

ORSAY
n° d'ordre:

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

*A Philippe,
en souvenir d'une
course contre la
mort et en
remerciement pour
cette thèse "gaufflée" ...
A bientôt, sans date*

THÈSE

présentée
pour obtenir

Régis

Le titre de DOCTEUR en Sciences

PAR

Régis DARCHICOURT

SUJET: Traitement de surface du polypropylène par
plasma microonde argon/oxygène

soutenue le 20 Avril 1988 devant la Commission d'examen

Mmes A.M. POINTU Présidente
F. CLOUET
MM D. WATTIEZ
P. LEPRINCE

à ma femme *Thérèse*

à ma fille *Aurore*

Cette thèse a été préparée au laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, à Orsay. Je remercie le Directeur de ce Laboratoire, Monsieur A. RICARD, de m'y avoir accueilli.

Je tiens à remercier tout particulièrement l'Institut Textile de France pour son support financier et technique.

Que Messieurs Ph. LEPRINCE et J. MAREC, qui m'ont accueilli dans leur équipe, trouvent ici le témoignage de toute ma gratitude pour les conseils et l'aide qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.

J'exprime également toute ma reconnaissance aux membres du jury: Mesdames A.M. POINTU et F. CLOUET, et Messieurs D. WATTIEZ et Ph. LEPRINCE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie vivement Monsieur E. BLOYET, ainsi que Monsieur J.C. BOURDESSOL, qui m'ont permis de mener à bien toute la partie expérimentale de cette étude.

J'adresse tous mes remerciements à ceux avec qui j'ai eu le plaisir de discuter et de travailler: Caroline BOISSE-LAPORTE, Sonia PIRET, Stéphane PASQUIERS et tout particulièrement Agnès GRANIER pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée dans l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie également Madame F. CLOUET et Mademoiselle F. EPAILLARD pour leur aide et leurs conseils concernant l'ATR, et Monsieur LAVAL pour les observations en microscopie électronique.

Il me reste à remercier Madame VERGAND et l'ensemble du secrétariat, notamment Mesdames BUFFARD et COUANON, pour leur gentillesse et leur aide, ainsi que tous les membres du laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Enfin, pour son soutien et son aide, je tiens à remercier tout spécialement ma femme...

ABSTRACT

This report deals with the study of a polypropylene surface treatment reactor by a microwave discharge in argon/oxygen mixtures at a frequency of 433MHz. The aim of this treatment is to improve the material wettability. The sample is placed out of the discharge so that the surface modifications are only due to the long life neutral active species, singlet and atomic oxygen.

First, a bibliographic study allows us to compare the used reactor with devices previously employed to study plasma-surface interactions.

Afterwards, the discharge, species source, and the post-discharge, treatment area, are studied versus the following parameters: pressure (0.1 to 1 Torr), microwave power (0-60 Watts), plasma diameter (16 and 76 mm), flow range (10-500 sccm) and gas nature (argon, oxygen and argon-oxygen mixtures). Singlet and atomic oxygen densities are measured by V.U.V. absorption spectroscopy.

Surface modifications of polypropylene are then analysed by contact angle measurement (wettability), scanning electron microscopy, infrared absorption (A.T.R.) and X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). It is shown that the quick evolution of the material wettability (few minutes) is mostly due to the creation of C-O and C=O.

At last, we try to find correlations between surface modifications and working parameters of the reactor. Thus, all the necessary indications for a reactor building are given.

PLAN

| | Pages |
|--|-------|
| <u>INTRODUCTION</u> | 1 |
| <u>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE DES INTERACTIONS PLASMA-SURFACE</u> | 1 |
| I.1.INTRODUCTION | 3 |
| I.2.DISPOSITIFS DE TRAITEMENT DE SURFACE | 3 |
| I.2.1.Etude du rôle des U.V. et de la photooxydation | 4 |
| I.2.2.Rôle de l'oxygène singulet | 4 |
| I.2.3.Rôle de l'oxygène atomique | 4 |
| I.2.4.Cas des décharges | 7 |
| I.2.5.Conclusion | 9 |
| I.3.MECANISMES DE PHOTODEGRADATION,PHOTOOXYDATION ET OXYDATION PAR L'OXYGENE ATOMIQUE | 9 |
| I.3.1.Rôle des U.V.: Photodégradation | 9 |
| <i>A.Ouverture d'une liaison C-C</i> | 9 |
| <i>B.Ouverture d'une liaison C-H</i> | 10 |
| I.3.2.Action des U.V. en présence d'un gaz réactif | 11 |
| Photooxydation | |
| <i>A.Données expérimentales</i> | 12 |
| <i>B.Mécanismes</i> | 14 |
| I.3.3.Remarques | 16 |
| I.3.4.Réaction oxygène atomique-oléfines | 17 |
| <i>A.Introduction</i> | 17 |
| <i>B.Action de l'oxygène atomique</i> | 17 |
| <i>C.Oxygène atomique et moléculaire</i> | 20 |
| I.4.CONCLUSION | 23 |

