120]

| Facteurs chimiques        | Facteurs physiques                  | Facteurs mécaniques                        |
|---------------------------|-------------------------------------|--|
| Composition et structure  | Aire de contact interfaciale        | Rhéologie ( $E$ , $\nu$ , $H$ , $\sigma$ ) |
| Impuretés                 | Rugosité superficielle              | Niveau de déformation $\varepsilon$        |
| Germination et croissance | Coefficients de dilatation $\alpha$ | - Élastique                                |
| Orientations cristallines | Microstructure (dépôt,              | - Plastique                                |
| Orientations chimiques    | substrat)                           | Contraintes résiduelles $\sigma_r$         |
|                           | Défauts à l'interface               |  |

Lorsque l'application vise les stents recouverts, plusieurs facteurs deviennent dominants, notamment la déformation plastique induite dans la structure du stent lors de son expansion. Tel que présenté précédemment, la déformation plastique maximale localisée aux nœuds du stent peut atteindre un taux de 25% [51]. Cette déformation modifie la

topographie de l'acier inoxydable en induisant l'apparition des bandes de glissements, des macles, des fissures superficielles et le mouvement des grains ce qui provoque une augmentation de la rugosité [121]. L'interface entre le revêtement et l'acier est alors soumise à des contraintes localisées élevées.

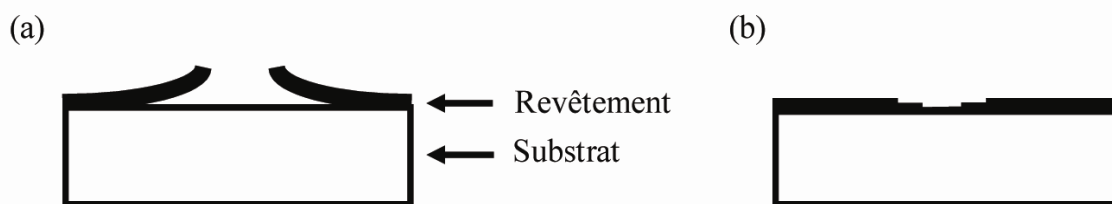
La stratégie proposée afin d'obtenir une adhérence élevée en déformation consiste, dans un premier à temps, à réduire la rugosité surfacique de l'acier. Une faible rugosité devrait favoriser une polymérisation uniforme et minimiser les concentrations de contrainte lors de la déformation plastique et la possibilité de défaillances. La diminution de la rugosité surfacique de l'acier inoxydable s'effectue, dans ces travaux, par un procédé d'électropolissage et un trempage acide élaboré précédemment par Haïdopoulos et al. [13]. En plus de polir la surface, l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome devrait être réduite lors de ce prétraitement.

## **2 Méthodes d'évaluation de l'adhérence**

Plusieurs tests d'adhérence ont déjà été utilisés pour évaluer l'adhérence d'un revêtement polymère mince (épaisseur  $< 1\mu\text{m}$ ) déposé sur un substrat métallique. En général, ces méthodes consistent à appliquer une contrainte sur le revêtement ou à l'interface jusqu'à la résistance maximale. Ainsi, la contrainte critique provoquant la fissuration ou la délamination permet de quantifier l'adhérence. Les défaillances observées à la suite des essais d'adhérence peuvent être divisées en deux catégories, soient interfaciale ou cohésive. Lorsque la défaillance est de nature interfaciale, les interactions chimiques entre le polymère et le substrat ne sont pas suffisantes (Figure 13a). Lorsque la défaillance est de type cohésif, les liens chimiques au sein du polymère ne sont pas suffisants et la rupture s'effectue dans le revêtement (Figure 13b).

Dans le cadre de cette étude, la forme tubulaire et les dimensions micrométriques du stent compliquent l'utilisation des techniques existantes. Également, les techniques conventionnelles de caractérisation des surfaces telles que le XPS, l'AFM et le ToF-SIMS

sont difficilement applicables aux stents. Le développement d'une méthode d'évaluation de l'adhérence compatible aux techniques de caractérisation est alors requis. Cette problématique sera abordée au chapitre 3 de cette thèse avec la proposition d'une méthode alternative. Les détails de la conception et de la calibration de cette méthode se retrouvent à l'annexe A. Cette méthode d'évaluation de l'adhérence est par la suite appliquée aux revêtements fluorocarbonés déposés par plasma sur l'acier inoxydable 316L. La prochaine section de ce rapport se concentre sur les notions théoriques liées aux traitements de surface par plasma avec une emphase sur les phénomènes de décapage et de polymérisation.



*Figure 13 : Schéma des défaillances de type (a) interfaciale et (b) cohésive d'un revêtement*

# Traitements de surface par plasma

## 1 Plasma

Dans le cadre de cette thèse, les procédés plasmas ont été choisis pour traiter la surface d'échantillons d'acier inoxydable 316L avec l'utilisation de décapages et la déposition d'un revêtement fluorocarboné. Les sections suivantes décrivent les principales caractéristiques des plasmas ainsi que l'effet des paramètres externes aux réacteurs plasmas sur le traitement des surfaces. La physique et les différents mécanismes de base œuvrant au sein du plasma sont abordés de manière non exhaustive, car ils n'ont pas été étudiés dans le cadre de ces travaux.

### 1.1 Définition

Un plasma est un gaz ionisé contenant un grand nombre d'éléments de natures différentes tels que des électrons, des ions, des particules neutres, des atomes excités, des agrégats et l'émission de photons. Ce terme a été introduit en 1928 par le chimiste Irving Langmuir lorsqu'il étudiait l'effet des décharges électriques dans les gaz [122]. Il utilisa ce terme pour désigner les oscillations de couleur du nuage électronique du gaz qui lui rappelait une substance gélatineuse semblable au plasma sanguin [123]. Les plasmas sont maintenant reconnus en tant que quatrième état de la matière et plusieurs plasmas naturels sont observables sur Terre notamment les éclairs et les aurores boréales (voir Figure 14).



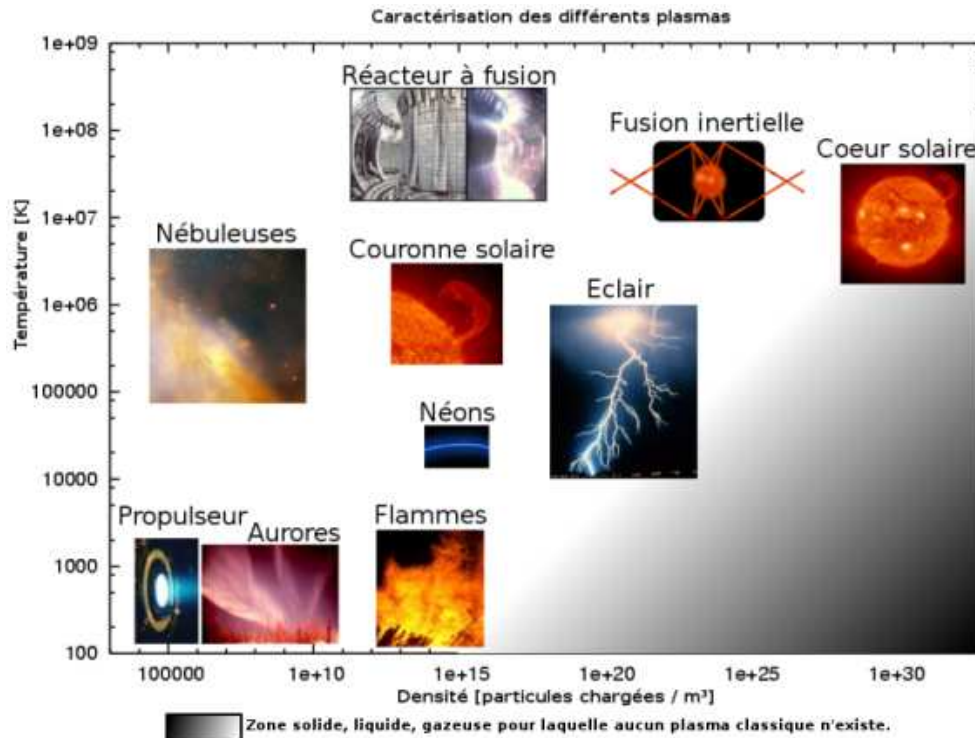


Figure 14 : Classification des plasmas en fonction de leur densité et température [124]

## 1.2 Nature des plasmas

Les plasmas sont divisés en deux catégories, soient les plasmas en équilibre thermodynamique (plasmas thermiques) et les plasmas hors équilibre thermodynamique (plasmas froids). La distinction provient de la température du gaz qui est fonction de l'énergie cinétique des ions et des électrons selon l'Équation 1.

$$E = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{Équation 1}$$

où  $E$  est l'énergie,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Une énergie de 1 eV correspond à une température de 11 600 K. Par conséquent, plus l'énergie cinétique des espèces du plasma est élevée, plus sa température l'est également. Les plasmas thermiques sont donc beaucoup plus énergétiques que les plasmas froids. Dans un plasma froid, les électrons acquièrent une énergie cinétique en étant accélérés par un champ électrique et leur énergie est supérieure à celle des ions ( $T_i \ll T_e$ ). Cette différence d'énergie est possible en

abaissant la pression d'un gaz tel qu'illustré à la Figure 15. Dans le cas des plasmas thermiques, toutes les espèces sont à la même température et les ions influencent le comportement du plasma. La masse des ions étant beaucoup plus élevée que les électrons ( $m_p/m_e=1836$ ), l'énergie et la température du plasma sont supérieures. Les plasmas thermiques ne seront pas abordés dans cette thèse bien que plusieurs applications industrielles existent telles que le traitement des déchets et matières dangereuses [125] et la déposition de revêtements [126].

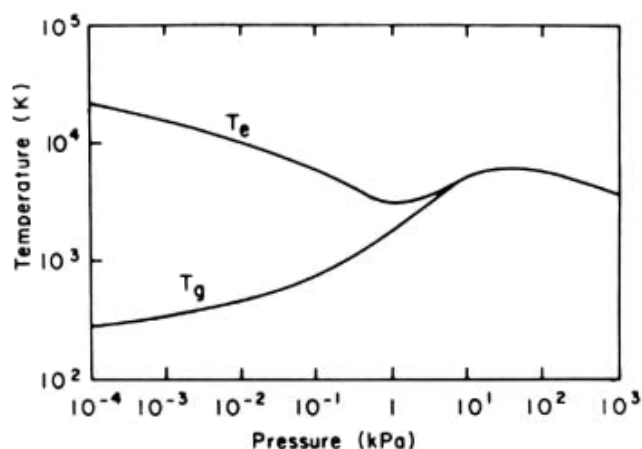


Figure 15 : Température des électrons et du gaz dans un plasma [127]

### 1.3 Collisions dans les plasmas froids

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour recréer en laboratoire un plasma à partir d'un gaz, notamment par l'utilisation de champs électriques et magnétiques, de décharges radiofréquences, d'ondes de haute puissance (shock waves), de lasers et de faisceaux de particules de haute énergie [128]. L'injection d'énergie a pour effet d'augmenter l'énergie cinétique des électrons et des particules chargés, ce qui engendrera des collisions élastiques et inélastiques jusqu'à l'ionisation de particules qui libèrent de nouveaux électrons et qui maintiendront l'état plasma. La probabilité de collision est notamment fonction de la section efficace de collision propre à chaque type d'interaction. Des exemples de collisions sont énumérés au Tableau 7.

Tableau 7 : Exemples de collisions et de réactions dans un plasma [129]

| Collision                               | Description                   |
|---|-------------------------------|
| $A_2 + e^- \rightarrow A_2 + e^-$       | Transfert d'énergie cinétique |
| $A_2 + e^- \rightarrow A_2^* + e^-$     | Excitation                    |
| $A_2 + e^- \rightarrow A^- + A^+ + e^-$ | Dissociation                  |
| $A_2 + e^- \rightarrow A_2^-$           | Attachement électronique      |
| $A_2 + e^- \rightarrow 2A + e^-$        | Dissociation                  |
| $A_2 + e^- \rightarrow A_2^+ + 2e^-$    | Ionisation                    |
| $A_2 + e^- \rightarrow A^+ + A + 2e^-$  | Dissociation et ionisation    |
| $A_2 + M^* \rightarrow 2A + M$          | Dissociation de Penning       |
| $A_2 + M^* \rightarrow A_2^+ + M + e^-$ | Ionisation de Penning         |
| $A_2 + M^+ \rightarrow A_2^+ + M$       | Transfert de charge           |
| $A_2^- + M \rightarrow A_2 + M + e^-$   | Neutralisation                |
| $A^- + A \rightarrow A_2 + e^-$         | Association                   |
| $A_2^+ + M^- \rightarrow A_2 + M$       | Recombinaison                 |
| $A_2^+ + e^- \rightarrow 2A$            | Recombinaison dissociative    |
| $A^* \rightarrow A + h\nu$              | Émission lumineuse            |

La distance moyenne parcourue par les particules entre deux collisions s'appelle le libre parcours moyen et se calcule avec l'Équation 2.

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi P d^2} \quad \text{Équation 2}$$

où  $d$  est le diamètre des particules et  $P$  est la pression. Ainsi, si la pression diminue dans le réacteur plasma, le libre parcours moyen des électrons augmente. Également, les particules sont en moyenne plus accélérées par le champ électrique, ce qui augmente leur énergie cinétique. Le transfert d'énergie est donc plus important lors des collisions, ce qui facilite l'ionisation du gaz et l'obtention d'un plasma stable. Cependant, le nombre de collisions devra être suffisant pour soutenir la décharge ce qui nécessite une pression minimale dans

le réacteur plasma. Ce phénomène suit la loi de Paschen qui relie le potentiel (V) entre les deux électrodes en fonction la pression (P) et la distance de séparation (d).

$$V = \frac{B(Pd)}{C + \ln(Pd)} \quad \text{Équation 3}$$

où B et C sont des paramètres empiriques propres à chaque précurseur. Le Tableau 8 compare le libre parcours moyen de différents types de plasma.

*Tableau 8 : Caractéristiques physiques des plasmas [130]*

|                          | Libre parcours<br>moyen (m) | Densité de particules<br>(m <sup>-3</sup> ) | Température des<br>électrons (eV) |
|--------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------------|
| Vent interstellaire      | 10 <sup>16</sup>            | 10 <sup>6</sup>                             | 1                                 |
| Vent solaire             | 10 <sup>10</sup>            | 10 <sup>7</sup>                             | 10                                |
| Ionosphère               | 10 <sup>5</sup>             | 10 <sup>11</sup>                            | 10 <sup>-1</sup>                  |
| Décharge plasma          | 10 <sup>-2</sup>            | 10 <sup>18</sup>                            | 2                                 |
| Expériences en<br>fusion | 1                           | 10 <sup>19</sup> -10 <sup>20</sup>          | 10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>  |
| Réacteur de fusion       | 2                           | 10 <sup>20</sup>                            | 10 <sup>4</sup>                   |

L'énergie cinétique des électrons présents dans le plasma est fonction de la distance parcourue entre deux collisions et de l'énergie dissipée et transférée lors des collisions. Cette dépendance engendre une distribution de leur énergie. Par exemple, la distribution de type Druvesteyn considère que la température électronique des électrons est supérieure à celle des ions, que les transferts d'énergie sont causées uniquement par les collisions élastiques et que celles-ci sont indépendantes de l'énergie de l'électron [128]. Selon cette distribution illustrée à la Figure 16, la plupart de l'énergie des électrons est inférieur à 5 eV. Ces énergies sont habituellement assez intenses pour dissocier la majorité des liens chimiques dans les molécules organiques (Tableau 9) et ainsi permettre le décapage d'une surface, le traitement ou la polymérisation.

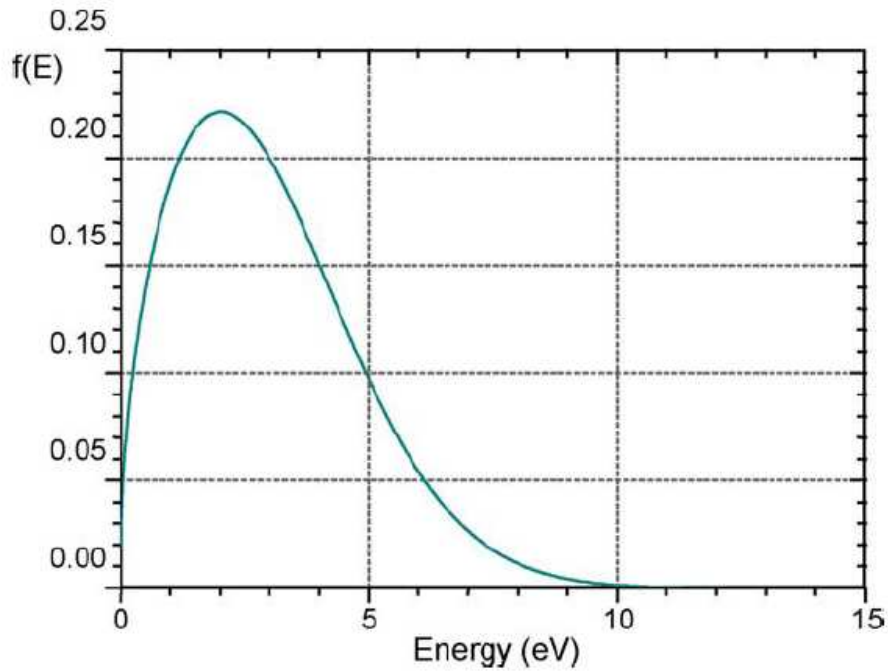


Figure 16 : Distribution de Druvesteyn de l'énergie des électrons dans un plasma froid [131]

Tableau 9 : Énergie de liaison et enthalpie de formation de radicaux libres [131, 132]

| Énergie de liaison               |              | Enthalpie de formation des radicaux libres |              |
|----------------------------------|--------------|--|--------------|
| Espèce                           | Énergie (eV) | Espèce                                     | Énergie (eV) |
| C-H                              | 3,3          | •CH•                                       | 6,1          |
| C-N                              | 7,8          | CH <sub>2</sub> •                          | 4,4          |
| C-Cl                             | 4,0          | CH <sub>3</sub> •                          | 1,5          |
| C-F                              | 5,7          | HC=C•                                      | 5,8          |
| CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> | 3,3          | HC=CH <sub>2</sub> •                       | 3,1          |
| CF <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub> | 4,2          | •CH <sub>2</sub> F                         | -2,6         |
| C=O                              | 11,2         | •CF <sub>2</sub>                           | -1,7         |
| C-C                              | 6,3          | •CF <sub>3</sub>                           | -4,9         |
| C=C                              | 7,6          | •C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>             | -9,4         |
| C≡C                              | 10,0         |  |              |
| CH <sub>3</sub> -H               | 4,5          |  |              |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H | 4,3          |  |              |
| CH <sub>2</sub> CH-H             | 4,8          |  |              |
| CHC-H                            | 5,7          |  |              |

## 1.4 Ionisation des plasmas

Les plasmas possèdent des caractéristiques propres qui les distinguent d'un gaz conventionnel, notamment un taux d'ionisation des particules élevé dû aux collisions entre les divers constituants. Le taux d'ionisation d'un plasma est calculé avec l'Équation 4 et varie de  $10^{-6}$  à  $10^{-3}$  pour les plasmas faiblement ionisés et de  $10^{-4}$  à  $10^{-1}$  pour les plasmas fortement ionisés.

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad \text{Équation 4}$$

où  $n_e$  est la densité des électrons et  $n_n$  la densité de particules neutres.

L'ionisation partielle du plasma induit des interactions de nature coulombienne entre les molécules chargées. La longueur de Debye ( $\lambda_D$ ), calculée à partir de l'Équation 5, caractérise la distance où il y a perte de la neutralité de la charge. En d'autres termes, à l'intérieur d'une longueur de Debye, les interactions coulombiennes sont dominantes. Afin qu'un gaz soit suffisamment ionisé pour être considéré comme un plasma, au moins une centaine de particules chargées doivent être contenues dans une sphère de rayon équivalant à la longueur de Debye [128]. Ce critère s'exprime, sous forme mathématique, selon l'Équation 6.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{ne^2}} \quad \text{Équation 5}$$

où  $\epsilon_0$  est la constante de permittivité du vide,  $n$  est la densité de particules et  $e$  est la charge électrique.

$$n_o \lambda_D^3 \gg 1 \quad \text{Équation 6}$$

où  $n_o$  représente la densité d'un type de particules chargées.

Le déplacement des électrons libres dans le plasma génère des champs électriques localisés. Ces champs induisent des oscillations électrostatiques des électrons, car leur déplacement est beaucoup plus important que ceux des ions dus à la différence de masse. Ces oscillations sont alors caractérisées par le paramètre appelé, la fréquence plasma, calculé à partir de l'Équation 7.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad \text{Équation 7}$$

où  $n$  est la densité d'électrons et  $m_e$  est la masse des électrons.

### 1.5 Applications au domaine biomédical

L'utilisation des plasmas s'est répandue à partir des années 50-60 grâce au développement de l'électronique, de la recherche sur la fusion contrôlée et de la déposition de revêtements minces. Depuis, les applications industrielles des plasmas se sont diversifiées notamment avec le développement de la microélectronique, le traitement de pièces pour l'industrie automobile ainsi que l'émergence des applications biomédicales [133, 134].

Dans le domaine biomédical, le succès des traitements par plasma froid provient de leur facilité à modifier les surfaces sans perturber les propriétés volumiques du matériau, soit par la déposition d'un revêtement, d'un décapage surfacique, ou d'une fonctionnalisation spécifique. Les biomatériaux actuellement utilisés possèdent, en général, des propriétés volumiques et mécaniques adéquates pour leur utilisation, mais des problèmes de tolérance par le corps humain sont observés. Des réactions non désirées peuvent survenir à la surface du matériau à la suite d'une exposition avec le milieu biologique. Une modification des propriétés surfaciques peut notamment diminuer ces effets. Également, les traitements par plasma n'utilisent aucun solvant toxique et permettent d'atteindre des niveaux élevés de propreté. Pour ces raisons, les plasmas sont utilisés pour traiter plusieurs dispositifs médicaux en fonction des propriétés recherchées tel que résumé dans le Tableau 10.

*Tableau 10 : Applications des plasmas dans le domaine biomédical [135]*

| Propriétés recherchées                      | Dispositifs médicaux   |
|---|--|
| Surface hémocompatible                      | Prothèses vasculaires, cathéters, stents, valves cardiaques, membranes (ex. hémodialyses), filtres, immobilisation de biomolécules |
| Anti-encrassement                           | Lentilles intraoculaires, lentilles cornéennes, cathéter, bio-senseurs   |
| Ingénierie tissulaire et culture cellulaire | Croissance cellulaire, production d'anticorps, prothèses vasculaires   |
| Stérilisation                               | Outils chirurgicaux, pinces  |
| Bio-senseur                                 | Immobilisation de biomolécules   |
| Revêtements à effet barrière                | Relargage de médicaments, membrane échangeuse de gaz, protection contre la corrosion, réduction du relargage.                      |

Dans le cadre de cette étude, les traitements par plasma serviront à décaper la surface de l'acier inoxydable 316L, un matériau utilisé dans la conception des stents coronariens, ainsi qu'à la déposition de revêtements fluorocarbonés. Après ces travaux doctoraux, la surface des revêtements fluorocarbonés sera traitée par un plasma d'ammoniacque pour greffer des fonctions amines ( $\text{NH}_2$ ) qui serviront de bras d'ancrage à des biomolécules (Figure 1).

## **2 Interactions des plasmas avec les surfaces**

L'interaction des différentes espèces des plasmas avec les surfaces se manifeste par l'enlèvement de matière à la surface des matériaux, la déposition d'un revêtement ainsi que le traitement de surface par le greffage de fonctionnalités ou d'un changement de réticulation tel qu'illustré à la Figure 17 [136]. Ces procédés seront abordés dans les sections suivantes.



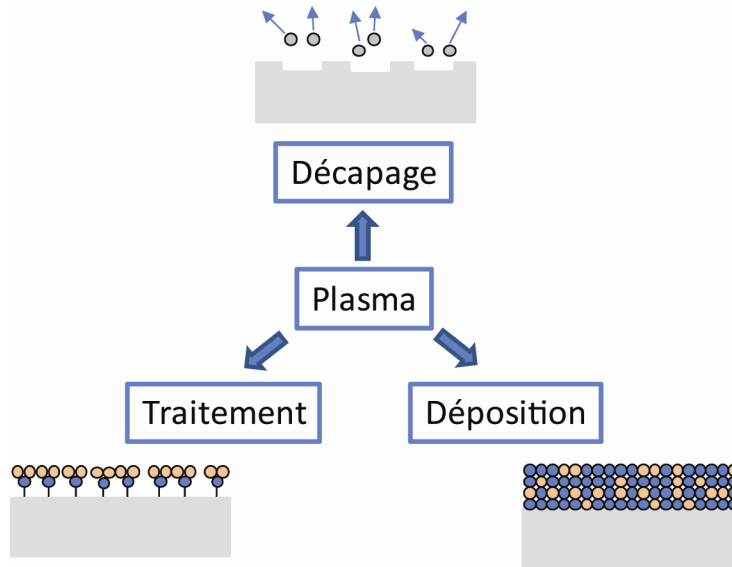


Figure 17 : Interactions des plasmas avec les surfaces

## 2.1 Décapages par plasma

L'interaction des plasmas avec les surfaces peut engendrer un décapage de nature physique ou chimique. Un décapage de nature physique est caractérisé par un transfert de la quantité de mouvement des éléments du plasma vers la surface du substrat, ce qui permet l'éjection de matière. Habituellement, l'argon est utilisé pour ce type de décapage ainsi que l'hélium et le néon [137]. Les décapages de nature chimique engendrent des réactions chimiques à la surface du matériau. À titre d'exemple, les atomes d'oxygène interagissent avec le carbone et l'hydrogène pour former des molécules volatiles de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  qui seront évacuées par le système de pompage du réacteur plasma.

Les décapages peuvent engendrer une modification de la topographie et de la composition chimique de la surface traitée [138, 139]. La sévérité des dommages induits à la surface dépend notamment des conditions imposées au plasma. Dans le cas spécifique de l'acier inoxydable, le décapage par plasma va réduire l'épaisseur de la couche superficielle de contaminants organiques et diminuer l'épaisseur de la couche d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [111, 140]. Également, l'incorporation d'espèces provenant du plasma dans les premières couches atomiques du substrat est probable ce qui modifie la composition chimique de l'interface.

Les travaux de Morshed et al. [141] ont montré qu'un décapage à l'argon de 15 minutes de l'acier inoxydable 316L a permis d'augmenter l'adhérence des revêtements de simili-diamant (DLC) grâce au décapage de l'oxyde de chrome au profit de l'oxyde de nickel. Les travaux de Petasch et al. [142] ont quant à eux montré qu'un décapage de l'acier inoxydable avec un plasma d'oxygène a augmenté l'adhérence d'un revêtement polymère de simili-quartz. Les décapages peuvent donc influencer la polymérisation subséquente et l'adhérence d'un revêtement. Cette particularité des plasmas sera étudiée aux chapitres 5 et 6 de cette thèse avec l'étude sur l'effet des décapages plasmas sur la polymérisation et les propriétés des revêtements fluorocarbonés.

### 2.1.1 HYDROGÈNE

Les plasmas d'hydrogène ont la particularité de décapier les oxydes surfaciques des métaux [140, 143-145]. L'hydrogène atomique produit dans les plasmas réagit avec l'oxygène afin de former des molécules volatiles qui sont évacuées par le système de pompage. Également, les travaux de Seo et al. [146] ont démontré que les plasmas d'hydrogène sont efficaces pour enlever les résidus carbonés et fluorés à la suite d'un décapage de type RIE (*Reactive Ion Etching*) effectué sur un substrat de silicium. Le nettoyage de la surface des matériaux par un plasma d'hydrogène est donc possible sans toutefois décapier le matériau volumique tel que montré dans les travaux de Korner et al. [147].

### 2.1.2 PRÉCURSEURS FLUORÉS

Les précurseurs fluorés sont reconnus dans le domaine de l'électronique pour leur capacité à décapier la surface des matériaux, notamment le silicium et son oxyde [148-154]. L'efficacité des décapages est fonction de la concentration relative des radicaux  $CF_x$  [151, 152, 155], des atomes de fluor [156-158], des ions et des électrons dans le plasma [159]. D'une manière générale, l'efficacité des décapages à partir de précurseur fluoré est maximisée pour des pressions inférieures à 500 mTorr [149] contrairement à la polymérisation où les pressions sont généralement plus élevées.

L'utilisation de précurseurs fluorés pour le décapage des surfaces peut provoquer l'incorporation de fluor et la formation d'un revêtement fluorocarboné à la surface de l'échantillon [152, 153]. La formation de cette couche ultramince réduit considérablement l'efficacité du décapage. D'après les travaux de Lee et al. [160], l'épaisseur de ce type de revêtement peut atteindre une vingtaine de nanomètres lors du décapage du SiOCH par des plasmas de  $CF_4$  et de  $CHF_3$ . Pour pallier ce problème, l'étude sur l'effet des décapages plasmas présentée au chapitre 5 propose l'utilisation en alternance des décapages par plasma de  $C_2F_6$  et de  $H_2$ . Le plasma d'hydrogène utilisé dans ces travaux a alors deux fonctions, décaper dans un premier temps le revêtement ultramince formé sur l'acier à la suite du décapage  $C_2F_6$  et de réduire l'épaisseur de la couche d'oxyde.

### 2.1.3 AUTRES PRÉCURSEURS

Outre l'hydrogène et les précurseurs fluorés, d'autres mélanges gazeux peuvent être utilisés pour décaper une surface notamment les mélanges d'argon et d'oxygène. L'argon est reconnu pour effectuer un décapage physique de la surface de l'acier inoxydable [111, 141, 161]. Les plasmas d'oxygène sont quant à eux reconnus pour leur efficacité à enlever les composés organiques [111, 161-165]. Cependant, une exposition prolongée de l'acier inoxydable aux plasmas d'oxygène provoque une oxydation de la surface avec la formation de  $CrO_3$  [163]. Ces précurseurs n'ont pas été étudiés dans le cadre de cette thèse.

## 2.2 Dépôt de revêtements fluorocarbonés

### 2.2.1 CROISSANCE DES REVÊTEMENTS MINCES

D'une manière générale, les études sur la déposition des revêtements ont permis d'établir que la nucléation et la croissance s'effectuent selon trois modes illustrés à la Figure 18, soient le modèle Volmer-Weber, le modèle Frank-van der Merwe et le modèle Stranski-Krastanov [128]. Le modèle Volmer-Weber est caractérisé par la croissance du revêtement en forme d'îlots à partir de plusieurs sites de nucléation. Au fur et à mesure que la grosseur des îlots et que le nombre de sites de nucléation augmentent, le revêtement devient continu. Le modèle Frank-van der Merwe est caractérisé par une nucléation sous forme de

monocouches. L'interaction entre le substrat et les couches est habituellement plus forte que celle entre les couches. Le modèle Stranski-Krastanov combine les caractéristiques des deux modèles précédents. Dans un premier temps, la nucléation s'effectue couche par couche jusqu'à une épaisseur critique où la croissance s'effectue par la suite par îlots. L'épaisseur critique dépend notamment des propriétés physiques et chimiques du matériau déposé.

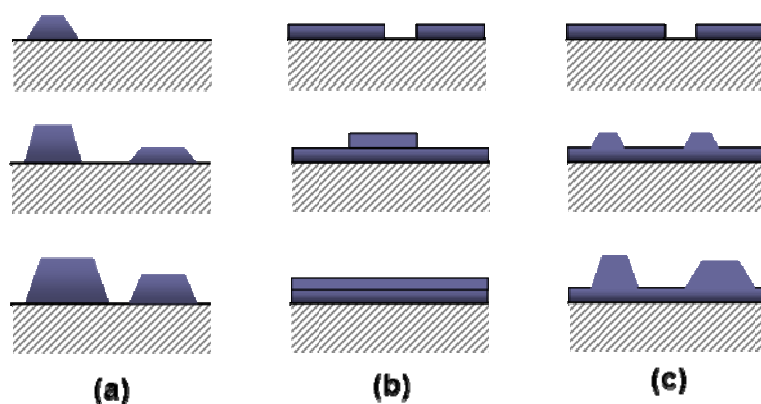
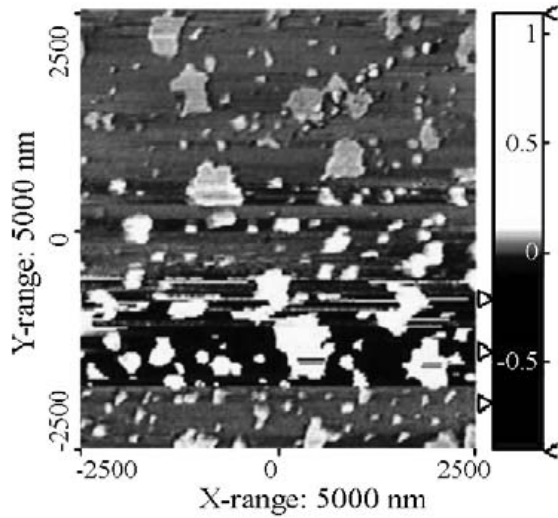
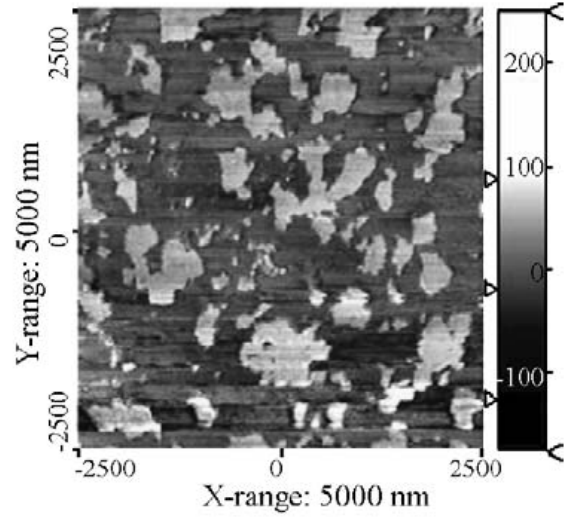


Figure 18 : Croissance des revêtements selon les modèles de (a) Volmer-Weber (îlots), de (b) Frank-van der Merwe (couche par couche), et de (c) Stranski-Krastanov (couches et îlots) [166]

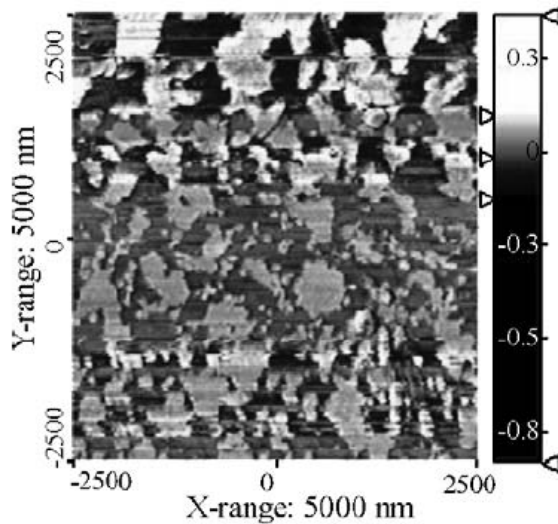
Les travaux de Joshi et al. [167] ont démontré que la croissance des revêtements fluorocarbonés déposés dans un réacteur plasma microonde à partir de  $C_3F_8$  s'effectuait préférentiellement de manière latérale par agrégat de 2-3 nm d'épaisseur jusqu'à l'obtention d'un revêtement mince continu tel qu'illustré à la Figure 19. Cependant, la croissance des revêtements déposés varie en fonction du réacteur plasma et des conditions imposées. Dans le cadre de ces travaux doctoraux, le réacteur plasma tubulaire utilisé opère dans le domaine des radiofréquences et les précurseurs sont le  $C_2F_6$  et le  $H_2$ . L'effet des différents paramètres de déposition sera discuté dans les prochaines sections.



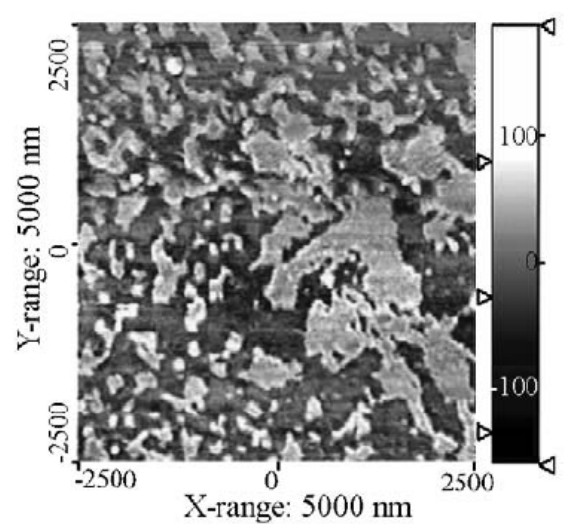
(A) 30 Seconds Treated



(B) 40 Seconds Treated



(C) 50 Seconds Treated



(D) 1 Minute Treated

Figure 19 : Croissance d'un revêtement fluorocarboné déposé par plasma sur du silicium caractérisée par AFM [167]

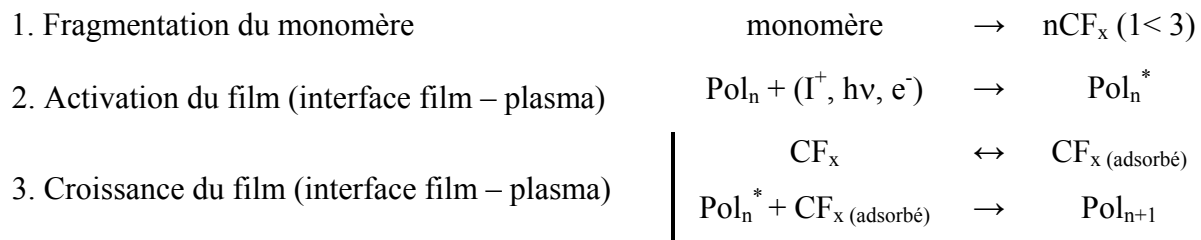
### 2.2.2 MODELES DE DEPOSITION PAR PLASMA DES REVETEMENTS FLUOROCARBONES

La formation des revêtements fluorocarbonés est un processus complexe encore incompris dans sa totalité, mais qui a fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières décennies. Durant les années 70, Yasuda a montré que deux phénomènes se produisaient en même temps dans les plasmas, soit la polymérisation et le décapage [168]. Afin de déposer un revêtement sur une surface, le processus dominant doit être la polymérisation. Deux

principaux modèles expliquant en partie le processus de déposition des revêtements fluorocarbonés par plasma seront abordés dans les prochaines sections, soit le modèle de croissance activée et le modèle de formation des macromolécules en phase gazeuse.

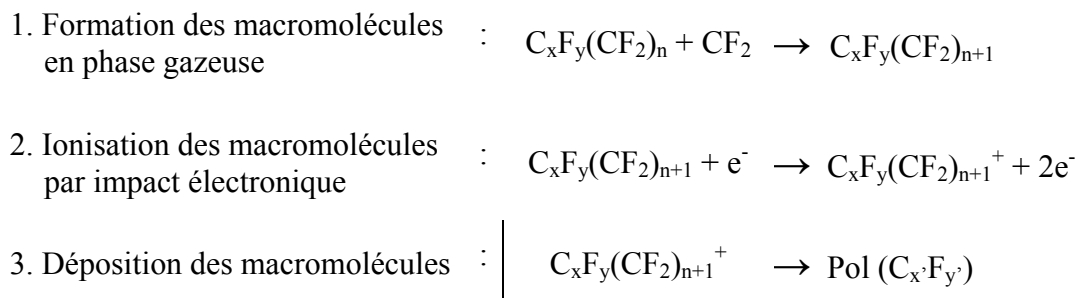
### 2.2.2.1 CROISSANCE ACTIVÉE (AGM)

Au cours des années 80, le groupe de recherche dirigé par d'Agostino a étudié le processus de polymérisation des revêtements fluorocarbonés. Ils ont proposé un modèle en trois étapes, appelé Activated Growth Model (AGM), basé sur le principe de l'interaction des radicaux  $CF_x$  du plasma avec des sites préalablement activés par un transfert d'énergie du plasma vers la surface [148, 149, 169-171]. La polymérisation ne peut être efficace sans l'activation initiale du substrat et du polymère.



### 2.2.2.2 FORMATION DES MACROMOLÉCULES EN PHASE GAZEUSE

Au cours des années 90, le modèle de formation des macromolécules est proposé pour expliquer la formation des revêtements fluorocarbonés. Ce modèle considère la formation d'espèces à haut poids moléculaire dans la décharge plasma [172-174]. Ces espèces se déposeraient par la suite sur la surface de l'échantillon tel qu'illustré à la Figure 20.



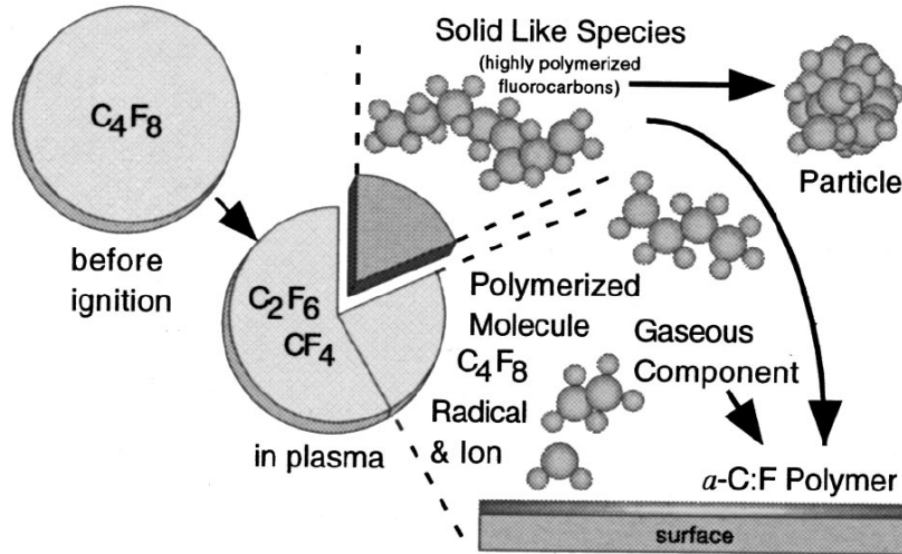
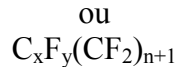


Figure 20 : Croissance par plasma des revêtements polymères selon le modèle de formation des macromolécules en phase gazeuse [175]

La différence entre les deux modèles de polymérisation provient des particules à l'origine de la polymérisation. Le modèle AGM propose l'interaction des radicaux  $\text{CF}_x$  pour la croissance du polymère tandis que le modèle des macromolécules relate l'importance des macromolécules formées dans la décharge. La croissance et les mécanismes de polymérisation des revêtements fluorocarbonés sont étudiés au chapitre 5 de cette thèse.

### 2.3 Traitement des surfaces

Les plasmas sont utilisés pour traiter les surfaces des matériaux avec l'objectif de fonctionnaliser la surface afin d'introduire différents groupement à la surface et de modifier la chimie et la composition surfacique. En général, des précurseurs non-polymérisables ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) et des gaz inertes ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ) sont utilisés [136].

### 2.3.1 PRÉCURSEURS NON-POLYMERISABLES

L'utilisation de précurseurs non-polymérisables est motivée par la possibilité de modifier la composition surfacique sans toutefois modifier les propriétés volumiques du matériau. Dans le cadre de cette thèse, les plasmas d'hydrogène sont utilisés pour décaper la surface de l'acier et également pour introduire des groupes hydroxydes à la surface de l'acier (chapitre 5) tel qu'observé par d'autres groupes [176, 177]. De plus, les plasmas de  $\text{NH}_3$  pourraient être utilisés après la déposition du revêtement afin d'introduire des groupements d'amine à la surface du polymère tel qu'effectué par Chevallier et al. [11] sur le PTFE.

### 2.3.2 RÉTICULATION SURFACIQUE

Les plasmas sont également susceptibles de modifier la réticulation des polymères. Les procédés CASING (*Cross-linking by Activated Species of Inert Gases*) développés au milieu des années soixante consistent à exposer une surface à un plasma de gaz rare [178]. La réticulation de la surface survient par la création et la combinaison de radicaux libres formés lors du bombardement des espèces sans créer de nouvelles fonctionnalités [179]. Ce processus est influencé par les conditions expérimentales ainsi que la nature du polymère et peut, cependant, occasionner une oxydation de la surface du revêtement [180].

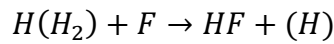
## 2.4 Effets des paramètres plasmas sur la croissance des revêtements

Plusieurs études sur les revêtements fluorocarbonés déposés par plasma démontrent qu'il est possible de contrôler les propriétés physico-chimiques et mécaniques des revêtements en modifiant les paramètres de déposition plasma [171, 181-184]. Également, une étude d'optimisation de la composition chimique des revêtements, préliminaire aux études présentées aux chapitres 3, 4, 5 et 6, a permis d'augmenter la proportion de  $\text{CF}_2$  et le ratio F/C dans les revêtements à des taux respectifs compris entre 50% - 60% et 1.6 - 1.9 dépendamment du temps de déposition [185]. Les sections suivantes résument l'influence des principaux paramètres de déposition par plasma.



### 2.4.1 PRÉCURSEURS

Différents types de précurseurs peuvent être utilisés pour déposer un revêtement fluorocarboné, notamment les gaz fluoroalcanes ( $C_nF_{2n+2}$ ), les gaz insaturés (fluoroalcène, fluoroalcyne) ainsi que les composés fluorocarbonés cycliques et aromatiques [171]. La cinétique du plasma est influencée par la nature du précurseur tel qu'illustré à la Figure 21. Parmi ceux-ci, le  $C_2F_6$  offre la possibilité d'effectuer un décapage plasma ainsi qu'une polymérisation en choisissant adéquatement les paramètres de déposition. L'état plasma du  $C_2F_6$  permet d'obtenir une quantité suffisante de fluor afin de permettre le décapage. Cependant, l'ajout d'hydrogène dans la décharge réduit la concentration de fluor selon l'Équation 8 et permet la polymérisation [169, 186]. Les molécules de HF sont, par la suite, évacuées du réacteur plasma lors du pompage.



Équation 8

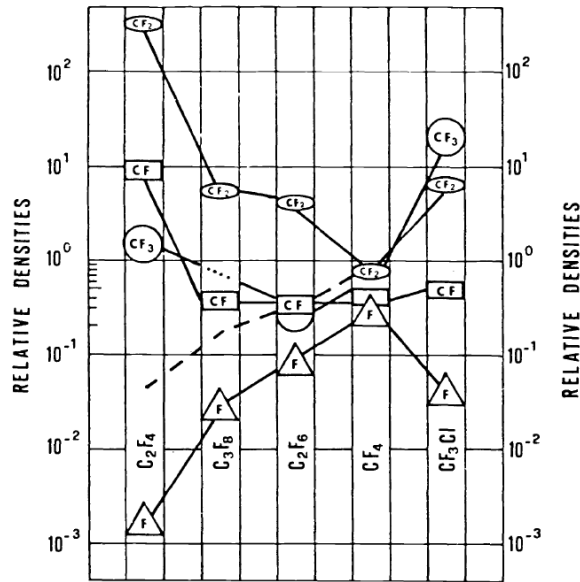


Figure 21 : Principales espèces instables dans un plasma fluoré [187]

Le Tableau 11 résume les différents paramètres de déposition utilisés dans la littérature avec le précurseur  $C_2F_6$  en fonction de la composition chimique du revêtement. Les prochaines sections aborderont en détail l'effet de chacun de ces paramètres.

Tableau 11 : Résumé des paramètres de déposition utilisés pour les plasmas  $C_2F_6-H_2$

| Substrats           | Paramètres de déposition  |                   |                  |              |  | Composition chimique |                       | Réf.  |
|---------------------|---|-------------------|------------------|--------------|--|----------------------|-----------------------|-------|
|                     | Précurseurs   | Puissance (W)     | Pression (mTorr) | Débit (sccm) | Autre  | F/C max.             | %CF <sub>2</sub> max. |       |
| KBr<br>Saphir<br>Or | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> : 30-80%<br>H <sub>2</sub> : 20-70% | 40                | 300              | 25           | Biais :<br>-850 à -<br>1200V                                 | ~ 1,6                | 53,0                  | [169] |
| Aluminium           | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> : 80-100%<br>H <sub>2</sub> : 0-20% | 10 - 80           | 300              | 30           | -  | ~ 1,4                | -                     | [170] |
| Silicium<br>KBr     | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> : 90%<br>H <sub>2</sub> : 10%       | 40<br>300 (pulsé) | 300-350          | 20           | T <sub>on</sub> : 2-10 ms<br>T <sub>off</sub> : 18-990<br>ms | 1,85                 | 55,0                  | [184] |
| Silicium            | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> : 0-20%<br>H <sub>2</sub> : 80-100% | 200               | 100              | 20           | Biais :<br>0 à -200V   | ~ 0,3                | -                     | [188] |
| Silicium<br>PET     | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> : 80-100%<br>H <sub>2</sub> : 0-20% | 30                | 200              | 5            | Post-décharge  | 1,87                 | -                     | [189] |
| PVC                 | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> : 20-80%<br>H <sub>2</sub> : 20-80% | 15 - 60           | 150-600          | 60           | -  | 1,64                 | 27,8                  | [190] |
| Aluminium           | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> : 100%                              | 5                 | 50               | 1            | -  | -                    | -                     | [191] |

#### 2.4.2 PUISSANCE DE LA DÉCHARGE

Une variation de la puissance injectée dans le réacteur plasma modifie la cinétique du plasma avec un changement au niveau du nombre d'électrons dans la décharge, du bombardement ionique, du rayonnement ultraviolet ainsi que de la fragmentation des espèces [192, 193]. En général, plus la puissance augmente plus la fragmentation augmente ce qui a tendance à réduire la concentration de fluor dans les revêtements [193-196].