| | Pages |
|---|-------|
| <u>CHAPITRE II. ETUDE DU REACTEUR DE TRAITEMENT DE SURFACE</u> | 24 |
| II.1.DISPOSITIF EXPERIMENTAL | 24 |
| II.2.DESCRPTION DE LA DECHARGE | 28 |
| II.2.1.Caractérisation expérimentale de la décharge | 28 |
| <i>A.Détermination de la densité électronique</i> | 28 |
| a.Courbes de phase | 28 |
| b.Equation de dispersion | 32 |
| c.Profil longitudinal de la densité électronique | 37 |
| <i>B.Détermination des caractéristiques de la décharge</i> | 39 |
| a.Calcul du profil de densité électronique | 39 |
| b.Détermination expérimentale de la fréquence de collision | 41 |
| c.Champ effectif de maintien de la décharge | 44 |
| d.Puissance nécessaire au maintien d'un électron | 44 |
| II.2.2.Résultats-Discussion | 45 |
| <i>A.Résultats</i> | 45 |
| a.Densités électroniques | 45 |
| b.Fréquence de collision | 48 |
| c.Champ effectif de maintien de la décharge | 48 |
| d.Puissance nécessaire au maintien d'un électron | 52 |
| <i>B.Modélisation-Interprétation</i> | 54 |
| a.Calcul de la fréquence de collision | 54 |
| b.Calcul de la puissance de maintien d'un électron | 58 |
| <i>C.Loïs de similitude</i> | 69 |
| <i>D.Mélanges argon-oxygène</i> | 72 |
| <i>E.Conclusion-Point de fonctionnement</i> | 75 |
| II.3.DESCRPTION DE L'ECOULEMENT | 81 |
| II.3.1.Dosage des espèces neutres actives en oxygène | 81 |
| <i>A.Principe</i> | 81 |
| <i>B.Résultats expérimentaux</i> | 83 |
| a.Oxygène singulet | 83 |
| b.Oxygène atomique | 86 |

| | Pages |
|--|-------|
| II.3.2.Cinétique-Phénomènes de transport | 93 |
| <i>A.Cinétique</i> | 93 |
| <i>B.Phénomène de transport</i> | 96 |
| II.4.CONCLUSION | 102 |
| | |
| <u>CHAPITRE III. ETUDE DU TRAITEMENT DE SURFACE</u> | 105 |
| | |
| III.1.LE MATERIAU | 105 |
| | |
| III.2.METHODE D'ANALYSE DE SURFACE | 109 |
| | |
| III.2.1.Angle de contact-Mouillabilité | 109 |
| <i>A.Théorie</i> | 109 |
| <i>B.Montage expérimental</i> | 114 |
| III.2.2.Fonctionnalité de surface | 114 |
| <i>A.Spectrophotométrie d'absorption infrarouge</i> | 114 |
| <i>B.Spectroscopie de photons X</i> | 118 |
| III.2.3.Etat de surface-Microscopie électronique à balayage | 122 |
| | |
| III.3.RESULTATS DE SURFACE | 122 |
| | |
| III.3.1.Introduction | 122 |
| III.3.2.Angle de contact-Mouillabilité | 124 |
| <i>A.Influence du temps de traitement et du débit</i> | 125 |
| a.Tube 76 | 125 |
| b.Tube 16 | 127 |
| <i>B.Influence de la composition du mélange Ar/O₂</i> | 129 |
| <i>C.Stabilité du traitement</i> | 129 |
| a.Vieillissement | 129 |
| b.Influence du lavage | 132 |

| | Pages |
|--|-------|
| III.3.3.Fonctionnalité et état de surface | 132 |
| <i>A.Nature des modifications chimiques</i> | 132 |
| <i>B.Evolution des modifications chimiques</i> | 137 |
| a.Influence du temps de traitement | 137 |
| b.Influence du débit et de la pression | 141 |
| c.Influence du lavage | 142 |
| d.Conclusion | 144 |
| <i>C.Etat de surface</i> | 144 |
| | |
| III.4.DISCUSSION | 147 |
| | |
| III.4.1.Influence du temps de traitement à débit fixé | 147 |
| III.4.2.Influence du débit | 150 |
| <i>A.Oxygène singulet</i> | 150 |
| <i>B.Oxygène atomique</i> | 151 |
| <i>C.Conclusion</i> | 154 |
| | |
| <u>CONCLUSION</u> | 155 |
| | |
| ANNEXE A : EQUATIONS DE CONTINUITE DES CHAMPS | 157 |
| | |
| ANNEXE B : COEFFICIENTS D'EXCITATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE DANS L'ARGON | 158 |
| | |
| ANNEXE C : NATURE DES FORCES INTERMOLECULAIRES | 164 |
| | |
| <u>REFERENCES</u> | 166 |

INTRODUCTION GENERALE

En 1830, les frères Hyatt mettent au point et commercialisent la première matière plastique, le celluloïd. Depuis ce moment, les besoins en matières plastiques se sont considérablement accrus, leur production mondiale passant de 0.07 millions de tonnes en 1930 à 45 millions de tonnes en 1974. Parallèlement aux produits de gros tonnage apparaît peu à peu la nécessité d'obtenir des matériaux à hautes performances techniques. (tenue en température, aux chocs, biocompatibilité...). Ainsi, la grande facilité de mise en oeuvre des polymères a entraîné la diversification de leur utilisation dans tous les domaines de l'industrie (électricité, électronique, alimentation, équipement de l'habitat, aéronautique, automobile et textile).

Cependant, les propriétés d'adhésion et de mouillabilité de ces matériaux sont apparues insuffisantes pour certaines applications (tenue de la teinture sur les fibres textiles, de la peinture sur les pare-chocs en plastique des voitures, accrochage fibres-matrice des matériaux composites...).

Le secteur textile en particulier s'est intéressé rapidement à ces problèmes. C'est la voie chimique qui a été choisie dans un premier temps (ensimage des fibres). Cette méthode présente cependant des inconvénients : les réactifs aqueux pénètrent parfois dans la masse du matériau et provoquent la chute de caractéristiques physiques. D'autre part, on ne peut s'affranchir dans ce cas des processus de séchage-rinçage, ni parfois de l'existence d'effluents toxiques.

La grande révolution dans ce domaine a consisté à utiliser des décharges dans les gaz pour produire des espèces capables de modifier les propriétés de surface des tissus (accroissement des vitesses des cinétiques d'enduction ou de teinture par augmentation de l'énergie libre de surface, accroissement de la tenue mécanique par augmentation du coefficient de frottement entre fibres). Des organismes, tels que l'ITF (Institut Textile de France) qui a suscité et cofinancé cette étude, se sont alors penchés vers l'industrialisation des procédés plasmas et ont encouragé des études théoriques et comparatives des différentes décharges existantes (couronnes, radiofréquences, continues, microondes...). Les décharges couronnes étant

produites à pression atmosphérique, elles ont été les premières à être industrialisées.

Les décharges basse pression sont ensuite apparues dans l'industrie en association avec d'autres traitements impliquants des techniques du vide (dépôt métallique par exemple, microélectronique...). Leur apparition correspondait également à la nécessité pour certains traitements d'éviter que des particules chargées énergétiques viennent frapper la surface à traiter (microélectronique). A ce stade, la conception de réacteurs de traitement a entraîné l'établissement de lois d'échelle à partir d'études fondamentales sur les mécanismes d'interaction plasma-surface.

Dans cette thèse, nous décrivons le réacteur de traitement de surface par plasma microonde mis au point au laboratoire d'Orsay (LPGP) pour l'étude des modifications de surface du polypropylène. Ce matériau a été choisi en raison de la relative simplicité de sa structure et des nombreuses études [66-67] dont il a fait l'objet. Signalons que ce réacteur a été également installé, avec des modifications de l'enceinte de traitement adaptées aux besoins de chaque équipe, au laboratoire de l'ITF à Lyon et au laboratoire de Chimie Macromoléculaire du Mans.

Une étude bibliographique, faisant la synthèse de travaux antérieurs sur la modification de surface des polymères, nous permettra de situer notre réacteur parmi les dispositifs utilisés jusqu'à présent.

Nous entreprendrons ensuite la description complète du réacteur en caractérisant la décharge d'une part, l'écoulement dans lequel a lieu le traitement d'autre part. Cette étude permettra de connaître, en fonction des paramètres de fonctionnement de la décharge (pression, gaz, flux, puissance et diamètre) les évolutions longitudinales de la densité électronique dans la colonne de plasma, la densité d'oxygène singulet dans la décharge et l'évolution de la densité d'oxygène atomique dans l'écoulement en oxygène.

Nous présenterons ensuite les modifications de surface du polypropylène obtenues à l'aide de ce dispositif et nous discuterons des relations possibles entre les paramètres de la décharge et l'évolution de la mouillabilité du polypropylène.

CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE PLASMA-SURFACE

I.1. Introduction:

La première utilisation d'une décharge en chimie organique date de 1796 [1] ; quatre chimistes hollandais ayant soumis de l'éthylène ($C_2 H_4$) à des "décharges d'étincelles". Les méthodes de création et d'entretien de décharges se sont ensuite multipliées, étendant considérablement le domaine d'application des plasmas [2]. Depuis quelques années, les plasmas froids connaissent un développement important et s'appliquent à la nitruration et l'oxydation des métaux [3 - 5], au nettoyage de surfaces [6], à la gravure en microélectronique [7 -9], à la polymérisation et au dépôt en phase gazeuse [10 - 14], à la modification des propriétés de surface [15 - 19] ainsi qu'à d'autres disciplines.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux travaux de laboratoire concernant les polymères et tenterons d'en faire la synthèse. Pour cela, nous décrirons quelques réacteurs types de traitement de ces matériaux mis au point pour favoriser tel ou tel processus étudié par les auteurs.

Le plasma étant une source complexe d'espèces diverses ioniques et excitées et de rayonnement U.V., certains auteurs ont utilisé d'autres sources pour mettre en évidence un mécanisme particulier. Les expériences portent sur l'action des U.V. sous vide, des U.V. en présence d'oxygène et de l'oxygène atomique, très peu sur l'effet des espèces excitées sur le polymère. Nous rappellerons les principaux résultats de ces travaux.

I.2. Dispositif de traitement de surface :

La conception des enceintes de traitement peut permettre de privilégier l'un des facteurs de modification. Celui-ci peut être les U.V., l'oxygène singulet $O_2(^1\Delta)$ ou l'oxygène atomique O.

I.2.1. Etude du rôle des U.V. et de la photooxydation:

L'étude de l'action individuelle des U.V. est sans doute la plus simple à mettre en oeuvre : l'échantillon, conservé sous vide secondaire, est exposé au rayonnement U.V. d'une lampe à vapeur de mercure. L'utilisation de filtres appropriés offre la possibilité de se limiter à un certain domaine du spectre.