Afin de caractériser la puissance injectée par quantité de précurseurs, Yasuda et al. [197, 198] ont proposé le paramètre W/FM pour caractériser l'énergie appliquée par unité de masse (Équation 9). Ce paramètre permet la maximisation du taux de déposition d'un précurseur en trouvant le rapport critique,  $(W/FM)_c$ , qui représente la jonction entre un régime déficient en énergie et un régime déficient en précurseur tel qu'illustré à la Figure

22. Un régime déficient en énergie est caractérisé par une relation de proportionnalité entre la puissance et le taux de déposition. Dans un régime déficient en précurseur, le taux de déposition n'est pas influencé par un changement de puissance.

$$\frac{W}{FM} \times 1,34 \times 10^9 \quad [J \cdot kg^{-1}] \quad \text{Équation 9}$$

où, W est la puissance injectée (W), F est le débit gazeux ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ) et M est le poids moléculaire (g).

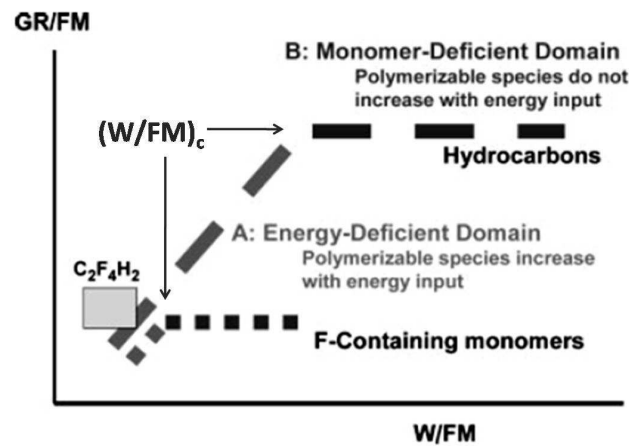


Figure 22 : Relation entre le paramètre  $W/FM$  et le taux de déposition d'un revêtement déposé par plasma [199]

#### 2.4.3 PULSATION DE LA DÉCHARGE

La majorité des études portant sur la déposition par plasma à partir d'un mélange  $C_2F_6-H_2$  ont été effectuées à l'aide de plasmas continus tel que résumé dans le Tableau 11. Cependant, les travaux de Mackie et al. [184] démontrent qu'il est possible avec ces précurseurs d'obtenir des revêtements plus fluorés en utilisant la pulsation du plasma. Le rapport F/C et le pourcentage de  $CF_2$  peuvent atteindre respectivement 1,85 et 55%. La pulsation plasma est caractérisée par son cycle de pulsation « Duty Cycle, DC ». La période d'excitation du plasma ( $t_{on}$ ) et le temps au repos ( $t_{off}$ ) permettent de le quantifier par l'Équation 10. La pulsation plasma sera utilisée dans le cadre de ce projet afin d'obtenir des revêtements riches en  $CF_2$ .

$$DC = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

*Équation 10*

#### 2.4.4 EMBLACEMENT DE L'ÉCHANTILLON

La nature des espèces du plasma ainsi que leur concentration varie selon la position d'observation par rapport aux électrodes [189, 193, 195]. Il est alors possible d'obtenir des revêtements de différentes compositions chimiques en variant l'emplacement de l'échantillon par rapport à la décharge. À titre d'exemple, les travaux de Favia et al. [189] ont démontré qu'il était possible de déposer un revêtement à partir du précurseur  $C_2F_6$  en mode post-décharge. La même expérience effectuée dans la décharge ne permettait pas la polymérisation. D'une manière générale, les revêtements déposés en mode post-décharge possèdent une structure plus fluorée, mais le taux de déposition diminue [183].

#### 2.4.5 PRESSION ET DÉBIT

L'augmentation de la pression gazeuse dans le réacteur induit deux effets sur le plasma, soit une diminution de l'énergie électronique ainsi que du libre parcours moyen des espèces. Le bombardement ionique nuisible à la croissance du revêtement est alors diminué. D'une manière générale, le taux de polymérisation et le pourcentage de  $CF_2$  augmentent avec la pression [200-202]. Cependant, plus la pression augmente dans le réacteur plasma, plus la morphologie du revêtement sera hétérogène [203].

Le débit gazeux influence la cinétique de déposition du revêtement fluorocarboné en modifiant l'apport en matière [204]. Pour de faibles débits, la vitesse de déposition du revêtement augmente généralement avec le débit, car la polymérisation est limitée par l'apport en précurseur. La vitesse de déposition peut diminuer en fonction du débit si le temps de résidence des espèces actives n'est pas suffisant pour en permettre la déposition. Cette situation survient pour des débits élevés.

#### 2.4.6 AUTRES FACTEURS

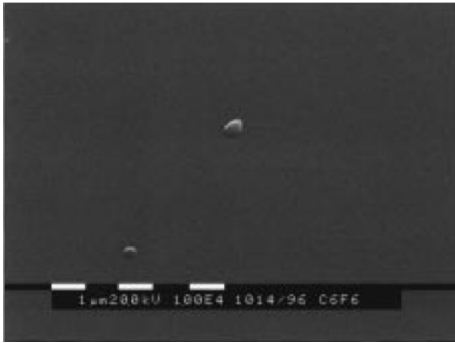
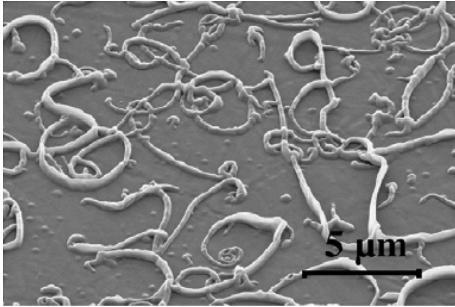
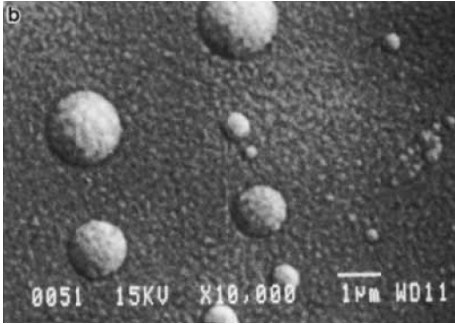
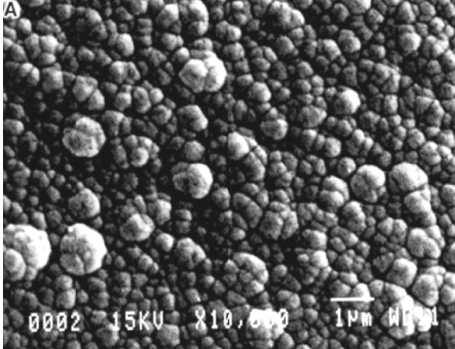
Outre les paramètres de déposition énoncés précédemment, les caractéristiques générales du réacteur plasma telles que sa géométrie, son couplage électromagnétique (capacitif, inductif), sa fréquence d'oscillation ainsi que la taille et la température du substrat influencent le processus de polymérisation [205]. Il est donc difficile de reproduire avec exactitude les procédés plasmas d'un réacteur à l'autre. Cependant, les travaux de Hegemann et al. [206, 207] démontrent que le paramètre  $W/F$  ( $J/cm^3$ ), où  $W$  est la puissance imposée et  $F$  est le débit des précurseurs, semble reproduire les tendances lors d'une modification de la dimension géométrique du réacteur. Dans le cadre de cette thèse, les paramètres de déposition sont demeurés constants tandis que les paramètres du décapage ont été modifiés aux chapitres 5 et 6.

### 2.5 Caractéristiques des revêtements fluorocarbonés

#### 2.5.1 MORPHOLOGIE

La microstructure et la morphologie des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma varient en fonction des paramètres de déposition. Les revêtements peuvent être uniformes, mais également hétérogènes dû à la croissance de structures en forme de ruban, de particules sphériques et d'agrégats de particules sphériques tels qu'illustré au Tableau 12.

Tableau 12 : Morphologie des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma

| Morphologie           | Image SEM  | Référence |
|-----------------------|--|-----------|
| Uniforme              |    | [208]     |
| Ruban                 |    | [209]     |
| Particules sphériques |  | [210]     |
| Agrégats              |  | [211]     |

D'après les travaux de Millela et al. [203], la différence entre les types de morphologie s'explique notamment par les paramètres du plasma (Figure 23). Un plasma continu favorise la croissance d'un revêtement homogène et lisse tandis que la pulsation de la décharge augmente la rugosité du revêtement déposé. Un faible DC conjugué avec une longue période de repos favorise la migration des particules fraîchement déposées afin de former des structures en forme de ruban. Une augmentation du DC provoquera une diminution du temps de migration ce qui favorisera la croissance d'agrégats. Le même phénomène a été observé dans les travaux de Yang et al. [212]. Cependant, l'augmentation de la rugosité mesurée à un faible DC est expliquée par la formation d'agrégats dans la décharge lorsque le temps d'extinction du plasma est suffisamment long (Figure 24).

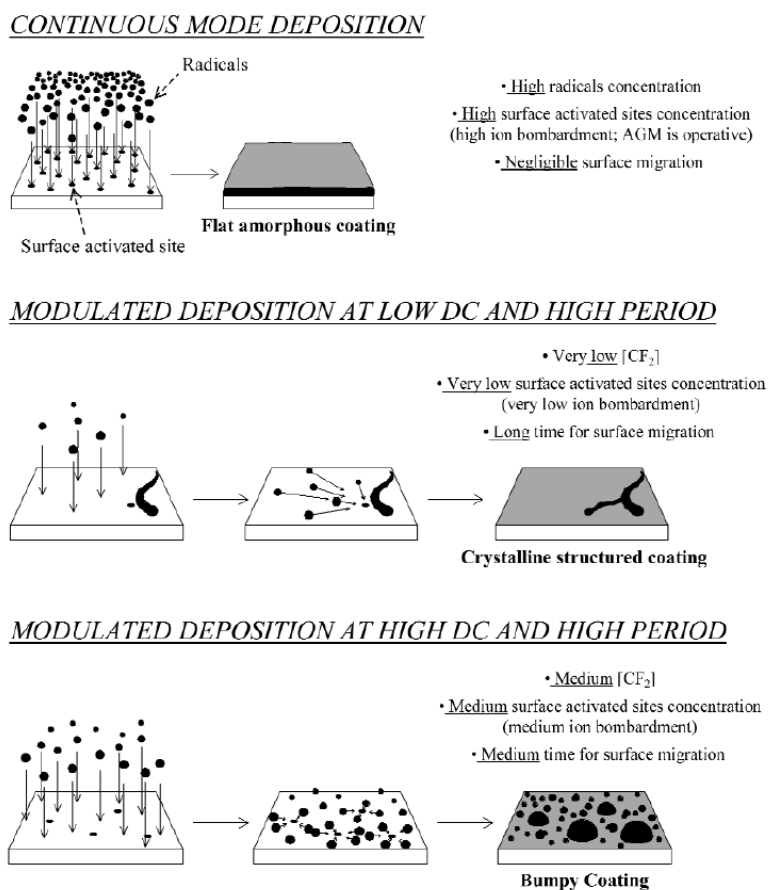


Fig. 11 Schematized deposition mechanism in different regimes.

Figure 23 : Schéma de l'influence de la pulsation de la décharge plasma sur la déposition des revêtements fluorocarbonés [203]

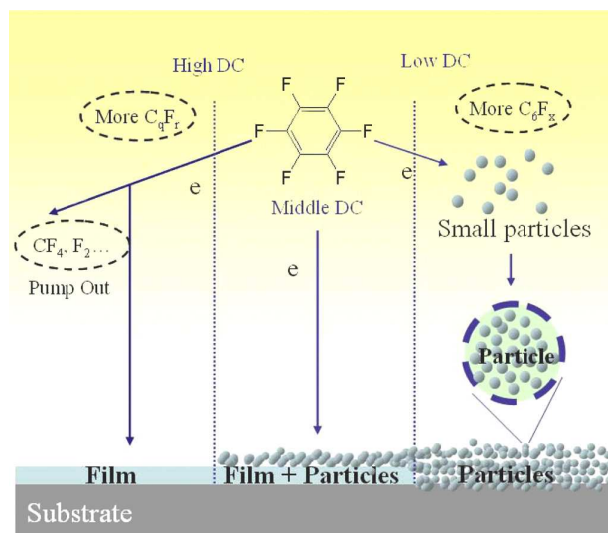


Figure 24 : Schéma de l'influence de la pulsation de la décharge plasma sur la déposition des revêtements fluorocarbonés [212]

### 2.5.2 STRUCTURE CHIMIQUE

La composition chimique des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma est similaire à celle du polytétrafluoroéthylène (PTFE, F/C = 2). Cependant, la structure des revêtements plasmas est plus réticulée avec un enchevêtrement de liens CC, CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CHF, CH et CH<sub>2</sub> contrairement au PTFE qui possède de longues chaînes de CF<sub>2</sub> tel qu'illustré à la Figure 25. Cette différence de structure chimique explique les variations observées entre les propriétés de ces deux matériaux.

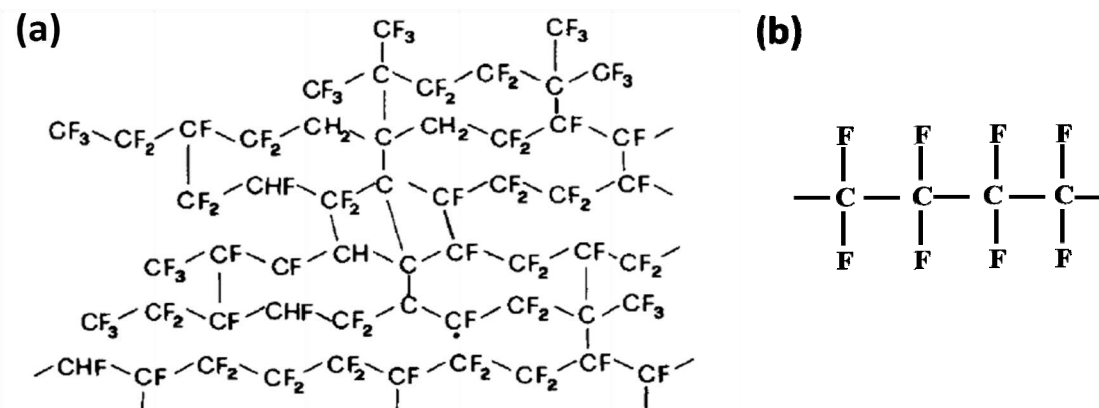


Figure 25 : Schéma de la structure chimique (a) d'un revêtement fluorocarboné déposé par plasma, et (b) d'un revêtement de PTFE [170]



### 2.5.3 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

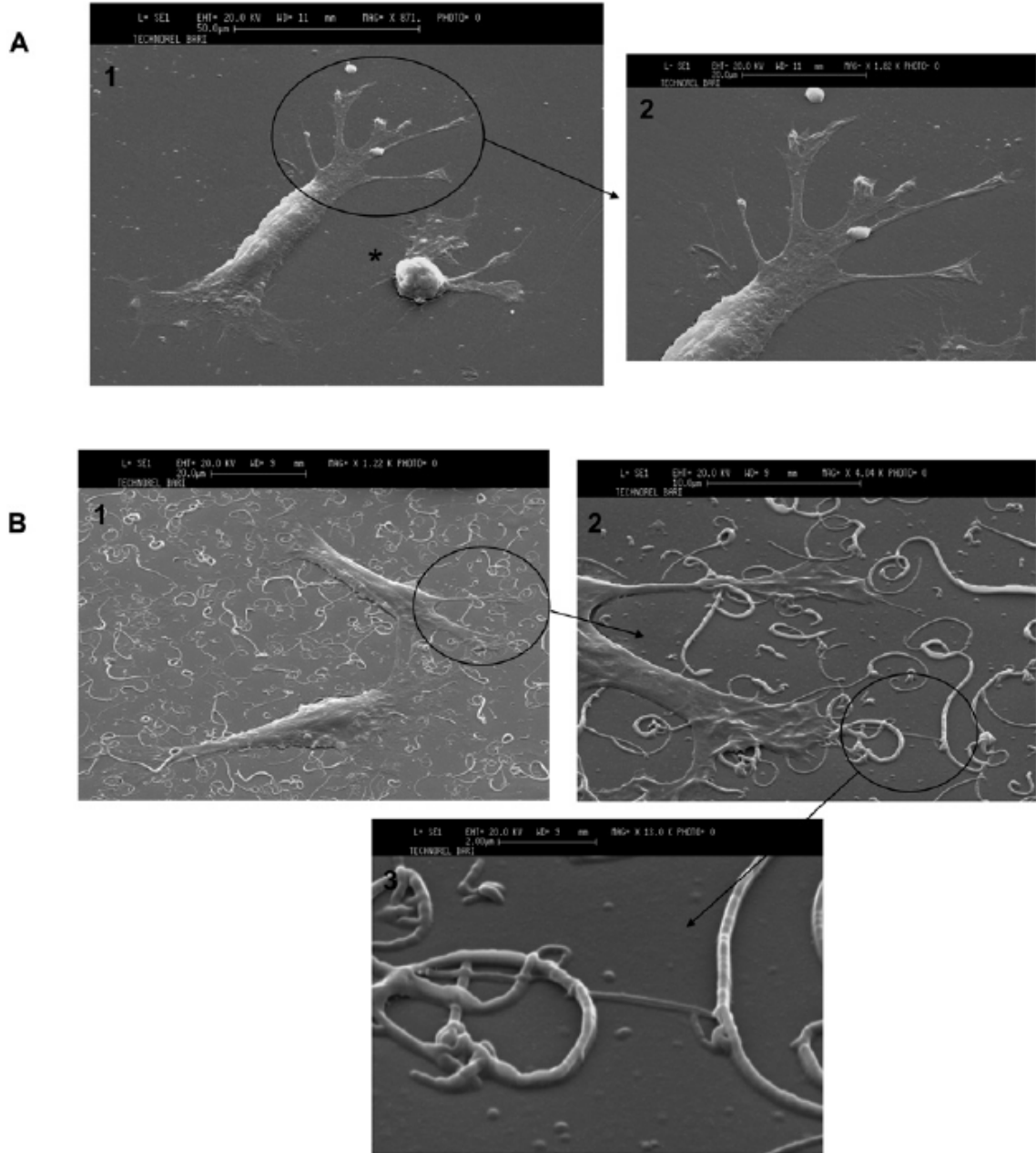
Les propriétés physiques des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma dépendent notamment de leur composition chimique et de leur morphologie qui sont elles-mêmes fonction des paramètres de déposition plasma. Il est donc difficile d'obtenir des valeurs précises aux propriétés des revêtements fluorocarbonés. À titre d'exemple, les travaux de Sirghi et al. [213] ont démontré que la dureté des revêtements fluorocarbonés variait de 0,3 GPa à 1,6 GPa lorsque la puissance augmentait de 5 W à 30 W. Cette variation avec la puissance était expliquée par les différences de bombardement ionique. Dans un plasma de faible puissance, le bombardement a été moins important, ce qui a favorisé la formation du polymère et l'augmentation du ratio F/C. Le Tableau 13 présente les plages de valeur de quelques propriétés physiques des revêtements fluorocarbonés recensées dans la littérature.

*Tableau 13 : Propriétés physiques du PTFE et des revêtements fluorocarbonés*

| Propriétés physiques                | PTFE                     | Réf.  | Revêtements CF <sub>x</sub> | Réf.                |
|-------------------------------------|--------------------------|-------|-----------------------------|---------------------|
| Énergie libre                       | 18-20 mN.m <sup>-1</sup> | [214] | 20 - 52 mN.m <sup>-1</sup>  | [215]               |
| Angle de contact (H <sub>2</sub> O) | 115°                     | [16]  | 70-160°                     | [209, 216]          |
| Module élastique                    | 300-800 MPa              | [217] | 1 – 135 GPa                 | [213, 218, 219]     |
| Résistance à la traction            | 10-40 MPa                | [217] | -                           |                     |
| Allongement à la rupture            | 400%                     | [217] | -                           |                     |
| Dureté                              | 0.05 GPa                 | [220] | 0,3 – 13,5 GPa              | [213, 220-222]      |
| Densité                             | 2,2 g.cm <sup>-3</sup>   | [217] | -                           |                     |
| Coefficient de Poisson              | 0.46                     | [217] | -                           |                     |
| Constante diélectrique              | 2,0 – 2,1                | [217] | 2,1 – 2,3                   | [223]               |
| Coefficient de friction             | 0,05-0,2                 | [217] | 0,05 – 0,08                 | [215]               |
| Indice de réfraction                | 1,38                     | [217] | 1,3-1,45                    | [182, 183, 224-227] |

#### 2.5.4 PROPRIÉTÉS BIOLOGIQUES

Le PTFE, matériau similaire aux revêtements fluorocarbonés, est utilisé depuis plusieurs années dans la fabrication de prothèses artérielles synthétiques. Les revêtements fluorocarbonés sont notamment reconnus dans la littérature pour favoriser l'adhérence de protéines [189, 228] et empêcher l'adhésion de plaquettes sanguines [228]. D'une manière générale, un revêtement possédant une rugosité élevée favorise l'adhérence et la prolifération cellulaire [229]. Également, les travaux de Pezzatini et al. [230] ont démontré que les cellules endothéliales semblent mieux adhérer, se répandre et proliférer sur des surfaces fluorocarbonées nano-structurées. La Figure 26 illustre l'interaction d'une cellule endothéliale avec un revêtement fluorocarboné. Les cellules déposées sur les surfaces nano-structurées possèdent de très longs filopodes ce qui augmente ainsi leur adhérence. Ces caractéristiques sont prometteuses pour le recouvrement des stents par les revêtements fluorocarbonés. Cependant, des essais in-vitro et in-vivo doivent être effectués afin d'évaluer la tolérance du corps humain à ces revêtements.



*Figure 26 : Images SEM illustrant l'interaction des cellules endothéliales avec un revêtement fluorocarboné déposé sur un substrat de PET (a) plat et (b) nano-structuré [230]*

## **2.6 Post-traitements des revêtements fluorocarbonés**

En plus des procédés CASING discutés précédemment, des post-traitements autres que plasma peuvent être effectués sur les polymères afin de modifier leur réticulation tels que l'exposition aux ultraviolets, les recuits thermiques, l'exposition à des gaz réactifs et les traitements sous vide [231]. L'effet des recuits thermiques sur la stabilité à l'eau et la cristallinité des revêtements fluorocarbonés a été étudié par Gnanappa et al. [232]. Leurs travaux concluent qu'un recuit thermique de 100°C provoque une diminution du taux de dégradation des revêtements dans l'eau. Après un recuit à 325°C, des structures sphérulites ont été observées dans les travaux de Lau et al. [233]. L'influence des recuits thermiques et des rayons ultraviolets a été étudiée au LBB [20]. Les recuits thermiques ont permis d'augmenter la proportion de longues chaînes polymères dans les revêtements tandis que l'exposition aux rayons ultraviolets a produit l'effet inverse. Au niveau de la stabilité des revêtements dans l'eau déionisée, l'exposition aux rayons ultraviolets a permis de diminuer la présence de nano-pores dans les revêtements ce qui a augmenté la stabilité des revêtements.

## **Préparation des échantillons**

Cette section résume le protocole développé au Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie sur la déposition des revêtements fluorocarbonés afin d'étudier de manière reproductible leurs propriétés. Le procédé originalement conçu par Haïdopoulos et al. [13] comportait trois étapes, soient le nettoyage des échantillons au bain ultrasons, l'électropolissage de l'acier ainsi que son décapage par un plasma d'hydrogène. L'objectif du nettoyage des échantillons est d'enlever les contaminants de surface de l'acier afin d'obtenir des surfaces propres et homogènes. L'électropolissage réduit la rugosité surfacique des substrats jusqu'à l'obtention d'un fini miroir tandis que le plasma d'hydrogène effectué préalablement à la déposition enlève les derniers contaminants de surface. Les paramètres d'opération et les principales étapes sont détaillés dans les sections suivantes. Cependant, certaines modifications ont été apportées, notamment au niveau des décapages plasma, telles que décrites dans la partie expérimentale des chapitres 5 et 6.

### **1 Nettoyage des échantillons**

Après le poinçonnage des échantillons d'acier inoxydable 316L en disque de 12,7 mm de diamètre, un nettoyage est requis pour enlever les contaminants organiques. Chaque échantillon est nettoyé dans un bain ultrasons à l'aide de trois solvants (acétone, eau déionisée et isopropanol) pendant 10 minutes pour chaque solvant. Les échantillons sont soufflés à la fin de chaque nettoyage avec un jet d'air médical comprimé afin d'enlever les résidus.

### **2 Électropolissage de l'acier inoxydable 316L**

L'électropolissage des échantillons comporte deux étapes principales [13]. La première consiste en un électropolissage de 3 minutes dans une solution de glycérol (50% V/V), d'acide phosphorique (35% V/V) et d'eau déionisée (15% V/V) chauffée à 90°C. La cellule d'électropolissage utilisée est schématisée à la Figure 27. La densité de courant imposée entre les deux électrodes séparées de 6 cm est de 0,60 A.cm<sup>-2</sup>. Après

l'électropolissage, l'échantillon est rincé à l'eau déionisée et soufflé à l'air médical comprimé. Une fois sec, l'échantillon est trempé dans une solution acide chauffée à 50°C composée d'acide fluorhydrique (2% V/V), d'acide nitrique (10% V/V) et d'eau déionisée (88% V/V). Après ces deux traitements, la surface de l'acier possède un fini miroir avec une rugosité quadratique moyenne ( $R_{rms}$ ) de  $6 \pm 1$  nm sur une surface de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .

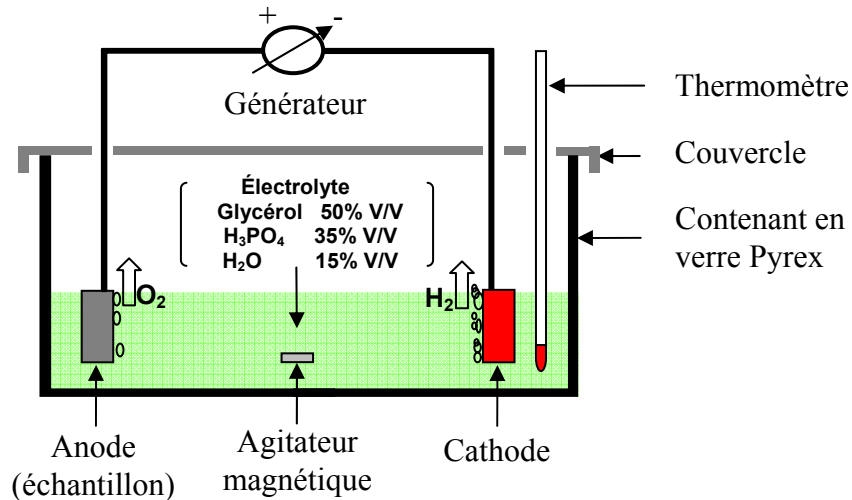


Figure 27 : Schéma de la cellule d'électropolissage utilisée pour polir l'acier inoxydable 316L [12]

### 3 Décapage par plasma de l'acier inoxydable 316L

Après l'électropolissage et le trempage acide, l'échantillon est introduit à l'intérieur du réacteur plasma préalablement nettoyé pendant 10 minutes par un plasma d'oxygène. Les plasmas d'oxygène sont reconnus pour enlever les contaminants organiques [111, 161-163, 234]. La Figure 28 schématise et illustre le système de traitement par plasma du LBB. Lorsque le vide est inférieur à  $3 \times 10^{-5}$  Torr, un décapage de l'acier inoxydable à l'hydrogène est effectué en mode pulsé à une puissance de 100W, une pression de 700 mTorr et un débit d'hydrogène de 10 sccm (Tableau 14). Ce décapage a pour fonction d'enlever une partie de la couche d'oxyde qui s'est reformée à la surface de l'échantillon pendant l'introduction de l'échantillon dans le réacteur plasma. Cette partie du prétraitement des échantillons sera par la suite étudiée de manière exhaustive aux chapitres 5 et 6 de cette thèse en comparant les effets des différents décapages plasmas sur l'interface et les propriétés des revêtements fluorocarbonés.

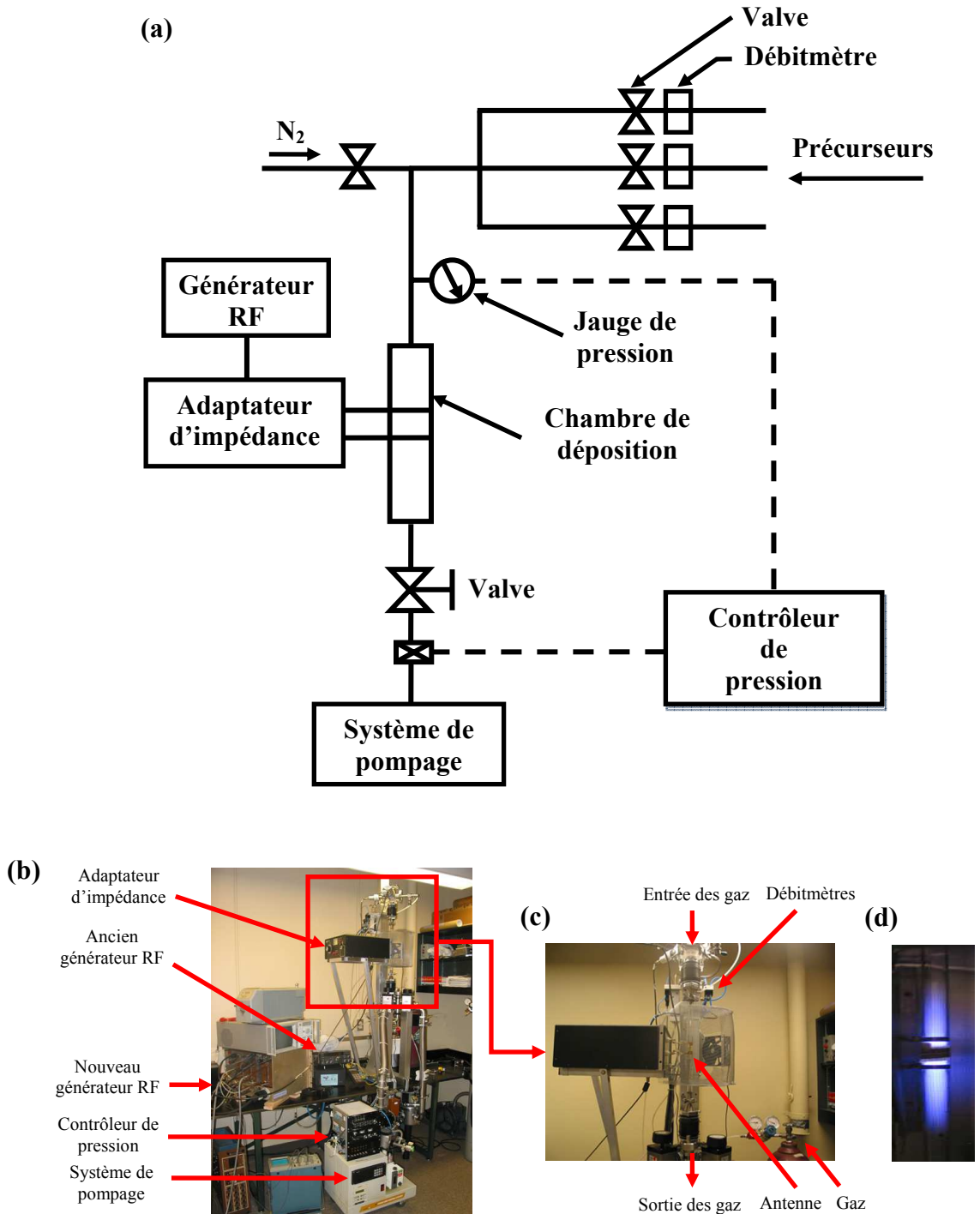


Figure 28 : Système de dépôt des revêtements fluorocarbonés par plasma du LBB (a) schéma du réacteur, (b) image du réacteur, (c) image du réacteur (zoom) et (d) décharge plasma avec un mélange  $C_2F_6-H_2$

#### 4 Dépôt d'un revêtement fluorocarboné

Après le décapage plasma, un revêtement fluorocarboné est déposé par plasma radiofréquence (RF, 13,56 MHz) à partir des précurseurs  $C_2F_6$  et  $H_2$  (6%). Les travaux précédents de Haïdopoulos et al. [14] ont permis l'optimisation des paramètres de dépôt plasma avec le générateur RF et l'adaptateur d'impédance alors en place. La structure chimique des revêtements alors obtenue possédait un ratio fluor sur carbone de 1,1. Des essais de corrosion et d'adhérence effectués sur ces revêtements ont montré qu'une déformation plastique de 25% induisait des fissures [17]. Afin d'augmenter l'élasticité des revêtements pour pallier ce manque de cohésion, une structure chimique similaire au Téflon commercial ( $F/C = 2$ ) était désirée. Pour y parvenir, un nouveau générateur RF, un adaptateur d'impédance, un contrôleur de position ainsi qu'un débitmètre plus précis pour l'hydrogène ont été installés afin d'augmenter la plage d'opération du réacteur plasma. Après ces modifications, une optimisation de la composition chimique a été effectuée permettant d'augmenter le ratio F/C des revêtements entre 1,6 et 1,9. L'augmentation du ratio F/C et du pourcentage de  $CF_2$  dans les revêtements a été effectuée à l'aide d'une étude statistique avec l'utilisation de plans factoriels [185]. Les principales caractéristiques des revêtements sont présentées au chapitre 4 de cette thèse. Le Tableau 14 résume les conditions de traitement par plasma des échantillons avant et après les modifications apportées au réacteur.



*Tableau 14 : Paramètres de déposition par plasma des revêtements fluorocarbonés*

|                                     | Avant modifications                                 | Après modifications                                   |
|-------------------------------------|---|---|
| <u>Nettoyage du réacteur</u>        |   |   |
| Précurseur                          | O <sub>2</sub>                                      | O <sub>2</sub>  |
| Puissance                           | 100 W   | 100 W   |
| DC                                  | 100%  | 25% (t <sub>on</sub> :100ms, t <sub>off</sub> :300ms) |
| Pression                            | 500 mTorr   | 500 mTorr   |
| Débit O <sub>2</sub>                | 50 sccm   | 50 sccm   |
| Durée                               | 10 min  | 10 min  |
| <u>Décapage à l'hydrogène</u>       |   |   |
| Précurseur                          | H <sub>2</sub>                                      | H <sub>2</sub>  |
| Puissance                           | 100 W   | 100 W   |
| DC                                  | 100%  | 25% (t <sub>on</sub> :100ms, t <sub>off</sub> :300ms) |
| Pression                            | 700 mTorr   | 700 mTorr   |
| Débit H <sub>2</sub>                | 50 sccm   | 10 sccm   |
| Position                            | -1 cm   | -6 cm   |
| Durée                               | 100 s   | 100 s   |
| <u>Déposition</u>                   |   |   |
| Précurseur                          | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> - H <sub>2</sub>      | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> - H <sub>2</sub>        |
| Puissance                           | 100 W   | 150 W   |
| DC                                  | 5% (t <sub>on</sub> :30ms, t <sub>off</sub> :570ms) | 5,3% (t <sub>on</sub> :5ms, t <sub>off</sub> :90ms)   |
| Pression                            | 700 mTorr   | 700 mTorr   |
| Débit C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> | 80 sccm   | 19 sccm   |
| Débit H <sub>2</sub>                | 5 sccm  | 1,2 sccm  |
| Position                            | -1 cm   | -11 cm  |

# **Chapitre 3 – Méthodes pour évaluer l'adhérence des revêtements nanométriques déposés sur des substrats métalliques – Applications aux stents recouverts d'un polymère**

---

Methods to Investigate the Adhesion of Soft Nano-Coatings on Metal  
Substrates - Application to Polymer-Coated Stents

---

**François Lewis, Diego Mantovani**

Laboratory for Biomaterials and Bioengineering, Department of Materials Engineering &  
University Hospital Research Center, Laval University, Quebec City, QC, G1K 7P4,  
Canada

**Ce chapitre a été publié dans le journal  
Macromolecular Materials and Engineering, Vol. 294, (2009) 11**

**KEYWORDS:** adhesion, fluoropolymers, mechanical characterization, stent, thin films

## 1 Avant-propos

L'évaluation de l'adhérence des revêtements pour les stents coronariens représente en soi un défi. La majorité des tests d'adhérence actuels sont incompatibles avec les structures tubulaires et les dimensions micrométriques du stent compliquent l'utilisation des techniques traditionnelles de caractérisation des matériaux. Une étude financée par la compagnie Cordis, fabricant des stents Cypher, a évalué les propriétés d'adhérence de ses revêtements en utilisant des échantillons plats non-déformés [77]. Cependant, l'effet de la déformation plastique survenant lors de l'implantation du stent est susceptible d'influencer fortement l'adhérence du revêtement en induisant des délaminations et l'apparition de fissures. Le développement d'une nouvelle technique permettant l'évaluation de l'adhérence des revêtements après l'expansion du stent est alors requis. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de comparer les différents tests d'adhérence utilisés pour les échantillons polymère-métal et de concevoir une méthode d'évaluation de l'adhérence compatible avec les techniques de caractérisation des matériaux. Cette technique, appelée *Small Punch Test*, est maintenant couramment utilisée au LBB et au LGPPTS. Également, cette méthode a fait l'objet d'une présentation orale lors du congrès « Second International Symposium on Adhesion Aspects of Thin Films » qui a eu lieu du 9 au 11 novembre 2005 à Savannah (États-Unis) ainsi que d'une présentation par affiche au congrès international Thermec' 2006 du 4 au 8 juillet 2006 à Vancouver (Canada).

## 2 **Résumé**

Les revêtements polymères sont largement utilisés pour modifier la composition surfacique des matériaux sans altérer leurs propriétés volumiques. Cependant, la force d'adhérence entre le revêtement et le substrat doit être suffisante pour résister à des utilisations de longue durée. Cet aspect représente un défi de taille dans le domaine médical avec les stents recouverts, car plusieurs défaillances des revêtements sont rapportées après l'expansion du stent lors de l'implantation. Dans ces travaux, l'applicabilité aux stents recouverts des tests d'adhérence actuels est abordée. La technique du *Small Punch Test* est proposée en tant que test d'adhérence permettant d'effectuer des études fondamentales sur l'adhérence et les propriétés des revêtements. Ce test est utilisé pour les revêtements fluorocarbonés déposés par plasma sur de l'acier inoxydable 316L.

## 3 **Abstract**

Soft coatings are widely used to tailor the surface chemistry of materials without altering their bulk properties. However, the strength of adhesion between the coating and the substrate must be high enough to resist long-term applications. This has become a major challenge in the medical field, especially for polymer-coated stents, mainly due to several coating failures reported after its mechanical expansion during clinical implantation. In this work, the applicability of current polymer-metal adhesion tests to polymer coated stents was discussed. The small punch test was proposed as an adhesion test which allows fundamental studies on the adhesion and coating properties. This adhesion test was applied to thin fluorocarbon coatings deposited by plasma on 316L stainless steel.

## 4 Introduction

Thin films are widely used to modify the surface properties of materials thus providing new insights in different fields such as electronic, aerospace and medical. In most cases, the adhesion between the coating and the substrate needs to be as high as possible in order to fabricate durable devices. A coating failure could affect the reliability and the performance of the coated device. The adhesion evaluation of thin polymer films deposited on metal substrates has become a major challenge for medical devices, in particular for coated and drug-eluting stents.

Stents are thin wire mesh tubes inserted in partially blocked arteries to prevent the obstruction of blood flow and to act as internal scaffolding [37]. Typically, the length and the diameter of a stent vary between 8 to 32 mm and 2.5 to 4.0 mm respectively and the strut size is about 100  $\mu\text{m}$  [5, 47, 48]. About one million of these devices, mainly made of 316L stainless steel, are implanted worldwide each year [43]. To date, three coated/drug-eluting stents have been approved by the Food and Drug Administration (FDA) and have shown a decrease of the restenosis rate – that is reoccurrence of the blockage - as compared to bare metal stents [100]. However, serious clinical problems remain such as in-stent restenosis, thrombosis, stent fractures and coating failures [36, 70-73, 84, 235, 236]. The topographic changes of the metal surface occurring during the stent expansion are a major cause of the adhesion failures. In fact, the local plastic deformation could reach up to 25% in high stress area (nodes) of a 316L stainless steel stent as evaluated by numerical simulation [51]. Furthermore, the stent design, the nature of the material and the expanded diameter also influence the localized deformation [51-57].

The FDA has provided guidance to the stent industry to evaluate the safety and effectiveness of coated and drug-eluting stents [97, 98]. These documents state that coating properties, such as adhesion and stability, must be evaluated prior to commercialization, although no specific adhesion tests have been proposed. In this context, it has to be noted that ultra-thin coatings are attractive as stent coating due to their higher adhesion and cohesion properties after a plastic deformation as compared to thin films [237-239].

However, the characterization of ultra-thin coatings requires the appropriate characterization of the adhesion by sensitive characterization tools. In this paper, the applicability of conventional polymer-metal adhesion tests to ultra-thin and thin polymer-coated stents is discussed. The small punch test is proposed as an interesting alternative to the other adhesion tests for the polymer-coated stent application. This test mimics the stent expansion on flat coated substrates and the deformed samples are compatible with characterization tools for fundamental studies. An application of the small punch test to thin fluorocarbon films deposited by plasma on 316L stainless steel is presented.

## 5 Current Polymer-Metal Adhesion Tests

Adhesion tests, such as pull-off, peel, lap shear, nanoindentation, scratch, deformation, ultracentrifugal and ultrasonic methods, laser spallation, and blister tests basically consist of the application of an external stress higher than the critical interfacial adhesion or film cohesion stress [120, 240-242]. For all these methods, the applied stress which provokes cracking, partial or complete film delamination quantifies the adhesion properties. However, only three types of adhesion tests have been used to evaluate the adhesion of a thin polymer films (thickness  $< 1\mu\text{m}$ ) deposited on metal substrates: 1) conventional adhesion tests, such as the pull-off [243-246], the peel [245-250], and the lap shear tests [251, 252]; 2) nanotechnology tests, such as the scratch [245, 253, 254], and the nanoindentation tests [254-256]); 3) deformation tests, such as the tensile [237, 238], and the 3 or 4-point bending tests [257].

The pull-off test consists of bonding a tensile part onto the flat coated sample and to apply a force until the critical cohesive or interfacial stress is reached, as shown in Table 15. The peel test consists of sticking a tape on the polymer film and to peel the tape at a specific angle and speed. The energy release rate calculated with an analytical formula provides a comparative adhesion value [258]. However, the obtained results are known to be influenced by the applied peel rate. The lap shear test requires bonding together two coated samples as shown in Table 15. A pull force is applied on both parts until a film failure

occurs by shearing. Finally, a shear resistance value is calculated by measuring the bonding area and the pull force.

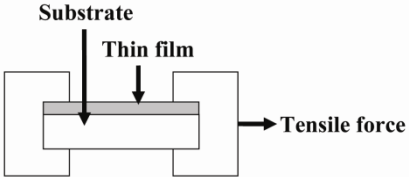
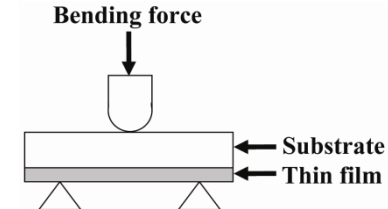
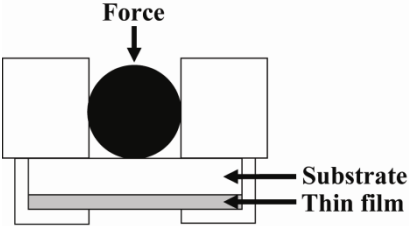
Nanoindentation and scratch tests consist in penetrating the coating with a hard tip, as shown in Table 15. Several tip shapes can be used, including cubical, conical, pyramidal and spherical tips [259]. In the nanoindentation test, a normal force is applied on the tip and its displacement is recorded. A stress is induced in the film surrounding the indenter and interfacial cracks can initiate and propagate. The indentation interfacial toughness can be estimated by analyzing the indented area using two analytical models: the multilayer indentation approach [260] and the annular-plate analysis [261, 262]. The scratch test consists in the application of a normal and a lateral force to the tip, as illustrated in Table 15. Several loading modes are available such as the progressive and constant force mode, applied either as a single pass or multipass scratch. The critical load which provokes a coating detachment is used as a comparative value. Coating delaminations can be monitored using reflected light or scanning electron microscopy, acoustic emission or frictional force measurement [241].

The tensile test requires the preparation of dog-bone or ribbon-like specimens with pre-defined geometry. Both extremities of the coated specimen are gripped to the tensile-tester; one end is connected to a load cell while the other is fixed as illustrated in Table 15. The deformation is generated by displacing one grip vertically. The tensile (or compressive) force is measured by the load cell. As the tensile force increases, the strain is recorded using an extensometer (mechanical or video). Complete characterization of the deformed samples could be performed in order to identify the critical strain or stress rate which provoked a film failure. The 3 and 4-point bending test require ribbon or beam specimens. The coated part of the specimen is placed on two stands and one or two pins apply a bending force on the non-coated surface for the 3 and 4-point bending tests respectively, as illustrated in Table 15. A stress is thereby induced at the film-substrate interface due to the bending. The plastic strain analysis of the bending process is complex and only a few works provide analytical formulas for specific plastic strain environments [263, 264]. In most works, the strain rate was estimated by computer simulations [265, 266].

Table 15. Overview and comparison of common polymer-metal adhesion tests.

| Adhesion tests  | Schematic | Specimen geometry | Description  | Weaknesses   |
|-----------------|-----------|-------------------|--|--|
| Pull-off        |           | Flat              | In situ adhesion characterization                        | Large bonding area<br>Adhesive diffusion   |
| Peel            |           | Flat              | In situ adhesion characterization                        | Large bonding area<br>Adhesive diffusion   |
| Lap shear       |           | Flat              | In situ adhesion characterization                        | Large bonding area<br>Adhesive diffusion   |
| Nanoindentation |           | Flat<br>Curved    | Stent compatibility<br>In situ adhesion characterization | Deformation of specimen required<br>Incompatibility with characterization tools for stents |
| Scratch         |           | Flat<br>Curved    | Stent compatibility<br>In situ adhesion characterization | Deformation of specimen required<br>Incompatibility with characterization tools for stents |



|                         |  |                    |  |  |
|-------------------------|--|--------------------|--|--|
| Tensile                 |  <p>Substrate<br/>Thin film<br/>Tensile force</p> | Dog-bone<br>Ribbon | Deformed sample  | Large specimen required<br>Incompatibility with in situ<br>adhesion characterization                                 |
| 3 or 4-point<br>bending |  <p>Bending force<br/>Substrate<br/>Thin film</p> | Ribbon<br>Beam     | Deformed sample  | Large specimen required<br>Complex deformation analysis<br>Incompatibility with in situ<br>adhesion characterization |
| Small punch test        |  <p>Force<br/>Substrate<br/>Thin film</p>         | Flat               | Deformed sample<br>Characterization<br>tools compatibility | Incompatibility with in situ<br>adhesion characterization  |

## 6 Need for a New Test to Assess the Adhesion of Coatings for Stents

None of the adhesion tests described above is directly applicable to the evaluation of the adhesion and coating properties of expanded stents. A comparison of these tests is summarized in Table 15. The pull-off, the peel and the lap shear tests allow direct adhesion measurements on flat coated specimens. The critical applied stress is used as a comparative value. However, these tests are not compatible with thin and curved specimens, such as stents. Large areas are required for the bonding of tensile parts and diffusion of the adhesive could occur, resulting in a modification of the mechanical properties [240]. These adhesion tests should then be avoided for thin and ultra-thin polymer films due to their low thickness.

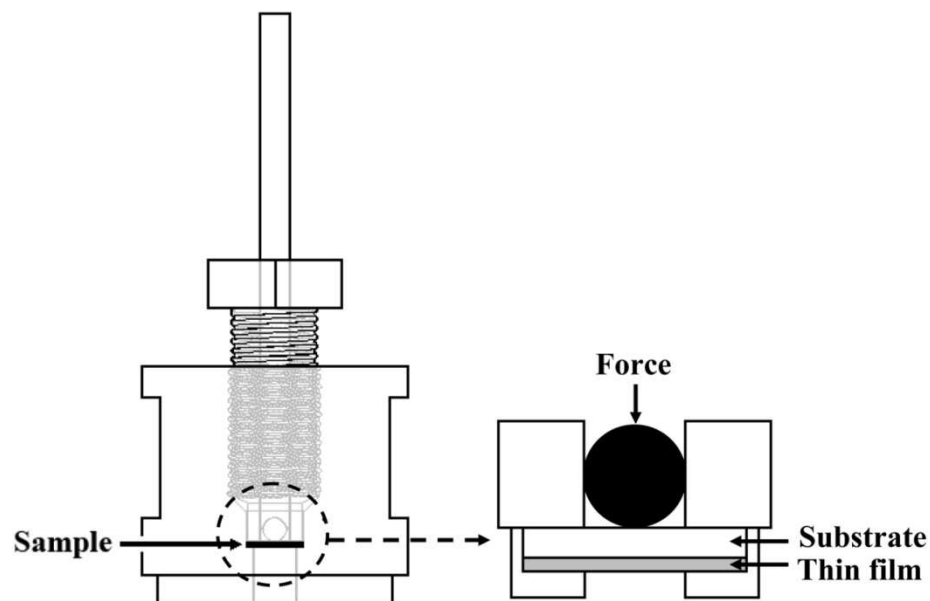
One advantage of the nanoindentation and the scratch tests over the other polymer-metal adhesion tests is their compatibility with cylindrical specimens due to their nanoscale testing area. Carroll et al. [256] and Burke et al. [255] have evaluated the interfacial fracture toughness of thin polymer coatings deposited on nitinol wire using nanoindentation. These techniques could be applied on expanded stents. However, complementary characterizations of the coatings are essential for fundamental adhesion studies and for the evaluation of the coating properties. Common characterization tools, such as Fourier-Transform IR (FTIR) spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) are not compatible with the strut size of a stent (100  $\mu\text{m}$ ) and small cylindrical specimens (diameter 2,5 to 4 mm).