D'autre part, en balayant l'enceinte avec de l'oxygène (ou de l'air), on observe la photooxydation, c'est à dire la réaction de l'oxygène avec les radicaux créés par les U.V.. Il est cependant vraisemblable que dans ces conditions coexistent avec l'oxygène moléculaire à l'état fondamental, des fractions indéfinies d'oxygène singulet et d'oxygène atomique, voire d'ozone, produites par l'action des U.V. sur le gaz.

I.2.2. Rôle de l'oxygène singulet:

Le réacteur de la figure I.1 permet la production d'oxygène singulet $O_2(^1\Delta)$ afin d'observer les modifications de la surface à traiter [20]. Le plasma microonde à 2450 MHz dans l'oxygène à basse pression constitue une source d'espèces multiples : ions, électrons et espèces excitées. La disposition du polymère loin de la décharge supprime toute possibilité d'avoir des espèces chargées en surface du matériau. L'oxygène atomique et l'ozone, qui sont également produits par la décharge, sont efficacement éliminés par les vapeurs de mercure dont on sature la zone de décharge. Les U.V. n'atteignent pas la surface grâce au repli du tube d'écoulement. C'est donc simplement un flux d'oxygène moléculaire singulet et à l'état fondamental qui entoure l'échantillon.

I.2.3. Oxygène atomique:

Les dispositifs schématisés figures I.2a et I.2b ont permis d'étudier l'interaction oxygène atomique-surface. L'espèce réactive est créée soit par décomposition photosensitivée au mercure de l'oxyde d'azote N_2O , soit par photolyse du dioxyde d'azote N_2O à 3660 \AA . Ces deux technologies de production d'oxygène atomique sont basées respectivement sur les réactions suivantes [21-25] :

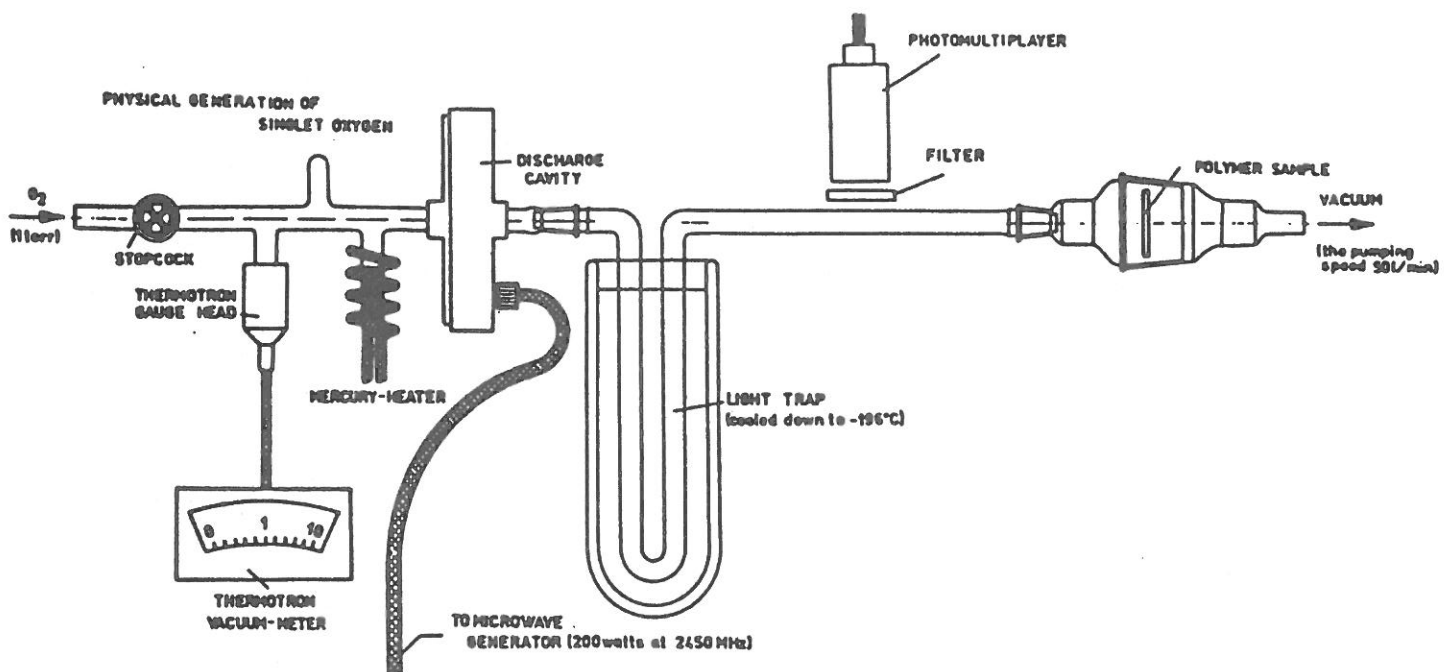


Fig. I-1: Générateur microonde pour la production d' O_2 ($^1\Delta$)

(de Rabek J.F et Ranby B., J.Polym.Sci. 14 (1976) 1976)

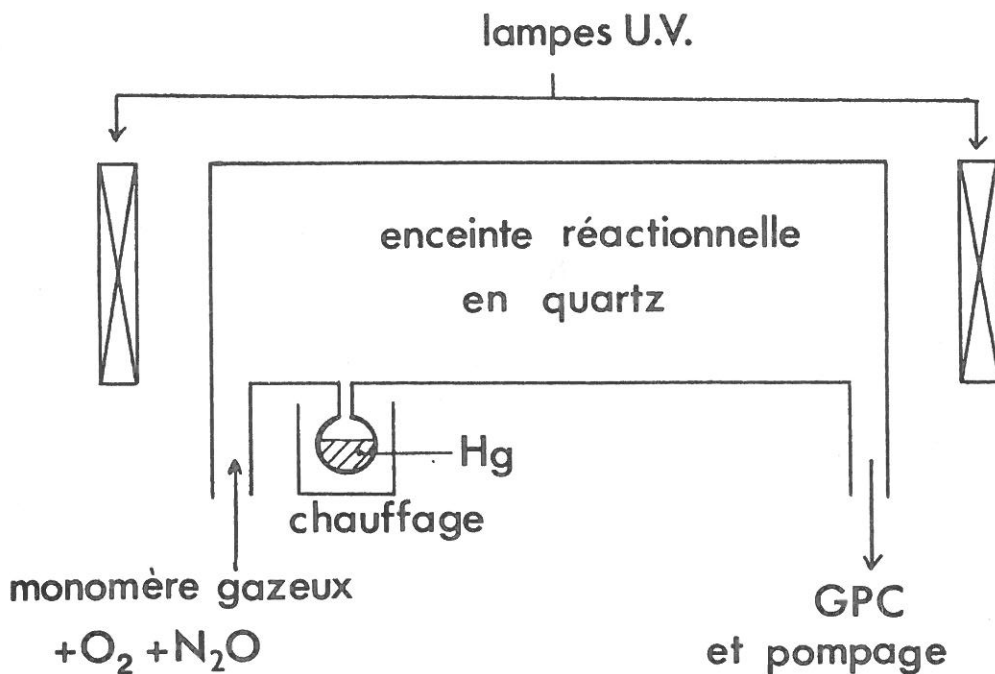


Fig.I-2-a: Production d'oxygène atomique par décomposition photosensitivée au mercure de N₂O

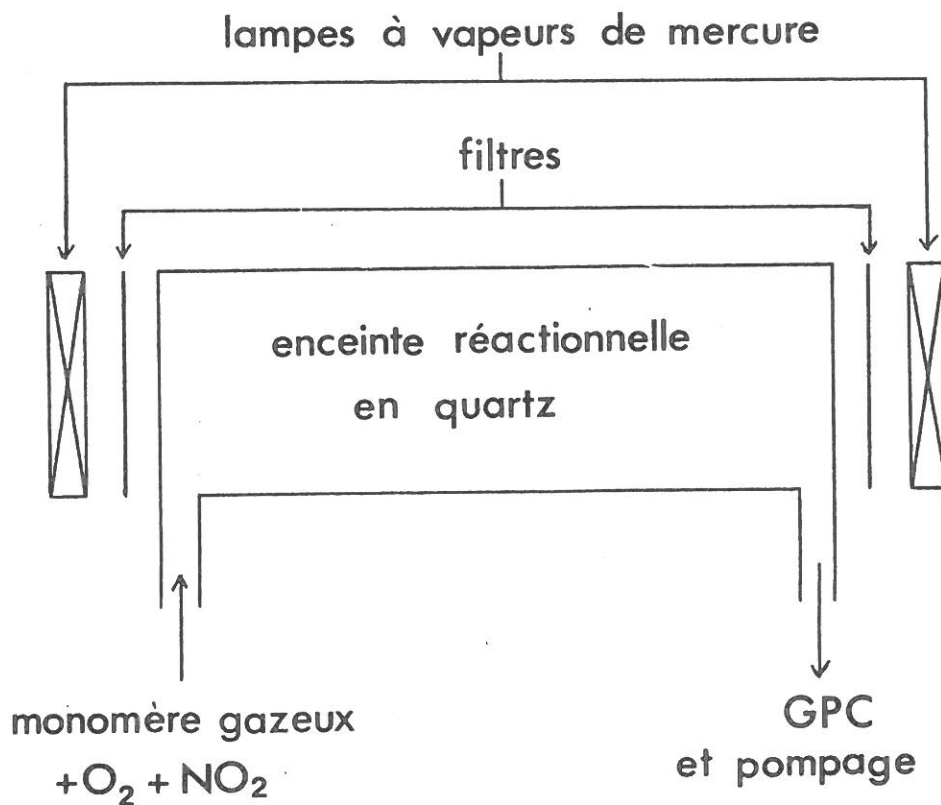
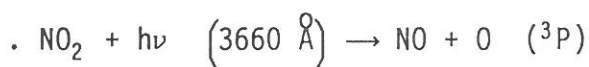
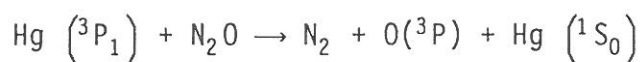
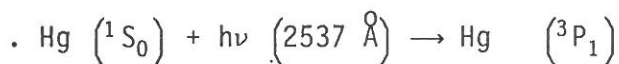