The deformation tests are useful to evaluate the adhesion and the coating properties in a mechanical environment similar to an expanded stent. However, the tensile and 3 or 4-point bend tests are only compatible with large and thick specimens and complicate further characterizations. Moreover, the deformation tests require additional characterizations to evaluate the critical stress or strain.

None of the adhesion tests previously discussed offered the possibility to evaluate the adhesion and the properties of thin films on small specimens with reliability. The next section is devoted to an adhesion test, named small punch test, that mimics the stent expansion on small and thin stainless steel flat specimens. The deformed samples are compatible with common characterization tools for fundamental studies on the adhesion and coating properties.

## 7 Small Punch Test

The small punch test, also known as the disk-bend test, is a deformation method that was specifically developed for small and thin non-coated samples [267]. This technique consists in the biaxial deformation of small disks or square substrates using a hard ball or a rounded indenter. As shown in Figure 29, the indenter is placed on the back of the substrate and provokes a deformation on the outer part of the substrate as the applied force increases. Obviously, in order to apply this deformation on coated specimens, the coating must be on the opposite side of the indenter.



*Figure 29. Schematic of the small punch test device*

Since the development of this deformation method, many works have focused on the effect of irradiation on the mechanical properties of thin 316 [267-272], 316L [273] and 316LN [271, 274-277] non-coated stainless steel specimens. Byun et al. developed an analytical formula to evaluate the resulting strain at the top of thin 316LN stainless steel substrates in function of the deformed specimen geometry [275, 276]. The materials tested in these works are similar to the 316L stainless steel used for the fabrication of stents. The strain was calculated using the following equation:

$$\varepsilon = 2 \ln \left( \frac{t_o}{t} \right) - 0.2 \left( \frac{d_p}{D} \right) \quad \text{Equation 11}$$

where  $t_o$  and  $t$  are the thicknesses of the substrate before and after the plastic deformation respectively,  $d_p$  is the plastic diameter of the indentation impression and  $D$  is the ball diameter.

## 7.1 Methods

### 7.1.1 SAMPLE DEFORMATION

A small punch test set-up was specifically designed for disk-shaped specimens of 12.7 mm diameter and 0.5 mm thickness as illustrated in Figure 29. This small punch test device was connected to a SATEC T20000 testing machine (Instron, Norwood, MA, USA) and calibrated by measuring the resulting plastic deformation of as-received 316L stainless steel specimens at different loads (10 samples for each load from 400 N to 3000 N in increment of 200 N). The maximum deformation located near the top of the sample was calculated using the Equation 11. Thickness variation was measured using two linear variable differential transducers (LVDTs) and the ball impression was observed by reflected light microscopy. The detailed calibration procedure was previously described [278].

### 7.1.2 SAMPLE PREPARATION

The substrates were punched from 316L stainless steel plates (Goodfellow, Devon, PA, USA) and were pretreated with an electropolishing and an acid dipping procedure as described elsewhere [13, 14]. A 105 nm fluorocarbon film ( $CF_x$ ) was deposited by a pulsed plasma polymerization of  $H_2/C_2F_6$  for 15 minutes on the pretreated substrates as previously described [239]. The coated samples were plastically deformed at 25% using a load of 2200 N and a displacement rate of  $0.05 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  in order to study the effect of a plastic deformation on the coating properties. The 25% deformation represents the maximum localized deformation in a 316L stainless steel stent after its expansion as reported by Migliavacca et al [51].

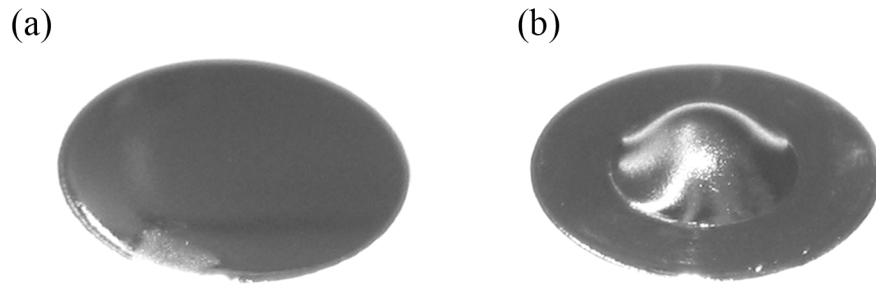
### 7.1.3 SAMPLE CHARACTERIZATION

Atomic Force Microscopy (AFM) observations on non-deformed and deformed specimens were performed in tapping mode using a Dimension<sup>TM</sup> 3100 Atomic Force Microscope (Veeco, Woodbury, NY, USA) with an ultra sharp silicon tip (typical tip radius of 2 nm). Visualization and analysis of the morphology were performed using the WSxM software [279]. Surface roughness was evaluated using the root mean square roughness coefficient ( $R_{RMS}$ ), calculated for areas of  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Eight areas per sample were analyzed for average  $R_{RMS}$  calculations.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, PHI 5600-ci spectrometer - Physical Electronics USA, Chanhassen, MN, USA) was used to analyze the film surface composition. Survey and high resolution spectra were acquired at a detection angle of  $45^\circ$  using the  $K\alpha$  line of a standard aluminum and magnesium X-ray source respectively operated at 300W. The C(1s) region was calibrated to the  $CF_2$  peak at 292 eV according to the literature [171] and the curve fitting for the high resolution C(1s) peaks was determined using least-squares peak fitting. The C(1s) spectra were fitted with four spectral components assigned to  $-C-CF$  (BE = 287.2 eV),  $-CF$  (289.4 eV),  $-CF_2$  (BE = 292 eV),  $-CF_3$  (BE = 294 eV) [171]. Three spots on three samples were analysed for non-deformed and deformed samples.

## 7.2 Results and Discussion

The small punch test deforms the specimens near the center of the metal disks as shown in Figure 30. As the 25% deformation rate calculated by the Equation 11 is only valid near the top of the sample, further characterizations must be performed near this location. AFM and XPS were performed on the non-deformed and deformed pre-treated and coated samples to illustrate the compatibility of the small punch test with characterization tools.



*Figure 30. Images of pre-treated 316L stainless steel samples: a) non-deformed, and b) deformed at 25% (diameter: 12.7 mm)*

The pre-treated and non-deformed sample exhibit a smooth surface with a root mean square coefficient ( $R_{\text{rms}}$ ) of  $6 \pm 2$  nm, calculated by AFM over a scan size of  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  as shown in Figure 31a. The 25% plastic deformation modifies the pre-treated 316L stainless steel topography due to the occurrence of slip bands which increased the  $R_{\text{rms}}$  coefficient to  $160 \pm 40$  nm, as observed in Figure 31c. A similar increase of the roughness coefficient with the strain rate was observed by Stoudt and Hubbard [280]. They reported a sharp increase in the roughness coefficient at 4% deformation on a steel sheet. Slip bands also occur after a stent expansion as observed by scanning electron microscopy by Migliavacca et al. [51] These slip bands were mainly localized at the nodes of the stent where the high stress concentration was calculated. The coated and deformed sample exhibit an  $R_{\text{rms}}$  coefficient of  $220 \pm 40$  nm as observed in Figure 31e. The higher roughness compared to the deformed pre-treated 316L stainless steel is explained by the growth of ribbon-like structures on the thin fluorocarbon film (white structures in the image). These ribbon-like structures are formed during the plasma polymerization and are also visible on non-deformed samples [203, 209, 239, 281-283].

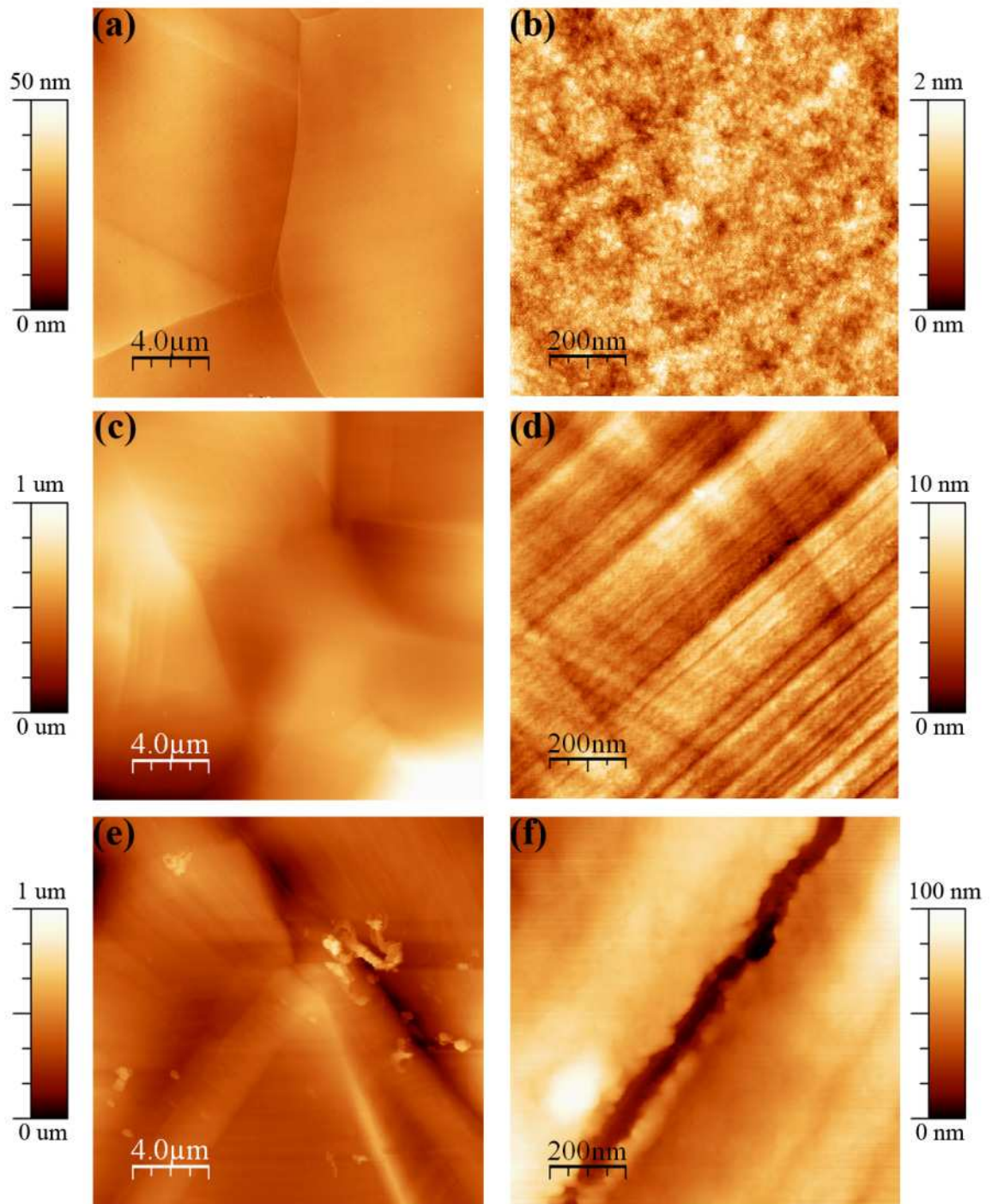


Figure 31. AFM images of 316L stainless steel samples: a) pre-treated and non-deformed, b) pre-treated and non deformed (zoom), c) pre-treated and deformed, d) pre-treated and deformed (zoom), e) coated and deformed, and, f) coated and deformed (zoom)

The topographical changes at the metal surface, which increased the roughness, proved to influence the adhesion properties and the coating integrity, leading to coating failures. As observed in Figure 31f, a crack aligned with the slip band was observed in the 15 minute coated sample indicating a lack of cohesion. Previous work demonstrated the influence of the fluorocarbon film thickness on the cohesion properties of these films using the small punch test [239]. The 36 nm thick fluorocarbon films exhibited higher cohesion properties compared to films of 105 nm of thickness. However, no metallic compounds (chromium and iron) were detected by XPS indicating that less than 1% of the substrate was exposed by cracks. Below  $\approx 1\%$  of surface concentration, the relatively light metallic elements Fe, Cr and Ni produced insignificant signal/noise ratios in our instrument without the use of excessive X-ray doses which would provoke degradation of the polymer films. Figure 32 shows the XPS high resolution C(1s) spectra of the non-deformed and deformed samples. No significant variation was observed in the C(1s) and the fluorine to carbon (F/C) ratio. According to these measurements, the deformed coatings retain their surface chemical structures but display a lack of cohesion, as observed by AFM.

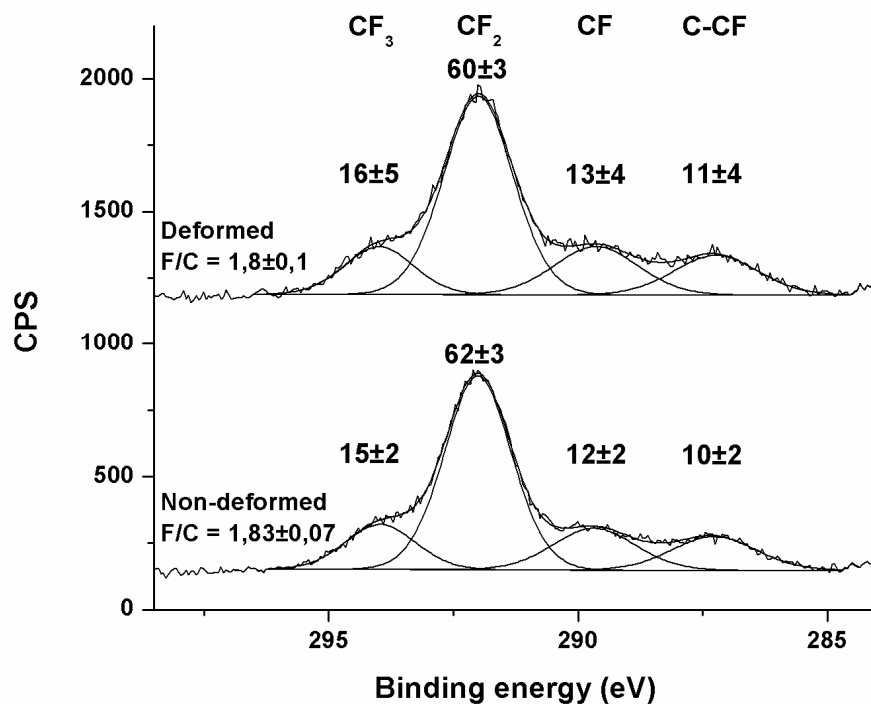


Figure 32. XPS C(1s) spectra for non-deformed and deformed fluorocarbon films



The effect of deformation on these coated samples was also studied by time-of-flight (TOF)-SIMS by Hale et al. [18] TOF-SIMS has a surface sensitivity of the order of parts per million, compared to parts per thousand for XPS. The TOF-SIMS analyses indicated the presence of nano-pinholes before deformation and molecular fragmentation in the fluorocarbon films after deformation. These fundamental studies on the coating behaviour after a plastic deformation could not have been performed without the deformation of small specimens compatible with these characterization tools.

The compatibility of the small punch test with characterization tools allows fundamental studies on the adhesion and coating properties to be performed. These studies are essential in order to optimize the adhesion and to control the stent coating properties. One limitation of the small punch test as a universal and polyvalent tool for assessing the adhesion of thin and soft coatings deposited on metal substrates is its incompatibility with in situ adhesion characterization, as mentioned in Table 15. The deformation must be performed prior to the characterization and requires analyses for each deformation rate in order to detect failures.

## **8 Conclusion**

The evaluation of the adhesion properties of soft coatings deposited on metal substrates is essential to ensure the safety and the effectiveness of long-term medical applications, such as for coated stents. The applicability to polymer-coated stents of three classical adhesion tests (pull-off, peel and lap shear), two nanotechnology adhesion tests (nano-indentation and scratch) and two deformation adhesion tests (tensile, 3 and 4 point bending) was discussed. Only two of these adhesion tests, the scratch and the nanoindentation tests, are able to evaluate the adhesion on coated stents. However, the cylindrical geometry and the small size of a stent complicate the use of characterization tools for fundamental adhesion studies and evaluation of the coating properties. These measurements are essential to be performed for the development of a new generation of adherent coated and drug-eluting stents.

This work proposed the small punch test as an indirect adhesion test for polymer-coated stents. This deformation method mimics the mechanical environment induced during the stent expansion on a flat substrate. The deformed specimens are compatible with material characterization tools for fundamental characterization studies, such as AFM and XPS. To illustrate the compatibility of the small punch test with other characterization tools, the effect of a 25% deformation on thin fluorocarbon coatings deposited by plasma on 316L stainless steel specimens was investigated by AFM and XPS. The deformation induced nanosized cracks in the thin film without significantly affecting its surface structure and composition.

## **9 Acknowledgements**

The authors would like to thank Daniel Marcotte for help for the small punch test deformations and Servaas Holvoet for scientific advices. This work was partially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada (DM), and by the University Hospital Research Center (St-François d'Assise Hospital) in Quebec City. FL was awarded the prestigious Canada graduate Scholarship from NSERC.

# **Chapitre 4 – Étude sur l'adhérence des revêtements fluorocarbonés minces résistant à une déformation plastique**

---

Study of the adhesion of thin plasma fluorocarbon coatings resisting to plastic deformation for stent applications

---

**François Lewis<sup>1,2</sup>, Paula Horny<sup>1</sup>, Penelope Hale<sup>1</sup>, Stéphane Turgeon<sup>1</sup>, Michael Tatoulian<sup>2</sup> et Diego Mantovani<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory for Biomaterials and Bioengineering, Department of Materials Engineering, University Hospital Research Center, Laval University, Québec City, Qc, G1K 7P4, Canada

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surfaces, ENSCP, UPMC, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

**Ce chapitre a été publié dans le journal  
Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 41, (2008) 045310**

**KEYWORDS:** biomedical devices, stents, plastic deformation, fluorocarbon, RF plasma polymerization, adhesion, AFM, FE-SEM, WCA, XPS

## 1 Avant-propos

Après avoir proposé la technique du *Small Punch Test* au chapitre 3, le deuxième article de cette thèse utilise cette méthode pour étudier l'adhérence des revêtements fluorocarbonés après une déformation plastique de 25%. Ce taux représente la déformation maximale localisée aux nœuds du stent après son expansion, tel qu'estimé par Migliavacca et al. [51]. Une caractérisation des échantillons avant et après déformation est présentée en fonction de l'épaisseur des revêtements. L'objectif général de ces travaux est l'obtention d'un revêtement adhérent et cohésif ne présentant aucune délamination ni fissuration. Cette propriété est notamment exigée par la FDA. Ces travaux ont fait l'objet d'une présentation orale au « 18<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry » ainsi que d'une présentation par affiche au « 8<sup>th</sup> World Biomaterials Congress 2008 » qui ont eu lieu respectivement du 26 au 31 août 2007 à Kyoto (Japon) et du 28 mai au 1 juin 2008 à Amsterdam (Pays-Bas).

## 2 Résumé

Les stents métalliques intravasculaires sont des dispositifs biomédicaux fabriqués en acier inoxydable, utilisés pour soutenir mécaniquement les artères atteintes d'athérosclérose. Malgré le succès des stents métalliques, la resténose demeure la principale complication après 3 à 6 mois d'implantation. Afin de réduire ce taux pour les stents métalliques, une stratégie intéressante consiste en la déposition d'un revêtement à sa surface. Premièrement, le revêtement permet de modifier les propriétés surfaciques du stent qui est en contact avec le milieu biologique. Deuxièmement, le revêtement peut agir éventuellement comme matrice porteuse de médicaments. De plus, l'implantation in-vivo d'un stent requiert son expansion. Cette étape essentielle génère des déformations plastiques localisées atteignant 25%, ce qui peut induire des défaillances telles que la fissuration et la délamination du revêtement. Les revêtements fluorocarbonés ont été choisis dans cette étude en tant que revêtement potentiel pour les stents à cause de leur stabilité chimique, leur forte hydrophobicité, leur capacité de rétention de protéines ainsi que leurs propriétés antithrombotiques. Le but de cette étude était d'évaluer les propriétés d'adhérence des revêtements fluorocarbonés de trois épaisseurs différentes déposés à l'aide d'un plasma de  $C_2F_6/H_2$  sur des substrats d'acier inoxydable 316L. La méthode du *Small Punch Test*, précédemment développée, a été utilisée pour déformer les substrats recouverts. Selon les caractérisations AFM, FE-SEM et XPS, seul le revêtement d'une épaisseur de 36 nm possède une cohésion ainsi qu'une adhérence suffisante pour résister à l'expansion du stent sans fissurer ni délaminer. Des fissures ont été détectées dans les revêtements possédant une épaisseur supérieure à 100 nm, indiquant un manque de cohésion.

### 3 Abstract

Metallic intravascular stents are medical devices (316L stainless steel) used to support the narrowed lumen of atherosclerotic stenosed arteries. Despite the success of bare metal stents, restenosis remains the main complication after 3 to 6 months of implantation. To reduce the restenosis rate of bare metal stents, stent coating is an interesting alternative. First, it allows the modification of the surface properties, which is in contact with the biological environment. Secondly, the coating could eventually act as carrier for drug immobilization and release. Moreover, the in-vivo stent implantation requires the in-situ stent expansion. This mandatory step generates local plastic deformation of up to 25% and may cause coating failures such as cracking and delamination. Fluorocarbon films were selected in this study as a potential stent coating, mainly due to their chemical inertness, high hydrophobicity, protein retention capabilities and thromboresistance properties. The aim of this study was to investigate the adhesion properties of fluorocarbon films of three different thicknesses deposited by plasma polymerization in  $C_2F_6/H_2$  on 316L stainless steel substrates. A previously developed small punch test was used to deform the coated samples. According to AFM, FE-SEM and XPS characterizations, among the coatings with different thicknesses studied, only those with a thickness of 36 nm exhibited the required cohesion and interfacial adhesion to resist to the stent expansion without cracking or delaminating. Otherwise, cracks were detected in the coatings having thicknesses equal or superior to 100 nm, indicating a lack of cohesion.

## 4 Introduction

Stents are medical devices, mainly made of 316L stainless steel, used to scaffold narrowed arteries and to prevent their re-obstruction. Since the mid 90s, these devices are implanted after a conventional balloon transluminal coronary angioplasty in order to reduce the restenosis rate [284]. Nowadays, about one million of stents are implanted worldwide each year [43]. Despite the success of bare metal stents, restenosis remains a major concern with a rate of up to 30% after three months of implantation [36, 40]. To lower the restenosis rate, coated and drug-eluting stents have been introduced in order to change the surface properties in contact with the biological environment [37]. Moreover, the coating could protect the stent from corrosion, maintaining its long-term integrity and protecting the patient from potentially toxic metallic ions release from stents. However, several clinical problems remain with actual coated and drug-eluting stents such as restenosis, thrombosis, stent fractures and coating failures [36, 84, 235]. Fluorocarbon films are promising as stent coatings for their chemical inertness, high hydrophobicity, protein retention capabilities and thromboresistance properties [136, 189, 228].

The Food and Drug Administration (FDA) has recently provided guidance to the stent industry to evaluate the safety and effectiveness of coated and drug-eluting stents [97]. Adhesion, barrier effectiveness, durability and stability of the coating are only few requirements that need to be assessed to demonstrate the efficiency of the coating. However, the design of appropriate tests specific to each of these requirements is not a trivial task. Several examples from the literature report coating failures such as cracks and delamination especially after the stent expansion [70-73, 236]. In fact, plastic deformation occurs in critical parts of the stent depending of the stent design and the material [51-57]. As an example, Migliavacca et al. estimated from finite element modeling a maximal plastic deformation of up to 25% in the nodes of a 316L stainless steel stent [51]. Several local surface defects are created during plastic deformation of metals, such as atomic slip steps caused by single dislocations, larger crystallographic slip steps (slip bands), surface twins, surface cracks, orange peel phenomena or ridging and roping which are characterized by the collective deformation of larger sets of grains [121]. These

topographic and structural changes are susceptible to influence the adhesion and cohesion properties of the coating, thus leading to coating failures.

The influence of the thickness on the cohesion properties of ultra-thin plasma-polymerized films after a plastic deformation was studied by Baumert et al. [237, 238]. The cohesion was investigated for film thicknesses varying from 25 nm to 100 nm. The lower cohesion for thicker films was explained by a higher shear force at the interface. Stating that, the total shear force at the interface and the tensile force over the film must be equal and assuming uniform stress over the film thickness, the following equation is obtained [238, 285]:

$$d \cdot \sigma_{yy} = \int_0^L \tau(y) dy \quad \text{Equation 12}$$

where, L is the length of the film segment,  $\tau(y)$  is the interfacial shear stress and ( $\sigma_{yy}$ ) is the film stress. Thus, increasing the film thickness (d) increases the interfacial shear stress ( $\tau$ ). The condition for cracking occurs when the film stress  $\sigma_{yy}$  overcomes the film failure stress  $\sigma_{ff}$  ( $\sigma_{yy} > \sigma_{ff}$ ). According to this model, cracking will happen at lower strains for thicker coatings. Therefore, thinner coatings are preferable to obtain an adherent and cohesive coating.

The aim of this work was to investigate the adhesion and cohesion of fluorocarbon coatings deposited by plasma on pre-treated 316L stainless steel. Flat coated samples were deformed at 25% in order to mimic a stent expansion using a small punch test device as described elsewhere [278]. Deformed and non-deformed samples coated were observed by Atomic Force Microscopy (AFM) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) in order to detect coating failures such as holes, cracks and delamination. Three deposition times were chosen in order to compare the adhesion and cohesion properties of ultra-thin fluorocarbon films 30-40 nm thick, with thin fluorocarbon films ~100 nm and several hundred nanometers thick, therefore testing the model developed by Baumert et al. The film surface composition was characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)



and the wettability of the non-deformed coating was evaluated by Water Contact Angle (WCA) measurements.

## 5 Experimental

### 5.1 Materials and deposition parameters

Plasma deposition was carried out on disk-shaped substrates of 12.7 mm diameter and 0.5 mm thickness punched from 316L stainless steel plates (Goodfellow, Devon, PA, USA). Before the plasma polymerization, disks were pretreated by an electropolishing and acid dipping procedure described in detail elsewhere [13, 14]. The pretreated sample was introduced into a RF plasma reactor at 6 cm below the electrode for a pulsed H<sub>2</sub> plasma etching at 100 W for 100 s ( $t_{\text{on}} = 100$  ms;  $t_{\text{off}} = 300$  ms). Then, pulsed afterglow plasma polymerization in C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> was carried out in the same reactor with the following conditions (Table 16): Peak power input = 150 W;  $t_{\text{on}} = 5$  ms;  $t_{\text{off}} = 90$  ms; gas pressure = 0.93 mbar; total gas flow rate = 20 sccm. These parameters were determined from a previous fractional factorial design study of the effect of the deposition parameters on the film composition determined by XPS [185]. Afterglow and low-duty cycle pulsed plasma deposition were preferred in order to obtain a film characterized with a high fluorine to carbon ratio and a low degree of crosslinking (rich in CF<sub>2</sub>) as also observed by Favia et al. [189] and Mackie et al. [184]. The film thickness ranged from ultra-thin (several tens of nanometers) to thin (several hundreds of nanometers) films, for corresponding deposition time varying from 5 to 30 minutes. A 5 minute coated sample refers to a deposition time of 5 minutes. Three samples per deposition time were analyzed for statistical reproducibility. The samples were stored under vacuum.

Table 16. Plasma deposition parameters

| Deposition parameters      |  |
|----------------------------|--|
| Distance to the electrode  | 11 cm  |
| RF Power input (13.56 MHz) | 150 W  |
| Duty cycle                 | 5.3% ( $t_{\text{on}} = 5$ ms; $t_{\text{off}} = 90$ ms)           |
| Gas pressure               | 0.930 mbar   |
| Gas flow rate              | 20 sccm (94% C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> and 6% H <sub>2</sub> ) |
| Deposition time            | 5 to 30 minutes  |

## 5.2 Deformation method

The coated samples were plastically deformed up to 25% using a custom-made small-punch test device mounted on a SATEC T20000 testing machine (Instron, Norwood, MA, USA) as previously described [278]. All deformations were performed at room temperature at a displacement rate of  $0.05 \text{ mms}^{-1}$  and a maximal load of 2200 N. All subsequent analyzes were performed on the topmost part of the deformed samples, where the 25% deformation occurs.

## 5.3 Surface and coating characterizations

The film thickness of the 5 and 15 minute non-deformed samples was measured with a spectroscopic ellipsometer UVISEL (HORIBA Yvon Jobin, Edison, NJ, USA) using 100 wavelengths from 400 nm to 800 nm at an incidence angle of  $70^\circ$ . No thickness measurement was performed on the 30 minute coated sample and on deformed samples because of the high level of light scattering, high roughness and the rounded shape of deformed samples.

Atomic Force Microscopy (AFM) investigations were performed in Tapping Mode on non-deformed and deformed specimens using a Dimension<sup>TM</sup> 3100 Atomic Force Microscope (Veeco, Woodbury, NY, USA) with an ultra sharp silicon tip (typical tip radius of 2 nm). Visualization and analysis of the morphology were performed using the WSxM software [279]. Surface roughness was evaluated using the root mean square roughness parameter

( $R_{\text{RMS}}$ ), calculated for areas of  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Eight areas per sample were analyzed for average  $R_{\text{RMS}}$  calculations.

Secondary electron high resolution imaging was performed using a Hitachi S-4700 Field-Emission Scanning Electron Microscope (Hitachi, Tokyo, Japan), at low voltage (5 keV) and using the upper secondary electron detector, in order to locate and identify cracks and holes in the film, as well as to evaluate the effect of the substrate plastic deformation on the film.

Water Contact Angle (WCA) measurements were performed with a Video Contact Angle System VCA-2500 XE<sup>TM</sup> (AST products Inc., Billerica, MA, USA) in static mode. 3  $\mu\text{L}$  of deionised water was used for the 5 and 15 minute coatings and 6  $\mu\text{L}$  droplets were used for the 30 minute samples due to their higher hydrophobicity. No water contact angle measurement was performed on the deformed sample because of their rounded shape.

An X-Ray Photoelectron Spectrometer (XPS – PHI 5600-ci spectrometer – Physical Electronics USA, Chanhassen, MN, USA) was used to analyze the film surface composition. Survey spectra were acquired at a detection angle of  $45^\circ$ , using the  $K_\alpha$  line of a standard aluminium X-ray source operated at 300 W. High resolution spectra were collected at the same detection angle, using the  $K_\alpha$  line of a standard magnesium source operated at 300 W. The energy resolution of the survey and the high resolution spectra were approximately 2 eV and 0.8 eV respectively. The curve fitting for the high resolution C(1s) peaks was determined using least-squares peak fitting. The C(1s) region was calibrated to  $\text{CF}_2$  peak at 292 eV and the bonded fluorine to carbon ratio was calculated using the following equation [171]:

$$\frac{F}{C} = \frac{3 \cdot \%CF_3 + 2 \cdot \%CF_2 + \%CF}{100} \quad \text{Equation 13}$$

## 6 Results and discussion

The thickness of the fluorocarbon film, as estimated by ellipsometry, was  $36 \pm 5$  nm and  $105 \pm 23$  nm for 5 and 15 minutes of deposition time, respectively. No thickness measurement was performed on the 30 minute coated sample and on deformed samples because of the high level of light scattering due to inhomogeneities (ribbon-like features), high roughness and the rounded shape of deformed samples. The thickness evaluation of fluorocarbon films with ribbon-like features is not easy to perform. For example, difficulties were mentioned using profilometry by Cicala et al. for fluorocarbon films thicker than 70 nm [281]. The thickness calculated by profilometry was a 'virtual' thickness that would be observed in the absence of ribbon formation.

In order to study the effect of the deposition time on the adhesion and cohesion of fluorocarbon films, AFM and FE-SEM imaging were performed before and after plastic deformation. Figure 33 shows AFM topographies (scan size:  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) of the pre-treated 316L stainless steel and the 5, 15 and 30 minute coated 316L stainless steel. The morphology of the 5 minute samples was constituted by a smooth film covering the substrate and by the growth of small particles (brighter spots) randomly scattered on the surface. A different morphology was observed for the 15 and 30 minute coated substrates as shown in Figure 33(c,d) and Figure 34(c,d). The smooth film was covered by ribbon-like features and their density increased with deposition time. The growth of ribbon-like features has been previously observed in several works during the plasma deposition of fluorocarbon films [203, 209, 281-283, 286]. Cicala et al. observed a four step ribbon-like growth mechanism during the pulsed plasma polymerization of fluorocarbon film using tetrafluoroethylene precursor on smooth silicon [281]:

- 1/ Formation of nucleation centers on the surface;
- 2/ Alignment of some nuclei into a spiral mimic;
- 3/ Attachment of further spherical nuclei within the aligned nuclei for forming and growing the tridimensional ribbons;
- 4/ Formation of further nucleation centers on the ribbon surface, which stops growth and tangles the ribbons.

A similar growth mechanism is observed in this work. This could be explained by the low duty cycle used in this study. Milella et al. found a dependence between the film morphology and the duty cycle during the plasma polymerization of tetrafluoroethylene as a precursor [203]. The duty cycle ( $t_{\text{on}} / t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$ ) must be low enough to allow the migration of the adsorbed radicals on the surface during the off time in order to form ribbon-like features. Nucleation sites (brighter spots) are visible in Figure 33(b). These particles grew and multiplied with deposition time to form ribbon-like features on the surface of the smooth film as shown in Figure 34 (c) and (d) for the 15 and 30 minute coated samples.

The roughness coefficient ( $R_{\text{RMS}}$ ) was used to evaluate the differences in topography as shown in Table 17. The roughness coefficient over a scan area of  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  was  $6 \pm 2$  nm for the pre-treated 316L stainless steel compared to  $8 \pm 3$  nm,  $111 \pm 12$  nm and  $160 \pm 16$  nm for the 5, 15 and 30 minute coated samples respectively. This increase in surface roughness coefficient provoked an increase in the water contact angle (shown in Table 17) and the occurrence of super-hydrophobicity (angle  $> 150^\circ$  [209]). The increase of contact angle has been shown to be caused by the combined action of topography (surface structure) and low surface energy (high F/C ratio) [209].

*Table 17. Water contact angle and surface roughness as measured by AFM ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) as a function of deposition time*

| Deposition time   | Water contact angle (degrees) | Roughness $R_{\text{RMS}}$ (nm) |                 |
|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------|
|                   |                               | 0% deformation                  | 25% deformation |
| 316LSS pretreated | $25 \pm 8^\circ$              | $6 \pm 2$                       | $160 \pm 40$    |
| 5 minutes         | $116 \pm 1^\circ$             | $8 \pm 3$                       | $150 \pm 75$    |
| 15 minutes        | $133 \pm 1^\circ$             | $111 \pm 12$                    | $220 \pm 40$    |
| 30 minutes        | $152 \pm 2^\circ$             | $160 \pm 16$                    | $209 \pm 30$    |

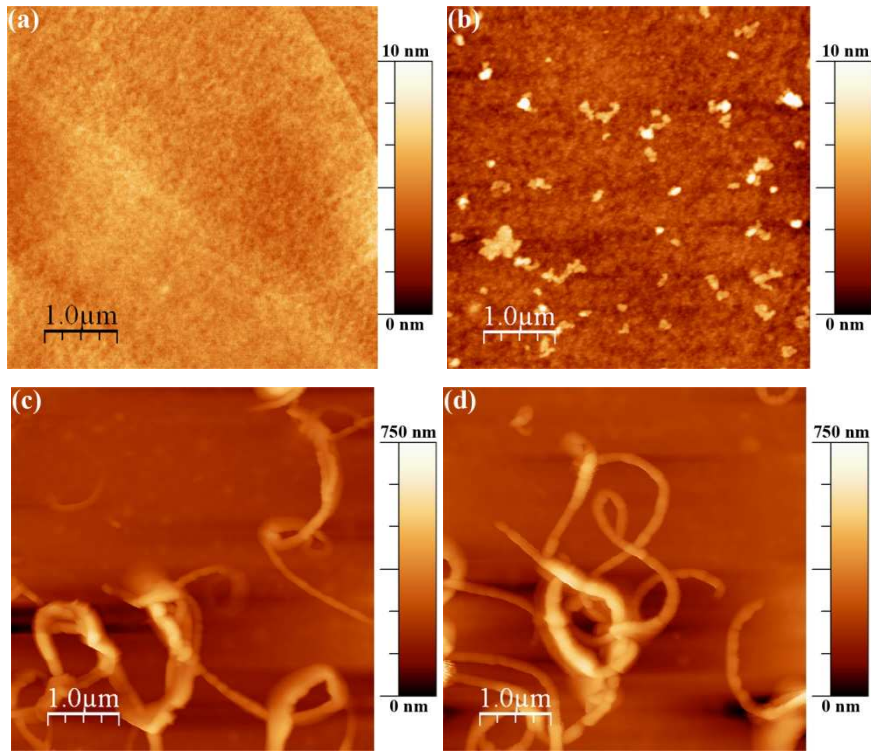


Figure 33. Tapping Mode AFM images of: (a) non-coated 316L stainless steel (b) 5 minute coating (c) 15 minute coating (d) 30 minute coating

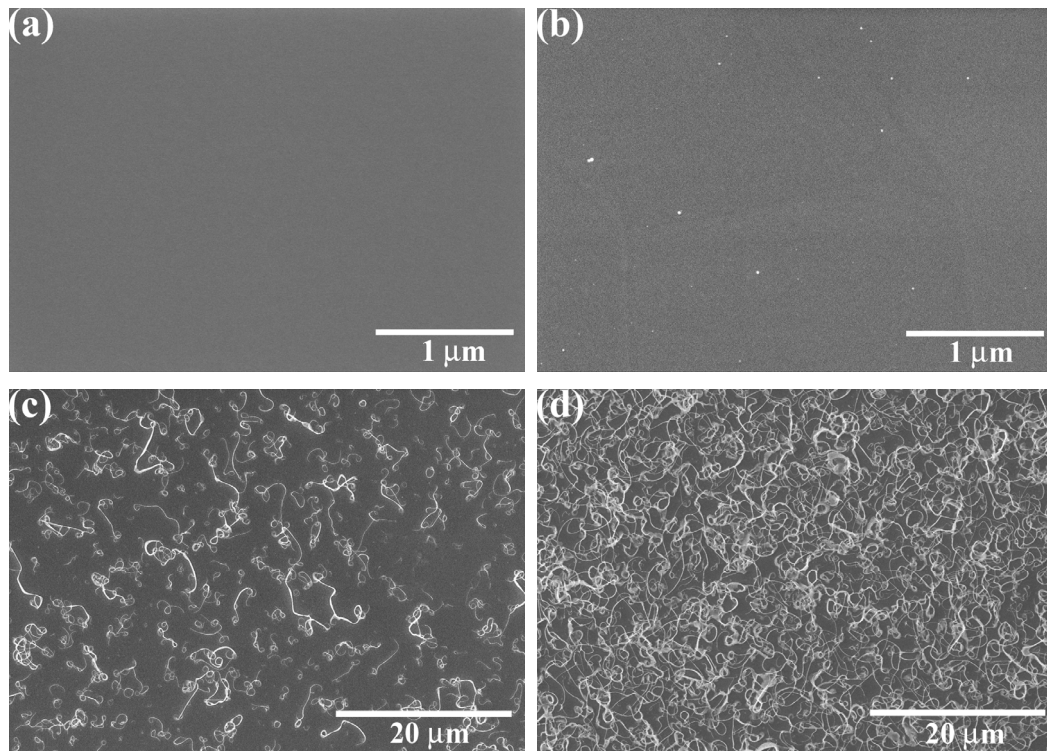


Figure 34. FE-SEM images of: (a) non-coated 316L stainless steel (b) 5 minute coating (c) 15 minute coating (d) 30 minute coating

XPS analyses were performed on non-deformed and deformed samples in order to detect variation of the surface chemical composition and cross-linking which is related to the  $\text{CF}_2$  content. No metallic compounds (chromium and iron) were detected in any coating indicating less than  $\sim 1\%$  of the surface was exposed by cracks or defects. Indeed, below  $\sim 1\%$  of surface concentration, the relatively light metallic elements Fe, Cr and Ni produce insignificant signal/noise ratios in our instrument without the use of excessive X-ray doses that would lead to non-negligible degradation of the polymeric films. The C(1s) spectrum was fitted with four spectral components, assigned to  $-\text{C}-\text{CF}$  (BE = 287.2 eV),  $-\text{CF}$  (289.4 eV),  $-\text{CF}_2$  (BE = 292 eV),  $-\text{CF}_3$  (BE = 294 eV) [171]. Figure 35 compares the components of the C(1s) spectrum for the non-deformed and deformed samples. The increase in the  $\text{CF}_2$  component with the deposition time indicates a non-uniform chemical composition and cross-linking throughout the thickness. A similar variation of the chemical composition and cross-linking was also observed by Cicala et al. during plasma deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings [281]. The observed change in  $\text{CF}_2$  concentration can be explained by the increase in long chain polymer molecules (rich in  $\text{CF}_2$ ) which are required to form the ribbon-like features on the surface and the higher density of these structures for longer deposition times.

The 25% plastic deformation does not significantly modify the C(1s) components and the F/C ratio as observed in Figure 35. The deformed coatings retain their surface chemical structures in comparison with their corresponding non-deformed state.

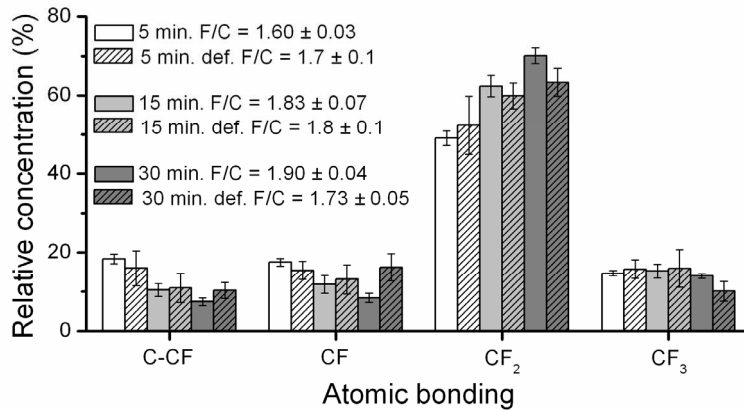


Figure 35. C1s high resolution XPS components of 5, 15 and 30 minute non-deformed and deformed coated samples

The topography of the deformed samples was modified by the occurrence of slip bands which increased the AFM roughness coefficient as reported in Table 17. Similar topographic variations have been reported after stent expansion in the high deformation area [51]. The highest relative increase of roughness occurred for the 5 minute coated sample which was similar to the non-coated 316L stainless steel substrate.

The topography of the 5, 15 and 30 minute deformed samples was characterized by AFM and FE-SEM as shown in Figure 36 and Figure 37. No cracks, delamination or failure of the coatings were observed for the 5 minute coated samples as shown in Figure 36(a) and Figure 37(a). The 5 minute coating follows the local deformation and appears smooth and uniform on high deformation area such as slip bands and grain boundaries, which indicates a sufficient interfacial adhesion and cohesion at 25% plastic deformation. Nevertheless, cracks are observed in the smooth part of the 15 and 30 minute coating as shown in Figure 36(b,c) and Figure 37 (b,c). Moreover, the ribbon-like features after deformation are broken into segments for the 30 minute coated samples as observed in Figure 36(c) and Figure 37(c). The cohesion of the smooth film and ribbon-like features of the 15 and 30 minute coatings is therefore not sufficient to resist to the local topographic changes caused by the occurrence of slip bands as observed in Figure 36 and Figure 37. Fluorocarbon films thicker than 100 nm deposited in this study do not exhibit the required cohesion to resist to a stent expansion in the high deformed areas of the stent.



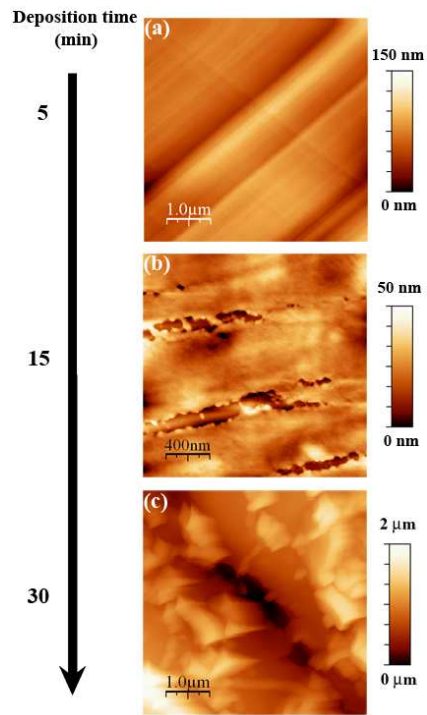


Figure 36. Tapping Mode AFM images of deformed samples (a) 5 minute coating (b) 15 minute coating (c) 30 minute coating

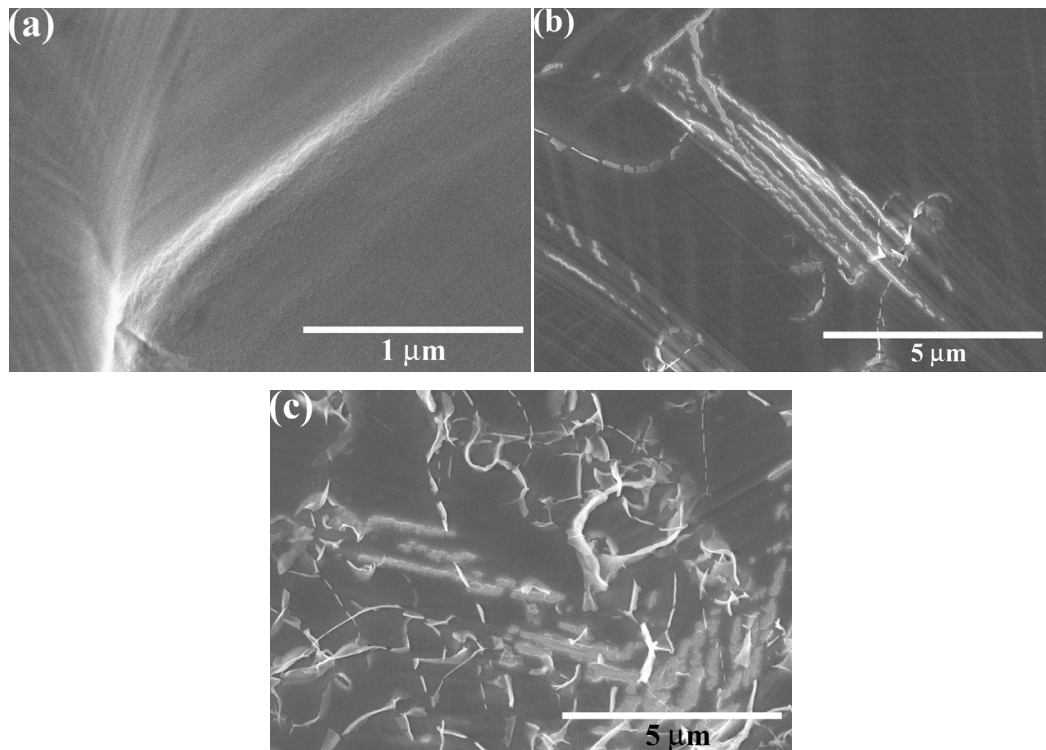


Figure 37. High-resolution SEM images of deformed samples (a) 5 minute coating (b) 15 minute coating (c) 30 minute coating

## 7 Conclusion

The adhesion and cohesion of thin plasma-polymerized fluorocarbon film on pre-treated 316L stainless steel deformed at 25% were investigated by AFM, FE-SEM and XPS. According to this study, ultra-thin fluorocarbon films (thickness ~ 36 nm) are preferable to thicker films for the stent coating applications in regard to their adhesion and cohesion properties. The ultra-thin film exhibits the required adhesion and cohesion to resist to a stent expansion without cracking and delaminating. Cracks located in high deformation area (slip bands and grain boundaries) were observed by AFM and FE-SEM for coatings thicker than 100 nm indicating an insufficient cohesion. This result is in agreement with the previous work of Baumert et al. [237, 238]. Moreover, the 25% deformation did not induce significant variations in the surface chemical composition as detected by XPS. Promising results for the stent application were obtained with the ultra-thin (thickness of ~36 nm) fluorocarbon film which exhibits the required cohesiveness and interfacial adhesion to resist the stent expansion without cracking and major surface chemical variations. However, further optimization of film thickness could still be performed in regards to the adhesion and cohesion properties.

Ongoing works evaluate the barrier effectiveness, durability and stability of the ultra-thin plasma fluorocarbon films in pseudo-physiological solutions to determine their suitability as potential stent coatings.

## 8 Acknowledgements

The authors would like to thank Daniel Marcotte for his assistance for the deformation by small punch test. The authors are grateful to McGill University for the use of the Hitachi S-4700 FE-SEM. This work was partially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and by the University Hospital Research Center (St-François d'Assise Hospital) in Québec City. Travel funds (FL, MT, DM) were provided by *Fonds France-Canada*, the *Centre de Cooperation Interuniversitaire Franco-Québécoise*, and the *Mairie de Paris* (Scientific Delegates).