Fig.I-2-b: Production d'oxygène atomique par photolyse de N₂O



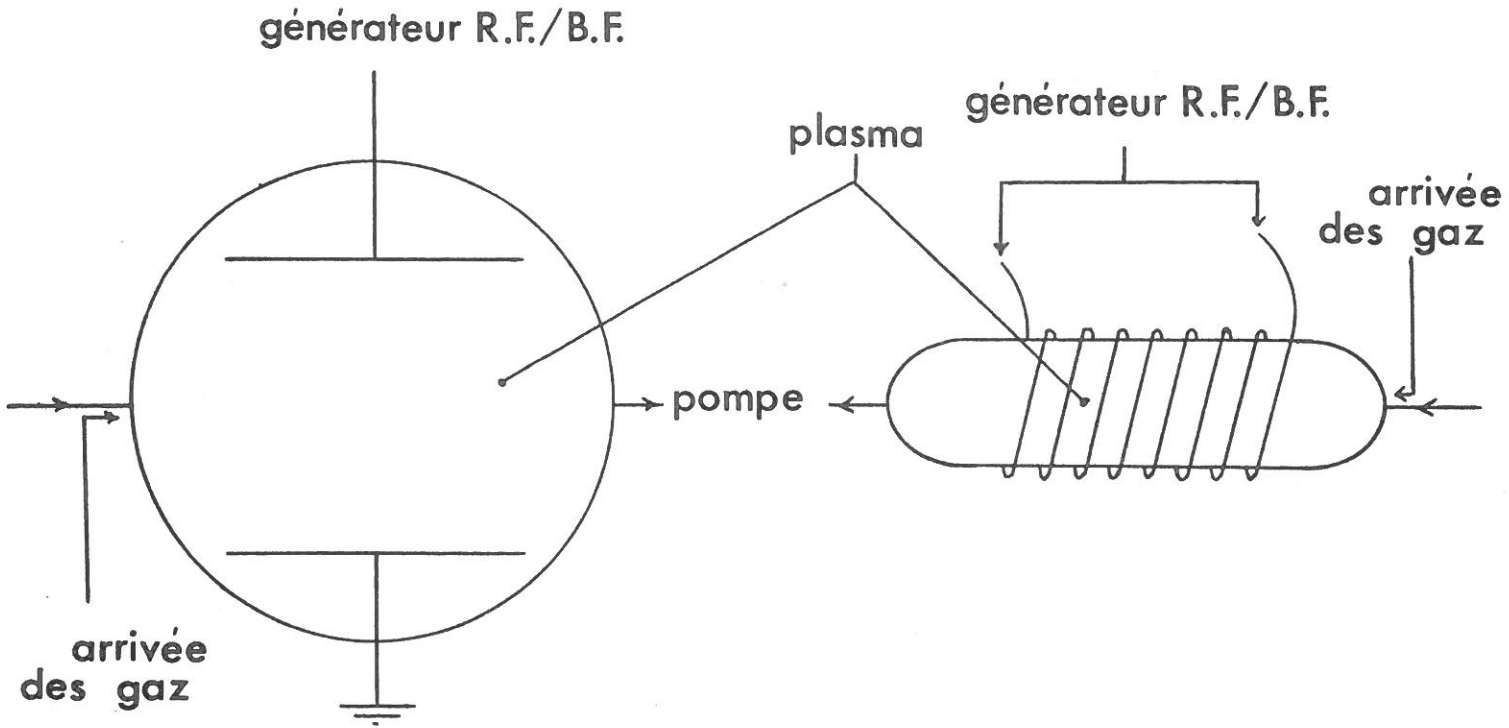
Outre le fait qu'une autre espèce coexiste avec l'oxygène atomique dans ces expériences, une remarque s'impose qui est valable à des degrés divers pour les montages précédemment décrits : l'oxygène atomique ou singulet évolue suivant une chimie plus ou moins complexe conduisant rapidement à un mélange d'espèces neutres constitué d'oxygène atomique et singulet, mais aussi éventuellement d'ozone et d'oxygène atomique excité dans des proportions mal définies. En fait, seule l'action des U. V. peut être complètement isolée.

I.2.4. Cas des décharges:

Les décharges radiofréquences, couronnes ou microondes, dont les structures d'excitation sont représentées figures I.3 et I.4, produisent un mélange d' U. V., d'espèces ioniques, d'électrons et d'espèces neutres excitées dont la composition est variable.

Les décharges couronnes sont créées à pression atmosphérique ou moyenne pression (15 à 20 bars). Elles sont caractérisées par des espèces chargées (électrons et ions) de forte énergie cinétique (15 à 20 eV) . Les modifications de l' état de surface sont donc importantes [26]. Le problème principal dans l'étude de ces dispositifs réside dans la pollution due aux électrodes d'une part, à la vapeur d'eau dont la probabilité de présence augmente avec la pression d'autre part.

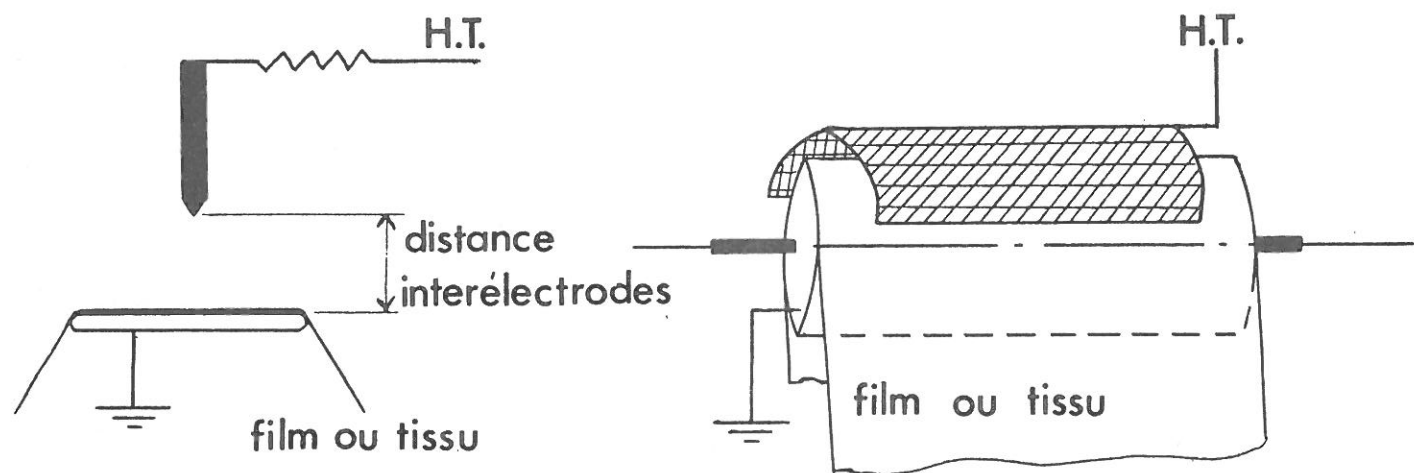
Avec les décharges R. F. et microondes, la nature des interactions plasma-surface dépend de la position du substrat : en effet, s'il se trouve dans la décharge, interviennent toutes les espèces chargées et excitées. De plus, il se forme une gaine qui modifie l'environnement du matériau. Lorsqu'il est placé hors de la décharge, dans le flux de gaz, il interagit avec les espèces, excitées ou non, qui lui parviennent mais n'acquiert aucune charge en surface. D'autre part, les particules qu'il reçoit ne



a. Couplage capacitif

b. Couplage inductif

Fig.I-3: Structures de création de décharges R.F. ou B.F.



a. Pointe- plan

b. Plaque- cylindre

Fig.I-4: Cellules de décharge couronne.

possèdent pratiquement pas d'énergie cinétique.

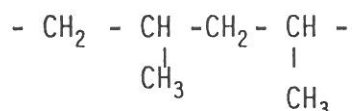
I.2.5. Conclusion:

Il est donc très délicat de chercher à analyser un type particulier d'interaction sans tenir compte d'autres phénomènes liés à la conception du réacteur (réactions parasites). Il faut donc prendre avec certaines réserves les interprétations concernant les travaux que nous allons maintenant exposer dans leurs grandes lignes et qui ont trait au rôle de quelques éléments spécifiques de la dégradation des polymères.

I.3. Mécanismes de photodégradation, photooxydation et oxydation par l'oxygène atomique:

I.3.1. Rôle des U. V. : Photodégradation:

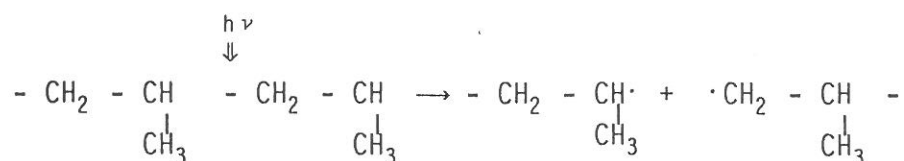
L'énergie des photons U. V. frappant un polymère est dissipée par rupture de liaisons covalentes (C-C ou C-H par exemple). Il peut y avoir coupure de chaînes et réticulation. Dans le cas du polypropylène (PP), le mécanisme se décompose de la façon suivante [27] : la formule semi-éclatée du PP est :



soit la répétition un certain nombre de fois de l'unité $\begin{array}{ccc} - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - \\ & & & | & \\ & & & \text{CH}_3 & \end{array}$

A - Ouverture d'une liaison C-C:

L'ouverture d'une liaison carbone-carbone (C-C) produit deux radicaux :

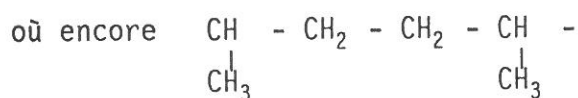
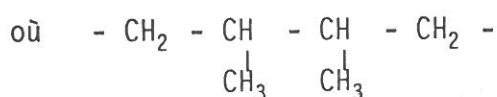
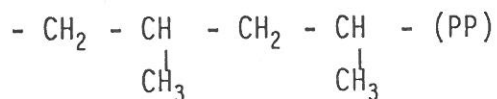


Ces radicaux sont notés sous la forme générale P· pour indiquer qu'il existe un carbone tétravalent qui n'est engagé que dans trois

liaisons et dispose donc de la possibilité de réaliser une quatrième liaison. Ils présentent donc une très grande réactivité chimique.

Ils peuvent, selon leur mobilité et leur proximité, se combiner :

1) Par addition pour donner :



Les deux radicaux en présence mettent donc leur électron non apparié en commun pour constituer une liaison covalente.