# **Chapitre 5 – Croissance des revêtements fluorocarbonés déposés sur l'acier inoxydable 316L décapé par plasma**

---

On the growth of fluorocarbon thin films deposited on plasma etched 316L stainless steel

---

**François Lewis<sup>1,2</sup>, Stéphane Turgeon<sup>1</sup>, Pascale Chevallier<sup>1</sup>, Jean-Jacques Pireaux<sup>3</sup>, Michael Tatoulian<sup>2</sup> et Diego Mantovani<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory for Biomaterials and Bioengineering, Department of Materials Engineering, University Hospital Research Center, Laval University, Québec City, Qc, G1K 7P4, Canada

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surfaces, ENSCP, UPMC, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

<sup>3</sup>Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, FUNDP - University of Namur, 61 Rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium

**Ce chapitre est en cours de publication dans le journal  
Plasma Processes and Polymers**

**KEYWORDS:** plasma etching, plasma polymerization, fluoropolymers, stainless steel, stents

## 1 Avant-propos

Après avoir développé une technique d'évaluation de l'adhérence et l'avoir utilisé pour caractériser les revêtements fluorocarbonés, ces travaux étudient les mécanismes de formation des revêtements fluorocarbonés avec l'utilisation de différents décapages plasmas. Le but de ces travaux est d'évaluer l'influence de la composition chimique de l'interface polymère-métal ainsi que les fonctionnalités de surface de l'acier inoxydable 316L sur la croissance des revêtements et la présence de nano-pores. Ces défauts sont à l'origine des infiltrations d'eau survenant à la suite d'une immersion en milieu pseudo-physiologique ce qui vient influencer la stabilité des revêtements [16]. Ces travaux ont été présentés par affiche à la 27<sup>e</sup> conférence annuelle de la société canadienne de biomatériaux qui a eu lieu du 20 au 23 mai 2009 à Québec.

## 2 Résumé

Les revêtements fluorocarbonés déposés par plasma sur l'acier inoxydable 316L possèdent des propriétés d'adhérence prometteuses pour les stents coronariens tel que montré précédemment. Cependant, des analyses subséquentes ont révélé la présence de pores et de nano-trous dans les revêtements. Afin de réduire leur densité, des décapages par plasma à partir des précurseurs  $C_2F_6$  et  $H_2$  ont été effectués préalablement sur les substrats. La surface de l'acier et les revêtements ont été analysés par microscopie à force atomique, par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol et par spectroscopie d'absorption de rayons X afin de déterminer l'effet des décapages sur l'acier inoxydable, la composition de l'interface et la croissance des revêtements. Les décapages à l'hydrogène ont fortement influencé les premières étapes de croissance des revêtements fluorocarbonés avec la formation d'hydroxyde à la surface de l'acier inoxydable.

## 3 Abstract

Plasma fluorocarbon films deposited on 316L stainless steel have shown promising adhesion properties as potential stent coatings. However, further analyses revealed the occurrence of nano-defects which led to water infiltration and delamination. Plasma etchings with two different gases,  $C_2F_6$  and  $H_2$ , were applied prior to the coating deposition in order to etch the oxide layer of the stainless steel and to create activated sites on the surface to promote the polymerization. Surfaces and thin layers were analyzed by Atomic Force Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry, Fourier-Transform Infra-Red Spectroscopy and Near Edge X-ray Absorption Fine Structure to study the film growth mechanism. Hydrogen etchings demonstrated to play a crucial role in the first step of the fluorocarbon growth through the formation of hydroxides at the stainless steel surface which served as initiator during plasma polymerization.

## 4 Introduction

Coronary stents are mainly made of 316L stainless steel shaped in thin wire mesh tubes with a typical length varying from 8 to 32 mm, a strut size around 100  $\mu\text{m}$ , a nominal diameter between 1 to 2 mm and a final diameter ranging from 2.5 to 4.0 mm [5, 47, 48]. These devices are inserted in partially blocked arteries in order to provide an internal scaffolding and to prevent the obstruction of blood flow [37]. The stent implantation in the coronary artery consists of three main steps. The stent is mounted on a balloon catheter and guided to the site of the blockage. The balloon catheter is inflated and the stent expands and flattens the atherosclerotic plaque against the arterial wall. The strain in the stent structure could reach up to 25% in high stress area (nodes) of a 316L stainless steel stent as evaluated by numerical simulation [51]. After the stent expansion, the balloon is deflated and removed from the artery. The stent remains permanently in place and acts as a scaffold to keep the artery open.

Coated and drug-eluting stents were developed in order to modify the surface chemistry of bare metal stents which led to a decrease of the restenosis rate and reoccurrence of the blockage [100]. Despite their success, serious clinical problems remain such as in-stent restenosis, thrombosis, stent fractures and coating failures [36, 70-73, 84, 235, 236]. According to the Food and Drug Administration (FDA) several coating properties must be evaluated prior to commercialization, such as the corrosion potential of the coated stents, the adhesion, the stability, the durability and the integrity of the coating [97, 98]. However, stents have a micron-sized structure which complicates the characterization of these properties.

In order to study the coating properties after a stent expansion, a specific deformation device for flat specimens was developed in our laboratory [239, 287]. This technique, named small punch test, mimics the stent expansion and the deformed samples are compatible with common characterization tools. Using this method, ultra-thin fluorocarbon films deposited by plasma were characterized and showed promising adhesion properties after a 25% deformation. No cracking nor delamination was observed on a 35 nm thick

fluorocarbon film. However, localized nano-defects in the fluorocarbon coating were detected using the Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, a highly sensitive characterization tool [18, 288]. Ageing tests in aqueous medium showed water diffusion that led to coating oxidation and delamination [16, 288]. In order to lower the water diffusion and to enhance the adhesion, the stability and the durability of the coated device, the deposition of a coating with few nano-defects and enhanced adhesion is required.

## 5 Strategy

In order to decrease the amount of nano-defects, the strategy proposed in this work consists in studying the growth mechanism of the fluorocarbon films deposited on the stainless steel. Plasma etchings were applied on the stainless steel surface, prior to the coating deposition, to determine the effects of a modification of the interfacial chemistry on the film growth. As the stainless steel surface is mainly constituted of a mixture of chromium and iron oxides with a thickness varying between 1 to 10 nm [111, 114, 115], the anticipated effects of the plasma etchings are the thickness reduction of the oxide layer, the chemical modification of the interface and the creation of activated sites at the surface. Graded interface induced by plasma treatment already showed higher adhesion properties [289, 290] and the formation of activated sites at the surface proved to be essential for the polymerization according to the activated growth model [148, 149].

In this work,  $C_2F_6$  [148, 149] and  $H_2$  [140, 143-145] gases were selected for the plasma etchings due to their capacity to etch oxides. Fluorocarbon plasmas are able to produce atomic fluorine in the discharge, which is responsible for the etching [153, 156]. However, a thin fluorocarbon layer is formed during  $C_2F_6$  etching which limits the etching efficiency [152, 153]. Hydrogen etching was performed after the  $C_2F_6$  etching due to its capacity for etching fluorocarbon layers [146] and oxides [140, 143-145]. Also, the formation of hydroxides at the stainless steel surface is anticipated due to the hydrogen etching as observed previously on oxidized metal surface [176, 177]. The effect of hydroxides on the film growth was studied in this work.

The effect of four different multi-step plasma etchings on the stainless steel surface was studied and correlated to the subsequent film growth. The results are also compared to non-etched specimens. Characterizations by Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) were applied in this work.

## 6 Experimental Part

### 6.1 Plasma etching and coating deposition

Substrates were punched from 316L stainless steel plates (Goodfellow, Devon, PA, USA) into disk of 12.7 mm in diameter and 0.5 mm in thickness. The substrates were cleaned in an ultrasonic bath and polished by an electropolishing and an acid dipping procedure described in detail elsewhere [13, 15]. The electropolished samples were introduced into a radio-frequency plasma reactor (13.56 MHz) for the plasma treatments.  $C_2F_6$  and  $H_2$  gases were used separately for the plasma etchings using the parameters listed in Table 18. The  $C_2F_6$  etching parameters were previously optimized in order to reduce the oxide layer of the 316L stainless steel. The  $H_2$  etching parameters were already used in previous works [239]. Four etching sequences were performed, namely  $H_2$  ( $H_2$ ),  $C_2F_6$  ( $C_2F_6$ ),  $C_2F_6$  followed by  $H_2$  ( $C_2F_6$ - $H_2$ ) and  $C_2F_6$  followed by  $H_2$  repeated eight times ( $C_2F_6$ - $H_2$  X8). Pulsed afterglow plasma polymerization with a mixture of  $C_2F_6$  and  $H_2$  was carried out in the same reactor after the etching. The samples were kept under vacuum between the etching and the polymerization to avoid oxidation. The film deposition was previously described in detail [239] and the plasma parameters are summarized in Table 18.



Table 18. Plasma treatment parameters

| Parameter                       | Etching  |  | Polymerization   |
|---------------------------------|--|--|--|
|                                 | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>                            | H <sub>2</sub>   | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> /H <sub>2</sub>                      |
| Peak power                      | 100 W  | 100 W  | 150 W  |
| Duty cycle                      | 25%<br>(t <sub>on</sub> =100ms; t <sub>off</sub> =300ms) | 25%<br>(t <sub>on</sub> =100ms; t <sub>off</sub> =300ms) | 5.3%<br>(t <sub>on</sub> =5ms;<br>t <sub>off</sub> =90ms)          |
| Gas pressure                    | 0.200 mbar   | 0.930 mbar   | 0.930 mbar   |
| Gas flow rate                   | 5 sccm   | 10 sccm  | 19.0 sccm C <sub>2</sub> F <sub>6</sub><br>1.2 sccm H <sub>2</sub> |
| Distance to the powered antenna | 6 cm   | 6 cm   | 11 cm  |
| Treatment time                  | 100 s  | 100 s  | 60 s or 300 s  |

## 6.2 Interface and coating characterization

Atomic Force Microscopy (AFM) was performed in Tapping Mode on etched 316L stainless substrates immediately after the etching using a Dimension<sup>TM</sup> 3100 Atomic Force Microscope (Veeco, Woodbury, NY, USA) equipped with an ultra sharp silicon tip (typical tip radius of 2 nm). Visualization and analysis of the morphology were performed using the WSxM software [279]. Surface roughness was calculated using the root mean square roughness ( $R_{RMS}$ ) on eight areas of  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .

The surface composition was investigated using an X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS - PHI 5600-ci spectrometer, Physical Electronics USA, Chanhassen, MN, USA). Survey and depth profiles were acquired at a detection angle of  $45^\circ$  using the  $K\alpha$  line of a standard aluminum X-ray source operated at 300 W. Sputtering for depth profiling was performed with an argon ion beam of 4 keV and density of  $6.25 \text{ nA/mm}^2$  to characterize the effect of the plasma etchings on the oxide layer. A five minute coating was applied on the plasma etched samples in order to avoid oxidation of the stainless steel surface during the transfer of the sample to the XPS chamber. The C(1s), O(1s), F(1s), Cr(2p), Fe(2p) and Ni(2p) peaks were analyzed after a Shirley-type background subtraction. An additional background subtraction using a normalized curve of the Fe(2p) spectra was applied to the carbon and oxygen profiles in order to detect low concentration of these elements in the

bulk region. Measurement of these elements in the bulk region was due to the residual gases of the XPS chamber. High resolution spectra and Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ARXPS) were collected using the  $K\alpha$  line of a standard magnesium source operated at 300 W. Three different spots per sample were analysed for the high resolution characterization. ARXPS was obtained by collecting spectra from 10 take-off angles, namely  $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $80^\circ$  and  $90^\circ$  which are defined as the angle between the surface and the detector. For ARXPS measurements, an ultra-thin fluorocarbon film was deposited for 1 minute instead of 5 minutes in order to analyze the film and the interface.

Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) analyses were performed using a ToF-SIMS IV instrument (Ion-TOF GmbH, Germany) using a 25 keV pulsed  $Ga^+$  beam at an angle of  $45^\circ$  and a 1.6 pA pulsed current. For spectral acquisition, positive and negative ion mass spectra were acquired from a  $50 \times 50 \mu m^2$  area. Sputtering for depth profiling was performed with a  $Xe^+$  beam of 500 eV and a current of 40 nA over a surface of  $300 \times 300 \mu m^2$ .

Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was performed with a Nicolet Magna 550 (Thermo-Nicolet, Madison, WI, USA) equipped with a deuterated triglycine sulphate (DTGS) detector. The attenuated total reflection (ATR) mode was used containing a split pea attachment (Harrick-Scientific Corp., Pleasantville, NY, USA) equipped with a silicon hemispherical internal reflection element. The maximum depth of analysis was estimated to be 1  $\mu m$  and 150 scans were acquired at a spectral resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

X-ray Photoelectron Emission Microscopy (X-PEEM) analyses were performed at the Canadian Light Source on the Soft X-Ray Spectromicroscopy (SM) beamline 10ID-1 using a 75 mm generalized Apple II Elliptically Polarizing Undulator, which provided an intense beam in the 130-2500 eV energy range with user-specified polarization. In this work, X-PEEM images were acquired at a polarization of  $0^\circ$  and  $-90^\circ$ . An infinity corrected plane grating monochromator (PGM) with vertical dispersions plane was applied with a nominal

energy resolution ( $E/\Delta E$ ) higher than 3000. In a 50 micron spot, the flux was approximately  $10^{12}$   $\gamma/s$  (0.1% BW at 100 mA) at 250 eV. The end station included an Elmitec GmbH PEEM system with a spot size of  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . The data were processed using AXIS2000 software. The Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) spectra were extracted from the X-PEEM images. No normalization with the mesh current was applied on the spectra due to a technical problem with its acquisition. Therefore, absorption by the beamline is anticipated. However, the spectra were then normalized to allow comparisons between samples.

## 7 Results

### 7.1 Plasma etching of 316L stainless steel

The effect of the plasma etching on the roughness of the stainless steel surfaces was evaluated by AFM. The roughness of the non-etched,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6\text{-H}_2$  and  $\text{C}_2\text{F}_6\text{-H}_2$  X8 etched samples over a surface area of  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  were rather similar, with a  $R_{\text{RMS}}$  coefficient of  $7 \pm 1$  nm,  $7 \pm 2$  nm,  $6 \pm 1$  nm,  $9 \pm 2$  nm and  $9 \pm 3$  nm, respectively. Figure 38a shows the oxygen concentration measured by XPS depth profiling of the coated non-etched and etched 316L stainless steel. After a single etching of  $\text{C}_2\text{F}_6$  or  $\text{H}_2$ , the maximal oxygen concentration in the oxide layer decreased from about 30% to 20%. The oxygen content lowered to 16% when  $\text{C}_2\text{F}_6$  etching was followed by  $\text{H}_2$  etching and to 4% for the  $\text{C}_2\text{F}_6\text{-H}_2$  X8 sample. A similar trend was observed for the chromium profile, as shown in Figure 38b. The bulk chromium composition was obtained after 40 minutes of argon bombardment. The decrease of the oxygen and chromium content as detected by XPS indicated the etching of the oxide layer on the stainless steel which is mainly composed of chromium oxide. The larger oxygen and chromium curves of the etched specimens as compared to the non-etched could be explained by the implantation and diffusion of species from the plasma, such as fluorine and hydrogen, as observed by ToF-SIMS (Table 19). Fluorine incorporation in the material surface was already reported in other studies after etchings with fluorocarbon gases [152, 153].

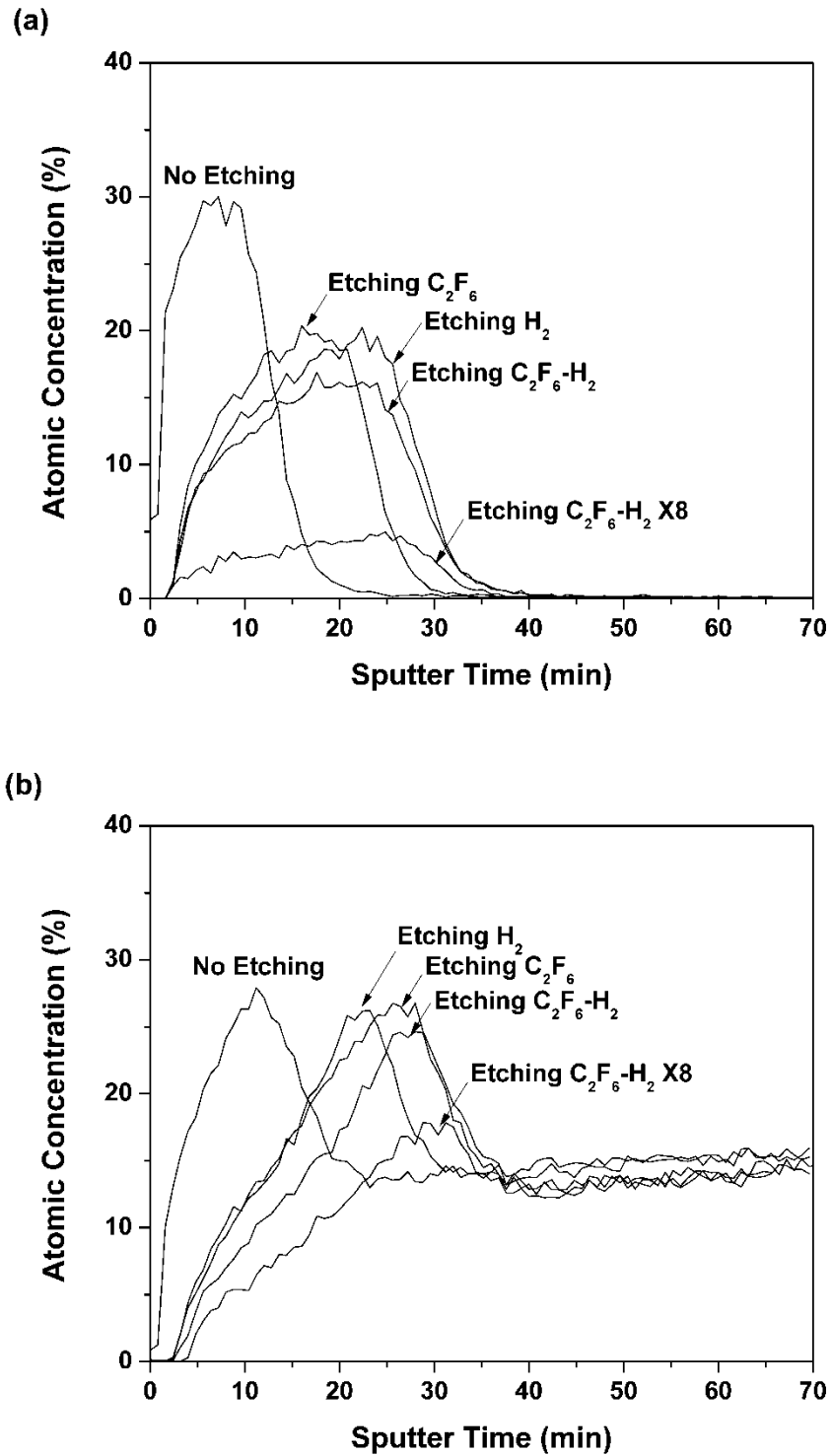


Figure 38. XPS (a) oxygen and (b) chromium depth profile of the 5 minute coating deposited onto non-etched,  $H_2$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_2F_6-H_2$  and  $C_2F_6-H_2$  X8 etched 316L stainless steel

Fluorine and hydrogen incorporation in the stainless steel due to the etching was detected by ToF-SIMS with an increase of the  $H^+/CF^+$  and  $F_2^-/CF^-$  ratios for the etched specimens. The  $F_2^-$  signal was used instead of the  $F^-$  signal due to saturation of the detector by the latter. Table 19 displays the ToF-SIMS ratios of some selected fragments of the oxide layer of the 5 minute coated samples. The peak intensity was calculated by the integration of the sputtering time range between the first detection of metallic fragments until the bulk composition was reached. The  $OH/CF^-$ ,  $CrF^+/CF^+$  and  $FeF^+/CF^+$  ratios also increased after the etchings, especially for the  $C_2F_6-H_2$  X8, indicating the formation of metallic hydroxides and fluorides at the interface. The  $Cr^+/Fe^+$  ratio and the summation of the  $CrO_x/FeO_x$  ratios decreased with etching, suggesting a preferential etching of the chromium oxides enriched layer. The polymer-metal interface of the specimens was then composed of a mixture of metallic hydroxides, oxides and fluorides in different proportions.

*Table 19. ToF-SIMS ratios of selected oxide layer fragments*

| Fragment ratio                                | Plasma etching |                |                               |   |  |
|---|----------------|----------------|-------------------------------|---|--|
|   | No Etching     | H <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> X8 |
| $H^+/CF^+$                                    | 0,21           | 0,29           | 0,24                          | 0,35  | 0,63   |
| $OH/CF^-$                                     | 2,56           | 3,22           | 3,37                          | 3,54  | 5,02   |
| $F_2^-/CF^-$                                  | 5,49           | 6,48           | 6,60                          | 6,49  | 8,57   |
| $CrF^+/CF^+$                                  | 0,46           | 0,74           | 0,98                          | 1,02  | 1,70   |
| $FeF^+/CF^+$                                  | 0,16           | 0,31           | 0,29                          | 0,40  | 0,78   |
| $Cr^+/Fe^+$                                   | 1,96           | 1,76           | 1,84                          | 1,76  | 1,44   |
| $\sum CrO_x^-/\sum FeO_x^-$<br>with x = 1,2,3 | 3,07           | 2,49           | 2,63                          | 2,46  | 1,72   |

## 7.2 Plasma polymerization on etched 316L stainless steel

After plasma deposition, the interface between the polymer and the stainless steel was characterized by ARXPS. Figure 39 shows the ARXPS spectra of the C(1s) region of a 1 minute coating deposited onto the non-etched and different etched substrates. Only the spectra acquired at 15° and 90° are shown to facilitate the comparison. The deposition time was set to 1 minute in order to detect the metallic compounds from the substrates. The C(1s) region is the sum of several bonding contributions from the fluorocarbon film and the interface. Fluorocarbons films are generally divided in five peaks, assigned to C-H and C-C

(BE = 285-285.8eV), -C-CF (BE = 286.5-287.8 eV), -CF (BE = 288.6-290 eV), -CF<sub>2</sub> (BE = 292 eV) and -CF<sub>3</sub> (BE = 294-294.8 eV) [171]. As oxygen is a main component of the oxide layer of the 316L stainless steel, C-O (BE = 286.4-287 eV), C=O (BE = 288-288.4 eV) and O-C=O (BE = 289.1-289.6 eV) groups probably contributed to the C(1s) spectrum [291].

Spectra acquired at 90° contained a higher proportion of low energy C(1s) components related to the C-C, C-H and C-CF bonds in comparison to the 15° spectra. The difference is explained by the higher depth analysis for the spectra acquired at 90°. Also, the interfacial chemical composition of the non-etched and the H<sub>2</sub> etched samples was composed of a mixture of several functionalities with a high CF<sub>2</sub>, C-C and C-H content as observed in the 15° and 90° spectra. The C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> etched specimens showed a higher proportion of C-C and C-H bonds as compared to the other samples. However, the film composition of the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 sample exhibited the highest CF<sub>2</sub> content. Also, the oxygen content at a take-off angle of 90° was about 5% for this sample, as compared to 20-30% for the other specimens. The same trend was observed for the metal content, with a proportion of 7% for the latter specimen as compared to 15-20%. The higher CF<sub>2</sub> content and lower oxygen and chromium content of the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 sample could be explained by its higher coating thickness. Metallic fluoride was also detected at 90° for the five specimens.

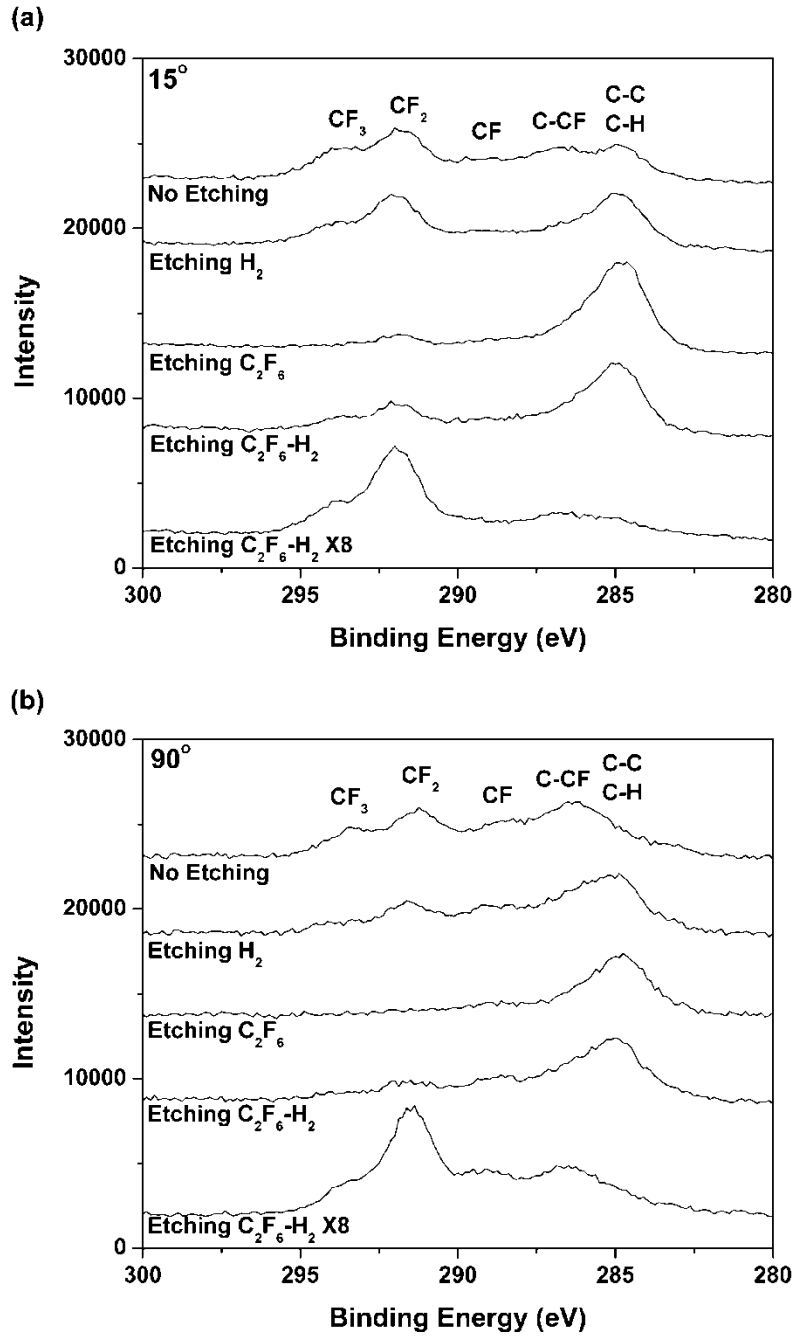


Figure 39. ARXPS C(1s) spectra at (a) 15° and (b) 90° of the 1 minute coating deposited onto non-etched, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>X8 etched stainless steel

High resolution XPS characterization of the C(1s) region was performed on the 5 minute coated specimens as shown in Table 20. Again, the C(1s) region was divided into five peaks which were assigned to C-C or C-H, C-CF, -CF, -CF<sub>2</sub> and -CF<sub>3</sub>. The surface composition of the non-etched sample differed from the other samples with a high C-C and C-H content. Higher C-CF and CF contents and lower fluorine to carbon ratios were observed for the non-etched and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> etched samples suggesting a higher cross-linked polymeric structure. Coatings deposited on the H<sub>2</sub> etched substrate exhibited a high CF<sub>2</sub> content and fluorine to carbon ratio indicating a more polymeric structure.

*Table 20. Chemical surface composition of the 5 minute coating*

| Etching  | C(1s) assignment |        |        |                 |                 | F/C  |
|--|------------------|--------|--------|-----------------|-----------------|------|
|  | C-C, C-H         | C-CF   | CF     | CF <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub> |      |
| No etching                                       | 23 ± 1           | 21 ± 1 | 19 ± 2 | 25 ± 1          | 13 ± 1          | 1.09 |
| H <sub>2</sub>                                   | -                | 10 ± 1 | 11 ± 1 | 64 ± 1          | 15 ± 1          | 1.84 |
| C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>                    | -                | 24 ± 1 | 20 ± 1 | 40 ± 2          | 18 ± 1          | 1.55 |
| C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub>    | -                | 13 ± 1 | 14 ± 1 | 58 ± 1          | 14 ± 1          | 1.73 |
| C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> X8 | -                | 16 ± 1 | 17 ± 1 | 53 ± 1          | 14 ± 1          | 1.64 |

The FTIR spectra of the 5 minute coated specimen showed four important features as shown in Figure 40. The most prominent feature was the broad absorbance band in the 1000-1400 cm<sup>-1</sup> region which is associated to CF<sub>x</sub> (x=1-3) [201, 292] and to C-O stretching modes [293]. Two distinct peaks were observed in this region near 1132 and 1211 cm<sup>-1</sup> for the H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 samples, which are assigned to CF<sub>2</sub> symmetric and asymmetric stretching modes, respectively. A larger width was observed for the coating deposited onto the non-etched and the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> etched substrate due to a broad absorbance centered at 1070 cm<sup>-1</sup> assigned to CF stretching, suggesting that the film was more amorphous and disordered [14, 216], in agreement with the XPS data shown in Table 20. The bands between 1500 to 1780 cm<sup>-1</sup> are associated to C=F<sub>2</sub> and C=O stretching modes [201, 292]. The features located between 2790-3070 cm<sup>-1</sup> are attributed to CH<sub>x</sub> (x=1-3) vibration modes and the broad band between 3100 and 3700 cm<sup>-1</sup>, which is more intense for the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 etched sample, is due to O-H stretching [293, 294]. The O-H bonds originate from the hydrogen implantation in the oxide layer as also observed by ToF-SIMS.



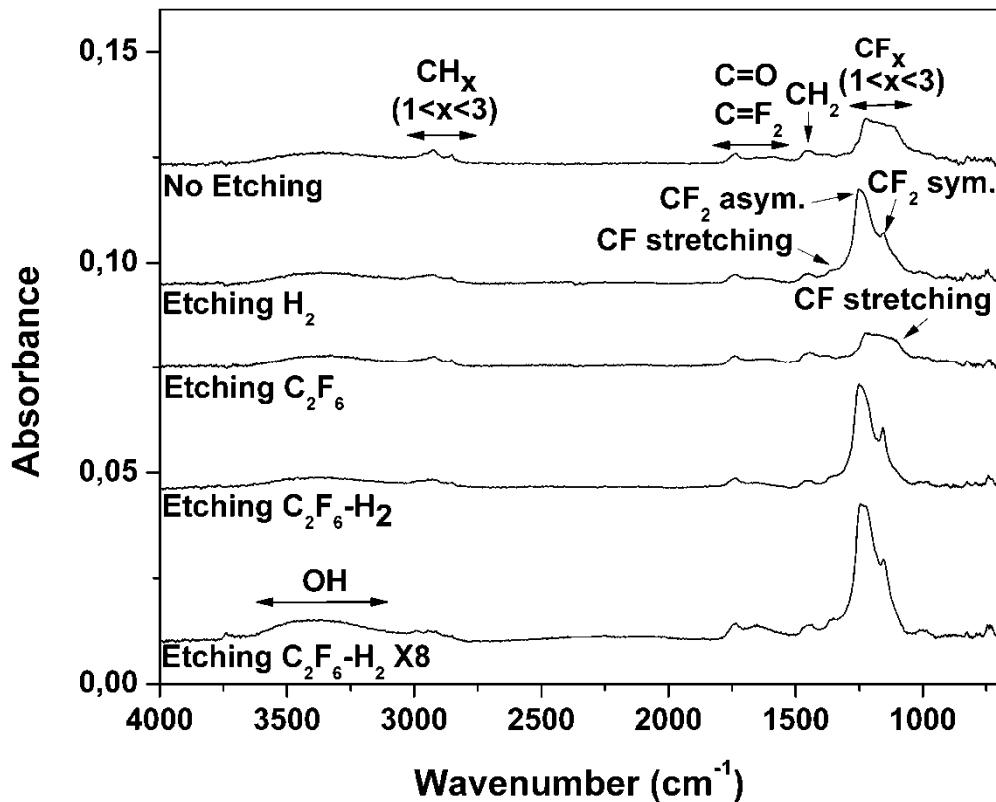


Figure 40. FTIR spectra of the 5 minute coatings deposited onto non-etched and  $H_2$ ,  $C_2F_6$ ,  $H_2$ - $C_2F_6$  and  $H_2$ - $C_2F_6$  X8 etched 316L stainless steel

ToF-SIMS characterizations were performed on the 5 minute coatings in order to compare the films molecular structures. As discussed by Castner et al. [295], aligned long chains of polymer molecules are evidenced in ToF-SIMS through the end group mass fragments relating to  $C_nF_{2n+1}$ , such as  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ ,  $C_4F_9$ , and  $C_5F_{11}$ , respectively. Table 21 summarizes ratios of selected end group fragments. Higher ratios of the high mass end groups ( $C_4F_9/CF_3$ ,  $C_5F_{11}/CF_3$ ) were observed for the  $C_2F_6$ - $H_2$  X8 sample indicating longer polymer chains. This observation agreed with the FTIR data discussed earlier, where a higher absorbance in the  $CF_x$  region was detected. The end group ratios for the other samples were rather similar.

Table 21. ToF-SIMS ratios of selected fluoropolymer end group fragments

| End groups ratios   | Plasma etching |                |                               |   |  |
|---|----------------|----------------|-------------------------------|---|--|
|   | No Etching     | H <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> X8 |
| C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> /CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 0.196          | 0.195          | 0.213                         | 0.213   | 0.199  |
| C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> <sup>+</sup> /CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 0.080          | 0.093          | 0.094                         | 0.094   | 0.064  |
| C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> <sup>+</sup> /CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 0.020          | 0.027          | 0.022                         | 0.022   | 0.039  |
| C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> <sup>+</sup> /CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 0.010          | 0.015          | 0.010                         | 0.010   | 0.023  |

The C(1s) NEXAFS spectra polarized at 0° and -90° of the 5 minute coating deposited onto non-etched, H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 samples are shown in Figure 41. The major peaks in the C(1s) region are located at 285 eV, 288 eV, 290 eV and 294 eV, which are assigned to  $\pi^*C=C$ ,  $\sigma^*C-H$ ,  $\pi^*C=CF_2$  and  $\sigma^*C-C$  transitions [18, 296]. Peaks detected at 292 eV and 298 eV are attributed to  $\sigma^*C-F$  transitions [18, 297, 298]. The broad absorbance band between 289 eV and 298 eV is attributed to randomly oriented polymer chains as described by Castner et al. [295] and Butoi et al. [195]. No significant variation was observed between the samples in their unsaturation content which is related to the  $\pi^*C=C$  transition. However, the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 exhibited a less intense  $\sigma^*C-C$ , peak especially for the -90° polarization, indicating the growth of polymer chains preferentially perpendicular to the sample surface. The polymer end groups,  $\pi^*C=CF_2$ , were also less intense for the -90° polarization, which is in agreement with the last observation.

Figure 42 displays the NEXAFS spectra of the F(1s) and Fe(2p) regions for the non-etched, H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 etched samples. The F peak is due to a combination of F(1s) to  $\sigma^*C-F$  and  $\sigma^*C-C$  transitions [298, 299]. Two metallic Fe peaks were observed due to the detection of stainless steel. A high-energy shoulder was detected in the 2p<sub>3/2</sub> region which could be due to iron oxides [300] and iron fluorides [301]. Both elements were also observed in ToF-SIMS. The non-etched sample showed a higher iron content as compared to the H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 etched sample. The detection of iron confirmed the occurrence of a certain density of pores and pinholes in the coatings as no microscopic or larger defects could be observed on X-PEEM images (not shown).

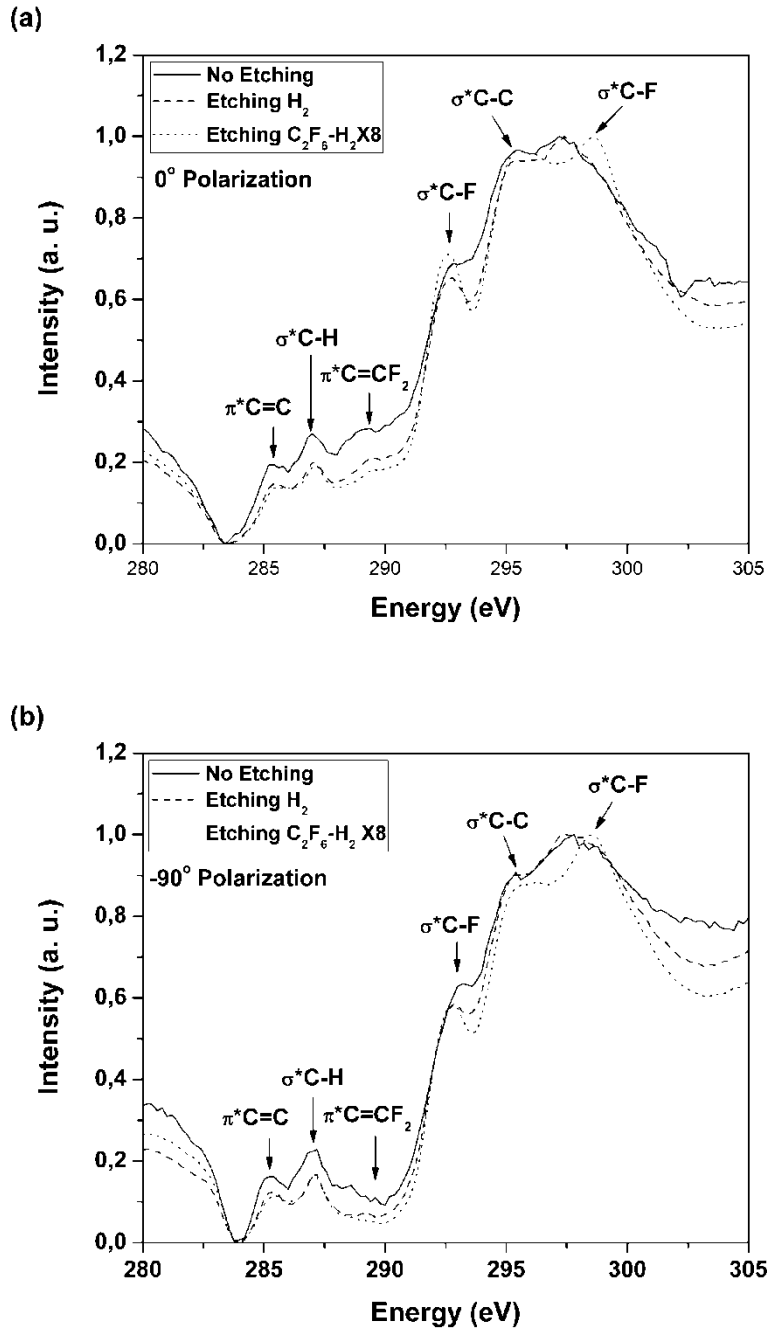


Figure 41. C(1s) NEXAFS spectra polarized at (a)  $0^\circ$  and (b)  $-90^\circ$  for the 5 minute coatings deposited onto non-etched, H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 etched 316L stainless steel

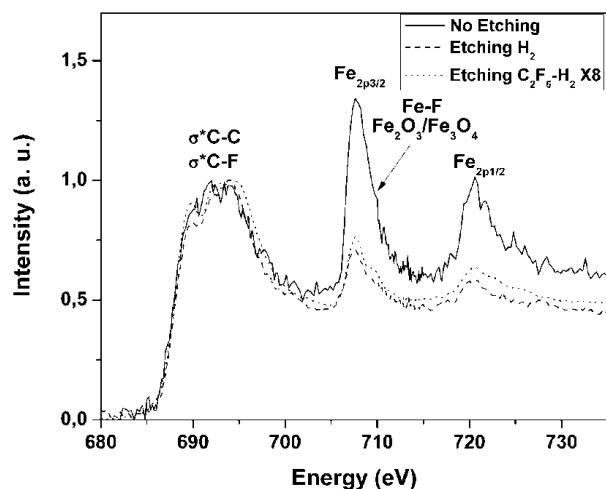


Figure 42.  $F(1s)$  and  $Fe(2p)$  NEXAFS spectra for the 5 minute coatings deposited onto non-etched,  $H_2$  and  $C_2F_6-H_2$  X8 etched 316L stainless steel

## 8 Discussion

The growth of plasma fluorocarbon films and the interfacial composition on the stainless steel are influenced by the plasma etchings. Fluorocarbon films deposited on hydrogen etched stainless steel showed a higher  $CF_2$  content and fluorine to carbon ratio than coatings deposited on the non-etched and  $C_2F_6$  etched 316L stainless steel. As observed by ToF-SIMS (Table 19) and FTIR (Figure 40), hydrogen etchings led to hydrogen incorporation in the stainless steel substrate and the formation of hydroxides. A higher content of hydroxides was observed, especially for the  $C_2F_6-H_2$  X8 etched substrate, which yielded a thicker coating after one minute of deposition as observed by ARXPS. A similar trend was observed for the 5 minute coatings, where an higher absorbance intensity and longer polymer chains with orientation preferentially perpendicular to the substrate were measured by FTIR (Figure 40), ToF-SIMS (Table 19) and NEXAFS (Figure 41), respectively. The following hypothesis is proposed in order to explain the different behavior of the film growth.

Hydrogen etching leads to the formation of hydroxides at the stainless steel surface which promoted the polymerization. More specifically, these latter functionalities could act as

activated sites on the surface for the further polymerization. The substrate activation prior to polymerization was already proposed by d'Agostino et al. [148, 149] with the activated growth model. However, the activation step proposed in their works was due to an energy transfer from the charged particles of the plasma to the substrate. The plasma polymerization on the hydroxide-rich stainless steel surface is promoted by the dissociation of the hydroxides, which initiated further polymerization. The carbon from the polymer chains could bind through the metal oxide. The higher initial growth rate of the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 sample is explained by the higher concentration of hydroxides at the substrate surface. A decrease of the hydroxide content, especially FeOOH, was reported after a plasma deposition of an acetylene film onto cold rolled steel [302]. The decrease in hydroxides during the deposition also appeared to be essential for further polymerization.

Other factors could also influence the plasma polymerization. The five samples in this study showed different interfacial compositions due to the different etching processes. As observed by ToF-SIMS, the Cr<sup>+</sup>/Fe<sup>+</sup> and CrO<sub>x</sub><sup>-</sup>/FeO<sub>x</sub><sup>-</sup> ratios decreased for all etchings, especially for the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 sample. Preferential fluorocarbon polymerization could occur on the iron oxide, which could explain the higher formation rate for the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 specimen. However, the H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> samples possessed similar CrO<sub>x</sub>/FeO<sub>x</sub> and Cr<sup>+</sup>/Fe<sup>+</sup> ratios but the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> etched sample showed a lower CF<sub>2</sub> content by XPS and a more amorphous structure by FTIR. This observation suggests that the first step of polymerization could occur through direct iron carbide linking. Difference in the metallic fluorides was also observed by ToF-SIMS and could influence subsequent polymerization. The influence of the interface on the adhesion properties of fluorocarbon films was not evaluated in this work, but enhanced adhesion is anticipated on graded interface as observed in other studies [289, 290]. Also, a substrate roughening due to the etchings could modify the fluorocarbon growth. The effect of the roughness on the growth of fluorocarbon film was investigated by Lacroix et al. [303] with tunable substrate roughness using over-etching of a photoresist layer. No significant variation in the polymer structure was observed by FTIR. However, in this work, the R<sub>RMS</sub> coefficient for the non-etched (7 ± 1 nm) and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> X8 (9 ± 3 nm) etched stainless steel was rather similar.

## 9 Conclusion

Prior to stent commercialization, several coating properties must be evaluated such as the corrosion potential of the coated stents, the adhesion, the stability, the durability and the integrity of the coating. Previous work from our laboratory showed the presence of nano-defects in fluorocarbon films deposited on 316L stainless steel which affected the adhesion and the coating stability. In order to decrease the amount of nano-defects and to promote the polymerization, the effect of  $C_2F_6$  and  $H_2$  plasma etchings on the stainless steel surface, the interface and film growth was investigated.

Plasma etchings were able to modify the metallic oxides of the stainless steel which influenced the growth of fluorocarbon films and led to the formation of a graded interface. Higher formation rates and  $CF_2$  contents were observed by XPS measurements on the hydrogen etched samples. ToF-SIMS measurements showed that the  $C_2F_6$ - $H_2$  X8 sample was composed of longer polymer chains with an orientation preferentially perpendicular to the substrate as observed by NEXAFS. However, nano-defects were still observed by NEXAFS on the three analyzed samples, but their densities in the etched samples were lower as compared to the non-etched sample. The importance of the hydrogen etchings on the first step of polymerization was explained by the formation of hydroxide bonds at the substrate surface and their subsequent cleavage during polymerization. The influence of these etchings and the graded interface on the adhesion and stability of fluorocarbon coating are under investigations to evaluate their potential as stent coating.

## 10 Acknowledgements

The authors would like to thank Bastian Douhard and Nicolas Mine of the Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique located in Namur, Belgium, for their help and advice in the ToF-SIMS experiments. The authors are grateful to Dr. Uday Lanke from CLS and Prof. Stephen Urquhart from the University of Saskatchewan for their help and guidance in the NEXAFS measurements. The contribution to the NEXAFS analyses provided by Paula Horny and Servaas Holvoet is acknowledged. This work was partially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and by the University Hospital Research Center (St- François d'Assise Hospital) in Quebec City.

# **Chapitre 6 –Influence de l’interface de l’acier inoxydable 316L sur les propriétés d’adhérence, de stabilité et de l’effet barrière des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma**

---

Influence of the 316L stainless steel interface on the adhesion, stability and barrier properties of plasma fluorocarbon films.

---

**François Lewis<sup>1,2</sup>, Pascale Chevallier<sup>1</sup>, Stéphane Turgeon<sup>1</sup>, Maxime Cloutier<sup>1</sup>, Jean-Jacques Pireaux<sup>3</sup>, Michael Tatoulian<sup>2</sup>, Diego Mantovani<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory for Biomaterials and Bioengineering, Department of Materials Engineering & University Hospital Research Center, Laval University, Quebec City, QC, G1K 7P4, Canada

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surfaces, Université Pierre et Marie Curie, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

<sup>3</sup>Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, FUNDP - University of Namur, 61 Rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium

**Ce chapitre a été soumis au journal  
Journal of Materials Science: Materials in Medicine**

**KEYWORDS:** Adhesion, Stability, Corrosion, Plasma treatments, Fluoropolymers, Stents



## 1 Avant-propos

Les résultats présentés au chapitre précédent indiquent que les décapages par plasma favorisent la croissance d'un revêtement fluorocarboné à faible teneur en nano-pores et riche en  $\text{CF}_2$  avec la formation d'hydroxyde à la surface de l'acier inoxydable. Cependant, les décapages par plasma modifient la composition surfacique ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde de l'acier inoxydable. L'objectif de ces travaux est d'évaluer l'effet de ces modifications de la couche d'oxyde et de l'interface sur les propriétés d'adhérence, de stabilité et de résistance à la corrosion des revêtements fluorocarbonés. Ces trois propriétés sont essentielles à évaluer avant la commercialisation d'un stent recouvert selon la FDA [98].

## 2 Résumé

D'après la *Food and Drug Administration* (FDA), les revêtements pour les stents coronariens doivent être adhérents, stables et permettent l'augmentation la résistance à la corrosion. Les revêtements fluorocarbonés déposés par plasmas ont été choisis pour cette application. Dans le but d'étudier l'effet de l'interface sur les propriétés d'adhérence, de stabilité et de résistance à la corrosion, des décapages plasmas de H<sub>2</sub> et de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> ont été effectués préalablement à la polymérisation. Les décapages par plasmas ont modifié la composition chimique et l'épaisseur de la couche d'oxyde de l'acier inoxydable ce qui a influencé la polymérisation subséquente. Les propriétés des revêtements ont été évaluées à partir d'échantillons plats soumis à des essais de déformations, de vieillissement et de corrosion. Des caractérisations par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (ToF-SIMS), par ellipsométrie et par microscopie à force atomique (AFM) ont été effectuées afin d'évaluer l'effet de la déformation et du vieillissement sur la chimie et la morphologie des échantillons recouverts. Les analyses ont montré que les décapages par plasma sont essentiels à effectuer afin d'obtenir une polymérisation reproductible. Cependant, un amincissement de la couche d'oxyde dû aux décapages et à la déformation a été observé, ce qui a diminué la résistance à la corrosion. Après les essais de vieillissement, les revêtements sont demeurés adhérents à l'acier inoxydable 316L et aucune délamination ni fissure a été observé.

### 3 Abstract

As required by the Food and Drug Administration (FDA), stent coatings must be adherent, stable upon time and provide a corrosion protection to the medical devices. In this work, plasma fluorocarbon coatings were investigated for this application. In order to study the effect of the stent interface on the adhesion, the stability and the corrosion properties of the coated devices,  $H_2$  and  $C_2F_6$  plasma etchings were applied prior to the polymerization. The plasma etchings modified the chemical composition and thickness of the oxide layer of the stainless steel and influenced subsequent polymerization. The coating properties were evaluated using flat coated substrates submitted to deformation, ageing and corrosion tests. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS), ellipsometry and Atomic Force Microscope (AFM) were performed to determine the effects of the deformation and the ageing on the chemistry and morphology of the coated samples. Analyses showed that plasma etchings were essential to be performed to promote reproducible polymerization. However, the oxide layer thinning due to the etching but also to the deformation lowered the corrosion resistance of the substrate. After the ageing test, the films proved to be adherent to the 316L stainless steel substrates and no delamination or crack were observed.

## 4 Introduction

Stents are thin wire mesh tubes, mainly made of 316L stainless steel (SS316L), used to provide an internal scaffolding to diseased arteries and to prevent the obstruction of blood flow [37]. In order to decrease the restenosis rate of bare metal stents, which is reoccurrence of the blockage, coated and drug-eluting stents were developed [100]. The coating modifies the surface chemistry of the stent and drugs can be embedded in the coating or grafted on its surface. However, many clinical problems remain with the drug-eluting stents such as in-stent restenosis, thrombosis, stent fractures and coating failures [36, 70-73, 84, 235, 236]. In this work, plasma fluorocarbon films were selected for this application due to their chemical inertness, high hydrophobicity, protein retention capabilities and thromboresistance properties [136, 189, 228].

Previous work from our laboratory showed promising adhesion properties for the fluorocarbon films after a plastic deformation similar to a stent expansion [239, 278, 287]. However, nano-defects were detected by Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) [18] which led to water diffusion during immersion in aqueous media, coating delamination and chemical modifications [288]. To lower the nano-defects density and to promote initial film growth, different plasma etching sequences were applied prior to the coating deposition.  $C_2F_6$  [148, 149] and  $H_2$  [140, 143-145] precursors were selected for the plasma etchings due to their capacity to etch oxides. Fluorocarbon plasmas produce atomic fluorine in the plasma discharge, which is responsible for the etching [153, 156]. However, a thin fluorocarbon layer is formed during  $C_2F_6$  etching which limits the etching efficiency [152, 153]. Hydrogen etching was performed after the  $C_2F_6$  etching due to its capacity for etching fluorocarbon [146] and oxide [140, 143-145] layers and to form hydroxides [176, 177] at the oxide surface. The importance of hydroxide and its cleavage during the first steps of fluorocarbon film polymerization was previously demonstrated [304].

The aim of this work was to evaluate the adhesion, the stability and the corrosion protection ability of fluorocarbon films deposited on plasma etched 316L stainless steel. These properties are essential to be evaluated for the stent application according to the Food and Drug Administration (FDA) [97, 98]. Two etching sequences, a hydrogen plasma and a

series of  $C_2F_6$  plasmas followed by hydrogen plasmas repeated eight times, were performed on the 316L stainless steel substrates in order to modify the oxide layer thickness, the chemical composition of the interface and the coating initiation. Plasma fluorocarbon films about 30 nm thick were deposited on the etched stainless steel. Flat coated samples were deformed by a small punch test technique in order to study the coating properties after a plastic deformation. Static ageing tests in deionized water were performed for two weeks to evaluate the stability of the coating in aqueous media. Tafel measurements were used to assess the corrosion rates of the coated specimens. The specimens were also characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS), ellipsometry and Atomic Force Microscope (AFM). The characterizations were compared to those obtained from non-etched specimens.

## **5 Experimental part**

### **5.1 Sample preparation**

Disks of 12.7 mm diameter were punched from 316L stainless steel plates of 0.5 mm thickness (Goodfellow, Devon, PA, USA). The substrates were cleaned in an ultrasonic bath and subjected to an electropolishing and an acid dipping procedure described in detail elsewhere [13, 15]. Two plasma etching sequences were performed on the electropolished SS316L samples in a radio-frequency plasma reactor (13.56 MHz) prior to the coating deposition. The first plasma sequence consisted of a  $H_2$  plasma and the other of a series of  $C_2F_6$  plasma followed by a  $H_2$  plasma repeated eight times, namely etching X8. Pulsed afterglow plasma polymerization for five minutes in a mixture of  $C_2F_6$  and 6% of  $H_2$  was carried out in the same reactor as the etchings to avoid contact with air. The details of the plasma treatments are summarized in Table 22 and were already described in detail elsewhere [304].

Table 22. Plasma treatment parameters

| Parameters                         | Etchings   |  | Polymerization   |
|------------------------------------|--|--|--|
|                                    | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>                            | H <sub>2</sub>   | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + H <sub>2</sub>                         |
| Peak power                         | 100 W  | 100 W  | 150 W  |
| Duty cycle                         | 25%<br>(t <sub>on</sub> =100ms; t <sub>off</sub> =300ms) | 25%<br>(t <sub>on</sub> =100ms; t <sub>off</sub> =300ms) | 5.3%<br>(t <sub>on</sub> =5ms;<br>t <sub>off</sub> =90ms)              |
| Gas pressure                       | 0.200 mbar   | 0.930 mbar   | 0.930 mbar   |
| Gas flow rate                      | 5 sccm   | 10 sccm  | 19.0 sccm C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> and<br>1.2 sccm H <sub>2</sub> |
| Distance to the<br>powered antenna | 6 cm   | 6 cm   | 11 cm  |
| Treatment time                     | 100 s  | 100 s  | 300 s  |

## 5.2 Deformation method

Coated samples were deformed up to 25% using a small-punch test device mounted on a SATEC T20000 testing machine (Instron, Norwood, MA, USA) as previously described [278, 287]. All the deformation experiments were done in ambient air at a displacement rate of 0.05 mm/s and a maximal load of 2200 N. The subsequent analyzes were performed on the topmost part of the deformed samples, where the 25% deformation occurs. This deformation rate was chosen in agreement with the works of Migliavacca et al. [51]. The deformation rate in a 316L stainless steel stent could reach up to 25% in localized areas as calculated by finite element modeling.

## 5.3 Ageing tests

Ageing tests of two weeks in deionized water were performed in an incubator warmed at 37 ± 2 °C. The samples were inserted in a custom-made sample holder made of high density polyethylene as previously described [288]. Only the coated surfaces, 0.64 cm<sup>2</sup> and 0.32 cm<sup>2</sup> for flat and deformed samples were exposed to the deionized water, respectively. Sample holders and deionized water were previously sterilized by autoclave in order to prevent bacterial contamination.

#### 5.4 Corrosion tests

The corrosion resistance of coated samples was investigated using a 1L three-electrode glass corrosion cell and compared to as-received and electropolished 316L stainless steel. A graphite counter-electrode was used as the auxiliary electrode and a saturated calomel electrode as the reference electrode relative to which all the potentials are expressed. Measurements were performed with Model K47 Corrosion Cell System and VersaSTAT 3 Potentiostat controlled by Versa-Studio software (AMETEK Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, USA). Corrosion measurements were done in aerated pH 7.4 Phosphate Buffered Saline (PBS, Sigma Aldrich Canada Ltd, Oakville, On, Canada) heated at  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  and stirred by mechanical agitation. The area exposed to the solution is  $0.16 \text{ cm}^2$  for flat samples and  $0.32 \text{ cm}^2$  for deformed samples. Tafel extrapolation was used to calculate the corrosion rate of the samples. First, the, Open Circuit Potential (OCP) was monitored and stabilized for 1 hour after the immersion of the samples. Then, the potential was held constant at 300 mV below the OCP for 10 minutes. Finally, the Tafel plot was scanned by ranging the potential between -300 mV and + 1 V from OCP at a scan rate of 10 mV/s. The calculation of the corrosion rate (CR) in mm/year is based on Faraday's law (*Equation 14*).

$$CR = 0.003272 * i_{corr} * \frac{EW}{d} \quad \text{Equation 14}$$

where 0.003272 is a conversion factor (mm g/ $\mu\text{A}$  cm year) according to the ASTM G102 [305],  $i_{corr}$  is the corrosion current density in  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , EW is the equivalent weight of SS316L and d is the SS316L density: 27.9 and 7.8 g/ $\text{cm}^3$  respectively [306].

#### 5.5 Coating characterization

The surface composition was investigated using an X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS - PHI 5600-ci spectrometer, Physical Electronics USA, Chanhassen, MN, USA). Survey and high resolution spectra were acquired at a detection angle of  $45^\circ$  using the  $K\alpha$  line of a standard aluminum and magnesium X-ray source respectively operated at 300 W. The

curve fittings for the survey and high-resolution C(1s) peaks were determined by means of least square using a Shirley background subtraction. Three different spots per sample were analyzed. Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ARXPS) were performed on non-coated electropolished and plasma etched SS316L using the  $K\alpha$  line of a standard aluminum source operated at 300 W. ARXPS was obtained by collecting spectra from 3 take-off angles, namely  $20^\circ$ ,  $50^\circ$  and  $90^\circ$  which are defined as the angle between the surface and the detector.

Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) characterizations were performed using a ToF-SIMS IV instrument (Ion-TOF GmbH, Germany) with 25 keV pulsed  $\text{Ga}^+$  beam at an angle of  $45^\circ$  and a 1.6 pA pulsed current. Positive and negative ion mass spectra were acquired from a  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  area. Sputtering for depth profiling was performed over a surface of  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  with a  $\text{Xe}^+$  beam of 500 eV and a current of 20 nA.

The film thickness of non-deformed samples was evaluated by ellipsometry before and after the ageing tests. The measurements were done with a spectroscopic ellipsometer UVISSEL (HORIBA Yvon Jobin, Edison, NJ, USA) using 100 wavelengths from 400 nm to 800 nm at an incidence angle of  $55^\circ$ . The fluorocarbon film was fitted with the three-parameter Cauchy law. Surface imaging was performed using an Atomic Force Microscope (AFM, Dimension<sup>TM</sup> 3100, Veeco, Woodbury, NY, USA) operated in Tapping Mode and equipped with an ultra sharp silicon tip (typical tip radius of 2 nm). Visualization and analysis of the morphology were performed using the WSxM software [279].



## 6 Results and discussion

### 6.1 Chemical composition

The surface composition of the etched SS316L was evaluated by ARXPS as shown in Table 23. Oxidation of the samples had occurred due to the sample transfer in ambient air to the XPS chamber. The three samples investigated showed different surface chemical composition. The surface of the electropolished SS316L was mainly composed of a mixture of chromium and iron oxides [111, 114, 115] with phosphorus contaminants due to the electropolishing process as previously observed [13]. The etched H<sub>2</sub> SS316L showed a lower carbon, oxygen, phosphorus content and fluorine was detected due to the contamination from the reactor wall during the hydrogen etching. The etched X8 SS316L exhibited a low oxygen and chromium concentration as compared to the other samples, which agreed with previous XPS depth profiles [304]. A large amount of fluorine was detected due to the diffusion of fluorine during the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> etchings. No phosphorus was detected on the etched X8 SS316L samples.

*Table 23. Chemical surface composition of etched and electropolished SS316L measured by ARXPS*

| Sample                          | Angle (°) | Atomic composition (%) |      |      |      |      |     |     |
|---------------------------------|-----------|------------------------|------|------|------|------|-----|-----|
|                                 |           | C                      | O    | F    | Cr   | Fe   | Ni  | P   |
| Electropolished<br>SS316L       | 20        | 44,1                   | 40,4 | 1,7  | 4,9  | 5,9  | 0,2 | 2,8 |
|                                 | 50        | 24,1                   | 48,0 | 2,4  | 11,4 | 10,9 | 1,5 | 1,8 |
|                                 | 90        | 20,1                   | 48,2 | 1,5  | 13,8 | 13,2 | 1,9 | 1,4 |
| Etched H <sub>2</sub><br>SS316L | 20        | 45,8                   | 30,7 | 13,0 | 4,6  | 4,0  | 0,5 | 1,3 |
|                                 | 50        | 19,0                   | 31,3 | 25,0 | 11,7 | 10,0 | 2,6 | 0,4 |
|                                 | 90        | 14,8                   | 30,9 | 21,9 | 12,9 | 15,4 | 4,1 | 0,1 |
| Etched X8<br>SS316L             | 20        | 39,8                   | 13,5 | 31,7 | 3,9  | 9,2  | 2,0 | 0   |
|                                 | 50        | 15,5                   | 9,9  | 50,2 | 6,8  | 15,2 | 2,4 | 0   |
|                                 | 90        | 12,0                   | 9,1  | 52,3 | 8,2  | 14,3 | 4,1 | 0   |

The film surface composition was measured from the XPS surveys as shown in Table 24. No significant variation of the chemical composition was observed after the deformation as previously reported [239]. The aged samples showed a decrease of the fluorine content and

oxidation as illustrated in Figure 43 with a decrease of the fluorine to carbon ratios and an increase of the oxygen to carbon ratios. The loss of fluorine and oxidation was more important for the non-deformed and aged samples etched X8. The instability of fluorocarbon films in aqueous medium was explained in the works of Tanikella et al. [307] and Touzin and al. [16] by the formation of low molecular weight oxidized chains on the coating surface. These chains are easily breakable and, upon ageing, leave the surface decreasing the fluorine concentration. Oxidation and the loss of fluorine were also observed on the deformed and aged samples. However, the chemical composition was similar for the three types of sample.

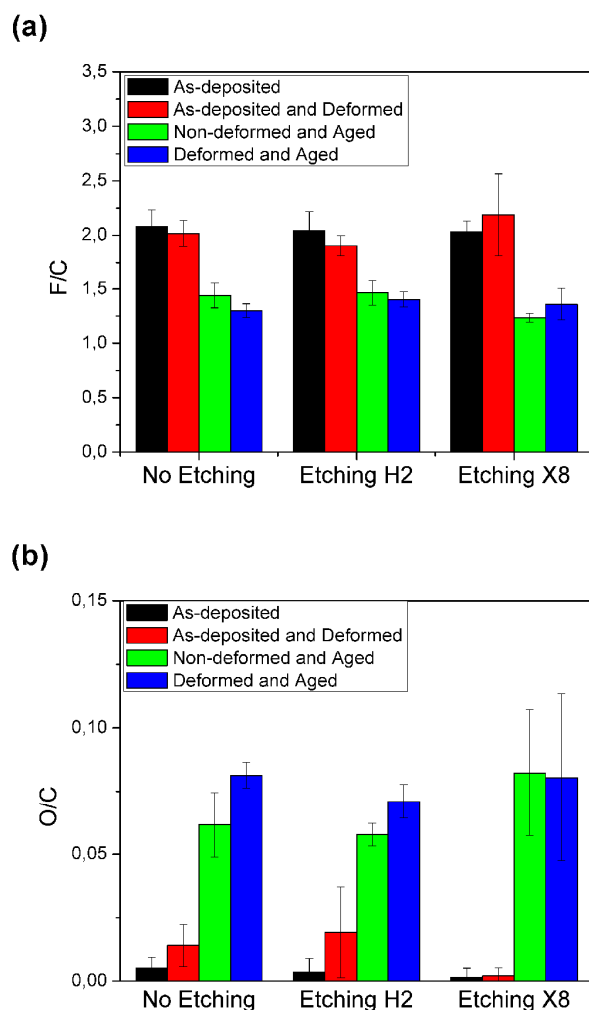


Figure 43 : XPS (a) F/C and (b) O/C atomic ratio of as-deposited, aged, non-deformed and deformed samples

Table 24. Chemical surface composition of the as-deposited and aged samples measured by XPS

| Sample                 | Element | Chemical composition (%) |           |              |           |
|------------------------|---------|--------------------------|-----------|--------------|-----------|
|                        |         | As-deposited samples     |           | Aged samples |           |
|                        |         | Non-deformed             | Deformed  | Non-deformed | Deformed  |
| No Etching             | F       | 67 ± 2                   | 67 ± 1    | 57 ± 2       | 54 ± 1    |
|                        | C       | 33 ± 2                   | 33 ± 1    | 40 ± 2       | 42 ± 1    |
|                        | O       | 0.2 ± 0.1                | 0.5 ± 0.3 | 2.5 ± 0.6    | 3.4 ± 0.3 |
| Etching H <sub>2</sub> | F       | 67 ± 2                   | 65 ± 2    | 58 ± 2       | 57 ± 1    |
|                        | C       | 33 ± 2                   | 34 ± 1    | 40 ± 2       | 40 ± 1    |
|                        | O       | < 0.1                    | 0.7 ± 0.6 | 2.3 ± 0.2    | 2.9 ± 0.3 |
| Etching X8             | F       | 67 ± 1                   | 67 ± 1    | 53 ± 1       | 56 ± 3    |
|                        | C       | 33 ± 1                   | 31 ± 4    | 43.1 ± 0.5   | 41 ± 2    |
|                        | O       | < 0.1                    | < 0.1     | 4 ± 1        | 3 ± 1     |

The high resolution C(1s) spectra were decomposed in five peaks, assigned to C-H and C-C (BE = 285-285.8eV), -C-CF (BE = 286.5-287.8 eV), -CF (BE = 288.6-290 eV), -CF<sub>2</sub> (BE = 292 eV) and -CF<sub>3</sub> (BE = 294-294.8 eV) [171]. As oxygen was detected in the survey spectra of the aged samples, C-O (BE = 286.4-287 eV), C=O (BE = 288-288.4 eV) and O-C=O (BE = 289.1-289.6 eV) groups probably contributed to their C(1s) spectrum [291]. The C-C/C-H and CF<sub>2</sub> bonding contributions are reported in Table 25. The aged samples exhibited a decrease of the CF<sub>2</sub> content and the occurrence of C-C/C-H bonds indicating a modification of the film chemistry, which agreed with the survey scans and the formation of low molecular weight oxidized chains. A lower CF<sub>2</sub> content, a higher C-C/C-H content and O/C ratio were observed on the aged samples indicating film instabilities in aqueous media.

Table 25. Component proportions of the as-deposited and aged samples measured by XPS

|                        | Component       | Proportion (%)       |          |              |          |
|------------------------|-----------------|----------------------|----------|--------------|----------|
|                        |                 | As-deposited samples |          | Aged samples |          |
|                        |                 | Non-deformed         | deformed | Non-deformed | deformed |
| No Etching             | C-C/C-H         | 0                    | 0        | 14 ± 5       | 24 ± 5   |
|                        | CF <sub>2</sub> | 56 ± 7               | 59 ± 1   | 48 ± 2       | 43 ± 4   |
| Etching H <sub>2</sub> | C-C/C-H         | 0                    | 0        | 16 ± 2       | 19 ± 3   |
|                        | CF <sub>2</sub> | 57 ± 6               | 50 ± 3   | 48 ± 5       | 43 ± 1   |
| Etching X8             | C-C/C-H         | 0                    | 0        | 23 ± 4       | 20 ± 6   |
|                        | CF <sub>2</sub> | 56 ± 3               | 59 ± 5   | 41 ± 1       | 42 ± 4   |

ToF-SIMS Cr<sup>+</sup> and O<sup>-</sup> depth profiles are shown in Figure 44. The samples exhibited a layer rich in chromium and oxygen on their surfaces, which is characteristic for stainless steels. The formation of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer at the stainless steel surface prevents further oxidation of the material [114]. The 25% deformation induced a width reduction of about 60-70% of the Cr<sup>+</sup> signal, observed in Figure 44a, which indicated a decrease of the chromium layer thickness. The thickness reductions are almost the same for all different etchings. However, the non-etched sample and the etched samples showed different O<sup>-</sup> profiles (Figure 44b). The O<sup>-</sup> profiles of the non-etched specimen agreed with the chromium layer thinning. However, the etched specimens exhibited similar width of the O<sup>-</sup> profiles before and after deformation, suggesting that the etched oxide layers are prone to post-oxidation. Previous NEXAFS analyses revealed the presence of nanopores in the films which affected the film stability [20]. Oxygen and water diffusion through these pores are suspected to provoke the oxide layer thickening. The ageing tests provoked enlargement of the Cr<sup>+</sup> and O<sup>-</sup> fragments profiles, as observed in the Figure 44c and d. Wambach et al. [308] showed that oxidation rate of the stainless steel was about 10 times higher in water than in air. The oxidation was more important for the etched X8 samples, which agreed with the observations on the oxide layer stability. The thinning and the damages caused by the plasma etchings appeared to affect the stability of the oxide layer.

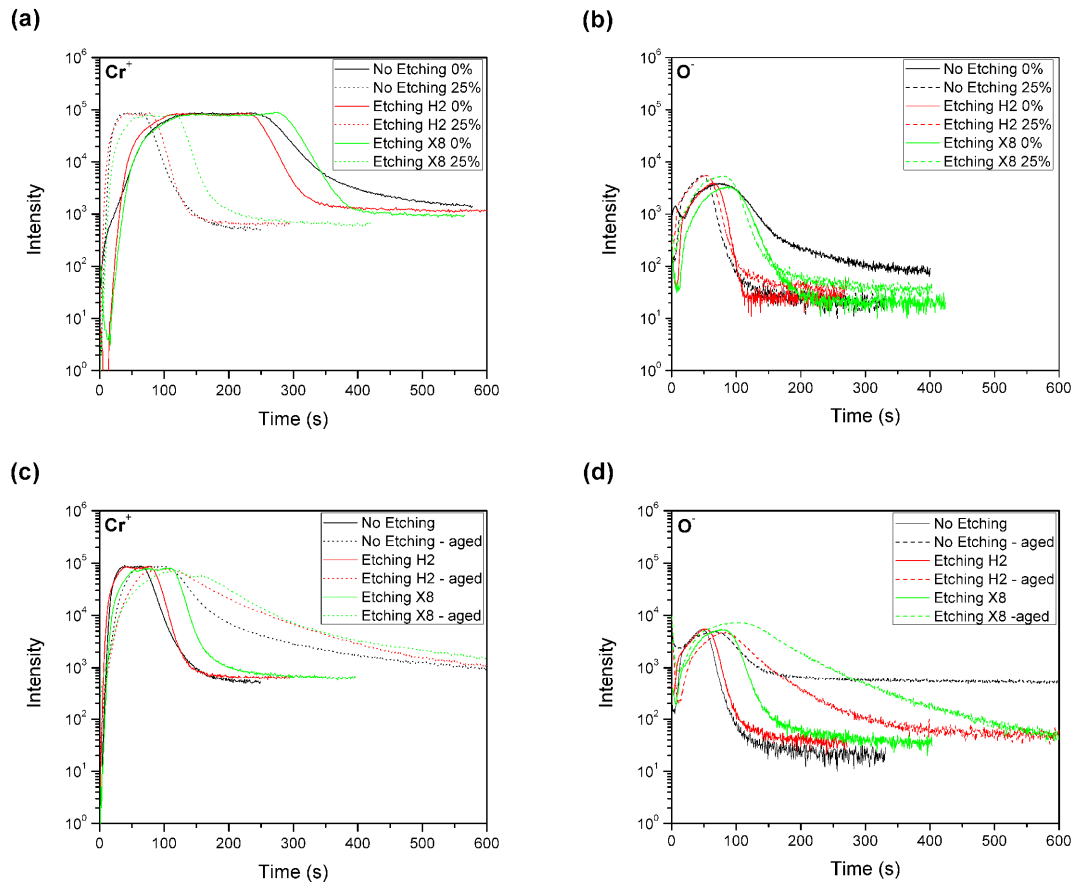


Figure 44 : ToF-SIMS depth profile of  $Cr^+$  and  $O^-$  fragments of (a-b) as-deposited samples before and after deformation and (c-d) deformed samples before and after ageing

## 6.2 Film thickness and morphology

The film thickness was evaluated by ellipsometry on three non-deformed specimens per etching treatment before and after the ageing tests as summarized in Table 26. The film thickness of deformed samples was not evaluated due to the sample bending. An average thickness of about 30 nm and an index of refraction of about 1.3 were observed for the as-deposited films. Previous works on the influence of the etching treatments on the film polymerization indicated a higher growth rate during the first polymerization steps [304]. These differences resulted in a variation of thickness of a few nanometers after 5 minutes. However, the non-etched samples showed an important thickness variation between the samples, indicating a lack of reproducibility. Contaminants could affect the surface

chemistry of the stainless steel and the subsequent film growth. Phosphorus remained on the stainless steel after the electropolishing as observed by ARXPS in Table 23.

After the ageing tests, an increase of 40-50% of the film thickness was observed for the etched X8 specimens as compared to 10-20% for the non-etched and etched H<sub>2</sub> specimens. The thickness and chemical composition variations due to ageing could be provoked by water intake as previously observed by Touzin et al. [16] Chemical modifications of the interface and the film are also capable of influencing the film thickness measurement. XPS analysis shown in Table 24 indicated a loss of fluorine content, an increase of the carbon content and oxidation of the fluorocarbon films. The trend was more pronounced for the etched X8 samples. The refractive index of the fluorocarbon films was calculated at a wavelength of 800 nm as shown in Table 26. An increase of 10% was observed for the etched X8 samples. The increase of the thickness and the refractive index could be explained by post-oxidation of the oxide layer due to the ageing as observed with ToF-SIMS characterizations (Figure 44d). The etched X8 sample exhibited a thicker oxide layer due to the ageing. The substrate used in the ellipsometry model was an electropolished SS316L sample. Therefore, the variation of the oxide layer thickness was not considered. The refractive indexes at a wavelength of 800 nm of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are about 2.3 [309, 310] and 2.7 [310] respectively which are higher than fluorocarbon films. The thickness and the refractive index measured on the etched samples is then an average of the fluorocarbon film and the oxide layer.

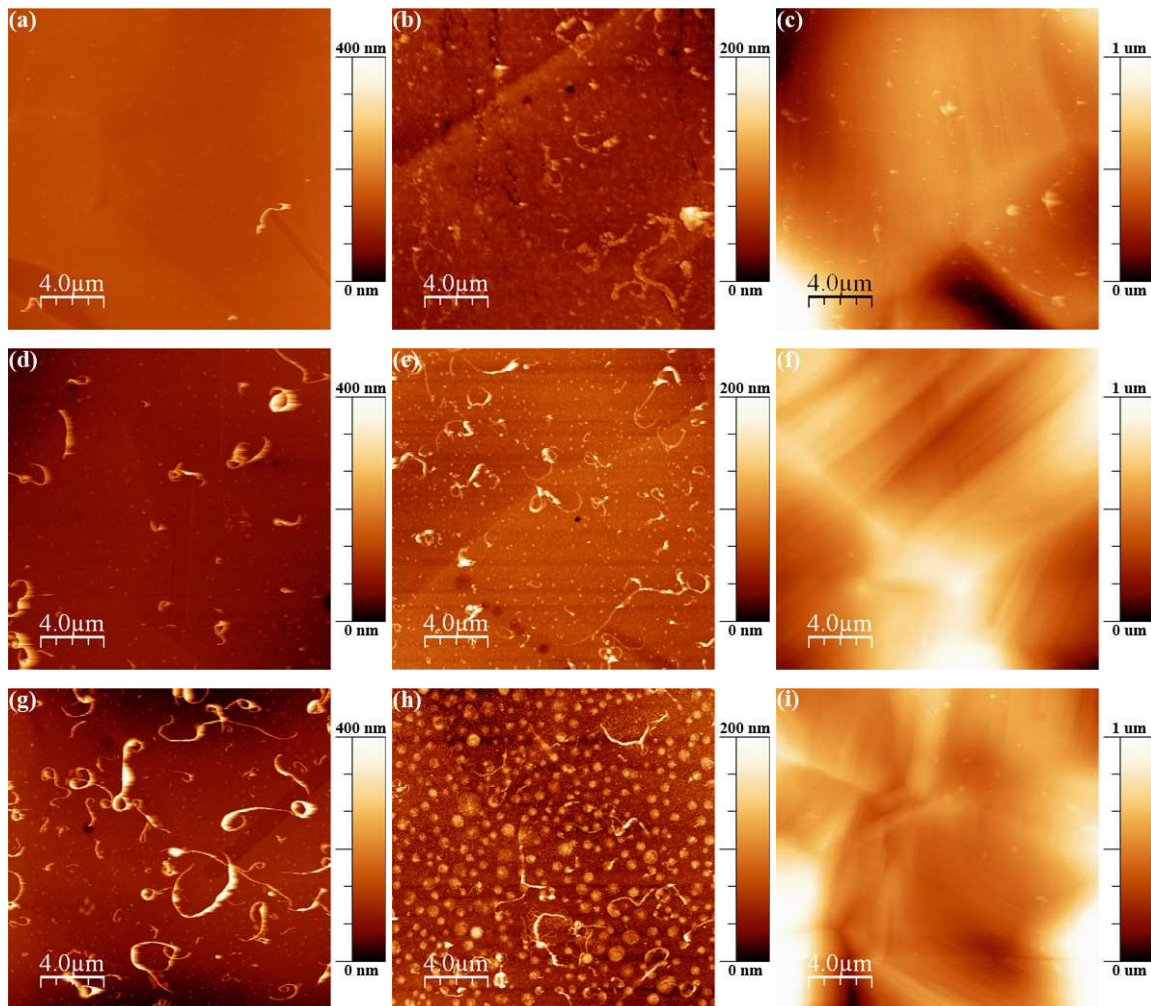
*Table 26. Film thickness and refractive index before and after ageing evaluated by ellipsometry*

|                        | Film thickness (nm) |            | Variation (%) | Refractive index   |             | Variation (%) |
|------------------------|---------------------|------------|---------------|--------------------|-------------|---------------|
|                        | As-deposited films  | Aged films |               | As-deposited films | Aged films  |               |
| No Etching             | 26 ± 11             | 29 ± 12    | 11            | 1.27 ± 0.07        | 1.31 ± 0.02 | 3             |
| Etching H <sub>2</sub> | 30 ± 2              | 34 ± 3     | 16            | 1.31 ± 0.01        | 1.34 ± 0.04 | 3             |
| Etching X8             | 34 ± 1              | 49 ± 2     | 43            | 1.31 ± 0.01        | 1.44 ± 0.07 | 10            |

The film morphology was visualized by AFM as shown in Figure 45. As-deposited films exhibited, in Figure 45(a, d, g), a similar surface with the formation of a uniform film over

the SS316L surface with the growth of ribbon-like features. These features are formed during the film polymerization due to the migration of adsorbed radicals during the off time of the pulsed plasma discharge as explained by Millela et al. [203].

After the ageing tests, circular protrusions were observed in Figure 45(b, e, h) on the non-deformed samples. Nanopores in the fluorocarbon films were previously detected by NEXAFS [304] which could lead to water infiltration. The areal density of the protrusions was lower for the etched X8 samples but their size was larger. In agreement with the ToF-SIMS depth profiles, these protrusions could be due to localized post-oxidation of the oxide layer. After the 25% deformation and the two weeks immersion in deionized water, the morphology of the samples is dominated by the movement of substrate grains and the occurrence of slip bands as observed in Figure 45(c, f, i). No coating delamination and cracks were observed on all samples even after an ageing of two weeks, indicating that the coating adhesion and cohesion is sufficient to resist to a stent expansion. Protrusions were observable on the aged and deformed etched X8 samples, but with a lower density as compared to the non-deformed etched X8 samples. As no major modification of the film chemistry between the non-deformed and deformed aged samples was observed by XPS (Table 24), the higher resistance to the occurrence of protrusions could be explained by the deformation of the nanopores due to relative movements of the different layers of polymer [18]. Also ToF-SIMS profiles (Figure 44d) showed an oxidation of the interface of the deformed samples due to the ageing.



*Figure 45 : AFM images of the non-etched samples (a) as-deposited (b) aged (c) deformed and aged, of the H<sub>2</sub> etching samples (d) as-deposited (e) aged (f) deformed and aged, and the etching X8 samples (g) as-deposited (h) aged (i) deformed and aged*

### 6.3 Corrosion rates

Corrosion rates calculated from the Tafel plots of non-deformed and deformed samples are shown in Table 27. Non-coated and non-deformed electropolished SS316L showed a higher corrosion resistance as compared to the as-received SS316L due to the uniformity of the new oxide layer formed after the electropolishing [116, 306, 311]. Fluorocarbon films deposited on the electropolished SS316L lowered the corrosion rate by about factor 2, which indicates the corrosion protection provided by the fluorocarbon films. Etched and coated samples exhibited a higher corrosion rates as compared to the coated and electropolished samples. A lower corrosion rate was expected due to the lower nano-defects



density in the fluorocarbon films deposited on etched SS316L as previously detected by NEXAFS [304]. As measured by AFM, the coating had similar roughness of about 7-9 nm over a surface area of 20 x 20  $\mu\text{m}^2$  [304]. The importance of the chromium oxide layer thickness and its enrichment in Cr(VI) for the corrosion protection of stainless steel was demonstrated in the works of Wallinder et al. [312] and Shahryari et al. [313] Plasma etchings performed in this work decreased the oxide layer thickness and chromium content as previously observed [304] and, therefore, decreased the corrosion protection of the etched and coated samples. Also, NEXAFS measurements performed in polarized light, revealed an increased linearity of the polymeric structure for the etched X8 and coated samples, indicating straighter nanopores which would therefore be more permeable/conductive even if in lesser number. That corroborates the AFM observations of less dense but larger protrusions due to interfacial corrosion for these samples.

After the 25% deformation, the corrosion rates for most of the samples increased except for the etched X8 samples. However, the film provided a corrosion resistance with the decrease of the corrosion rate by about a factor 5 by comparing the non-coated with the coated electropolished SS316L. The increase of the film barrier properties is explained by the vertical movement and the fragmentation of the nanopores as suggested by Hale et al. [18] The deformed and etched X8 samples showed a different trend with the decrease of the corrosion rate. This different behavior could be attributed to less numerous but straighter nanopores which one deformed become individually no more permeable/conductive than the deformed nanopores of the coatings on the otherwise prepared substrates. Collectively they therefore become less permeable/conductive.

*Table 27. Corrosion rates of non-deformed and deformed samples*

| Samples                             | Corrosion rates ( $\mu\text{m}/\text{year}$ ) |       |      |          |       |     |
|-------------------------------------|---|-------|------|----------|-------|-----|
|                                     | Non deformed                                  |       |      | Deformed |       |     |
| As-received SS316L                  | 4.6   | $\pm$ | 0.2  | 6.6      | $\pm$ | 0.1 |
| Electropolished SS316L              | 1.1   | $\pm$ | 0.3  | 4.1      | $\pm$ | 0.6 |
| Coated electropolished SS316L       | 0.46  | $\pm$ | 0.01 | 0.8      | $\pm$ | 0.3 |
| Coated H <sub>2</sub> etched SS316L | 1.3   | $\pm$ | 0.4  | 1.9      | $\pm$ | 0.3 |
| Coated X8 etched SS316L             | 13  | $\pm$ | 2    | 2.6      | $\pm$ | 0.2 |

## 7 Conclusion

This work investigated the effects of plasma etchings on the film adhesion, stability and corrosion resistance properties. Plasma etchings were essential to be performed in order to obtain reproducible coatings, to initiate the polymerization and to lower the nanopores density. As observed by ToF-SIMS, exposure of the SS316L to plasma etchings reduced the chromium oxide layer thickness and lowered the chromium content. No delamination and cracking were detected on the deformed and aged samples, indicating adequate adhesion and cohesion properties of the fluorocarbon film for the stent coating application.

Ageing tests indicated that the film chemistry was modified after an immersion of two weeks in deionized water with a loss of fluorine and oxidation due to the formation of low molecular weight oxidized chains at the film surface. Protrusions were observed by AFM and their density and size were higher on the non-deformed and etched samples, especially for the etched X8 samples. Their occurrence could be due to localized oxidation of the interfacial region of the stainless steel due to water diffusion through nanopores.

Plasma fluorocarbon films were effective to protect the stainless steel from corrosion. The corrosion rates were decreased by a factor 2 before the deformation and by a factor 5 after the 25% deformation. Although they improved the barrier properties of the coatings by lowering the density of nanopores, the plasma etchings provoked a sensitization of the interface to corrosion which partially outweighed these improvements. Further work should investigate methods to stabilize the interface without degrading the film coverage and to lower the nanopores connectivity.

## 8 Acknowledgements

The authors would like to thank Marie Leroy for her help in the corrosion experiments. The authors are grateful to Bastian Douhard of the Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique located in Namur (Belgium) for his help and advices in the ToF-SIMS experiments. The comments and advices provided by Servaas Holvoet and Paula Horny are acknowledged. This work was partially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and by the University Hospital Research Center (St- François d'Assise Hospital) in Quebec City.

## Discussion générale

L'objectif général de ces recherches visait à améliorer les performances des stents coronariens avec la déposition par plasma d'un revêtement fluorocarboné ultramince adhérent. L'évaluation du comportement en déformation des revêtements ultraminces comportait plusieurs défis au niveau de la caractérisation de leurs propriétés et de l'interprétation des résultats. Pour pallier cette problématique, ces travaux ont opté pour l'utilisation d'échantillons plats afin d'effectuer des études fondamentales sur la déposition et l'adhérence des revêtements fluorocarbonés. Des stents non recouverts auraient pu être utilisés comme substrat, mais leur compatibilité aux techniques de caractérisation des matériaux aurait complexifié et limité l'étendue des analyses.

Une méthode appelée *Small Punch Test* (SPT) a été élaborée dans le cadre de ces travaux afin de caractériser les revêtements avant et après déformation. L'avantage de cette technique est la compatibilité des échantillons déformés à la majorité des techniques de caractérisation conventionnelles des matériaux. Ainsi, les propriétés d'adhérence, la stabilité et la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 316L recouvert d'un revêtement fluorocarboné ont été étudiées. Le SPT peut également être adapté à d'autres substrats et revêtements. L'utilisation d'un nouveau matériau comme substrat nécessiterait l'évaluation de la déformation en fonction de la charge appliquée à partir du modèle de Buyn et al. [275, 276] tel qu'effectué à l'annexe A. L'évaluation *in-situ* de la déformation en fonction de la force appliquée permettrait alors de réduire le nombre d'échantillons requis. Dans le cas d'une modification de la nature du revêtement, le comportement mécanique de l'échantillon recouvert ne devrait pas être influencé significativement. Par exemple, l'épaisseur du revêtement étudiée dans ces travaux est inférieure à la tolérance en épaisseur des échantillons d'acier inoxydable 316L.

L'étude sur l'adhérence des revêtements fluorocarbonés après déformation, présentée aux chapitres 3 et 4, a souligné l'importance de l'épaisseur des revêtements sur la cohésion du polymère. Les revêtements de quelques dizaines de nanomètres ont résisté à la déformation plastique tandis que des fissures de nature cohésive sont survenues le long des bandes de

glissements ainsi qu'aux joints de grain pour les revêtements d'une centaine de nanomètres d'épaisseur. Ces résultats concordent avec les travaux réalisés par Baumert et al. [238] qui stipulent que les contraintes interfacielles sont proportionnelles à l'épaisseur du revêtement. Un revêtement mince limite donc ces contraintes, ce qui diminue la possibilité de fissuration. Les mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie dans ces travaux comportent une incertitude due aux modifications de la couche d'oxyde par les décapages plasmas et la variation de la composition chimique des revêtements. Le substrat utilisé lors des modélisations est un substrat d'acier inoxydable 316L électropoli vierge. Les propriétés optiques des substrats sont modifiées par les différents traitements plasmas et ces variations ne sont pas considérées dans la modélisation. Cette limite explique notamment l'augmentation de l'indice de réfraction à 1,44 des revêtements fluorocarbonés déposés sur de l'acier décapé par plasma tel qu'observé au chapitre 6 après un vieillissement de deux semaines. L'indice de réfraction des revêtements polymères est généralement d'environ 1,30 tandis que l'indice de réfraction de l'oxyde de chrome est de 2,3 [309, 310] et de 2,7 pour l'oxyde de fer [310]. L'indice de réfraction ainsi que l'épaisseur mesurée dans le cas des revêtements fluorocarbonés déposés sur de l'acier décapé sont influencés par les traitements de surface de l'acier. Néanmoins, les augmentations d'épaisseur des revêtements en fonction du temps de déposition (chapitre 4) et du vieillissement (Table 26) demeurent réelles, mais leurs importances sont difficilement quantifiables.

Les observations réalisées au chapitre 4 sur l'influence de l'épaisseur des revêtements sur leur adhérence et leur cohésion remettent en question la conception actuelle des DES. En général, les DES sont constitués de revêtements multicouches avec une épaisseur totalisant quelques micromètres. Une telle épaisseur est requise afin d'emmagasiner une quantité suffisante de médicaments et de diminuer les effets secondaires de l'implantation d'un stent. Ces travaux doctoraux montrent que la déposition de revêtements plus minces permettrait d'obtenir une plus forte cohésion ce qui réduirait la probabilité de fissuration et de délamination. Cependant, un amincissement du revêtement provoquerait une diminution de la quantité de médicaments à relarguer. Pour atténuer cet effet, ces travaux privilégient un greffage surfacique permanent de biomolécules plutôt que l'emmagasinage volumique de médicaments. Les travaux de Chevallier et al. [11] démontrent la faisabilité d'un

greffage de phosphorylcoline après une amination du Téflon à la suite d'un plasma d'ammoniaque. Ainsi, le milieu biologique serait en contact permanent avec la molécule choisie. Le choix de la molécule ou d'une combinaison de molécules devient alors stratégique afin de favoriser l'intégration à long terme du dispositif et de favoriser l'endothélialisation. Un désavantage de la diminution de l'épaisseur des revêtements fluorocarbonés est la diminution de l'effet barrière du revêtement et l'augmentation de la proportion de nano-pores tel qu'observés dans les travaux de Hale et al. [18]. L'évaluation de l'effet barrière d'un revêtement ultramine est essentielle afin d'estimer la durabilité du revêtement ainsi que son efficacité à long terme. Une forte diffusion de l'eau et d'ions au travers du revêtement peut affecter la composition du revêtement ainsi que l'interface. Une oxydation de l'interface après une immersion de deux semaines d'un échantillon recouvert dans l'eau déionisée a notamment été observée au chapitre 6 (Figure 44 et Figure 45). Dans le cadre de ces travaux, les revêtements n'ont pas délaminés pour la période étudiée. Cependant, une exposition prolongée pourrait provoquer des délaminations du revêtement. La quantification de la perméabilité du revêtement est donc essentielle pour évaluer la durabilité des revêtements.

Des essais préliminaires sur la perméabilité ionique ont été effectués afin d'évaluer l'effet barrière des revêtements fluorocarbonés à une solution saline de NaCl. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de cette cotutelle de thèse en collaboration avec le professeur Lasâad Dammak du Laboratoire des Matériaux Échangeurs d'Ions (LMEI) de l'Université de Paris XII. L'évaluation de la perméabilité des revêtements a été effectuée par la technique des échanges membranaires. La méthodologie utilisée ainsi que les résultats préliminaires sont présentés à l'annexe C. Dans cette étude, aucune diffusion significative d'ions n'a été observée, car la membrane de polyéthylène utilisée était imperméable à la solution de NaCl. Plusieurs expériences avaient été nécessaires pour caractériser la membrane à cause des nombreuses fuites de la cellule test. L'utilisation d'une membrane perméable est essentielle afin d'observer des variations de conductivité de l'eau déionisée en fonction du temps. À la suite d'une recherche sur ce type de membrane, les membranes de nanofiltration produites par les procédés *track-etched* sont compatibles aux procédés plasmas ainsi qu'aux différents montages d'évaluation de la perméabilité. Par exemple, les

membranes de polycarbonate de la compagnie Sterlitech possèdent des pores d'environ 10 nm de diamètre [314]. Les travaux de Chapman et al. [315] ont utilisé ce type de membrane pour évaluer la perméabilité à l'oxygène et au dioxyde de carbone des revêtements fluorocarbonés et de polyVAA. L'utilisation de ce type de substrat nécessite plusieurs observations au MEB pour vérifier que le revêtement couvre les pores afin de mesurer la diffusion d'ions au travers du revêtement. L'évaluation de l'épaisseur du revêtement à la surface et à l'intérieur des pores est complexe ce qui peut résulter à une incertitude non négligeable sur les mesures d'épaisseur et la perméabilité. Également, la composition et les propriétés du revêtement devraient être évaluées, car une modification de l'interface peut influencer l'initiation de la croissance du revêtement tel qu'observé au chapitre 5.

Outre la méthode proposée pour les essais préliminaires sur la perméabilité (annexe C), des études par spectroscopie d'impédance électrochimique telles qu'effectuées par Barranco et al. [316] et Grundmeier et al. [317, 318] auraient pu être effectuées afin d'évaluer l'incorporation d'eau dans un revêtement ultramine. Cette méthode modélise le revêtement et le substrat par des résistances et capacités électriques. Les variations de capacité du revêtement permettent alors de mesurer indirectement la diffusion de la solution au sein du polymère. Dans le cadre de ces travaux, une évaluation directe de la perméabilité a été privilégiée, car les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont tendance à varier en fonction du modèle utilisé. Cependant, cette méthode a l'avantage de caractériser la diffusion en utilisant des substrats d'acier inoxydable. Les études sur les décapages plasmas de l'acier inoxydable 316L présentées aux chapitres 5 et 6 ont mis en évidence l'importance de la nature de la surface du substrat pour initier la croissance des revêtements fluorocarbonés. La fonctionnalisation de la surface de l'acier avec de l'hydroxyde a favorisé l'initiation de la croissance uniforme d'un revêtement fluorocarboné à faible teneur en nano-pores tel que schématisé à la Figure 46. En comparaison, le modèle de la croissance activée proposé par d'Agostino et al. [148, 149, 169-171] stipule que l'activation du substrat est essentielle pour débiter la croissance du revêtement et s'effectue par un transfert d'énergie du plasma vers la surface lors de la polymérisation. Afin d'approfondir le modèle proposé sur la croissance des revêtements, il

aurait été intéressant de caractériser la chimie du plasma et les interactions plasma-surface. L'utilisation de différentes techniques de diagnostic plasma telles que l'émission optique, la spectrométrie de masse et la fluorescence induite par laser (LIF) auraient permis d'étudier d'une manière fondamentale les mécanismes de formation et de croissance des revêtements. Également, ces techniques permettent d'effectuer un contrôle de procédé *in-situ* et aideraient au transfert du procédé développé dans ces travaux aux échantillons tubulaires tels que les stents coronariens.

Les différentes observations sur l'influence du prétraitement des chapitres 5 et 6 suggèrent qu'une optimisation du prétraitement par plasma d'hydrogène pourrait diminuer la teneur en nano-pores des revêtements avec l'augmentation du nombre de sites initiateurs à la polymérisation. Un revêtement avec une plus faible teneur en défauts pourrait augmenter l'effet barrière du revêtement ce qui augmenterait la durabilité et la stabilité à long terme. Cependant, les décapages par plasma de la couche d'oxyde de chrome provoquent une diminution de son épaisseur et de la résistance à la corrosion des échantillons. Les phénomènes de corrosion sont préoccupants pour les stents, car les propriétés mécaniques des dispositifs en sont affectées. Des cassures peuvent survenir et sont l'une des causes de la resténose et de la thrombose [83-85]. Également, une corrosion accélérée pourrait entraîner le relargage d'ions potentiellement toxiques dans le corps humain et leur transport par le système sanguin [90, 91]. La conservation de l'intégrité de la couche d'oxyde de chrome et la formation d'hydroxydes à la surface de l'acier sont donc requises au niveau de la polymérisation et de la résistance à la corrosion des stents. Afin d'augmenter simultanément les propriétés d'adhérence, la stabilité et l'effet barrière des revêtements fluorocarbonés en milieu aqueux, il apparaît souhaitable d'accroître l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome et de favoriser la formation d'hydroxydes à la surface. Une étude démontrant l'effet d'un accroissement de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur la résistance à la corrosion serait intéressante à réaliser de même que l'optimisation du décapage à l'hydrogène. Les travaux de Wang et al. [319] ont démontré qu'il était possible de déposer par plasma un revêtement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en utilisant un précurseur de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  et de l'argon. Ainsi, cette méthode permettrait de traiter l'acier électropoli en utilisant que des procédés plasmas.



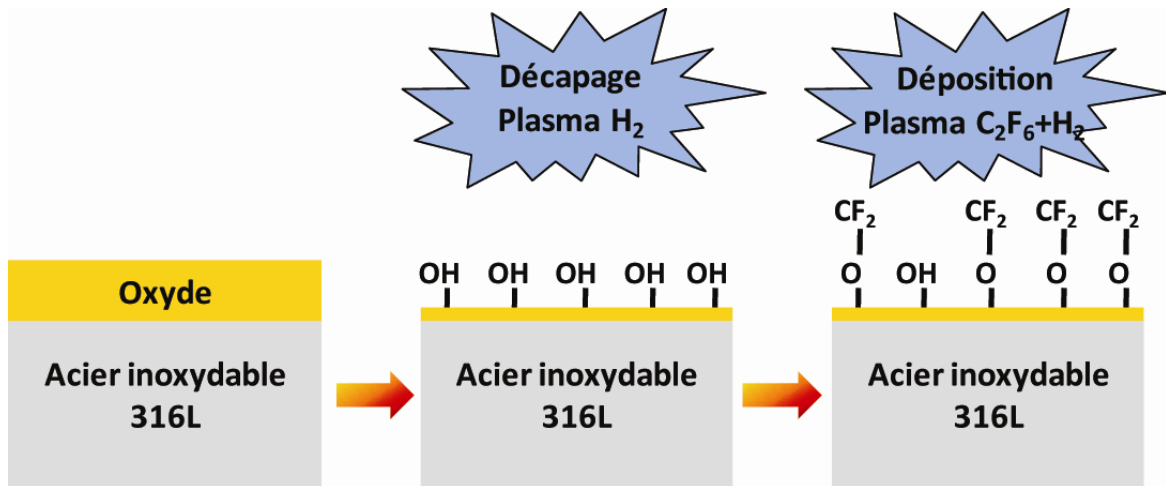


Figure 46 : Schéma de la croissance des revêtements fluorocarbonés sur de l'acier inoxydable 316L

Plusieurs stratégies sont à explorer au niveau de la conception du revêtement afin d'augmenter l'effet barrière tel que la déposition de multicouches et de polymères composites. La déposition d'un revêtement à effet barrière élevé à la surface de l'acier ou entre deux couches fluorocarbonées pourrait augmenter l'effet barrière du revêtement. D'après les travaux de Yanaka et al. [320], un revêtement ultramine ( $\sim 30$  nm) de  $\text{SiO}_x$  a permis de réduire d'un facteur 100 la perméabilité d'un substrat de PET à l'oxygène. Les travaux de Palumbo et al. [321] ont démontré qu'il était possible de déposer par plasma des revêtements fluorocarbonés sur de l'acier inoxydable recouvert d'une couche de  $\text{SiO}_x$ . Cependant, une faible déformation plastique d'un revêtement  $\text{SiO}_x$  de l'ordre de 1% a induit des fissures [320, 322], ce qui a réduit considérablement l'effet barrière de ce matériau [323]. Un revêtement capable de se déformer est alors à privilégier pour une utilisation visant les stents coronariens. Par exemple, les travaux de Sacher [324] et de Chen et al. [325] démontrent que le parylène, un revêtement polymère, diminue la diffusion de vapeur d'eau. Également, l'incorporation de particules inorganiques au sein du revêtement permettrait de diminuer la perméabilité d'un revêtement d'un facteur 10-100 d'après les travaux théoriques de Lape et al. [326]. Ces stratégies pourraient certainement améliorer l'effet barrière du revêtement et sont à étudier. Cependant, le revêtement multicouche ou composite développé devra respecter l'ensemble des propriétés requises pour les stents coronariens, soit l'obtention d'un compromis entre l'adhérence, la stabilité et l'effet barrière afin de concevoir un revêtement performant pendant plusieurs années.

## Conclusion et perspectives

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet visant à améliorer les performances cliniques des stents coronariens avec la déposition par plasma d'un revêtement fluorocarboné ultramine. Le revêtement permet la modification de la composition surfacique de l'acier inoxydable, offre la possibilité de greffer des biomolécules et augmente la résistance à la corrosion. Les revêtements polymères jumelés avec des médicaments ont démontré leur efficacité avec la commercialisation des stents à relargage de médicaments (DES). Cependant, plusieurs défaillances sont rapportées après l'expansion d'un stent recouvert telles que des délaminations du revêtement et l'apparition de fissures, ce qui influencent l'efficacité et la durabilité de ces dispositifs. L'évaluation de l'adhérence et du comportement en déformation des revêtements pour les stents recouverts est essentielle selon la FDA, cependant aucune méthode spécifique n'est proposée [96-98]. Ceci s'explique par la limitation des techniques actuelles d'évaluation de l'adhérence, ce qui restreint l'étendue des études.

Ces travaux doctoraux, réalisés en cotutelle entre le Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie et le Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface, se sont donc concentrés sur cette problématique en étudiant les propriétés d'adhérence en déformation des revêtements fluorocarbonés ultramines pour les stents coronariens. Quatre objectifs spécifiques avaient été proposés, soit le développement d'une technique d'évaluation de l'adhérence propre aux stents recouverts, la caractérisation des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma avant et après déformation, la caractérisation de la croissance des revêtements fluorocarbonés en fonction de la nature de l'interface, ainsi que l'évaluation et l'amélioration de l'adhérence, de la stabilité et de la résistance à la corrosion des revêtements fluorocarbonés déposés sur l'acier inoxydable 316L.

Afin d'étudier le comportement en déformation des revêtements fluorocarbonés ultramines déposés sur l'acier inoxydable 316L, une méthode appelée le *Small Punch Test* (SPT) a été conçue et présentée au chapitre 3. La publication de ce chapitre sur l'élaboration du SPT a été mise en valeur sur la page couverture du journal

*Macromolecular Materials and Engineering* telle que présentée à l'annexe B. Depuis sa conception, le SPT est couramment utilisé au LBB [18-20, 288] ainsi qu'au LGPPTS [327] pour caractériser l'effet d'une déformation plastique sur les propriétés des revêtements polymères. Son utilisation avec les revêtements fluorocarbonés ultraminces a permis de caractériser leur résistance en déformation en fonction d'une variation de leur épaisseur. Les revêtements d'environ 35 nm ont résisté à une déformation de 25% sans fissurer, tandis que les revêtements plus épais ont fissuré le long des bandes de glissement ainsi qu'aux joints de grain sans toutefois délaminer. Ces résultats indiquent que les revêtements ultraminces sont à privilégier au niveau de l'adhérence.

Ces travaux doctoraux ont également mis en évidence l'importance des décapages plasmas sur l'initiation de la croissance des revêtements fluorocarbonés. Plus spécifiquement, les plasmas d'hydrogène ont engendré la formation d'hydroxyde à la surface de l'acier inoxydable 316L qui a agi comme sites initiateurs à la croissance des revêtements fluorocarbonés tel que proposé au chapitre 5. Les décapages à l'hydrogène ont favorisé la croissance d'un revêtement riche en  $\text{CF}_2$  avec des chaînes orientées perpendiculairement au substrat tel qu'observé au NEXAFS. Des essais de corrosion réalisés au chapitre 6 ont également montré que les revêtements fluorocarbonés ultraminces ont diminué le taux de corrosion d'un facteur 2 pour les échantillons non déformés et d'un facteur 5 après une déformation de 25%. Cependant, les décapages par plasma ont réduit globalement la résistance à la corrosion de l'acier décapé et favorisé son oxydation à la suite d'une immersion en milieu liquide à cause de l'amincissement de la couche d'oxyde.

Les perspectives de ce projet sont nombreuses. Ces travaux ont démontré l'importance de l'épaisseur du revêtement fluorocarboné ainsi que l'effet de la composition et de l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome de l'acier sur les propriétés des échantillons. Des études sur l'optimisation des paramètres d'opération du décapage par plasma d'hydrogène pourraient mener à la déposition d'un revêtement à plus faible teneur en nano-pores avec l'augmentation de la densité de sites précurseurs. La déposition d'un revêtement continu diminuerait la possibilité d'infiltration de l'eau, augmenterait la stabilité et la durabilité. Cependant, l'évaluation de la perméabilité du revêtement à l'eau et aux ions est un élément

essentiel et complexe. Les travaux sur l'évaluation de la perméabilité à l'aide d'une cellule de diffusion membranaire (annexe C) sont à continuer et les mesures par spectroscopie d'impédance (mettre référence) sont à explorer afin d'évaluer la perméabilité et l'absorption d'eau dans le revêtement polymère.

Plusieurs approches sont envisageables afin d'augmenter la résistance à la corrosion de l'acier recouvert. Au niveau des revêtements, une augmentation de la réticulation pourrait améliorer l'effet barrière de la couche fluorocarbonée. Une approche complémentaire aux recuits thermiques et à l'exposition aux rayons ultraviolets [20], serait la réticulation surfacique par les procédés CASING. Cette méthode, conjuguée avec les travaux sur les décapages par plasma et la déposition des revêtements fluorocarbonés, permettrait de concevoir une série de traitement de surface pour les stents coronariens utilisant uniquement des procédés plasmas. Également, l'accroissement de la couche d'oxyde de chrome de l'acier inoxydable pourrait augmenter la résistance à la corrosion de l'acier. Le procédé de déposition par plasma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  développé par Wang et al. [319] pourrait être utilisé. De plus, la déposition d'un revêtement multicouche ou composite pourrait augmenter l'effet barrière.

La déposition par plasma réalisée dans le cadre de ces travaux doctoraux a été effectuée sur des échantillons de géométrie planaire afin de faciliter l'évaluation des propriétés des revêtements. Cependant, les stents possèdent une structure tubulaire, ce qui implique l'adaptation des traitements développés à cette géométrie. Dans un premier temps, la procédure d'électropolissage et les paramètres d'opération devront être optimisés pour une géométrie tubulaire. Un procédé similaire à celui utilisé dans ces travaux a déjà été utilisé pour électropolir un stent coronarien [328]. Au niveau des traitements par plasma, il sera nécessaire d'adapter le réacteur et d'optimiser les paramètres d'opération afin d'obtenir un procédé de décapage et de déposition efficace sur des stents. Des modifications préliminaires au réacteur plasma du LBB ont déjà été réalisées avec les travaux de Nelea et al. [21]. L'imposition d'une polarisation négative a permis de traiter l'intérieur de minitubes sur une profondeur d'environ 5 mm. Ces travaux prometteurs nécessitent une étude plus approfondie afin de déposer le revêtement sur l'ensemble du stent, dont la longueur

peut atteindre une trentaine de millimètres. L'utilisation des techniques de diagnostics plasmas pourrait faciliter cette adaptation en caractérisant, dans un premier temps, le plasma actuel. Ainsi, les interactions dominantes au sein du plasma seraient connues et pourraient être reproduites sur des réacteurs traitants des structures tubulaires en maîtrisant adéquatement les différents paramètres d'opération.

Les propriétés biologiques des matériaux sont essentielles à connaître dans le domaine médical pour une éventuelle commercialisation. Par exemple, la prolifération des cellules endothéliales et musculaires lisses avec les revêtements fluorocarbonés devra être étudiée. Le greffage de molécules bioactives à la surface des revêtements fluorocarbonés pourrait accélérer la ré-endothélialisation de la surface et diminuer le risque à long terme de thrombose observé chez les stents à relargage de médicaments. Le greffage nécessiterait une amination de la surface du revêtement fluorocarboné afin de lier les molécules de manière covalente. Ce procédé a déjà été exploré par le LBB avec les travaux de Chevallier et al. [11] sur le traitement de prothèses en PTFE à l'aide d'un plasma d'ammoniaque. L'application de ce procédé aux revêtements fluorocarbonés est envisageable. Cependant, l'effet de ce traitement sur la chimie et la morphologie du revêtement devra être évalué, car les traitements plasmas ont tendance à les modifier. Une fois ces études complétées, il serait nécessaire d'entreprendre des essais *in-vivo* pour évaluer l'efficacité des stents recouverts à un niveau animal avant d'entreprendre un processus de commercialisation et le début des essais cliniques.

## Bibliographie

- (1) Food and Drug Administration, *BiodivYsio™AS PC (phosphorylcholine) Coated Stent Delivery System*, <http://www.fda.gov/cdrh/pdf/p000011a.pdf>.
- (2) Food and Drug Administration, *Summary of Safety and Effectiveness Data - TAXUS Liberté*, <http://www.fda.gov/cdrh/pdf6/p060008b.pdf>.
- (3) Food and Drug Administration, *FDA Approves Drug-Eluting Stent for Clogged Heart Arteries*, 2008, <http://www.fda.gov/bbs/topics/NEWS/2008/NEW01787.html>.
- (4) Food and Drug Administration, *CYPHER™ Sirolimus-eluting coronary stent - P020026*, <http://www.fda.gov/cdrh/mda/docs/p020026.html>.
- (5) Food and Drug Administration, *TAXUS™ Express<sup>2™</sup> Coronary Stent System (P030025); Summary of safety and effectiveness data*, <http://www.fda.gov/cdrh/pdf3/P030025b.pdf>.
- (6) P. Serruys, P. de Jaegere, F. Kiemeneij, C. Macaya, W. Rutsch, G. Heyndrickx, H. Emanuelsson, J. Marco, V. Legrand, P. Materne, J. Belardi, U. Sigwart, A. Colombo, J. Goy, P. van den Heuvel, J. Delcan, M. Morel, *A Comparison of Balloon-Expandable-Stent Implantation with Balloon Angioplasty in Patients with Coronary Artery Disease*, *New Engl. J. Med.* **1994**, 331, 489.
- (7) C. T. Dotter, *Transluminally-placed coil spring endarterial tube grafts. Long-term patency in canine popliteal artery*, *Investigative radiology* **1969**, 4, 329.
- (8) U. Sigwart, J. Puel, V. Mirkovitch, F. Joffre, L. Kappenberger, *Intravascular stents to prevent occlusion and restenosis after transluminal angioplasty*, *New Engl. J. Med.* **1987**, 316, 701.
- (9) Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie, 2009, <http://www.lbb.gmn.ulaval.ca/>.
- (10) Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface, <http://www.enscp.fr/labos/lgppts/>.
- (11) P. Chevallier, R. Janvier, D. Mantovani, G. Laroche, *In vitro biological performances of phosphorylcholine-grafted ePTFE prostheses through RFGD plasma techniques*, *Macromol. Biosci.* **2005**, 5, 829.
- (12) M. Haidopoulos, *Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires*, **2005**, Génie de la métallurgie, Université Laval.
- (13) M. Haidopoulos, S. Turgeon, C. Sarra-Bournet, G. Laroche, D. Mantovani, *Development of an optimized electrochemical process for subsequent coating of 316 stainless steel for stent applications*, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* **2006**, 17, 647.
- (14) M. Haidopoulos, S. Turgeon, G. Laroche, D. Mantovani, *Chemical and morphological characterization of ultra-thin fluorocarbon plasma-polymer deposition on 316 stainless steel substrates: A first step toward the improvement of the long-term safety of coated-stents*, *Plasma Processes Polym.* **2005**, 2, 424.
- (15) M. Haidopoulos, S. Turgeon, G. Laroche, D. Mantovani, *Surface modifications of 316 stainless steel for the improvement of its interface properties with RFGD-deposited fluorocarbon coating*, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 197, 278.
- (16) M. Touzin, P. Chevallier, F. Lewis, S. Turgeon, S. Holvoet, G. Laroche, D. Mantovani, *Study on the stability of plasma-polymerized fluorocarbon ultra-thin coatings on stainless steel in water*, *Surf. Coat. Technol.* **2008**, 202, 4884.

- (17) M. Touzin, P. Chevallier, S. Turgeon, P. Horny, D. Mantovani *Thermec'2009*; Bochum, Germany, **Submitted**,
- (18) P. Hale, S. Turgeon, P. Horny, F. Lewis, N. Brack, G. Van Riessen, P. Pigram, D. Mantovani, *X-ray Photoelectron Emission Microscopy and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis of Ultrathin Fluoropolymer Coatings for Stent Applications*, *Langmuir* **2008**, 24, 7897.
- (19) S. Holvoet, P. Horny, S. Turgeon, P. Chevallier, J. J. Pireaux, D. Mantovani, *Characterization of film failures by bismuth electrodeposition—Application to thin deformed fluorocarbon films for stent applications*, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 1042.
- (20) P. Chevallier, S. Holvoet, S. Turgeon, P. Horny, J. J. Pireaux, D. Mantovani, *Thermal annealing and UV-treatment of plasma fluorocarbon films*, *Langmuir* **Submitted**.
- (21) V. Nelea, S. Holvoet, S. Turgeon, D. Mantovani, *Deposition of fluorocarbon thin films on outer and inner surfaces of millimetric sized diameter stainless steel tubes by pulsed plasma polymerization*, *J. Appl. Phys D* **2009**, 42, 225208.
- (22) World Health Organisation, *Cardiovascular diseases*, 2008, [http://www.who.int/cardiovascular\\_diseases/en/](http://www.who.int/cardiovascular_diseases/en/).
- (23) Heart and Stroke Foundation of Canada, *Heart Disease / Risk Factors*, 2006, <http://www.heartandstroke.ca/>.
- (24) Institut de recherche en santé du Canada, *Recherche en santé - Investir dans l'avenir du Canada 2004-2005 - IRSC*, <http://www.cihr-irsc.gc.ca/f/28901.html>.
- (25) Santé-UE, *Maladies cardiovasculaires*, [http://ec.europa.eu/health-eu/health\\_problems/cardiovascular\\_diseases/index\\_fr.htm](http://ec.europa.eu/health-eu/health_problems/cardiovascular_diseases/index_fr.htm).
- (26) American Heart Association, *Heart Disease and Stroke Statistics -- 2008 Update*, [http://www.americanheart.org/downloadable/heart/1200078608862HS\\_Stats%202008.final.pdf](http://www.americanheart.org/downloadable/heart/1200078608862HS_Stats%202008.final.pdf).
- (27) World Health Organisation, *Obésité et surpoids*, 2009, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs311/fr/index.html>.
- (28) American Heart Association, *International Cardiovascular Disease Death Rates*, 2008, <http://www.americanheart.org/presenter.jhtml?identifier=3028606>.
- (29) A. J. Lusis, *Atherosclerosis*, *Nature* **2000**, 407, 233.
- (30) Bayer Inc, *Atherosclerosis*, 2008, <http://www.cardio.bayer.com/en/disease/atherosclerosis.html>.
- (31) Santé Canada, 2006, [http://www.hc-sc.gc.ca/index\\_f.html](http://www.hc-sc.gc.ca/index_f.html).
- (32) Food and Drug Administration, *Heart Health Online*, 2006, <http://www.fda.gov/hearthealth/treatments/medicaldevices/stent.html>.
- (33) Santé Canada, *Médicaments et produits de santé*, [http://www.hc-sc.gc.ca/dhp-mpps/prodpharma/applic-demande/guide-ld/clini/cta\\_background-fra.php#classification](http://www.hc-sc.gc.ca/dhp-mpps/prodpharma/applic-demande/guide-ld/clini/cta_background-fra.php#classification).
- (34) T. Peng, P. Gibula, K. D. Yao, M. F. A. Goosen, *Role of polymers in improving the results of stenting in coronary arteries*, *Biomaterials* **1996**, 17, 685.
- (35) J. Gunn, D. Cumberland, *Stent coatings and local drug delivery: state of the art*, *Eur. Heart J.* **1999**, 20, 1693.
- (36) T. C. Woods, A. R. Marks, *Drug-eluting stents*, *Annu. Rev. Med.* **2004**, 55, 169.
- (37) H. M. Burt, W. L. Hunter, *Drug-eluting stents: A multidisciplinary success story*, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2006**, 58, 350.

- (38) S. Commandeur, H. M. M. Van Beusekom, W. J. Van Der Giessen, *Polymers, drug release, and drug-eluting stents*, J. Interv. Cardiol. **2006**, 19, 500.
- (39) N. Kukreja, Y. Onuma, J. Daemen, P. W. Serruys, *The future of drug-eluting stents*, Pharm. Res. **2008**, 57, 171.
- (40) H. Wieneke, T. Sawitowski, S. Wnendt, A. Fischer, O. Dirsch, I. A. Karoussos, R. Erbel, *Stent coating: a new approach in interventional cardiology*, Herz **2002**, 27, 518.
- (41) G. Lewis, *Materials, fluid dynamics, and solid mechanics aspects of coronary artery stents: A state-of-the-art review*, J. Biomed. Mater. Res. B **2008**, 86B, 569.
- (42) A. Kraitzer, Y. Kloog, M. Zilberman, *Approaches for prevention of restenosis*, J. Biomed. Mater. Res. B **2008**, 85B, 583.
- (43) MedTech Insight, *Emerging U.S. Markets for Myocardial Revascularization, Repair, and Regeneration Products and Technologies*, **2004**, MedTech insight, 324.
- (44) Centers for Disease Control and Prevention, *Health, United States*, 2009, <http://www.cdc.gov/nchs/hus.htm>.
- (45) D. Stoeckel, C. Bonsignore, S. Duda, *A survey of stent designs*, Min. Invas. Ther. & Allied Technol. **2002**, 11, 137.
- (46) G. S. Selvaduray, H. Bueno *Medical Device Materials - Proceedings of the Materials and Processes for Medical Devices Conference*; ASM International: Anaheim, CA., United States, **2003**, 69.
- (47) Food and Drug Administration, *Summary of Safety and Effectiveness Data BiodivYsio™ AS PC (phosphorylcholine) Coated Stent Delivery System (BiodivYsio™ AS)*, <http://www.fda.gov/cdrh/pdf/p000011b.pdf>.
- (48) B. P. Murphy, P. Savage, P. E. McHugh, D. F. Quinn, *The stress-strain behavior of coronary stent struts is size dependent*, Ann. Biomed. Eng. **2003**, 31, 686.
- (49) Boston Scientific, 2009, [www.boston.com/business/ticker/stents.jpg](http://www.boston.com/business/ticker/stents.jpg).
- (50) Health Library, *Coronary Stent*, 2009, <http://myhealth.ucsd.edu/library/healthguide/en-us/support/topic.asp?hwid=zm2311>.
- (51) F. Migliavacca, L. Petrini, V. Montanari, I. Quagliana, F. Auricchio, G. Dubini, *A predictive study of the mechanical behaviour of coronary stents by computer modelling*, Med. Eng. Phys. **2005**, 27, 13.
- (52) F. Migliavacca, L. Petrini, M. Colombo, F. Auricchio, R. Pietrabissa, *Mechanical behavior of coronary stents investigated through the finite element method*, J. Biomech. **2002**, 35, 803.
- (53) P. Savage, B. P. O'Donnell, P. E. McHugh, B. P. Murphy, D. F. Quinn, *Coronary stent strut size dependent stress-strain response investigated using micromechanical finite element models*, Ann. Biomed. Eng. **2004**, 32, 202.
- (54) S. N. David Chua, B. J. Mac Donald, M. S. J. Hashmi, *Finite element simulation of stent and balloon interaction*, J. Mater. Process. Technol. **2003**, 143-144, 591.
- (55) C. Dumoulin, B. Cochelin, *Mechanical behaviour modelling of balloon-expandable stents*, J. Biomech. **2000**, 33, 1461.
- (56) F. Etave, G. Finet, M. Boivin, J.-C. Boyer, G. Rioufol, G. Thollet, *Mechanical properties of coronary stents determined by using finite element analysis*, J. Biomech. **2001**, 34, 1065.
- (57) J. Stolpmann, H. Brauer, H. J. Stracke, R. Erbel, A. Fischer, *Practicability and limitations of finite element simulation of the dilation behaviour of coronary stents*, Materialwiss. Werkstofftech. **2003**, 34, 736.



- (58) D. Lim, S.-K. Cho, W.-P. Park, A. Kristensson, J.-Y. Ko, S. Al-Hassani, H.-S. Kim, *Suggestion of Potential Stent Design Parameters to Reduce Restenosis Risk driven by Foreshortening or Dogboning due to Non-uniform Balloon-Stent Expansion*, Ann. Biomed. Eng. **2008**, 36, 1118.
- (59) W. Wu, D. Z. Yang, M. Qi, W. Q. Wang, *An FEA method to study flexibility of expanded coronary stents*, J. Mater. Process. Technol. **2007**, 184, 447.
- (60) F. J. Harewood, P. E. McHugh, *Modeling of size dependent failure in cardiovascular stent struts under tension and bending*, Ann. Biomed. Eng. **2007**, 35, 1539.
- (61) K. Mori, T. Saito, *Effects of stent structure on stent flexibility measurements*, Ann. Biomed. Eng. **2005**, 33, 733.
- (62) F. J. Gijssen, F. Migliavacca, S. Schievano, L. Socci, L. Petrini, A. Thury, J. J. Wentzel, A. F. van der Steen, P. W. Serruys, G. Dubini, *Simulation of stent deployment in a realistic human coronary artery*, Biomed. Eng. Online **2008**, 7, 23.
- (63) D. K. Liang, D. Z. Yang, M. Qi, W. Q. Wang, *Finite element analysis of the implantation of a balloon-expandable stent in a stenosed artery*, Int. J. Cardiol. **2005**, 104, 314.
- (64) D. E. Kiousis, T. C. Gasser, G. A. Holzapfel, *A numerical model to study the interaction of vascular stents with human atherosclerotic lesions*, Ann. Biomed. Eng. **2007**, 35, 1857.
- (65) W. Wu, W.-Q. Wang, D.-Z. Yang, M. Qi, *Stent expansion in curved vessel and their interactions: A finite element analysis*, J. Biomech. **2007**, 40, 2580.
- (66) J. Bedoya, C. A. Meyer, L. H. Timmins, M. R. Moreno, J. E. Moore, *Effects of stent design parameters on normal artery wall mechanics*, J. Biomech. Eng. **2006**, 128, 757.
- (67) C. Lally, F. Dolan, P. J. Prendergast, *Cardiovascular stent design and vessel stresses: a finite element analysis*, J. Biomech. **2005**, 38, 1574.
- (68) C. Rogers, D. Tseng, J. Squire, E. Edelman, *Balloon-artery interactions during stent placement: a finite element analysis approach to pressure, compliance, and stent design as contributors to vascular injury.*, Circ. Res. **1999**, 84, 378.
- (69) H. Zahedmanesh, C. Lally, *Determination of the influence of stent strut thickness using the finite element method: implications for vascular injury and in-stent restenosis*, Med. Biol. Eng. Comput. **2009**, 47, 385.
- (70) Y. Otsuka, N. Chronos, R. Apkarian, K. Robinson, *Scanning electron microscopic analysis of defects in polymer coatings of three commercially available stents: comparison of BiodivYsio, Taxus and Cypher stents*, J. Invasive Cardiol. **2007**, 19, 71.
- (71) P. Hanefeld, U. Westedt, R. Wombacher, T. Kissel, A. Schaper, J. Wendorff, A. Greiner, *Coating of poly(p-xylylene) by PLA-PEO-PLA triblock copolymers with excellent polymer-polymer adhesion for stent applications.*, Biomacromol. **2006**, 7, 2086.
- (72) J. Lahann, D. Klee, H. Thelen, H. Bienert, D. Vorwerk, H. Hoecker, *Improvement of haemocompatibility of metallic stents by polymer coating*, J. Mater. Sci. - Mater. Med. **1999**, 10, 443.
- (73) E. Regar, G. Sianos, P. W. Serruys, *Stent development and local drug delivery*, Br. Med. Bull. **2001**, 59, 227.
- (74) P. D. Maguire, J. A. McLaughlin, T. I. T. Okpalugo, P. Lemoine, P. Papakonstantinou, E. T. McAdams, M. Needham, A. A. Ogwu, M. Ball, G. A. Abbas,

- Mechanical stability, corrosion performance and bioresponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires*, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, 14, 1277.
- (75) E. Bogнар, G. Ring, J. Dobranszky, *Investigation of coated coronary stents*, *Mater. Sci. Forum* **2007**, 537-538, 307.
- (76) E. Bogнар, G. Ring, H. Z. Marton, J. Dobranszky, J. Ginsztler, *Polyurethane coating on coronary stents*, *Key Eng. Mater.* **2007**, 345-346, 1269.
- (77) K. V. Wolf, Z. Zong, J. Meng, A. Orana, N. Rahbar, K. M. Balss, G. Papandreou, C. A. Maryanoff, W. Soboyejo, *An investigation of adhesion in drug-eluting stent layers*, *J. Biomed. Mater. Res. A* **2008**, 87, 272.
- (78) M. Boden, R. Richard, M. Schwarz, S. Kangas, B. Huibregtse, J. Barry, *In vitro and in vivo evaluation of the safety and stability of the TAXUS® Paclitaxel-Eluting Coronary Stent*, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* **2009**, 20, 1553.
- (79) D. H. Steinberg, M. A. Gaglia Jr, T. L. Pinto Slottow, P. Roy, L. Bonello, A. De Labriolle, G. Lemesle, R. Torguson, K. Kineshige, Z. Xue, W. O. Suddath, K. M. Kent, L. F. Satler, A. D. Pichard, J. Lindsay, R. Waksman, *Outcome Differences With the Use of Drug-Eluting Stents for the Treatment of In-Stent Restenosis of Bare-Metal Stents Versus Drug-Eluting Stents*, *Am. J. Cardiol.* **2009**, 103, 491.
- (80) R. Koster, D. Vieluf, M. Kiehn, M. Sommerauer, J. Kahler, S. Baldus, T. Meinertz, C. W. Hamm, *Nickel and molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis*, *The Lancet* **2000**, 356, 1895.
- (81) T. Saito, S. Hokimoto, S. Oshima, K. Noda, Y. Kojyo, K. Matsunaga, *Metal allergic reaction in chronic refractory in-stent restenosis*, *Cardiovasc. Revascularization Med.* **2009**, 10, 17.
- (82) R. Iijima, Y. Ikari, E. Amiya, S. Tanimoto, G. Nakazawa, H. Kyono, M. Hatori, A. Miyazawa, T. Nakayama, J. Aoki, *The impact of metallic allergy on stent implantation: Metal allergy and recurrence of in-stent restenosis*, *Int. J. Cardiol.* **2005**, 104, 319.
- (83) T.-H. Yang, D.-I. Kim, S.-G. Park, J.-S. Seo, H.-J. Cho, S.-H. Seol, S.-M. Kim, D.-K. Kim, D.-S. Kim, *Clinical characteristics of stent fracture after sirolimus-eluting stent implantation*, *Int. J. Cardiol.* **2009**, 131, 212.
- (84) J. Park, D. Shin, Y. Kim, *Fractured DES with a patent coronary artery: clinical implications*, *J. Invasive Cardiol.* **2007**, 19, E43.
- (85) Y. Honda, *Drug-Eluting Stents Insights From Invasive Imaging Technologies*, *Circ. J.* **2009**, 73, 1371.
- (86) S. K. Agarwal, F. Shawl, V. K. Raman, A. S. Binbrek, *Very late thrombosis of drug-eluting stents: a brief literature review and case example*, *J. Invasive Cardiol.* **2008**, 20, 655.
- (87) V. Bhatia, R. Bhatia, M. Dhindsa, *Drug-eluting stents: new era and new concerns*, *Postgrad. Med. J.* **2004**, 80, 13.
- (88) J. Jakabčín, M. Bystroň, R. Špaček, J. Veselka, M. Kvašňák, P. Kala, J. Malý, P. Červinka, *The lack of endothelization after drug-eluting stent implantation as a cause of fatal late stent thrombosis*, *J. Thromb. Thrombolysis* **2008**, 26, 154.
- (89) B. E. Stahli, G. G. Camici, F. C. Tanner, *Drug-eluting stent thrombosis*, *Ther. Adv. Cardiovasc. Dis.* **2009**, 3, 45.

- (90) G. Riepe, C. Heintz, E. Kaiser, N. Chakfe, M. Morlock, M. Delling, H. Imig, *What can we Learn from Explanted Endovascular Devices?*, Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg. **2002**, 24, 117.
- (91) O. F. Bertrand, R. Sipehia, R. Mongrain, J. Rodes, J.-C. Tardif, L. Bilodeau, G. Cote, M. G. Bourassa, *Biocompatibility aspects of new stent technology*, J. Am. Coll. Cardiol. **1998**, 32, 562.
- (92) S. Brown, K. Merritt *Medical Device Materials - Proceedings of the Materials and Processes for Medical Devices Conference*,; ASM International: Anaheim, CA., United States, **2003**, 172.
- (93) M. L. Pereira, A. M. Abreu, J. P. Sousa, G. S. Carvalho, *Chromium accumulation and ultrastructural changes in the mouse liver caused by stainless steel corrosion products*, J. Mater. Sci. - Mater. Med. **1995**, 6, 523.
- (94) R. B. Tracana, M. L. Pereira, A. M. Abreu, J. P. Sousa, G. S. Carvalho, *Stainless steel corrosion products cause alterations on mouse spleen cellular populations*, J. Mater. Sci. - Mater. Med. **1995**, 6, 56.
- (95) Y. Levy, D. Mandler, J. Weinberger, A. J. Domb, *Evaluation of drug-eluting stents' coating durability - Clinical and regulatory implications*, J. Biomed. Mater. Res. Part B **2009**, 91B, 441.
- (96) Food and Drug Administration, *CDRH Guidance for Interventional Cardiology Devices: PTCA Catheters, Atherectomy Catheters, Laser, Intravascular Stents*, 1995, <http://www.fda.gov/cdrh/ode/846.pdf>.
- (97) Food and Drug Administration, *Guidance for Industry and FDA Staff, Non-Clinical Tests and Recommended Labeling for Intravascular Stents and Associated Delivery Systems*, 2005, <http://www.fda.gov/cdrh/ode/guidance/1545.pdf>.
- (98) Food and Drug Administration, *Guidance for Industry - Coronary Drug-Eluting Stents - Nonclinical and Clinical Studies*, 2008, <http://www.fda.gov/cdrh/ode/guidance/6255.pdf>.
- (99) P.-K. Min, Y.-W. Yoon, H. Moon Kwon, *Delayed strut fracture of sirolimus-eluting stent: A significant problem or an occasional observation?*, Int. J. Cardiol. **2006**, 106, 404.
- (100) M. J. Eisenberg, K. J. Konnyu, *Review of randomized clinical trials of drug-eluting stents for the prevention of in-stent restenosis*, Am. J. Cardiol. **2006**, 98, 375.
- (101) S. Prabhu, S. Hossainy, *Modeling of degradation and drug release from a biodegradable stent coating*, J. Biomed. Mater. Res. A **2007**, 80A, 732.
- (102) R. R. Anis, K. R. Karsch, *The future of drug eluting stents*, Heart **2006**, 92, 585.
- (103) S. Hossainy, S. Prabhu, *A mathematical model for predicting drug release from a biodurable drug-eluting stent coating*, J. Biomed. Mater. Res. A **2008**, 87A, 487.
- (104) A. Borghi, E. Foa, R. Balossino, F. Migliavacca, G. Dubini, *Modelling drug elution from stents: effects of reversible binding in the vascular wall and degradable polymeric matrix*, Comput. Methods Biomech. Biomed. Engin. **2008**, 11, 367.
- (105) M. Mekki, S. Durual, S. S. Scherrer, J. Lammers, H. W. A. Wiskott, *Optimization of Plasma Treatment, Manipulative Variables and Coating Composition for the Controlled Filling and Coating of a Microstructured Reservoir Stent*, J. Med. Devices **2009**, 3, 011005.
- (106) G. Sydow-Plum, M. Tabrizian, *Review of stent coating strategies: clinical insights*, Mater. Sci. Technol. **2008**, 24, 1127.

- (107) H. Hermawan, H. Alamdari, D. Mantovani, D. Dube, *Iron-manganese: new class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy*, Powder Metall. **2008**, 51, 38.
- (108) J. H. Qiu, *Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys*, Surf. Interface Anal. **2002**, 33, 830.
- (109) ASM International, *Metals Handbook Desk Edition*, 2006, <http://products.asminternational.org/asm/servlet/Navigate>.
- (110) *Informations sur matériaux*, 2006, <http://www.goodfellow.com/>.
- (111) M. Mantel, J. P. Wightman, *Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel*, Surf. Interface Anal. **1994**, 21, 595.
- (112) M. P. Seah, J. H. Qiu, P. J. Cumpson, J. E. Castle, *Simple method of depth profiling (stratifying) contamination layers, illustrated by studies on stainless steel*, Surf. Interface Anal. **1994**, 21, 336.
- (113) D. Korzec, J. Rapp, D. Theirich, J. Engemann, *Cleaning of Metal Parts in Oxygen Radio-Frequency Plasma - Process Study*, J. Vac. Sci. Technol., A **1994**, 12, 369.
- (114) R. O. Adams, *A Review of the Stainless-Steel Surface*, J. Vac. Sci. Technol. A **1983**, 1, 12.
- (115) C. O. A. Olsson, D. Landolt, *Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth*, Electrochim. Acta **2003**, 48, 1093.
- (116) D. Jenkinson, *Stainless steel: The importance of being smooth and passive*, Corrosion & Materials **2002**, 27, 10.
- (117) S. Jin, A. Atrens, *ESCA-studies of the structure and composition of the passive film formed on stainless steels by various immersion times in 0.1 M NaCl solution*, Appl. Phys. A **1987**, 42, 149.
- (118) K. Koski, J. Hoelsae, J. Ernoult, A. Rouzaud, *The connection between sputter cleaning and adhesion of thin solid films*, Surf. Coat. Technol. **1996**, 80, 195.
- (119) G. Fourche, *Overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I: fundamentals*, Polym. Eng. Sci. **1995**, 35, 957.
- (120) E. Felder, C. Angelelis, M. Ducarroir, M. Ignat, P. Mazot, *Mechanical properties of thin films: problems and testing techniques*, Ann. Chim. - Sci. Mat. **1998**, 23, 791.
- (121) D. Raabe, M. Sachtleber, H. Weiland, G. Scheele, Z. Zhao, *Grain-scale micromechanics of polycrystal surfaces during plastic straining*, Acta Mater. **2003**, 51, 1539.
- (122) I. Langmuir, *Oscillations in Ionized Gases*, Proc. Nat. Acad. Sci. **1928**, 14, 627.
- (123) S. Eliezer, Y. Eliezer, *The Fourth State of Matter*. 2 ed. **2001**, Bristol: Institute of Physics Publishing. 224.
- (124) Wikipedia, *Physique des plasmas*, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Physique\\_des\\_plasmas](http://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_des_plasmas).
- (125) E. Gomez, D. A. Rani, C. R. Cheeseman, D. Deegan, M. Wise, A. R. Boccaccini, *Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review*, J. Hazard. Mater. **2009**, 161, 614.
- (126) R. S. Lima, B. R. Marple, *Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review*, J. Therm. Spray Technol. **2007**, 16, 40.
- (127) M. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Therma Plasmas: Fundamentals and Applications* Vol. 1. **1994**, New York and London: Plenum Press. 452.

- (128) K. S. Sree Harsha, *Principles of physical vapor deposition of thin films*. **2006**, Amsterdam: Elsevier. 1160.
- (129) L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases*. **2004**, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 776.
- (130) R. J. Goldston, P. H. Rutherford, *Introduction to plasma physics*. **1995**, New York: CRC Press. 473.
- (131) F. S. Denes, S. Manolache, *Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science*, Prog. Polym. Sci. **2004**, 29, 815.
- (132) R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*. 55 ed. **1974-1975**, Cleveland: CRC Press.
- (133) R. d'Agostino, P. Favia, C. Oehr, M. R. Wertheimer, *Low-temperature plasma processing of materials: Past, present, and future*, Plasma Processes Polym. **2005**, 2, 7.
- (134) M. R. Wertheimer, H. R. Thomas, M. J. Perri, J. E. Klemberg-Sapieha, *Plasmas and polymers: From laboratory to large scale commercialization*, Pure Appl. Chem. **1996**, 68, 1047.
- (135) P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, N. Huang, *Plasma-surface modification of biomaterials*, Mater. Sci. Eng., R **2002**, 36, 143.
- (136) P. Favia, R. d'Agostino, *Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications*, Surf. Coat. Technol. **1998**, 98, 1102.
- (137) C. M. Chan, T. M. Ko, H. Hiraoka, *Polymer surface modification by plasmas and photons*, Surf. Sci. Rep. **1996**, 24, 1.
- (138) B. Kim, B. T. Lee, J. G. Han, *Surface roughness of silicon oxynitride etching in  $C_2F_6$  inductively coupled plasma*, Solid-State Electron. **2007**, 51, 366.
- (139) C. Cardinaud, M. C. Peignon, P. Y. Tessier, *Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies*, Appl. Surf. Sci. **2000**, 164, 72.
- (140) N. Bertrand, P. Bulkin, B. Drévilion, S. Lucas, S. Benayoun, *In situ infrared ellipsometry study of plasma processing of metallic surfaces*, Surf. Coat. Technol. **1997**, 94-95, 362.
- (141) M. M. Morshed, B. P. McNamara, D. C. Cameron, M. S. J. Hashmi, *Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel*, Surf. Coating Tech. **2003**, 163-164, 541.
- (142) W. Petasch, K. Baumgaertner, E. Raeuchle, M. Walker, *Influence of plasma surface treatment on the adhesion of thin films on metals*, Surf. Coat. Technol. **1993**, 59, 301.
- (143) C. A. Figueroa, F. Alvarez, *On the hydrogen etching mechanism in plasma nitriding of metals*, Appl. Surf. Sci. **2006**, 253, 1806.
- (144) M. Mozetic, *Discharge cleaning with hydrogen plasma*, Vacuum **2001**, 61, 367.
- (145) M. Mozetic, A. Zalar, M. Drobnic, *Reduction of thin oxide layer on  $Fe_{60}Ni_{40}$  substrates in hydrogen plasmas*, Thin Solid Films **1999**, 343-344, 101.
- (146) H. Seo, S. B. Kim, J. Song, Y. Kim, H. Soh, Y. C. Kim, H. Jeon, *Low temperature remote plasma cleaning of the fluorocarbon and polymerized residues formed during contact hole dry etching*, J. Vac. Sci. Technol. B **2002**, 20, 1548.
- (147) N. Korner, E. Beck, A. Dommann, N. Onda, J. Ramm, *Hydrogen plasma chemical cleaning of metallic substrates and silicon wafers*, Surf. Coat. Technol. **1995**, 76-77, 731.

- (148) R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico, R. d'Ettore, *Mechanisms of Etching and Polymerization in Radiofrequency Discharges  $CF_4-H_2$ ,  $CF_4-C_2F_4$ ,  $C_2F_6-H_2$ ,  $C_3F_8-H_2$* , J. Appl. Phys. **1983**, 54, 1284.
- (149) R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Illuzzi, *Mechanisms of deposition and etching of thin films of plasma-polymerized fluorinated monomers in radiofrequency discharges fed with  $C_2F_6-H_2$  and  $C_2F_6-O_2$  mixtures*, J. Appl. Phys. **1987**, 61, 2754.
- (150) B. Kim, B. T. Lee, *Effect of plasma and control parameters on SiC etching in a  $C_2F_6$  plasma*, Plasma Chem. Plasma Process. **2003**, 23, 489.
- (151) A. M. Peters, M. Nastasi, *Plasma immersion ion cleaning of oxidized steel surfaces using hexafluoroethane and argon plasmas*, J. Vac. Sci. Technol., A **2001**, 19, 2773.
- (152) C. I. Butoi, N. M. Mackie, K. L. Williams, N. E. Capps, E. R. Fisher, *Ion and substrate effects on surface reactions of  $CF_2$  using  $C_2F_6$ ,  $C_2F_6/H_2$ , and hexafluoropropylene oxide plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. A **2000**, 18, 2685.
- (153) F. Gaboriau, M. C. Fernandez-Peignon, G. Cartry, C. Cardinaud, *Etching mechanisms of Si and  $SiO_2$  in inductively coupled fluorocarbon plasmas: Correlation between plasma species and surface etching*, J. Vac. Sci. Technol. A **2005**, 23, 226.
- (154) B. Kim, D. Lee, N. J. Kim, B. T. Lee, *Etching of oxynitride thin films using inductively coupled plasma*, J. Vac. Sci. Technol. A **2005**, 23, 520.
- (155) M. Kitamura, H. Akiya, T. Urisu, *Polymer deposition and etching mechanisms in  $C_2F_6$  radio-frequency plasma as studied by laser-induced fluorescence*, J. Vac. Sci. Technol., B **1989**, 7, 14.
- (156) R. d'Agostino, P. Capezzuto, G. Bruno, F. Cramarossa, *Mechanism of etching, polymerization and deposition in R.F. (radio frequency) discharges*, Pure Appl. Chem. **1985**, 57, 1287.
- (157) R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis, G. Ferraro, *Spectroscopic diagnostics of  $CF_4-O_2$  plasmas during Si and  $SiO_2$  etching processes*, J. Appl. Phys. **1981**, 52, 1259.
- (158) D. L. Flamm, V. M. Donnelly, J. A. Mucha, *The reaction of fluorine atoms with silicon*, J. Appl. Phys. **1981**, 52, 3633.
- (159) R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. Benedictis, *Diagnostics and decomposition mechanism in radio-frequency discharges of fluorocarbons utilized for plasma etching or polymerization*, Plasma Chem. Plasma Process. **1982**, 2, 213.
- (160) S. Lee, J. Woo, D. Jung, J. Yang, J.-h. Boo, H. Kim, H. Chae, *Effect of etching on dielectric constant and surface composition of SiCOH low-k films in inductively coupled fluorocarbon plasmas*, In Press, Accepted Manuscript.
- (161) H. C. Baxter, G. A. Campbell, P. R. Richardson, A. C. Jones, I. R. Whittle, M. Casey, A. G. Whittaker, R. L. Baxter, *Surgical instrument decontamination: Efficacy of introducing an argon : oxygen RF gas-plasma cleaning step as part of the cleaning cycle for stainless steel instruments*, IEEE Trans. Plasma Sci. **2006**, 1337.
- (162) M. Gaillard, P. Raynaud, A. Ricard, *Steel surface cleaning in Ar- $O_2$  flowing microwave post-discharge*, Plasma Polym. **1999**, 4, 241.
- (163) L. Deshayes, M. Charbonnier, N. S. Prakash, F. Gaillard, M. Romand, *Spectroscopic Characterization of Stainless-Steel Surfaces Treated by Plasma*, Surf. Interface Anal. **1994**, 21, 711.
- (164) J. Fessmann, H. Grünwald, *Plasma treatment for cleaning of metal parts*, Surf. Coat. Technol. **1993**, 59, 290.

- (165) A. Ohl, H. Strobel, J. Röpcke, H. Kammerstetter, A. Pries, M. Schneider, *Investigation of plasma surface cleaning in planar low-pressure microwave discharges*, Surf. Coat. Technol. **1995**, 74-75, 59.
- (166) Wikipedia, *Stranki-Krastanov growth*, 2009, [http://en.wikipedia.org/wiki/Stranski-Krastanov\\_growth](http://en.wikipedia.org/wiki/Stranski-Krastanov_growth).
- (167) P. P. Joshi, R. Pulikollu, S. R. Higgins, X. Hu, S. M. Mukhopadhyay, *Investigation of growth, coverage and effectiveness of plasma assisted nano-films of fluorocarbon*, Appl. Surf. Sci. **2006**, 252, 5676.
- (168) H. Yasuda, *Modification of polymers by plasma treatment and by plasma polymerization*, Radiat. Phys. Chem. **1977**, 9, 805.
- (169) R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, E. Desimoni, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, G. Caporiccio, *Polymer film formation in C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> discharges*, Thin Solid Films **1986**, 143, 163.
- (170) R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, F. Illuzzi, *The effect of power on the plasma-assisted deposition of fluorinated monomers*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1990**, 28, 3387.
- (171) P. Favia In *Plasma Polymer Films*; Biederman, H., Eds.; Imperial College Press: London, **2004**; p 25.
- (172) M. J. Schabel, T. W. Peterson, A. J. Muscat, *Macromolecule formation in low density CF<sub>4</sub> plasmas: The influence of H<sub>2</sub>*, J. Appl. Phys. **2003**, 93, 1389.
- (173) W. Schwarzenbach, G. Cunge, J. P. Booth, *High mass positive ions and molecules in capacitively-coupled radio-frequency CF<sub>4</sub> plasmas*, J. Appl. Phys. **1999**, 85, 7562.
- (174) M. Haverlag, W. W. Stoffels, E. Stoffels, G. M. W. Kroesen, F. J. deHoog, *Production and destruction of CF<sub>x</sub> radicals in radio-frequency fluorocarbon plasmas*, J. Vac. Sci. Technol., A **1996**, 14, 384.
- (175) K. Takahashi, K. Tachibana, *Solid particle production in fluorocarbon plasmas. I. Correlation with polymer film deposition*, J. Vac. Sci. Technol., A **2001**, 19, 2055.
- (176) Y. S. Li, P. C. Wong, K. A. R. Mitchell, *Xps Investigations of the Interactions of Hydrogen with Thin-Films of Zirconium-Oxide .2. Effects of Heating a 26-Angstrom Thick-Film after Treatment with a Hydrogen Plasma*, Appl. Surf. Sci. **1995**, 89, 263.
- (177) Y. Sawada, H. Tamaru, M. Kogoma, M. Kawase, K. Hashimoto, *The reduction of copper oxide thin films with hydrogen plasma generated by an atmospheric-pressure glow discharge*, J. Phys. D-Appl. Phys. **1996**, 29, 2539.
- (178) R. H. Hansen, H. Schonhorn, *A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding*, J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett. **1966**, 4, 203.
- (179) E. M. Liston, L. Martinu, M. R. Wertheimer, *Plasma Surface Modification of Polymers for Improved Adhesion - a Critical-Review*, J. Adhes. Sci. Technol. **1993**, 7, 1091.
- (180) M. Gheorghiu, F. Arefi, J. Amouroux, G. Placinta, G. Popa, M. Tatoulian, *Surface cross linking and functionalization of poly(ethylene terephthalate) in a helium discharge*, Plasma Sources Sci. Technol. **1997**, 6, 8.
- (181) R. Luginbuhl, M. D. Garrison, R. M. Overney, L. Weiss, H. Schieferdecker, S. Hild, B. D. Ratner, *Chemical and Contact Mechanical Characterization of Thin Plasma-Deposited Hexafluoropropylene Films*, ACS Symposium Series **2001**, 787, 187.
- (182) C. B. Labelle, R. Opila, A. Kornblit, *Plasma deposition of fluorocarbon thin films from c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> using pulsed and continuous rf excitation*, J. Vac. Sci. Technol., A **2005**, 23, 190.

- (183) M. Nitschke, S. Uhlmann, R. Schulze, C. Werner, *Plasma polymerization of tetrafluoroethylene - towards CF<sub>2</sub> dominated fluorocarbon films*, E-Polymers **2006**.
- (184) N. M. Mackie, N. F. Dalleska, D. G. Castner, E. R. Fisher, *Comparison of Pulsed and Continuous-Wave Deposition of Thin Films from Saturated Fluorocarbon/H<sub>2</sub> Inductively Coupled rf Plasmas*, Chem. Mater. **1997**, 9, 349.
- (185) F. Lewis, *Optimisation d'un procédé de déposition par plasma de couches CF<sub>x</sub> ultraminces sur l'acier inoxydable 316L : étude sur l'adhérence et la perméabilité*, **2006**, Université Laval, 1-54.
- (186) Y. Lin, H. Yasuda, M. Miyama, T. Yasuda, *Water barrier characteristics of plasma polymers of perfluorocarbons*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1996**, 34, 1843.
- (187) R. d'Agostino, P. Capezzuto, G. Bruno, F. Cramarossa, *Mechanism of Etching, Polymerization and Deposition in Rf (Radio-Frequency) Discharges*, Pure Appl. Chem. **1985**, 57, 1287.
- (188) R. Lamendola, P. Favia, R. d'Agostino, *Plasma deposition of a-C:H, F thin films from H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> fed RF glow discharges*, Plasma Sources Sci. Technol. **1992**, 1, 256.
- (189) P. Favia, V. H. Perez-Luna, T. Boland, D. G. Castner, B. D. Ratner, *Surface chemical composition and fibrinogen adsorption-retention of fluoropolymer films deposited from an RF glow discharge*, Plasmas Polym. **1996**, 1, 299.
- (190) D. J. Balazs, C. Hollenstein, H. J. Mathieu, *Fluoropolymer coating of medical grade poly(vinyl chloride) by plasma-enhanced chemical vapor deposition techniques*, Plasma Processes Polym. **2005**, 2, 104.
- (191) C. E. Moffitt, Q. S. Yu, C. M. Reddy, D. M. Wieliczka, H. K. Yasuda, *XPS Analysis of the Aging of Thin, Adhesion Promoting, Fluorocarbon Treatments of DC Plasma Polymers*, Plasmas Polym. **2001**, 6, 193.
- (192) N. M. Mackie, N. E. Capps, C. I. Butoi, E. R. Fisher In *Fluorinated Surfaces, Coating, and Films*; Castner, D. G., Grainger, D. W., Eds.; American Chemical Society: Washington, **1998**; p 168.
- (193) I. T. Martin, G. S. Malkov, C. I. Butoi, E. R. Fisher, *Comparison of pulsed and downstream deposition of fluorocarbon materials from C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> and c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas*, J. Vac. Sci. Technol., A **2004**, 22, 227.
- (194) A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, R. d'Agostino, *Continuous and modulated deposition of fluorocarbon films from c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas*, Plasma Processes Polym. **2004**, 1, 164.
- (195) C. I. Butoi, N. M. Mackie, L. J. Gamble, D. G. Castner, J. Barnd, A. M. Miller, E. R. Fisher, *Deposition of highly ordered CF<sub>2</sub>-rich films using continuous wave and pulsed hexafluoropropylene oxide plasmas*, Chem. Mater. **2000**, 12, 2014.
- (196) G. H. Yang, S. W. Oh, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Plasma polymerization and deposition of linear, cyclic and aromatic fluorocarbons on (100)-oriented single crystal silicon substrates*, J. Vac. Sci. Technol. A **2002**, 20, 1955.
- (197) H. Yasuda, T. Hirotsu, *Critical evaluation of conditions of plasma polymerization*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1978**, 16, 743.
- (198) H. Yasuda, N. Morosoff, E. S. Brandt, C. N. Reilley, *Plasma polymerization of tetrafluoroethylene. I. Inductive radio frequency discharge*, J. Appl. Polym. Sci. **1979**, 23, 1003.
- (199) M. A. Gilliam, Q. S. Yu, H. Yasuda, *Plasma Polymerization Behavior of Fluorocarbon Monomers in Low-Pressure AF and RF Discharges*, Plasma Process. Polym. **2007**, 4, 165.



- (200) T.-C. Wei, C.-H. Liu, *Evaluation of plasma deposited fluorocarbon films using experimental design methodology*, Surf. Coat. Technol. **2005**, 200, 2214.
- (201) C. Biloiu, I. A. Biloiu, Y. Sakai, Y. Suda, A. Ohta, *Amorphous fluorocarbon polymer (a-C:F) films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition from perfluoro-octane (C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>) vapor I: deposition, morphology, structural and chemical properties*, J. Vac. Sci. Technol. A **2004**, 22, 13.
- (202) S. J. Limb, D. J. Edell, E. F. Gleason, K. K. Gleason, *Pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition from hexafluoropropylene oxide: Film composition study*, J. Appl. Polym. Sci. **1998**, 67, 1489.
- (203) A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, R. d'Agostino, *Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges*, Pure Appl. Chem. **2005**, 77, 399.
- (204) F. F. Shi, *Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications*, Surf. Coat. Technol. **1996**, 82, 1.
- (205) H. Biederman In *Plasma Polymer Films*; Biederman, H., Eds.; Imperial College Press: London, **2004**; p 20.
- (206) D. Hegemann, *Macroscopic control of plasma polymerization processes*, Pure Appl. Chem. **2008**, 80, 1893.
- (207) D. Hegemann, M. M. Hossain, E. Korner, D. J. Balazs, *Macroscopic description of plasma polymerization*, Plasma Process. Polym. **2007**, 4, 229.
- (208) N. M. Mackie, D. G. Castner, E. R. Fisher, *Characterization of pulsed-plasma-polymerized aromatic films*, **1998**, 14, 1227.
- (209) G. S. Senesi, E. D'Aloia, R. Gristina, P. Favia, R. d'Agostino, *Surface characterization of plasma deposited nano-structured fluorocarbon coatings for promoting in vitro cell growth*, Surf. Sci. **2007**, 601, 1019.
- (210) R. Chen, M. S. Silverstein, *Plasma copolymerization: Hexafluoropropylene and a nonpolymerizable gas*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1996**, 34, 207.
- (211) R. Chen, V. Gorelik, M. S. Silverstein, *Plasma polymerization of hexafluoropropylene. Film deposition and structure*, J. Appl. Polym. Sci. **1995**, 56, 615.
- (212) S. H. Yang, C.-H. Liu, W.-T. Hsu, H. Chen, *Preparation of super-hydrophobic films using pulsed hexafluorobenzene plasma*, Surf. Coat. Technol. **2009**, 203, 1379.
- (213) L. Sirghi, A. Ruiz, P. Colpo, F. Rossi, *Atomic force microscopy indentation of fluorocarbon thin films fabricated by plasma enhanced chemical deposition at low radio frequency power*, Thin Solid Films **2009**, 517, 3310.
- (214) D. Anton, *Surface-fluorinated coatings*, Adv. Mater. **1998**, 10, 1197.
- (215) C. Srividya, S. V. Babu, S. A. Visser, *Surface and corrosion characteristics of a-C:H/fluorocarbon films*, J. Adhesion **1998**, 67, 81.
- (216) J. J. Senkevich, D. W. Sherrer, *Plasma enhanced chemical vapor deposition of fluorocarbon thin films via CF<sub>3</sub>H/H<sub>2</sub> chemistries: Power, pressure, and feed stock composition studies*, J. Vac. Sci. Technol. A **2000**, 18, 377.
- (217) Goodfellow, Catalog, p. 547 **2002**.
- (218) L. Valentini, E. Braca, J. M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, *Relationship between the optical and mechanical properties of fluorinated amorphous carbon thin films*, J. Non-Cryst. Solids **2001**, 291, 153.

- (219) B. N. Lucas, C. T. Rosenmayer, W. C. Oliver *Proceedings of the 1997 MRS Fall Meeting, Dec 1-5 1997*; MRS, Warrendale, PA, USA: Boston, MA, USA, **1998**, 97.
- (220) G. Tang, X. Ma, M. Sun, X. Li, *Mechanical characterization of ultra-thin fluorocarbon films deposited by R.F. magnetron sputtering*, Carbon **2005**, 43, 345.
- (221) M. E. H. Maia da Costa, C. M. T. Sanchez, L. G. Jacobsohn, F. L. Freire Jr, *Structural, mechanical, and nanoscale tribological properties of nitrogen-incorporated fluorine-carbon films*, Thin Solid Films **2005**, 482, 109.
- (222) A. Lamperti, P. M. Ossi, *Systematic study of amorphous hydrogenated and fluorinated carbon films*, Appl. Surf. Sci. **2003**, 205, 113.
- (223) Z. Wu, Y. Yang, J. Wang *Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Polytronic*; **2005**, 210.
- (224) G. S. Oehrlein, I. Reimanis, Y. H. Lee, *Plasma-deposited fluorocarbon films on silicon studied by ellipsometry*, Thin Solid Films **1986**, 143, 269.
- (225) U. König, M. Nitschke, M. Pilz, F. Simon, C. Arnhold, C. Werner, *Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces*, Colloids Surf., B **2002**, 25, 313.
- (226) T. Easwarakhanthan, D. Beyssen, L. Le Brizoual, J. Bougdira, *Spectroellipsometric analysis of CHF<sub>3</sub> plasma-polymerized fluorocarbon films*, J. Vac. Sci. Technol., A **2006**, 24, 1036.
- (227) T. Easwarakhanthan, D. Beyssen, L. Le Brizoual, P. Alnot, *Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz optical dispersions applied using spectroscopic ellipsometry to plasma-deposited fluorocarbon films*, J. Appl. Phys. **2007**, 101, 073102.
- (228) D. Kiaei, A. S. Hoffman, T. A. Horbett, K. R. Lew, *Platelet and monoclonal antibody binding to fibrinogen adsorbed on glow-discharge-deposited polymers*, J. Biomed. Mater. Res. **1995**, 29, 729.
- (229) R. Gristina, E. D'Aloia, G. S. Senesi, A. Milella, M. Nardulli, E. Sardella, P. Favia, R. d'Agostino, *Increasing cell adhesion on plasma deposited fluorocarbon coatings by changing the surface topography*, J. Biomed. Mater. Res. B **2009**, 88B, 139.
- (230) S. Pezzatini, L. Morbidelli, R. Gristina, P. Favia, M. Ziche, *A nanoscale fluorocarbon coating on PET surfaces improves the adhesion and growth of cultured coronary endothelial cells*, Nanotechnol. **2008**, 19.
- (231) M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication - The Science of Miniaturization*. **2002**, Boca Raton: CRC Press. 752.
- (232) A. K. Gnanappa, C. O'Murchu, O. Slattery, F. Peters, B. Aszalós-Kiss, S. A. M. Tofail, *Effect of annealing on hydrophobic stability of plasma deposited fluoropolymer coatings*, Polym. Degrad. Stab. **2008**, 93, 2119.
- (233) K. K. S. Lau, K. K. Gleason, *Thermal Annealing of Fluorocarbon Films Grown by Hot Filament Chemical Vapor Deposition*, J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 2303.
- (234) T. Bindemann, R. Foest, R. Ihrke, U. Lommatzsch, A. Ohl, J. Schäfer, K. D. Weltmann, *Plasma-assisted removal of organic contaminants inside cavities*, Vacuum **2008**, 83, 779.
- (235) J. Cosgrave, G. Melzi, S. Corbett, G. G. L. Biondi-Zoccai, R. Babic, F. Airoidi, A. Chieffo, G. M. Sangiorgi, M. Montorfano, I. Michev, M. Carlino, A. Colombo, *Repeated drug-eluting stent implantation for drug-eluting stent restenosis: The same or a different stent*, Am. Heart J. **2007**, 153, 354.

- (236) F. Unger, U. Westedt, P. Hanefeld, R. Wombacher, S. Zimmermann, A. Greiner, M. Ausborn, T. Kissel, *Poly(ethylene carbonate): A thermoelastic and biodegradable biomaterial for drug eluting stent coatings?*, *J. Controlled Release* **2007**, 117, 312.
- (237) B. Baumert, M. Stratmann, M. Rohwerder, *Formability of ultra-thin plasma-polymer films deposited on metal sheet: Mesoscopic and nanoscopic aspects of defect formation*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, vol 795, U5.23.1.
- (238) B. Baumert, M. Stratmann, M. Rohwerder, *The deformation response of ultra-thin polymer films on steel sheet in a tensile straining test: the role of slip bands emerging at the polymer/metal interface*, *Z. Metallkd.* **2004**, 95, 447.
- (239) F. Lewis, P. Horny, P. Hale, S. Turgeon, M. Tatoulian, D. Mantovani, *Study of the adhesion of thin plasma fluorocarbon coatings resisting plastic deformation for stent applications*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 045310.
- (240) P. A. Steinmann, H. E. Hintermann, *A review of the mechanical tests for assessment of thin-film adhesion*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 2267.
- (241) P. R. Chalker, S. J. Bull, D. S. Rickerby, *A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion*, *Mater. Sci. Eng., A* **1991**, A140, 583.
- (242) A. Fedorov, A. Van Veen, R. Van Tijum, J. T. M. De Hosson, *Adhesion strength of polymer coatings studied by laser induced delamination*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2004**, 795, 111.
- (243) K. Bhasin, D. B. Jones, S. Sinharoy, W. J. James, *The adhesion of thin plasma-polymerized organic films to metal substrates*, *Thin Solid Films* **1977**, 45, 195.
- (244) E. Kny, L. L. Levenson, W. J. James, R. A. Auerbach, *Interface composition and adhesion of glow discharge-formed organotin polymers*, *J. Vac. Sci. Technol.* **1979**, 16, 359.
- (245) P. Datta, G. Kaganowicz, *Adhesion of thin plasma-polymerized films to metals*, *Polym. Sci. Tech.* **1980**, 12B, 521.
- (246) E. McCafferty, *Acid-base effects in polymer adhesion at metal surfaces*, *J. Adhes. Sci. Technol.* **2002**, 16, 239.
- (247) D. Bekiarov, B. Pashmakov, E. Vateva, C. Alexieva, *A study of the adhesion of vacuum-evaporated polyethylene films to aluminium*, *Thin Solid Films* **1988**, 157, 43.
- (248) R. Song, M. Y. M. Chiang, A. J. Crosby, A. Karim, E. J. Amis, N. Eidelman, *Combinatorial peel tests for the characterization of adhesion behavior of polymeric films*, *Polym.* **2005**, 46, 1643.
- (249) J. P. Wightman, T. D. Lin, H. F. Webster, *Surface chemical aspects of polymer/metal adhesion*, *Int. J. Adhes. Adhes.* **1992**, 12, 133.
- (250) C. L. Hammermesh, L. W. Crane, *Adhesion of plasma polymer films to metal substrates*, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 2395.
- (251) P. J. Dynes, D. H. Kaelble, *Plasma polymerization on metals*, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1976**, A10, 535.
- (252) N. Inagaki, H. Yasuda, *Adhesion of glow discharge polymers to metals and polymers*, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 3333.
- (253) A. P. Piedade, J. Nunes, M. T. Vieira, *Thin films with chemically graded functionality based on fluorine polymers and stainless steel*, *Acta Biomater.* **2008**, 4, 1073.
- (254) R. A. DiFelice, J. G. Dillard *Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society*; Adhesion Society: Williamsburg, Virginia, **2001**, 353.

- (255) M. Burke, B. Clarke, Y. Rochev, A. Gorelov, W. Carroll, *Estimation of the strength of adhesion between a thermoresponsive polymer coating and nitinol wire*, J. Mater. Sci: Mater. Med. **2008**, 19, 1971.
- (256) W. M. Carroll, Y. Rochev, B. Clarke, M. Burke, D. J. Bradley, D. L. Plumley, J. Proft *Medical Device Materials - Proceedings of the Materials and Processes for Medical Devices Conference*; ASM International: Anaheim, CA., United States, **2003**, 63.
- (257) Y. Toivola, B. P. Somerday, R. Shediach, M. P. Ivill, *Stick-slip fracture of polymer/metal interfaces*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **2002**, 710, 87.
- (258) M. D. Thouless, H. M. Jensen, *The effect of residual stresses on adhesion measurements*, J. Adhes. Sci. Technol. **1994**, 8, 579.
- (259) A. Strojny, X. Xia, A. Tsou, W. W. Gerberich, *Techniques and considerations for nanoindentation measurements of polymer thin film constitutive properties*, J. Adhes. Sci. Technol. **1998**, 12, 1299.
- (260) M. D. Kriese, D. A. Boismier, N. R. Moody, W. W. Gerberich, *Nanomechanical fracture-testing of thin films*, Eng. Fract. Mech. **1998**, 61, 1.
- (261) M. D. Thouless, *Decohesion of films with axisymmetric geometries*, Acta Metall. **1988**, 36, 3131.
- (262) L. G. Rosenfeld, J. E. Ritter, T. J. Lardner, M. R. Lin, *Use of the microindentation technique for determining interfacial fracture energy*, J. Appl. Phys. **1990**, 67, 3291.
- (263) R. K. Ulrich, G. Zhao, *A new apparatus for measuring the ultimate strain of thin films*, Thin Solid Films **1993**, 224, 63.
- (264) C. Wang, G. Kinzel, T. Altan, *Mathematical modeling of plane-strain bending of sheet and plate*, J. Mater. Process. Technol. **1993**, 39, 279.
- (265) K. M. Zhao, J. K. Lee, *Finite element analysis of the three-point bending of sheet metals*, J. Mater. Process. Technol. **2002**, 122, 6.
- (266) S. I. Oh, S. Kobayashi, *Finite element analysis of plane-strain sheet bending*, Int. J. Mech. Sci. **1980**, 22, 583.
- (267) M. P. Manahan, A. S. Argon, O. K. Harling, *The development of a miniaturized disk bend test for the determination of postirradiation mechanical properties*, J. Nucl. Mater. **1981**, 104, 1545.
- (268) X. Mao, H. Takahashi, *Development of a further-miniaturized specimen of 3 mm diameter for TEM disk ( $\phi$  3 mm) small punch tests*, J. Nucl. Mater. **1987**, 150, 42.
- (269) Y. Shindo, Y. Yamaguchi, K. Horiguchi, *Small punch testing for determining the cryogenic fracture properties of 304 and 316 austenitic stainless steels in a high magnetic field*, Cryogenics **2004**, 44, 789.
- (270) M. L. Saucedo-Munoz, S. Komazaki, T. Takahashi, T. Hashida, T. Shoji, *Creep property measurement of service-exposed SUS 316 austenitic stainless steel by the small-punch creep-testing technique*, J. Mater. Res. **2002**, 17, 1945.
- (271) T. S. Byun, N. Hashimoto, K. Farrell, E. H. Lee, *Characteristics of microscopic strain localization in irradiated 316 stainless steels and pure vanadium*, J. Nucl. Mater. **2006**, 349, 251.
- (272) T. S. Byun, N. Hashimoto, K. Farrell, *Deformation mode map of irradiated 316 stainless steel in true stress-dose space*, J. Nucl. Mater. **2006**, 351, 303.
- (273) J. Isselin, A. Kai, K. Sakaguchi, T. Shoji, *Assessment of the effects of cold work on crack initiation in a light water environment using the small-punch test*, Metall. Mater. Trans. A **2008**, 39A, 1099.

- (274) E. H. Lee, T. S. Byun, J. D. Hunn, K. Farrell, L. K. Mansur, *Origin of hardening and deformation mechanisms in irradiated 316 LN austenitic stainless steel*, J. Nucl. Mater. **2001**, 296, 183.
- (275) T. S. Byun, E. H. Lee, J. D. Hunn, K. Farrell, L. K. Mansur, *Characterization of plastic deformation in a disk bend test*, J. Nucl. Mater. **2001**, 294, 256.
- (276) T. S. Byun, E. H. Lee, J. D. Hunn, *Plastic deformation in 316LN stainless steel - characterization of deformation microstructures*, J. Nucl. Mater. **2003**, 321, 29.
- (277) E. H. Lee, T. S. Byun, J. D. Hunn, N. Hashimoto, K. Farrell, *Method to study deformation mechanisms for irradiated steels using a disk-bend test*, J. Nucl. Mater. **2000**, 281, 65.
- (278) F. Lewis, B. Maheux-Lacroix, S. Turgeon, D. Mantovani In *Adhesion Aspects of Thin Films*; Mittal, K. L., Eds.; V.S.P. Intl Science: Leiden, **2007**; Vol. 3, p 71.
- (279) I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. G.-H. Colchero, J., A. M. Baro, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. **2007**, 78, 013705.
- (280) M. R. Stoudt, J. B. Hubbard, *Analysis of deformation-induced surface morphologies in steel sheet*, Acta Mater. **2005**, 53, 4293.
- (281) G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, R. d'Agostino, *Morphological and structural study of plasma deposited fluorocarbon films at different thicknesses*, Diamond Relat. Mater. **2003**, 12, 2020.
- (282) G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, P. Favia, R. d'Agostino, *Nanostructure and composition control of fluorocarbon films from modulated tetrafluoroethylene plasmas*, Macromolecules **2002**, 35, 8920.
- (283) P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, R. d'Agostino, *Deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings in modulated RF glow discharges*, Surf. Coat. Technol. **2003**, 169, 609.
- (284) K. Lau, A. Johan, U. Sigwart, J. Hung, *A stent is not just a stent: Stent construction and design do matter in its clinical performance*, Singapore Med. J. **2004**, 45, 305.
- (285) P. H. Wojciechowski, M. S. Mendolia, *Fracture and Cracking Phenomena in Thin Films Adhering to High-Elongation Substrate*, Phys. Thin Films **1992**, 16, 271.
- (286) R. d'Agostino, I. Corzani, P. Favia, R. Lamendola, G. Palumbo, *Modulated plasma glow discharge treatments for making superhydrophobic substrates*, **2000**, World Patent, 09/786,085.
- (287) F. Lewis, D. Mantovani, *Methods to Investigate the Adhesion of Soft Nano-Coatings on Metal Substrates - Application to Polymer-Coated Stents*, Macromol. Mater. Eng. **2009**, 294, 11.
- (288) S. Holvoet, P. Chevallier, S. Turgeon, D. Mantovani, *Effect of plastic deformation onto the ageing process of plasma-deposited fluorocarbon films into a pseudo-physiological medium*, Polym. Degrad. Stab. **Submitted**.
- (289) J. E. Klemberg-Sapieha, D. Poitras, L. Martinu, N. L. S. Yamasaki, C. W. Lantman, *Effect of interface on the characteristics of functional films deposited on polycarbonate in dual-frequency plasma*, J. Vac. Sci. Technol., A **1997**, 15, 985.
- (290) M. Yatsuzuka, Y. Oka, M. Nishijima, K. Hiraga, *Microstructure of interface for high-adhesion DLC film on metal substrates by plasma-based ion implantation*, Vacuum **2008**, 83, 190.
- (291) M. S. Silverstein, L. Sandrin, E. Sacher, *The copper/plasma-polymerized octofluorocyclobutane interface*, Polymer **2001**, 42, 4299.

- (292) S. J. Limb, K. K. Gleason, D. J. Edell, E. F. Gleason, *Flexible fluorocarbon wire coatings by pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A **1997**, 15, 1814.
- (293) N. D. Tran, N. K. Dutta, N. Roy Choudhury, *Weatherability and wear resistance characteristics of plasma fluoropolymer coatings deposited on an elastomer substrate*, Polym. Degrad. Stab. **2006**, 91, 1052.
- (294) G. A. Guirgis, S. Bell, J. R. Durig, *Infrared and Raman spectra, ab initio calculations of structure and vibrational assignment of 1-fluoro-2-butyne*, Spectrochim. Acta, Part A **2001**, 57, 1235.
- (295) D. G. Castner, K. B. Lewis, D. A. Fischer, B. D. Ratner, J. L. Gland, *Determination of Surface-Structure and Orientation of Polymerized Tetrafluoroethylene Films by near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure, X-Ray Photoelectron-Spectroscopy, and Static Secondary Ion Mass-Spectrometry*, Langmuir **1993**, 9, 537.
- (296) J. Stör, *NEXAFS Spectroscopy*. **1992**, Berlin: Springer-Verlag. 403.
- (297) L. J. Gamble, B. Ravel, D. A. Fischer, D. G. Castner, *Surface structure and orientation of PTFE films determined by experimental and FEFF8-calculated NEXAFS spectra*, Langmuir **2002**, 18, 2183.
- (298) C. Ziegler, T. Schedel-Niedrig, G. Beamson, D. T. Clark, W. R. Salaneck, H. Sotobayashi, A. M. Bradshaw, *X-Ray Absorption Study of Highly Oriented Poly(tetrafluoroethylene) Thin Films*, Langmuir **1994**, 10, 4399.
- (299) A. Fujimori, T. Araki, H. Nakahara, E. Ito, M. Hara, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Polarized Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopic Study on Organized Molecular Films of Fluorinated Comb Polymers with Various Chain Lengths*, Langmuir **2002**, 18, 1437.
- (300) L. Soriano, M. Abbate, F. M. F. de Groot, D. Alders, J. C. Fuggle, S. Hofmann, H. Petersen, W. Braun, *Chemical analysis of passivated and oxidized layers on FeCr and FeTi alloys by soft x-ray absorption spectroscopy*, Surf. Interface Anal. **1993**, 20, 21.
- (301) S. A. Krasnikov, A. S. Vinogradov, A. B. Preobrajenski, L. K. Gridneva, S. L. Molodtsov, C. Laubschat, R. Szargan, *Electronic structure of FeF<sub>2</sub> and FeF<sub>3</sub> studied by x-ray absorption and fluorescence spectroscopy*, Phys. Scr. **2005**, T115, 1074.
- (302) Y. M. Tsai, F. J. Boerio, *Molecular structure of interfaces between plasma-polymerized acetylene films and steel substrates*, J. Appl. Polym. Sci. **1998**, 70, 1283.
- (303) L. M. Lacroix, M. Lejeune, L. Ceriotti, M. Kormunda, T. Meziani, P. Colpo, F. Rossi, *Tuneable rough surfaces: A new approach for elaboration of superhydrophobic films*, Surf. Sci. **2005**, 592, 182.
- (304) F. Lewis, S. Turgeon, P. Chevallier, J. J. Pireaux, M. Tatoulian, D. Mantovani, *On the growth of fluorocarbon thin films deposited on plasma etched 316L stainless steel*, Plasma Processes Polym. **Submitted**.
- (305) ASTM G102-89, *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*, **1994**, ASTM International.
- (306) S.-J. Lee, J.-J. Lai, *The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel*, J. Mater. Process. Technol. **2003**, 140, 206.
- (307) R. Tanikella, S. Agraharam, S. Bidstrup Allen, D. Hess, P. Kohl, *Moisture absorption studies of fluorocarbon films deposited from pentafluoroethane and octafluorocyclobutane plasmas*, J. Electron. Mater. **2002**, 31, 1096.

- (308) J. Wambach, A. Wokaun, A. Hiltbold, *Oxidation of stainless steel under dry and aqueous conditions: oxidation behaviour and composition*, Surf. Interface Anal. **2002**, 34, 164.
- (309) M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani, *Optical properties of chromium oxide thin films deposited by electron-beam evaporation*, Opt. Mater. **2007**, 29, 709.
- (310) B. Karlsson, C. G. Ribbing, *Optical constants and spectral selectivity of stainless steel and its oxides*, J. Appl. Phys. **1982**, 53, 6340.
- (311) J. Beddoes, K. Bucci, *The influence of surface condition on the localized corrosion of 316L stainless steel orthopaedic implants*, J. Mater. Sci.-Mater. Med. **1999**, 10, 389.
- (312) D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, A. Delblanc-Bauer, *Eis and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation*, Corros. Sci. **1998**, 41, 275.
- (313) A. Shahryari, S. Omanovic, J. A. Szpunar, *Enhancement of biocompatibility of 316LVM stainless steel by cyclic potentiodynamic passivation*, J. Biomed. Mater. Res. Part A **2009**, 89A, 1049.
- (314) Sterlitech Corporation, *Polycarbonate Membranes PCT - Membrane Disc Filters*, <http://www.sterlitech.com/37625/Polycarbonate-Membranes-PCTE.html>.
- (315) C. L. Chapman, D. Bhattacharyya, R. C. Eberhart, R. B. Timmons, C.-J. Chuong, *Plasma polymer thin film depositions to regulate gas permeability through nanoporous track etched membranes*, J. Membr. Sci. **2008**, 318, 137.
- (316) V. Barranco, J. Carpentier, G. Grundmeier, *Correlation of morphology and barrier properties of thin microwave plasma polymer films on metal substrate*, Electrochim. Acta **2004**, 49, 1999.
- (317) G. Grundmeier, P. Thiemann, J. Carpentier, V. Barranco, *Tailored thin plasma polymers for the corrosion protection of metals*, Surf. Coat. Technol. **2003**, 174-175, 996.
- (318) G. Grundmeier, M. Giza, T. Titz, *Analysis of corrosion resistant plasma polymer films on metals*, Vakuum in Forschung und Praxis **2006**, 18, 32.
- (319) J. Wang, A. Gupta, T. M. Klein, *Plasma enhanced chemical vapor deposition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films using chromium hexacarbonyl (Cr(CO)<sub>6</sub>) precursor*, Thin Solid Films **2008**, 516, 7366.
- (320) M. Yanaka, B. M. Henry, A. P. Roberts, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, T. Miyamoto, Y. Tsukahara, N. Takeda, R. J. Chater, *How cracks in SiO<sub>x</sub>-coated polyester films affect gas permeation*, Thin Solid Films **2001**, 397, 176.
- (321) F. Palumbo, R. d'Agostino, F. Fracassi, S. Laera, A. Milella, E. Angelini, S. Grassini, *On Low Pressure Plasma Processing for Metal Protection*, Plasma Process. Polym. **2009**, 6, S684.
- (322) M. S. Hedenqvist, K. S. Johansson, *Barrier properties of SiO<sub>x</sub>-coated polymers: multi-layer modelling and effects of mechanical folding*, Surf. Coat. Technol. **2003**, 172, 7.
- (323) T. Titz, F. Hörzenberger, K. Van den Bergh, G. Grundmeier, *Correlation of interfacial electrode potential and corrosion resistance of plasma polymer coated galvanized steel. Part 2: Influence of forming induced defects*, Corros. Sci. **2010**, 52, 378.
- (324) E. Sacher, *Water Permeation in Polymer-Films .5. Parylene-D*, J. Appl. Polym. Sci. **1983**, 28, 1535.

- (325) T. N. Chen, D. S. Wu, C. C. Wu, C. C. Chiang, Y. P. Chen, R. H. Horng, *Improvements of permeation barrier coatings using encapsulated parylene interlayers for flexible electronic applications*, Plasma Process. Polym. **2007**, 4, 180.
- (326) N. K. Lape, E. E. Nuxoll, E. L. Cussler, *Polydisperse flakes in barrier films*, J. Membr. Sci. **2004**, 236, 29.
- (327) E. Gallino, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, D. Mantovani, *Plasma polymerized allylamine films deposited on 316L stainless steel for cardiovascular stent coating*, **To be submitted.**
- (328) A. Raval, A. Choubey, C. Engineer, D. Kothwala, *Surface conditioning of 316LVM slotted tube cardiovascular stents*, J. Biomater. Appl. **2005**, 19, 197.



## **Annexe A** – Élaboration de la méthode du *Small Punch Test*

**F. Lewis, B. Maheux-Lacroix, S. Turgeon and D. Mantovani, Adhesion Assessment of Ultra-Thin Plasma Polymerized Coatings on Stainless Steel Stents using the Small Punch Test, in Adhesion Aspects of Thin Films Vol. 3; Mittal, K.L., Eds.; V.S.P. Intl Science: Leiden, 2007; p 71.**

### **Abstract**

Metallic intravascular stents are medical devices mainly made of 316L stainless steel, generally used to scaffold a biological lumen, in most cases diseased arteries, after balloon angioplasty. Stenting procedures consist of stent deployment (expansion in the arterial wall) after having been delivered *in situ* under radiological observation. These procedures reduce the risk of restenosis, but do not eliminate it completely. Indeed, restenosis remains the principal cause of clinical complications, with up to 30 % of failures after 3 months of implantation. In recent years, several works have focused on the development of an appropriate coating able to act as a carrier for specific anti-restenosis drugs. Moreover, it is well recognized that this coating should also act as a barrier against the corrosive environment that blood represents, thus inhibiting potentially toxic ion release and eventual mechanical failure of the stent. However, developing a highly adhering coating on 316L stainless steel surface after the stent deployment (which deforms plastically up to 25%) is not a trivial task. In this work, the small punch test was used to evaluate the adhesion and chemical properties of ultra-thin (from tens to hundreds of nanometers) Teflon-like films deposited by radio-frequency plasma polymerization on 316L stainless steel substrates after a plastic deformation. According to the XPS, AFM and FTIR analyses, no metallic compounds were detected at the surface after the deformation and the film surface and bulk compositions seem not to be altered.

## **Introduction**

Stents are tiny cylindrical devices that can be inserted inside diseased arteries to provide mechanical support and prevent their obstruction [1]. It has been estimated that around one million of these devices are implanted worldwide each year [2]. Mainly made of 316L stainless steel, stents are mounted on a balloon catheter and delivered to the site of blockage. After positioning, the balloon is inflated and the stent expands, thus flattening the plaque against the arterial wall. The balloon is then deflated and removed. Multiple stents are often implanted in patients, and they remain in place for the rest of the patient's life.

Although stenting procedures significantly reduce restenosis when compared to simple angioplasty, in-stent restenosis remains the principal cause of clinical complications, with up to 30% of failures after 3 months of implantation [3]. Other common complications frequently observed are thrombosis, inflammation and stent corrosion [4]. This last phenomenon, induced by blood flow, causes a degradation of its mechanical properties [5], and presents a high risk for the release of potentially toxic metallic compounds, such as nickel-based oxides and metal ions [6]. Animal studies have shown that these potentially toxic compounds are spread in the tissues surrounding the stent and can migrate through the blood flow and accumulate in vital organs such as kidneys, spleen and liver [7, 8].

To overcome these clinical complications, the idea to coat stents with specific pharmaceuticals and drugs was introduced [9-12]. Therefore, a drug-eluting stent is a device releasing into the bloodstream single or multiple bioactive agents that can deposit in, or affect, the tissues surrounding the stent. Two strategies can be adopted to deposit drugs on the stent surface. Drugs can be embedded and released from a polymer coating or grafted on the polymer coating surface [10, 13, 14]. Although, encouraging results have been reported in the literature [12, 14-16], coating failures during stent deployment are often observed [11, 17]. Failure modes include delamination, cracking, and others mainly related to lack of adhesion between the coating and the substrate. Finally, the deposition of a highly-adherent coating as a drug carrier could also protect the stent from corrosion

maintaining its long-term structural integrity and preserving the patient from potentially toxic metallic ion release.

During stent deployment, plastic deformation occurs. Numerical simulations by finite element analysis have been successfully carried out to estimate stresses and strains in the complex structure of the stent. The maximal deformation depends on the strut geometry and the final diameter [18-24]. As an example, Migliavacca et al. [24] estimated the maximal strain to be 25% for a 316L stainless steel ‘Cordis BX Velocity’ stent (Johnson & Johnson Interventional System, Warren, NJ, USA). This plastic deformation affects the coating adhesion properties and could provoke partial or complete delamination. In fact, delamination of thick coatings on stents has been reported in the literature [11, 25], and it is known to potentially induce major complications, such as thrombogenesis [26], thus leading to implant failure. In this context, a process to deposit a well-adherent, ultra-thin, Teflon-like film on 316L stainless steel substrate was previously investigated and developed. It consisted of a series of substrate pre-treatments prior to a pulsed plasma deposition [27, 28].

To date, no specific adhesion tests for coated stents have been reported by the FDA [29]. The adhesion properties of stent coatings are mainly investigated qualitatively by scanning electron microscopy (SEM) after stent expansion [17, 25, 30]. To guarantee the safety of the device for further implantation, the chemical and physical aspects of the adhesion of the polymer coating on the metallic substrate must be investigated. However, the cylindrical geometry and structure of the stent complicates the use of surface characterization methods such as FTIR, XPS and AFM. Moreover, mechanical adhesion measurement methods such as the pull-off test, peel test and lap shear test measure the practical adhesion which is affected by interatomic or intermolecular bonding, the experimental adhesion test parameters and other factors [31-33]. These methods are not compatible with ultra-thin films, and the results would not be meaningful. In fact, the main challenge is to avoid diffusion of the bonding agent through the film resulting in a modification of the mechanical and chemical properties [34]. Therefore, the elaboration of an alternative

adhesion measurement method compatible with ultra-thin films and surface characterization tools is suited.

The aim of this study was to design a new test to specifically assess the adhesion of ultra-thin plasma-polymerized coatings after the deployment of coated stents. An indirect method to evaluate the adhesion of coated stents using flat disk-shaped metallic substrates is proposed. Briefly, this consists of three main steps: 1- Film deposition on flat disk-shaped substrate; 2- Deformation by small punch test of coated samples; 3- Surface characterization and analysis. This method was applied on ultra-thin Teflon-like films deposited by pulsed plasma glow discharges on pre-treated 316L stainless steel substrates to study the effect of a 25% deformation. The substrate pre-treatment and film chemistry were previously optimized [27]. The coated specimens were deformed using a custom-made small-punch test device. The design of this device was inspired by the disk bend test, which was initially developed to study the effect of irradiation on mechanical properties of metallic alloys [35]. This device allows the application of selected levels of strain as a function of the applied stress following the analytical approach developed recently by Byun et al. [36, 37] specifically for 316LN stainless steel. Deformed and undeformed coated specimens were then studied by XPS, FTIR and AFM.

## **Materials and methods**

### **Materials and deposition parameters**

Disk-shaped substrates of 12.7 mm diameter and 0.5 mm thickness were punched from 316L stainless steel plates (Goodfellow, Devon, PA, USA) with the following composition (wt. %): Cr (16.00 – 18.00), Ni (10.00 – 14.00), Mo (2.00 – 3.00), Mn ( $\leq 2.00$ ), Si ( $\leq 1.00$ ), C ( $\leq 0.03$ ), P ( $\leq 0.045$ ), S ( $\leq 0.03$ ) and Fe (balance). The pre-treatment of these substrates and the film deposition method are described elsewhere [27]. Briefly, the stainless steel was cleaned in acetone, deionised (D.I.) water and isopropanol for 10 minutes each in an ultrasonic bath, and then dried with dry particle-free compressed air. The electropolishing process was then performed using a current density fixed at  $0.75 \text{ A cm}^{-2}$ , at  $90^\circ\text{C}$  for 3 min. The electrolyte was composed of glycerol (50% v/v), phosphoric acid (35% v/v) and D.I.

water (15% v/v). A subsequent acid dipping was performed during 30 s using a mixture at 50 °C of nitric acid at 70% (10% v/v), hydrofluoric acid at 50 % (2% v/v) and D. I. water (88% v/v). Afterward, the sample was introduced in a plasma reactor for a continuous H<sub>2</sub> plasma etching under the following conditions: Power input = 100 W, gas pressure = 0.93 mbar, gas flow rate = 20 sccm, treatment time = 100 s. Pulsed plasma polymerization was carried out in the same reactor immediately after, without intermediate contact with air, using the following parameters: Peak power input = 100 W;  $t_{\text{on}} = 30$  ms;  $t_{\text{off}} = 570$  ms; gas pressure = 0.93 mbar; total gas flow rate = 85 sccm; treatment time = 90 minutes. A mixture of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich, 98+ % purity) and 6% H<sub>2</sub> (BOC Gaz, purity 99.999% purity) was used as feeding gas. The samples were stored under vacuum prior to testing.

### **Deformation method**

A 25% plastic deformation to coated specimens was performed in a small punch test device using a SATEC testing machine (Instron, Canton, Ma, USA) as shown in Figs. 1c and 1d. The specimen holder consists of a steel die with a central hole of 6 mm diameter and a flat-ended clamping screw as shown in Fig. 1b. The specimen was placed face-down (coated part) into the die and its perimeter firmly clamped by a 25 N.m torque. A tungsten carbide (WC) ball of 5 mm diameter was placed on the backside of the sample and a load was applied on the ball through the loading pin by the testing machine. All small punch tests were performed at room temperature at a displacement rate of 0.05 mm s<sup>-1</sup>.

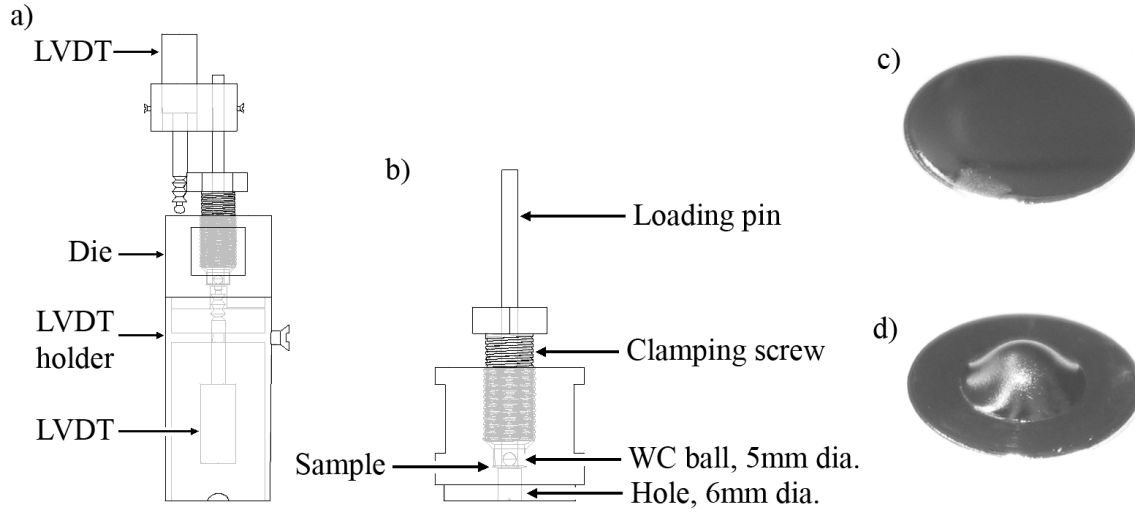


Figure 1: Schematic illustration of small punch test set-up (a) Set-up used for calibration, (b) Set-up used for deformation of coated specimens, (c) Pre-treated specimen and (d) Deformed and pre-treated specimen.

A set-up calibration was performed to obtain the required applied load for 25% plastic deformation. The calibration consisted of measuring the resulting plastic deformation of as-received 316L stainless steel substrates at different loads (10 samples for each load from 400 N to 3000 N in increment of 200 N). The influences of the ultra-thin film and the pre-treatment process were considered to be negligible. The deformation analysis was performed using the model developed by Byun et al. for thin 316LN stainless steel disk-shaped substrate [36, 37]. The deformation at the bottom of the sample was calculated using the following formula:

$$\varepsilon = 2 \ln \left( \frac{t_0}{t} \right) - 0.2 \left( \frac{d_p}{D} \right) \quad (1)$$

where  $t_0$  and  $t$  are the thicknesses of the center region of the disk before and after plastic deformation, respectively,  $d_p$  is the plastic diameter of the indentation impression by the WC ball and  $D$  is the ball diameter. Thickness variation was measured during the experiment using two linear variable differential transducers (LVDTs). One LVDT was attached to the loading pin and the other touched the bottom of the specimen using a LVDT holder (see Fig. 1a for details). The ball impression was examined using reflected light microscopy. The results of the calibration of the small punch test device are shown in Fig.

2. The deformation error bars represent the standard deviation of 10 deformation measurements per load. The hatched part represents the maximal deformation range observed by finite element modeling [18-24]. From these calibration results, a  $25 \pm 2\%$  of plastic deformation is associated with a loading charge of 2200 N. This load was then applied to coated specimens without the bottom LVDT to avoid film damage.

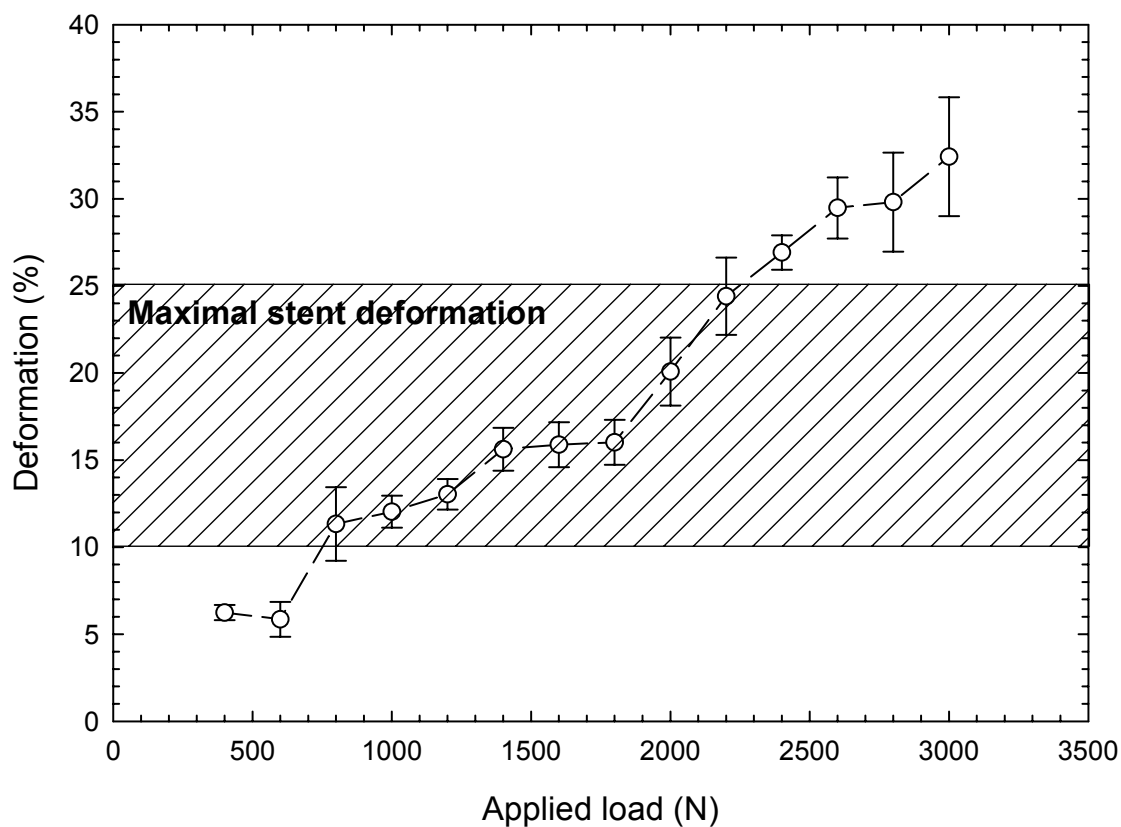


Figure 2: Calibration deformation-load plot of small-punch test device.

### Surface and coating characterizations

The film thickness of undeformed samples was measured with a spectroscopic ellipsometer (UVISEL Spectroscopic phase modulated ellipsometer 300 nm to 1700 nm, HORIBA Yvon Jobin, Edison, NJ, USA). The thickness modeling was performed using 111 wavelengths from 430 nm to 760 nm at an angle of incidence of  $70^\circ$ . The thickness was

estimated to be 12 nm. No thickness measurement after the 25% plastic deformation was performed due to the rounded shape of deformed samples.

Atomic Force Microscopy (AFM) investigations were performed on the top part of deformed specimens using the tapping mode of a Dimension<sup>TM</sup> 3100 Atomic Force Microscope (Veeco, Woodbury, NY, USA) with an etched silicon tip (OTESPA<sup>TM</sup>, tip radius < 10 nm, aspect ratio  $\approx$  1.6/1). Surface roughness was evaluated using the Root Mean Square roughness parameter  $R_{\text{rms}}$ , calculated for areas of  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Eight areas per sample were measured for  $R_{\text{rms}}$  calculations over  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Visualization of the morphology was performed using “WSxM© ; <http://www.nanotec.es>”.

An X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS – PHI 5600-ci spectrometer – Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA) was used to analyse the composition of the surface, with a base pressure below  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Survey and high resolution spectra were acquired at a detection angle of  $45^\circ$ , using the  $K_\alpha$  line of standard aluminium and magnesium X-ray sources respectively at 300 W. Charge compensation was not required. Three spots on three samples were analysed for each experiment. Standard deviation was used as error bar.

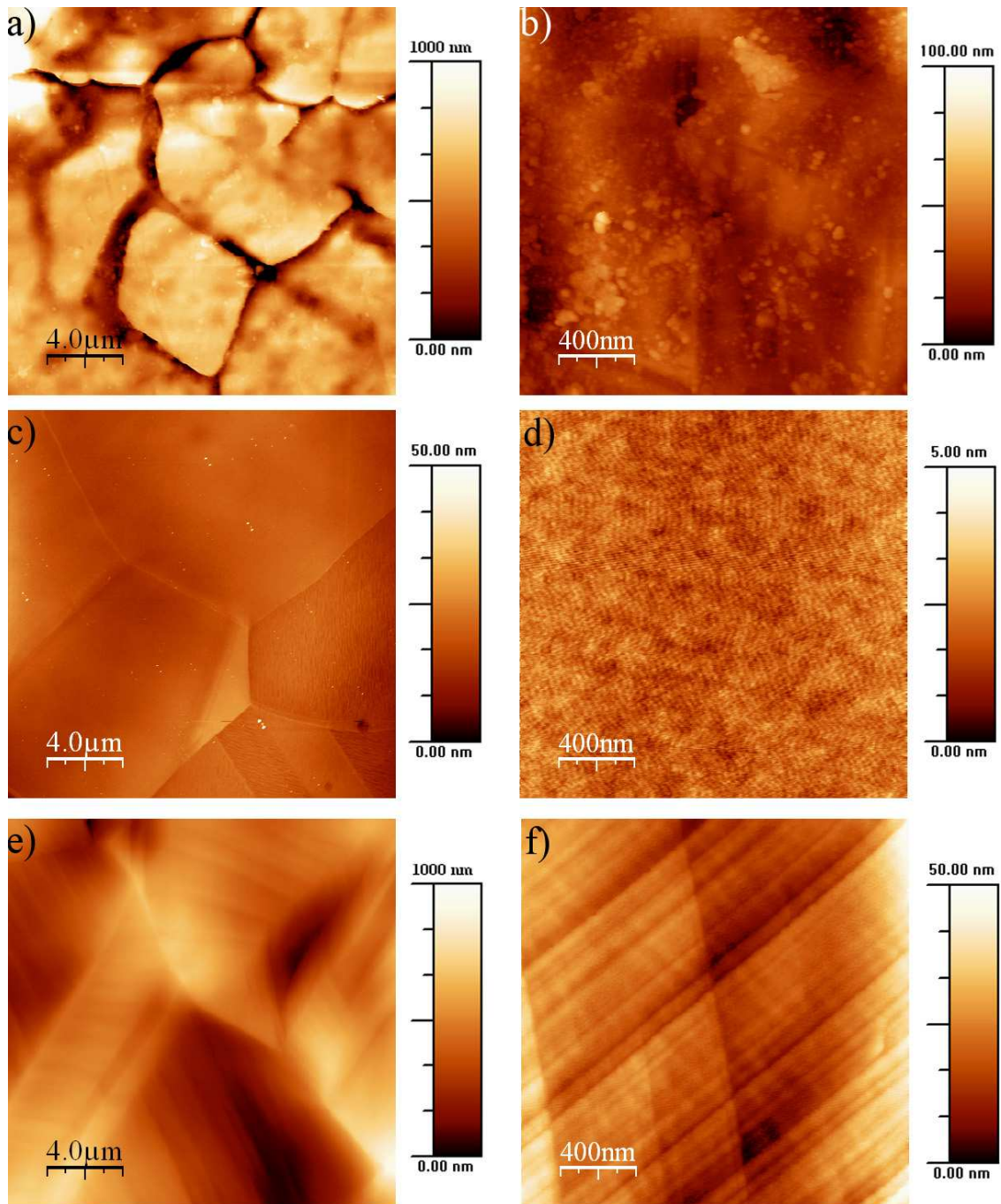
The chemical structure of the bulk of the plasma-polymer films was investigated using a Fourier Transform Infra-Red spectrometer (Nicolet Magna 550, Global Medical Instrumentation, Ramsey, MN, USA), equipped with a Deuterated TriGlycine Sulfate (DTGS) detector and a germanium coated potassium bromide beam splitter. The depth of analysis was estimated to be approximately 1  $\mu\text{m}$  and 150 scans were routinely acquired at a spectral resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . The Attenuated Total Reflection (ATR) mode was employed using a Split Pea attachment (Harrick Scientific Corp.) equipped with a silicon hemispherical internal reflection element of 3 mm diameter.



## Results and discussion

### Surface morphology

Fig. 3 shows the AFM micrographs of as-received 316L stainless steel and coated pre-treated 316L stainless steel substrate before and after a 25% deformation. These specimens have different roughness as summarized in Table 1. The as-received surfaces exhibit a typical surface microstructure of laminated stainless steel (Figs. 3a and 3b). An irregular and fractured oxide layer is present on the material surface [38]. The pre-treated and coated surfaces appear homogeneous and smooth with a low roughness ( $R_{\text{rms}} = 6 \text{ nm}$ ), defect-free and the grain boundaries are visible (Figs. 3c and 3d). The films deposited on pre-treated substrates do not show any specific morphology, as shown in Fig. 3d. However, the 25% plastic deformation radically changes the surface topography (Figs. 3e and 3f). The roughness coefficient after the deformation was 180 nm. This increase in roughness is caused by the deformation and the appearance of slip bands. The increase of roughness with deformation was also observed by Stoudt and Hubbard [39]. They reported a sharp increase in the roughness at 4% deformation on steel sheet. These topography changes also appear after a stent deployment where the slip bands were mainly localized at the nodes of the stent (high stress concentration), as observed by scanning electron microscopy (SEM) by Migliavacca et al. [24]. Therefore, changes in surface morphology seem to be entirely due to changes in substrate topography. No evidences of fracture or delamination of the film were observed by AFM. However, systematic large scale observation by high resolution SEM should be performed to verify that this remains valid over the entire surface.



*Figure 3: AFM micrographs of (a) as-received 316L stainless steel substrates scanned over  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , (b) over  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , (c) Teflon-like film on pre-treated 316L stainless steel substrates scanned over  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , (d) over  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , (e) Teflon-like film on pre-treated 316L stainless steel substrates deformed at 25% scanned over  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  and (f) over  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Note de different scales for the different substrates.*

*Table 1: Surface roughness as measured by AFM ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) of as-received and pre-treated 316L stainless steel*

| Sample  | Roughness, $R_{\text{rms}}$ (nm) |
|---|----------------------------------|
| As-received substrate                               | $100 \pm 30$                     |
| Film on pre-treated substrate                       | $6 \pm 1$                        |
| Film on pre-treated substrate after 25% deformation | $180 \pm 50$                     |

### Surface characterization

The results from the XPS survey spectra provided the surface atomic concentrations. These results are presented in Table 2 and in Fig. 4 for as-deposited and deformed coated samples. The F/C ratios were calculated from the atomic concentrations determined from the XPS survey scans. The relative proportions of different carbon-bonding environments were quantified by curve-fitting of the C(1s) high-resolution XPS spectra. The relative percentages of carbon-bonding environments are illustrated in Fig. 5 and summarized in Table 3. The C(1s) spectrum was decomposed in five spectral components, assigned to  $-\text{C}-\text{H}-$  or  $-\text{C}-\text{C}-$  (BE = 285 eV),  $-\text{C}-\text{CF}$  (BE = 286.5 eV),  $-\text{C}-\text{CF}-$  (288.8 eV),  $-\text{CF}_2$  (BE = 291.4 eV),  $-\text{CF}_3$  (BE = 293.8 eV) [40]. As only 1-3% of oxygen was detected at the surface, no assignment to  $\text{C}-\text{O}$  (BE = 286.9 eV) and  $\text{C}=\text{O}$  (BE = 288.1 eV) is proposed.

*Table 2: XPS survey analysis results of plasma-polymer films on pre-treated stainless steel substrates*

| Sample          | % F            | % C            | % O           | F/C             |
|-----------------|----------------|----------------|---------------|-----------------|
| No deformation  | $50.9 \pm 0.6$ | $47.4 \pm 0.6$ | $1.7 \pm 0.5$ | $1.07 \pm 0.02$ |
| 25% deformation | $49.6 \pm 0.8$ | $47.8 \pm 0.5$ | $2.6 \pm 0.8$ | $1.04 \pm 0.02$ |

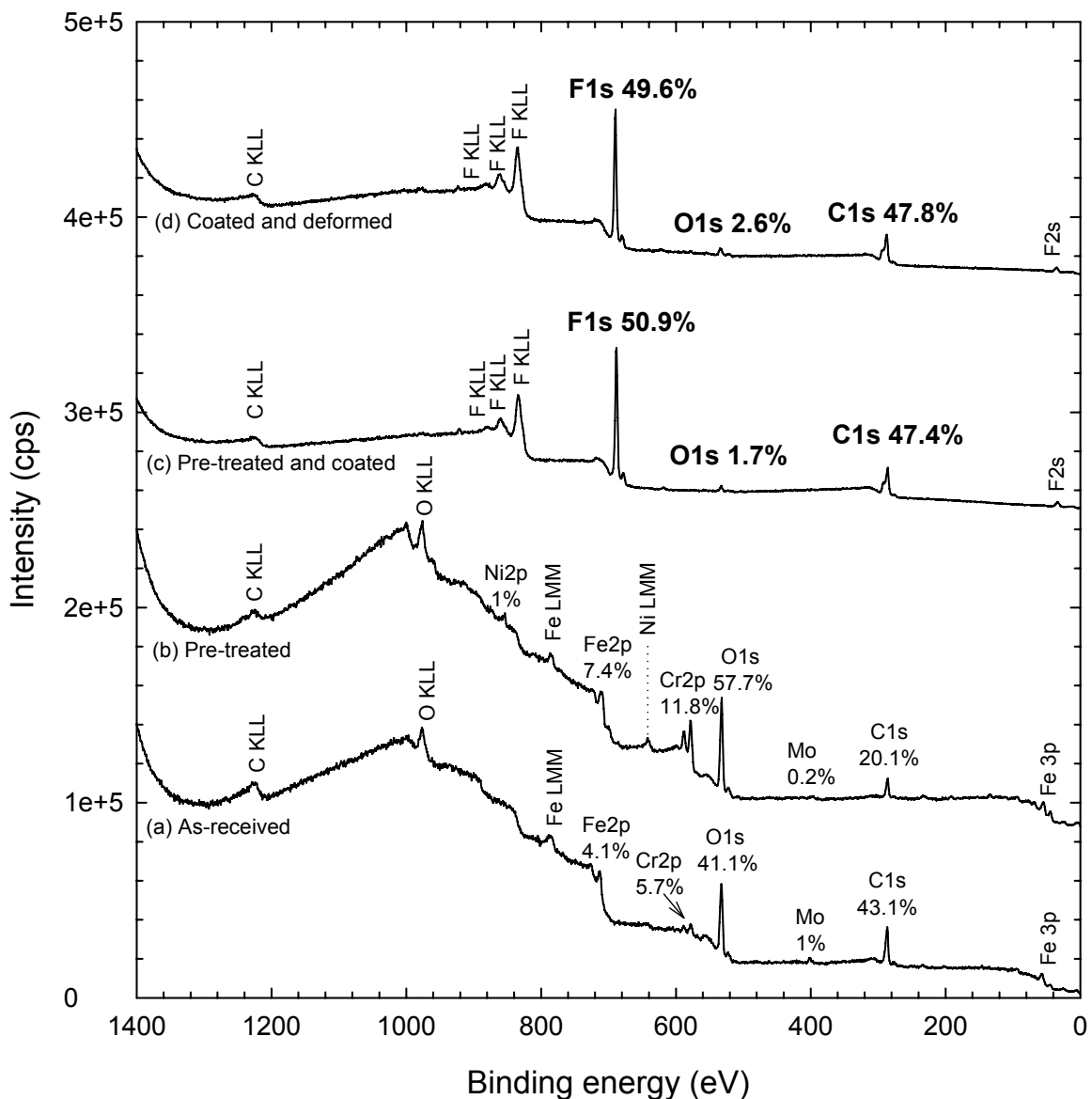


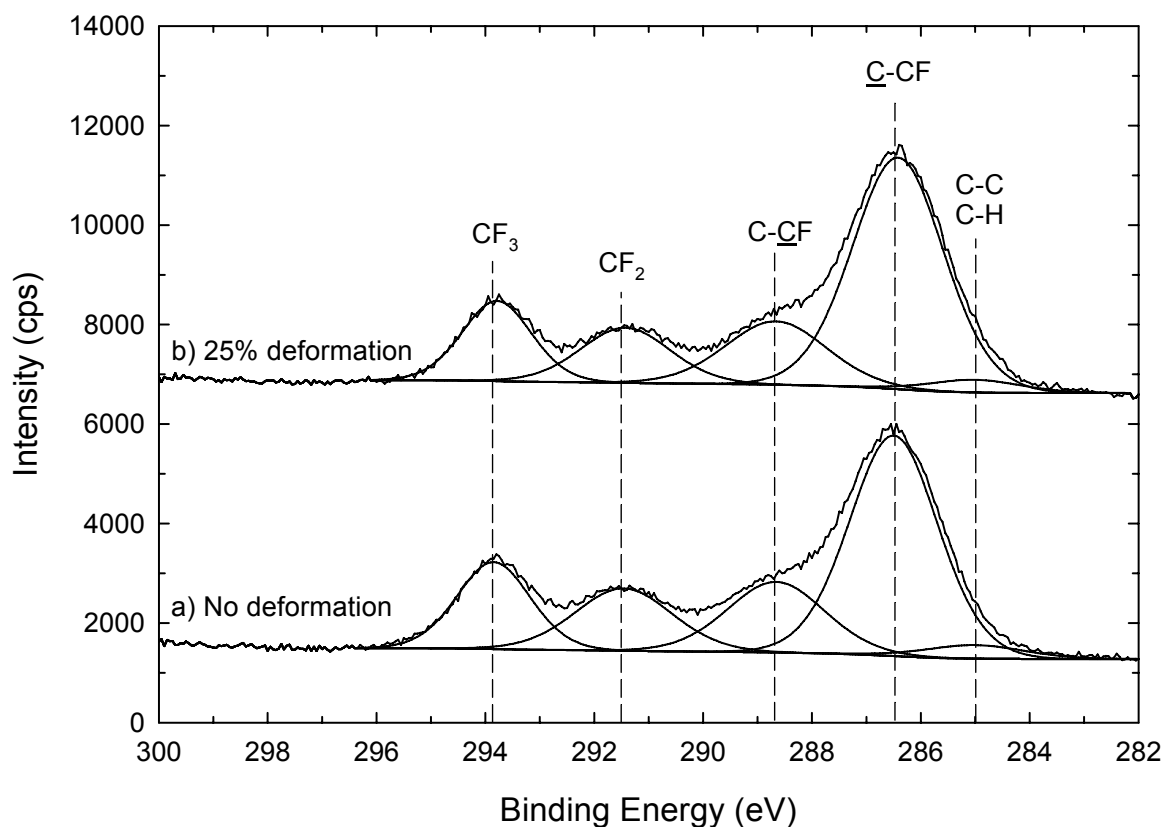
Figure 4: XPS survey spectra of (a) as-received 316L stainless steel, (b) pre-treated 316L stainless steel, (c) plasma-polymer films on pre-treated stainless steel substrates and (d) plasma-polymer films on pre-treated stainless steel substrates after 25% deformation.

The atomic composition of the plasma polymer film presented in Table 2 and Fig. 4 does not show significant compositional variation even after 25% of deformation. In particular, no significant increase of oxygen concentration and no metal traces especially chromium and iron, were detected. This suggests that the film resisted to the 25% deformation. In fact, cracks in the film would have probably induced the detection of metals and metal oxides by XPS. No significant bonding variation was observed in the high-resolution C(1s) spectra

after the 25% deformation. Therefore, the surface composition of the films was not altered by the 25% deformation.

*Table 3: Average curve fitting results from high-resolution C(1s) XPS spectra of plasma-polymer film on 316L stainless steel substrate before and after a 25% deformation*

| No deformation |           |            | 25% deformation |           |            | Assignment       |
|----------------|-----------|------------|-----------------|-----------|------------|------------------|
| BE (eV)        | FWHM (eV) | Area (%)   | BE (eV)         | FWHM (eV) | Area (%)   |                  |
| 285.0          | 2.0       | 2 ± 2      | 285             | 1.9       | 4 ± 2      | C-C or C-H       |
| 286.5          | 2.0       | 51 ± 2     | 286.5           | 2.0       | 53 ± 4     | - <u>C</u> -CF   |
| 288.7          | 2.1       | 16.9 ± 0.6 | 288.8           | 2.1       | 15.7 ± 0.4 | -C- <u>C</u> F   |
| 291.5          | 2.0       | 14.4 ± 0.8 | 291.4           | 2.0       | 13.1 ± 0.9 | -CF <sub>2</sub> |
| 293.8          | 1.6       | 15.7 ± 0.5 | 293.9           | 1.6       | 14 ± 1     | -CF <sub>3</sub> |



*Figure 5: High-resolution C<sub>1s</sub> XPS spectra for plasma-polymer films on pre-treated stainless steel substrates (a) before and (b) after a 25% deformation.*

## FTIR Analysis

Fig. 6 shows normalized FTIR spectra of Teflon-like films before and after the 25% deformation. The molecular vibration assignment was performed according to the literature [41-44]. The main feature is the strong  $CF_x$  ( $x = 1-3$ ) stretching vibration mode in the 1000-1300  $cm^{-1}$  region. Only minor modifications of this feature are observed, such as a slight increase of the  $CF_x$  width and a slight shift to lower wavenumbers. At 80% of the normalized absorbance, the full widths are 75  $cm^{-1}$  for the non-deformed sample and 89  $cm^{-1}$  for the deformed sample. A similar width increase is observed at 30% of the normalized absorbance with full widths of 258  $cm^{-1}$  for the non-deformed sample and 287  $cm^{-1}$  for the deformed sample. These minor modifications of the  $CF_x$  stretching mode are probably due to the externally applied stress. No significant modification of the bulk structure of the films seems, therefore, to be induced by a 25% deformation.

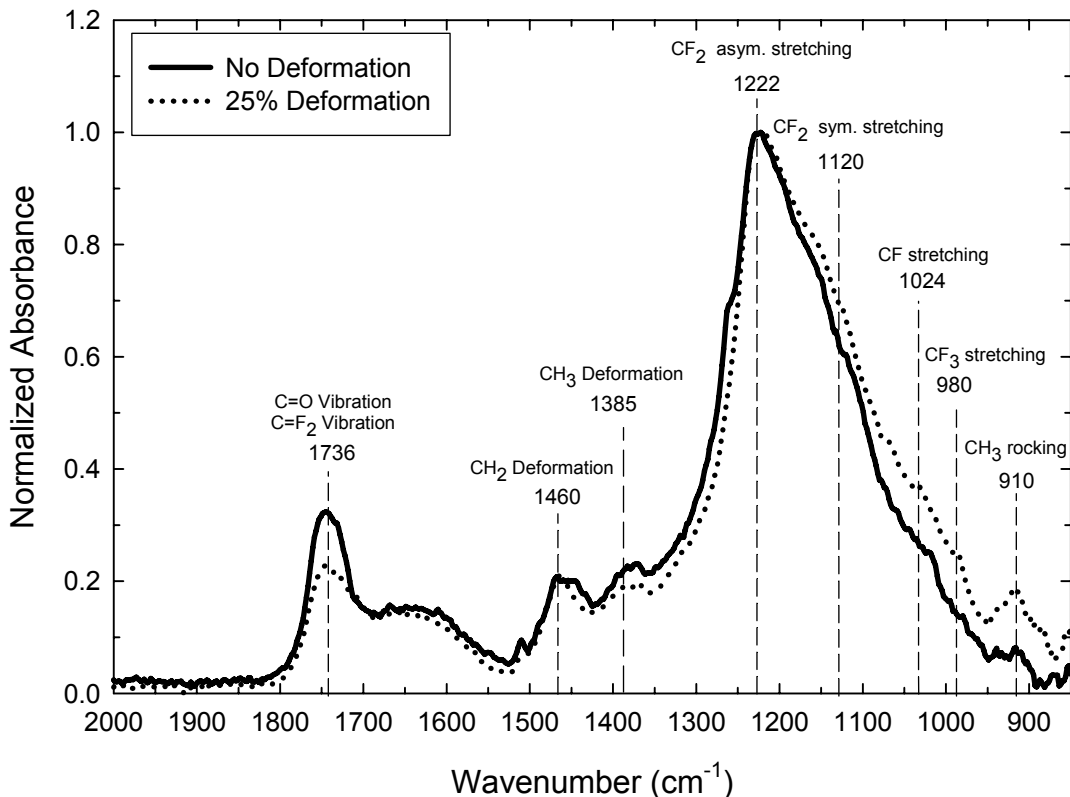


Figure 6: Normalized FTIR spectra of Teflon-like films on pre-treated 316L stainless steel substrate, before deformation (solid line) and after a 25% deformation (dotted line).

## **Conclusion**

In order to evaluate the adhesion and chemical properties of coated stents, a new indirect test method was proposed. This method consists of three main steps: 1- Film deposition on flat disk-shaped substrate 2- Deformation by small punch test of coated samples. 3- Surface characterization and analysis. Based on this method, the following results were obtained for ultra-thin Teflon-like films on 316L stainless steel substrates:

1. A 25% deformation modified the substrate by the appearance of slip bands, which markedly increased the roughness.
2. No metallic compounds were detected at the surface after the deformation suggesting that the film did not delaminate or crack.
3. The film surface and bulk compositions after deformation were not altered according to XPS and FTIR analyses.

Further developments of this work are presently on-going in order to extract and precisely measure the adhesion properties of ultra-thin films deposited on metallic substrates. In particular, the variation of the percentage of deformation and nanoscratch investigations are being investigated. Furthermore, Scanning Electron Microscopy analyses will be carried out.

## **Acknowledgements**

The authors would like to thank Professor Gaétan Laroche for his help and guidance, Marie Haïdopoulos, PhD for her previous works on the plasma deposition reactor and the pre-treatment process, Sébastien Blanchet and Daniel Marcotte, for their assistance for small punch test machining and deformation tests, respectively. François Lewis was awarded of a MSc Grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and by the University Hospital Research Center (St-François d'Assise Hospital) in Quebec City.

## REFERENCES

- (1) M.M. Mazumder, S. De, S. Trigwell, N. Ali, M.K. Mazumder, J.L. Mehta, *Corrosion resistance of polyurethane-coated nitinol cardiovascular stents*, J. Biomater. Sci. **2003**, 14, 1351.
- (2) MedTech Insight, *Emerging U.S. Markets for Myocardial Revascularization, Repair, and Regeneration Products and Technologies*. 2004, MedTech insight: Newport Beach, CA. p. 324.
- (3) H. Wieneke, T. Sawitowski, S. Wnendt, A. Fischer, O. Dirsch, I.A. Karoussos, R. Erbel, *Stent coating: a new approach in interventional cardiology*, Herz **2002**, 27, 518.
- (4) G. Riepe, C. Heintz, E. Kaiser, N. Chakfe, M. Morlock, M. Delling, H. Imig, *What can we Learn from Explanted Endovascular Devices?*, Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg. **2002**, 24, 117.
- (5) O.F. Bertrand, R. Sipehia, R. Mongrain, J. Rodes, J.-C. Tardif, L. Bilodeau, G. Cote, M.G. Bourassa, *Biocompatibility aspects of new stent technology*, J. Am. Coll. Cardiol. **1998**, 32, 562.
- (6) M. Uo, F. Watari, A. Yokoyama, H. Matsuno, T. Kawasaki, *Tissue reaction around metal implants observed by X-ray scanning analytical microscopy*, Biomaterials **2001**, 22, 677.
- (7) M.L. Pereira, A.M. Abreu, J.P. Sousa, G.S. Carvalho, *Chromium accumulation and ultrastructural changes in the mouse liver caused by stainless steel corrosion products*, J. Mater. Sci. - Mater. Med. **1995**, 6, 523.
- (8) M. Costa, Z. Zhuang, X. Huang, S. Cosentino, C.B. Klein, K. Salnikow, *Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis*, Sci. Total Environ. **1994**, 148, 191.
- (9) J. Gunn, D. Cumberland, *Stent coatings and local drug delivery: state of the art*, Eur. Heart J. **1999**, 20, 1693.
- (10) S. Hofma, H. van Beusekom, P. Serruys, W. van der Giessen, *Recent Developments in Coated Stents*, Curr. Interv. Cardiol. Rep. **2001**, 3, 28.
- (11) E. Regar, G. Sianos, P.W. Serruys, *Stent development and local drug delivery*, Br. Med. Bull. **2001**, 59, 227.
- (12) T.C. Woods, A.R. Marks, *Drug-eluting stents*, Annu. Rev. Med. **2004**, 55, 169.
- (13) V. Bhatia, R. Bhatia, M. Dhindsa, *Drug-eluting stents: new era and new concerns*, Postgrad. Med. J. **2004**, 80, 13.
- (14) R. Fattori, T. Piva, *Drug-eluting stents in vascular intervention*, Lancet **2003**, 361, 247.
- (15) M.N. Babapulle, M.J. Eisenberg, *Coated stents for the prevention of restenosis: Part II*, Circulation **2002**, 106, 2859.
- (16) H.C. Lowe, S.N. Oesterle, L.M. Khachigian, *Coronary in-stent restenosis: Current status and future strategies*, J. Am. Coll. Cardiol. **2002**, 39, 183.
- (17) J. Lahann, D. Klee, H. Thelen, H. Bienert, D. Vorwerk, H. Hoecker, *Improvement of haemocompatibility of metallic stents by polymer coating*, J. Mater. Sci. - Mater. Med. **1999**, 10, 443.
- (18) P. Savage, B.P. O'Donnell, P.E. McHugh, B.P. Murphy, D.F. Quinn, *Coronary stent strut size dependent stress-strain response investigated using micromechanical finite element models*, Ann. Biomed. Eng. **2004**, 32, 202.



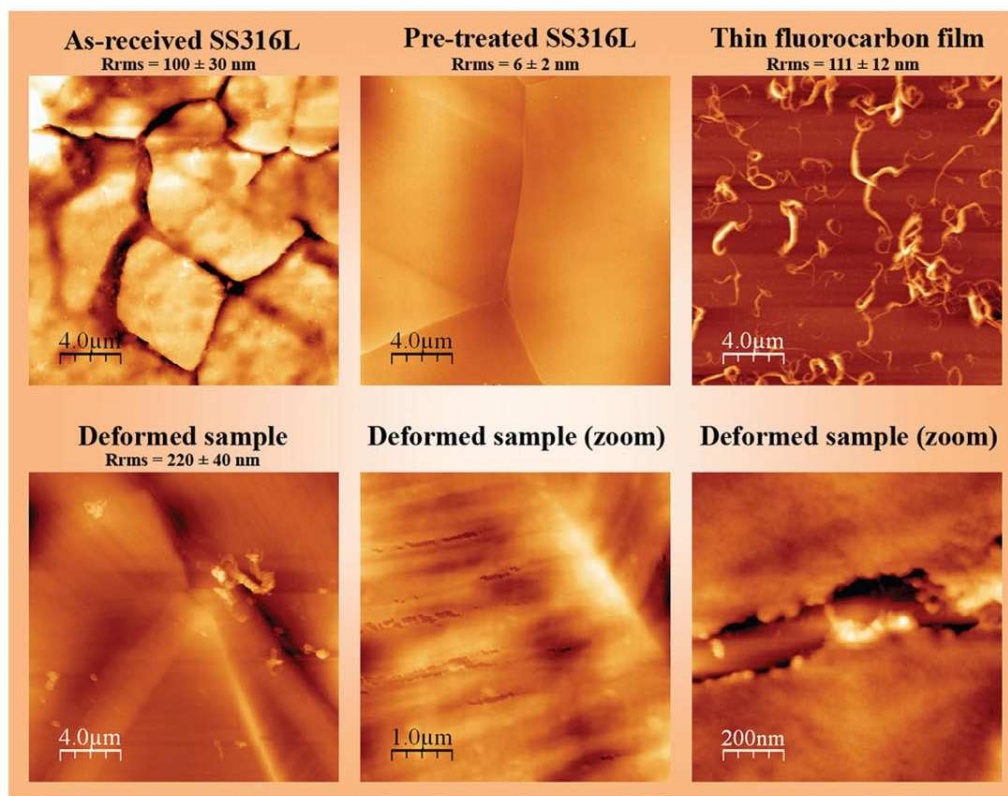
- (19) S.N. David Chua, B.J. Mac Donald, M.S.J. Hashmi, *Finite element simulation of stent and balloon interaction*, J. Mater. Process. Technol. **2003**, 143-144, 591.
- (20) C. Dumoulin, B. Cochelin, *Mechanical behaviour modelling of balloon-expandable stents*, J. Biomech. **2000**, 33, 1461.
- (21) F. Etave, G. Finet, M. Boivin, J.-C. Boyer, G. Rioufol, G. Thollet, *Mechanical properties of coronary stents determined by using finite element analysis*, J. Biomech. **2001**, 34, 1065.
- (22) F. Migliavacca, L. Petrini, M. Colombo, F. Auricchio, R. Pietrabissa, *Mechanical behavior of coronary stents investigated through the finite element method*, J. Biomech. **2002**, 35, 803.
- (23) J. Stolpmann, H. Brauer, H.J. Stracke, R. Erbel, A. Fischer, *Practicability and limitations of finite element simulation of the dilation behaviour of coronary stents*, Materialwiss. Werkstofftech. **2003**, 34, 736.
- (24) F. Migliavacca, L. Petrini, V. Montanari, I. Quagliana, F. Auricchio, G. Dubini, *A predictive study of the mechanical behaviour of coronary stents by computer modelling*, Med. Eng. Phys. **2005**, 27, 13.
- (25) Y. Nakayama, K. Ji-Youn, S. Nishi, H. Ueno, T. Matsuda, *Development of high-performance stent: gelatinous photogel-coated stent that permits drug delivery and gene transfer*, J. Biomed. Mater. Res. **2001**, 57, 559.
- (26) S. Anderson, K. Vilendrer, S. Oktay *Medical Device Materials - Proceedings of the Materials and Processes for Medical Devices Conference*; ASM International: Anaheim, CA, 2003, p.226.
- (27) M. Haidopoulos, S. Turgeon, G. Laroche, D. Mantovani, *Chemical and morphological characterization of ultra-thin fluorocarbon plasma-polymer deposition on 316 stainless steel substrates: A first step toward the improvement of the long-term safety of coated-stents*, Plasma Processes Polym. **2005**, 2, 424.
- (28) M. Haidopoulos, S. Turgeon, G. Laroche, D. Mantovani, *Surface modifications of 316 stainless steel for the improvement of its interface properties with RFGD-deposited fluorocarbon coating*, Surf. Coat. Technol. **2005**, 197, 278.
- (29) Food and Drug Administration, *CDRH Guidance for Interventional Cardiology Devices: PTCA Catheters, Atherectomy Catheters, Laser, Intravascular Stents*, **1995**, Available from: <http://www.fda.gov/cdrh/ode/846.pdf>.
- (30) S. Windecker, I. Mayer, G. De Pasquale, W. Maier, O. Dirsch, P. De Groot, Y.P. Wu, G. Noll, B. Leskosek, B. Meier, O.M. Hess, *Stent coating with titanium-nitride-oxide for reduction of neointimal hyperplasia*, **2001**, 104, 928.
- (31) K.L. Mittal, *Adhesion measurement of thin films*, Electrocomponent Sci. Technol. **1976**, 3, 21.
- (32) K.L. Mittal In *Adhesion measurement of thin films, thick films, and bulk coatings*; Mittal, K.L., Eds.; ASTM: Philadelphia, 1978; Vol. 640, p 5-17.
- (33) K.L. Mittal In *Adhesion Measurement of Films and Coatings*; Mittal, K.L., Eds.; VSP: Utrecht, 1995; p 1-13.
- (34) P.A. Steinmann, H.E. Hintermann, *A review of the mechanical tests for assessment of thin-film adhesion*, J. Vac. Sci. Technol. A **1989**, 7, 2267.
- (35) M.P. Manahan, A.S. Argon, O.K. Harling, *The development of a miniaturized disk bend test for the determination of postirradiation mechanical properties*, J. Nucl. Mater. **1981**, 104, 1545.

- (36) T.S. Byun, E.H. Lee, J.D. Hunn, K. Farrell, L.K. Mansur, *Characterization of plastic deformation in a disk bend test*, J. Nucl. Mater. **2001**, 294, 256.
- (37) T.S. Byun, E.H. Lee, J.D. Hunn, *Plastic deformation in 316LN stainless steel - characterization of deformation microstructures*, J. Nucl. Mater. **2003**, 321, 29.
- (38) N. Yoshimura, T. Sato, S. Adachi, T. Kanazawa, *Outgassing characteristics and microstructure of an electropolished stainless steel surface*, J. Vac. Sci. Technol. A **1990**, 8, 924.
- (39) M.R. Stoudt, J.B. Hubbard, *Analysis of deformation-induced surface morphologies in steel sheet*, Acta Mater. **2005**, 53, 4293.
- (40) N.M. Mackie, N.F. Dalleska, D.G. Castner, E.R. Fisher, *Comparison of Pulsed and Continuous-Wave Deposition of Thin Films from Saturated Fluorocarbon/H<sub>2</sub> Inductively Coupled rf Plasmas*, Chem. Mater. **1997**, 9, 349.
- (41) A. Lamperti, P.M. Ossi, *Systematic study of amorphous hydrogenated and fluorinated carbon films*, Appl. Surf. Sci. **2003**, 205, 113.
- (42) X. Wang, H.R. Harris, K. Bouldin, H. Temkin, S. Gangopadhyay, M.D. Strathman, M. West, *Structural properties of fluorinated amorphous carbon films*, J. Appl. Phys. **2000**, 87, 621.
- (43) A.C. Rastogi, S.B. Desu, *Thermal chemical vapor deposition of fluorocarbon polymer thin films in a hot filament reactor*, Polymer **2005**, 46, 3440.
- (44) A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, R. d'Agostino, *Continuous and modulated deposition of fluorocarbon films from c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas*, Plasma Processes Polym. **2004**, 1, 164.

**Annexe B** – Couverture du journal *Macromolecular Materials and Engineering* 294 (1) 2009



# Macromolecular Materials and Engineering



**10**  
years  
Macromolecular  
Materials and Engineering

1/2009

 WILEY-VCH

## Annexe C – Évaluation de la perméabilité ionique

Cette annexe résume les principaux concepts sur l'évaluation de la perméabilité ionique avec l'utilisation de membranes. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le LGPPTS et le LMEI.

### Théorie et modélisation de la perméabilité

Le modèle connu sous le nom de « simple composite films model » permet d'évaluer la perméabilité d'un revêtement déposé sur une membrane perméable [1-3]. Ce modèle, similaire au modèle des résistances électriques branchées en série, est schématisé à la Figure 1.

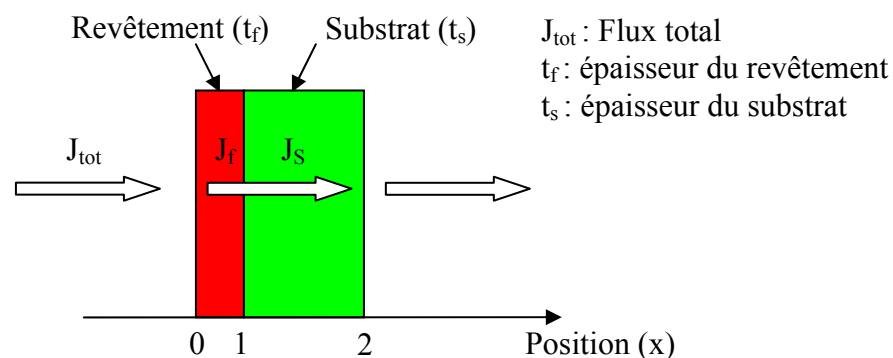


Figure 1 : Schéma et modélisation de la perméabilité d'une membrane recouverte

Selon la première loi de Fick, le flux ionique ( $J_i$ ) traversant une membrane est proportionnel à la perméabilité ( $P$ ) du matériau étudié ainsi qu'à la différence de concentration ionique ( $\Delta C$ ) entre les deux solutions :

$$J_i = P_i \frac{dC}{dx} = P_i \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Sachant que le flux ionique traversant le revêtement et la membrane est égal, l'équation suivante est obtenue :

$$J_{total} = J_f = J_s \quad (\text{Égalité des flux})$$

$$P_{tot} \frac{C_{02}}{t_f + t_s} = P_f \frac{C_{01}}{t_f} = P_s \frac{C_{12}}{t_s}$$

Également, la différence totale de la concentration ionique totale entre les positions 0 et 2 est égale à la somme des différences entre les milieux 0-1 et 1-2. D'où,

$$\Delta C_{02} = \Delta C_{01} + \Delta C_{12} \quad (\text{Conservation des ions})$$

En combinant les équations précédentes, l'égalité suivante est obtenue :

$$J_{tot} = P_{tot} \frac{\Delta C_{02}}{t_f + t_s} = \frac{P_{tot}}{t_f + t_s} \left[ \frac{J_f t_f}{P_f} + \frac{J_s t_s}{P_s} \right]$$

$$1 = \frac{P_{tot}}{t_f + t_s} \left[ \frac{t_f}{P_f} + \frac{t_s}{P_s} \right]$$

$$\frac{t_f + t_s}{P_{tot}} = \frac{t_f}{P_f} + \frac{t_s}{P_s}$$

En isolant la perméabilité du revêtement ( $P_f$ ), l'équation suivante est obtenue :

$$P_f = \frac{t_f}{(t_f + t_s)/P - t_s/P_s}$$

D'un point de vue expérimental, deux mesures de perméabilité sont effectuées soit l'évaluation de la perméabilité de la membrane non recouverte ( $P_s$ ) et de la membrane recouverte ( $P_{tot}$ ). La perméabilité du revêtement peut donc être déduite à partir de ces deux valeurs ainsi qu'en connaissant l'épaisseur du revêtement ( $t_f$ ) et du substrat ( $t_s$ ).

La perméabilité est calculée expérimentalement à partir de la courbe de variation de la concentration ionique en fonction du temps.

$$P = \frac{t_{tot}}{A} \frac{V}{C_{NaCl}} \frac{dC}{dt} = DK$$

Où A est l'aire de la membrane,  $t_{tot}$  est l'épaisseur de la membrane, V est le volume de la cellule,  $dC/dt$  est la pente en régime stationnaire de la variation de la concentration ionique en fonction du temps, D est le coefficient de diffusion et K est le coefficient de solubilité.

## Description expérimentale

### Membranes et revêtements fluorocarbonés

La déposition par plasma des revêtements fluorocarbonés a été effectuée au Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie (LBB, Université Laval, Québec) sur des échantillons de polyéthylène basse densité (PEBD, Goodfellow, Lille, France) de 12,7 mm de diamètre et de 50 µm d'épaisseur. La déposition a été effectuée par plasma à partir d'un mélange de  $C_2F_6$  et de  $H_2$  en mode postdécharge. Les paramètres de déposition sont identiques à ceux utilisés au chapitre 4 et sont résumés au Tableau 1.

*Tableau 1 : Paramètres de déposition plasma*

| Paramètres de déposition plasma |                                      |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| Précurseurs                     | $C_2F_6$ , $H_2$                     |
| Distance de l'électrode         | 11 cm                                |
| Puissance RF (13.56 MHz)        | 150 W                                |
| Cycle de pulsation              | $t_{on} = 5$ ms; $t_{off} = 90$ ms   |
| Pression gazeuse                | 0.930 mbar                           |
| Débit des gaz                   | 20 sccm (94% $C_2F_6$ and 6% $H_2$ ) |
| Temps de déposition             | 5 et 15 minutes                      |

### Évaluation de la perméabilité

L'évaluation de la perméabilité a été effectuée au LMEI (Paris XII) ainsi qu'au LGPPTS (Paris VI) à l'aide du montage schématisé à la Figure 2 et illustré à la Figure 3. La cellule de perméabilité est séparée en deux compartiments par la membrane recouverte. Un compartiment est rempli d'une solution saline de NaCl à 1 molaire (solubilité maximale : 6,14 mol/L,  $K_{sp}$  : 36 mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>), tandis que l'autre est rempli avec de l'eau déionisée. Le remplissage des compartiments s'effectue à l'aide de deux pompes péristaltiques. La

cellule entière est déposée au fond d'un bain-marie afin de maintenir une température constante de 37°C tout au long des essais. La diffusion au travers de la membrane recouverte du revêtement fluorocarboné, est mesurée par conductimétrie à l'aide d'une sonde plongée dans la solution d'eau déionisée. La sonde utilisée (CDC 745T, Radiometer analytical, Villerbanne, France) est constituée de deux électrodes de platine recouvertes d'un revêtement de noir de platine. L'acquisition des mesures de conductivité s'effectue automatiquement à l'aide d'un conductimètre (CDM 210, Radiometer analytical, Villerbanne, France) et d'un logiciel développé sur LabVIEW. La précision du conductimètre est de 0,01 uS/cm. La conversion des mesures de conductivité en concentration ionique s'effectue par une calibration de la sonde à l'aide de solution saline de concentration connue. Si possible, l'utilisation de trois ou quatre solutions est à privilégier afin de diminuer les erreurs de mesures. La constante de la cellule ( $\alpha$ ) est évaluée à partir de la pente de la courbe de la conductivité en fonction de la concentration. Quatre concentrations ont été utilisées pour la calibration de la sonde lors de ces essais ( $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M).

$$\alpha = \frac{\Delta k}{\Delta NaCl} = \frac{k_2 - k_1}{(NaCl)_2 - (NaCl)_1}$$

En connaissant la constante de la cellule, il est alors possible de déduire la concentration d'une solution en divisant la conductivité par la constante. Également, le nombre d'ions peut être calculé en sachant le volume de la cellule.

$$\frac{k_i}{\alpha} \rightarrow (NaCl)_i = \frac{n_{NaCl_i}}{V}$$

$$n_{NaCl_i} = V \frac{k_i}{\alpha} \quad (V, \text{ volume} = 23,6 \text{ mL})$$

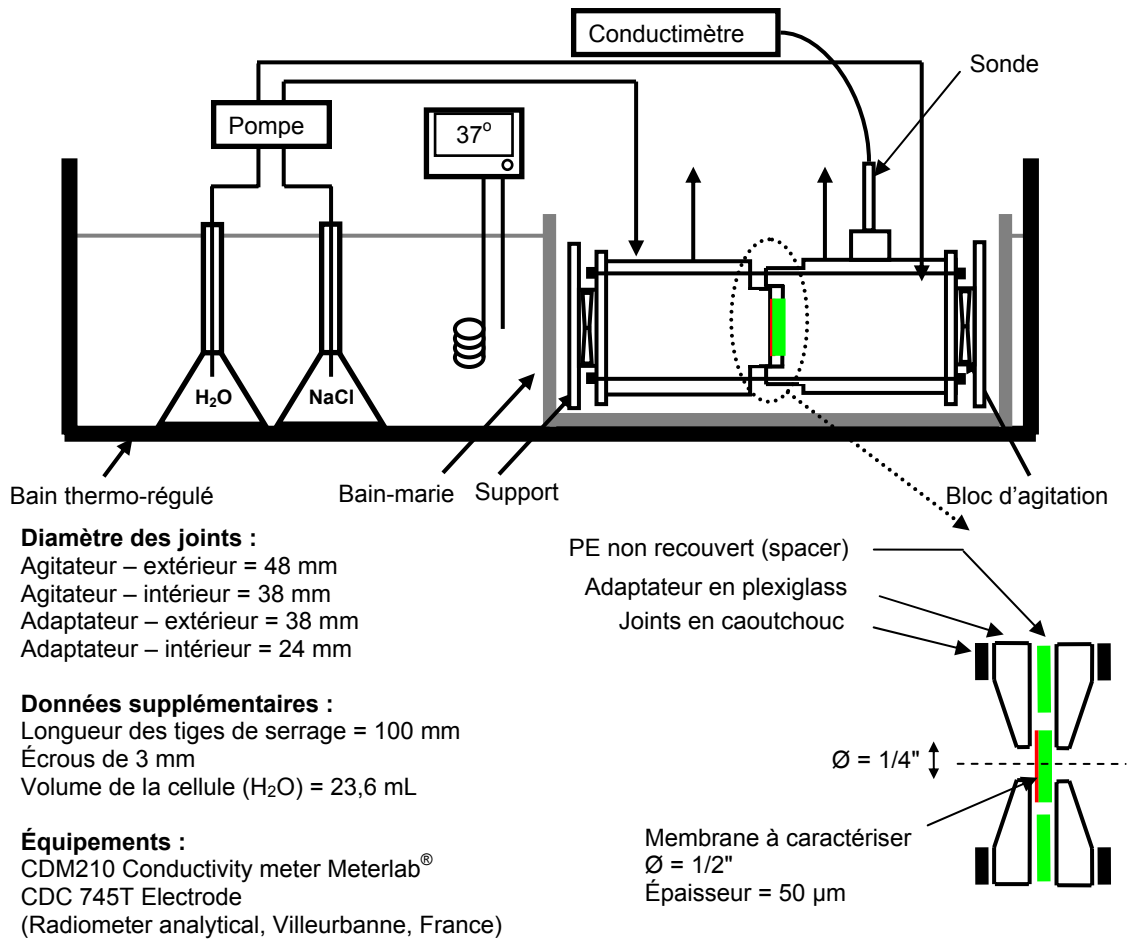


Figure 2 : Schéma de la cellule de perméabilité utilisée au Laboratoire des Matériaux Échangeurs d'Ions (LMEI, Paris XII)

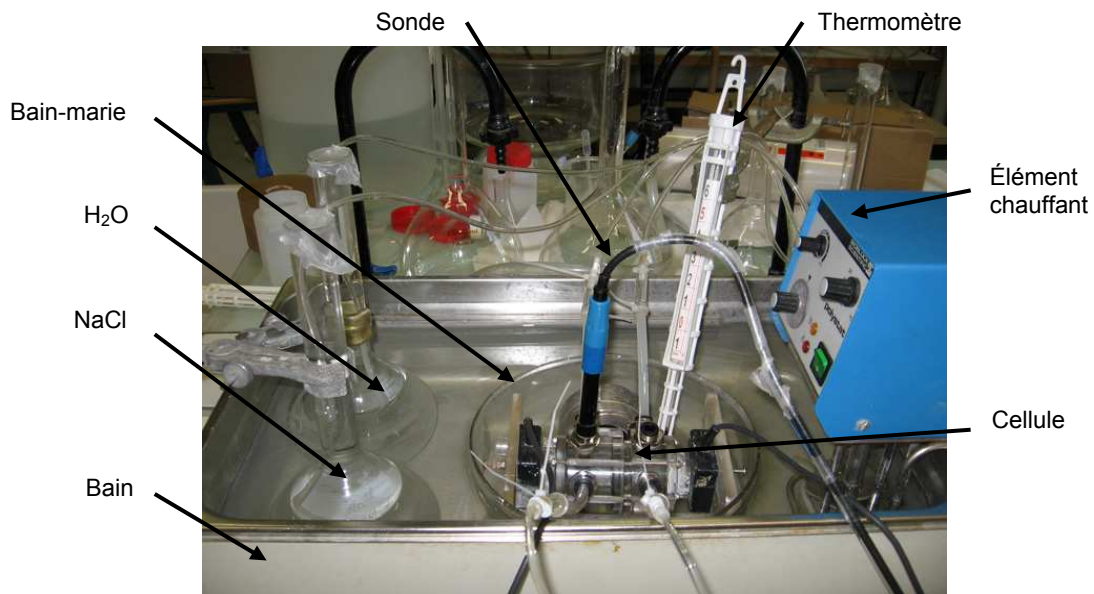


Figure 3 : Illustration du dispositif expérimental pour l'évaluation de la perméabilité



## Effet de la température sur les mesures de conductivité

Un aspect important à considérer lors des mesures de conductivité est l'influence de la température. D'après le site Internet, *The encyclopedia of water*, la conductivité de l'eau pure en fonction de sa température varie non linéairement à un taux se situant entre 4 et 7,5%/°C tel qu'illustré à la Figure 4 [4]. Des variations de la conductivité de l'ordre de 55-105% sont alors attendues lors du réchauffement du dispositif.

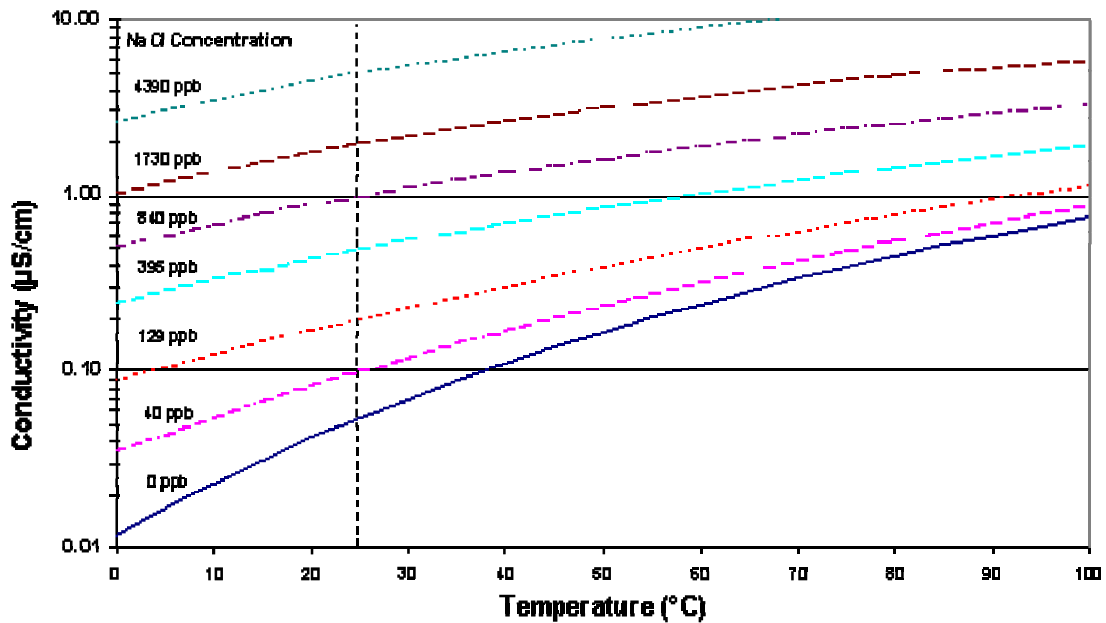


Figure 2 : Variation de la conductivité de l'eau pure en fonction de petites quantités d'impureté de NaCl

([http://www.wileywater.com/Contributor/Sample\\_2.htm](http://www.wileywater.com/Contributor/Sample_2.htm))

## Résultats et conclusion

La Figure 5 présente les résultats de la variation de la conductivité des revêtements fluorocarbonés déposés pendant 5 et 15 minutes sur les membranes de PEBD 50  $\mu\text{m}$ . Les variations de perméabilité observées entre les courbes sont similaires et s'expliquent par la diffusion d'impuretés provenant des parois de la cellule test. Ceci indique que les membranes de PEBD ne sont donc pas perméable aux ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  et que l'effet barrière du revêtement n'a pas été évalué.

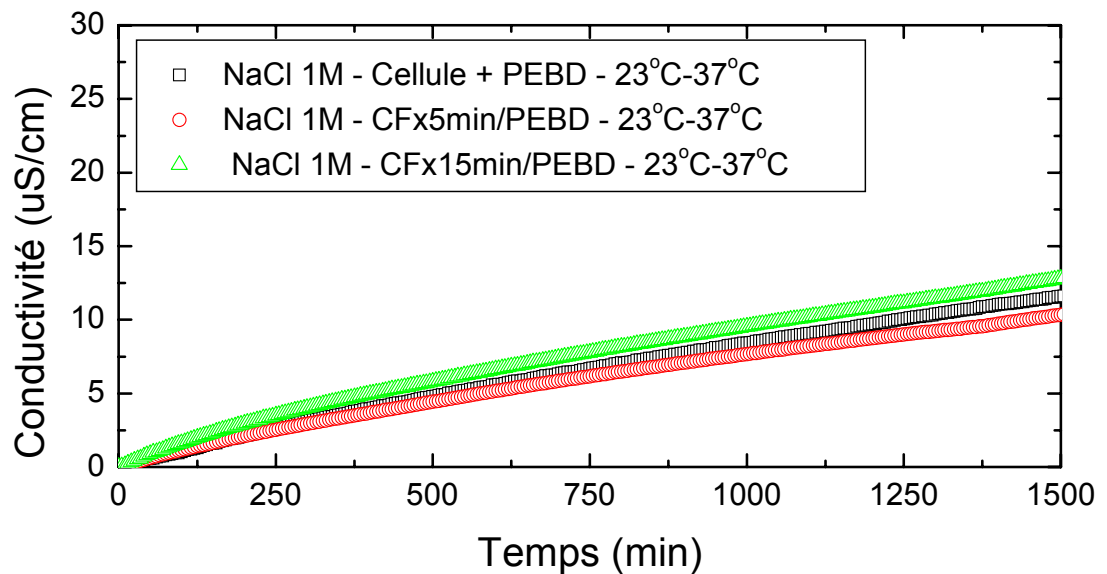


Figure 5 : Variation de la conductivité lors des essais de perméabilité des échantillons CFx/PEBD dans une solution de 1M de NaCl

En résumé, les essais de perméabilité effectués dans le cadre de ces travaux sont limités par l'imperméabilité de la membrane de PEBD 50  $\mu\text{m}$ . L'utilisation de substrats perméables est alors requise afin d'obtenir une diffusion et d'évaluer la perméabilité.

## Références

- (1) Z. Pientka, L. Brozova, M. Bleha, P. Puri, *Preparation and characterization of ultrathin polymeric films*, J. Membr. Sci. **2003**, 214, 157.
- (2) J. Csernica, M. Prince, *Gas permeation in plasma-polymerized vinyl bromide*, Polym. **1993**, 34, 2670.
- (3) N. Laidani, R. Bartali, G. Gottardi, M. Anderle, G. Chuste, C. Bellachioma, *Production and characterization of thin a-C:(H) films for gas permeation barrier functionality against He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O*, J. Phys.: Condens. Matter **2006**, 18, 5945.
- (4) *The Encyclopedia of water*, 2007,  
[http://www.wileywater.com/Contributor/Sample\\_2.htm](http://www.wileywater.com/Contributor/Sample_2.htm).