2) Par dismutation pour donner :

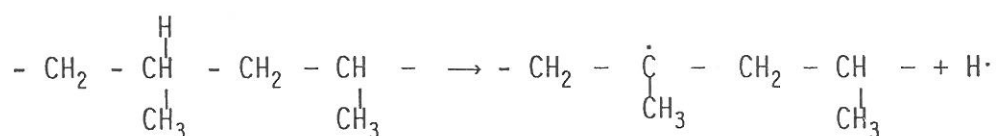


L'un des radicaux cède un proton (H) à l'autre, qui peut ainsi compléter la valence de son carbone insaturé, créant un bi-radical intermédiaire $- \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot - \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$

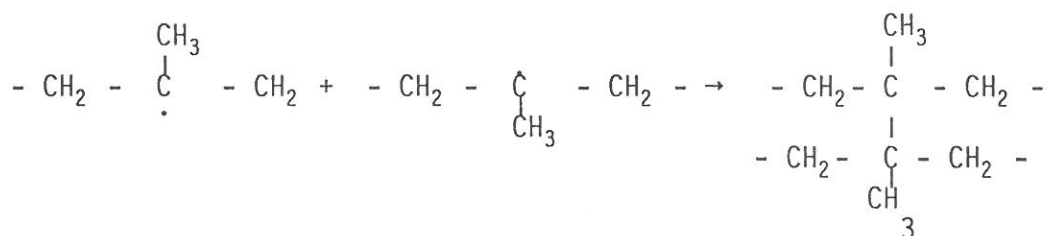
Les deux carbones mettent alors leur électron en commun pour réaliser une liaison $\pi(\text{C}=\text{C})$.

B - Ouverture d'une liaison C-H:

Si maintenant les U. V. ouvrent une liaison C-H (celle du carbone portant le groupement méthyl $-\text{CH}_3$ étant la plus probable), il y a création d'un radical dans la chaîne et d'un proton libre :

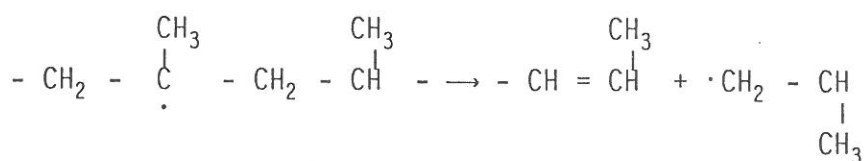


Ce radical peut se recombiner avec un autre donnant lieu à une réticulation :



Ceci conduit à une réduction de la mobilité des chaînes réticulées, puisqu'étant accrochées, elles ne peuvent plus glisser l'une sur l'autre. D'autre part, le composé obtenu est insoluble car on ne peut plus désenchevêtrer les chaînes qui sont liées entre elles et forment alors un réseau tridimensionnel.

Ce même radical peut subir un réarrangement intrachaine que l'on peut écrire :



Dans cette réaction, on conserve un radical.

En définitive, l'irradiation du PP par le rayonnement U.V. se traduit par la formation de liaisons éthyléniques C = C et une réticulation du matériau.

I.3.2. Action des U. V. en présence d'un gaz réactif.

Photooxydation.

Lorsque l'exposition aux U. V. s'effectue en présence d'un gaz réactif (oxygène, fluor, air...) l'évolution des radicaux est très différente dans la mesure où ils peuvent réagir avec l'atmosphère dans

laquelle ils baignent.

En règle générale, les auteurs considèrent que les U. V. n'activent que le matériau et négligent leur effet sur le gaz réactif. Or, il faut savoir que la dissociation de O_2 peut se faire à 240 nm, celle de N_2 à 125 nm, celle de CO_2 (qui donne $CO + O$) à 225 nm... et celle de F_2 à 756 nm [28].

En atmosphère d'oxygène, il n'y a donc certainement pas que de l'oxygène moléculaire à l'état fondamental dans l'enceinte lors de l'irradiation aux U. V. Il faut donc être conscient de ce fait, lorsque l'on désire interpréter l'action des U. V. sur un matériau polymérique en présence d'un gaz réactif.

A- Données expérimentales :

La contribution des U. V. aux modifications de surface dépend énormément du matériau, du gaz utilisé et de la longueur d'onde. Ainsi R.E. Cohen *et al.* [29], utilisant le dispositif R.F. à couplage inductif à 13.56 MHz de la figure I.5 ont montré que les U. V. émis par un plasma d'hélium à 5 % de fluor augmentaient le rendement de fluorisation du polyéthylène basse densité (LPDE : $(-CH_2 - CH_2)_n$) et du polystyrène. Dans le montage utilisé le mélange He + 5% F_2 est envoyé à la fois dans l'enceinte à plasma et dans celle où s'effectue le traitement. Les deux parties sont isolées l'une de l'autre par un filtre transparent aux U. V. soit au-dessus de 180 nm, soit au-dessus de 115 nm. La feuille de polymère est placée dans l'enceinte de traitement avec une face tournée vers le plasma. L'analyse ESCA met en évidence un taux de greffage du fluor beaucoup plus important sur la face en regard du plasma, donc exposée aux U. V., que sur l'autre.

Yasuda [30] suggère que les U. V. d'une décharge luminescente sont principalement responsables de la formation de radicaux libres par le plasma. L'expérience sur laquelle il se base est la suivante : une tige de verre est enfermée dans une enveloppe de quartz ou de verre, remplie d'azote ou d'oxygène, ou mise sous vide (figure I.6). L'utilisation de substances transparentes au-dessus de 165 nm (quartz, vide et azote) se traduit par un signal ESR (Electron Spin Resonance) notable, c'est-à-dire une concentration substantielle de radicaux. Cette teneur en radicaux diminue fortement avec l'utilisation d'oxygène, et disparaît avec l'emploi

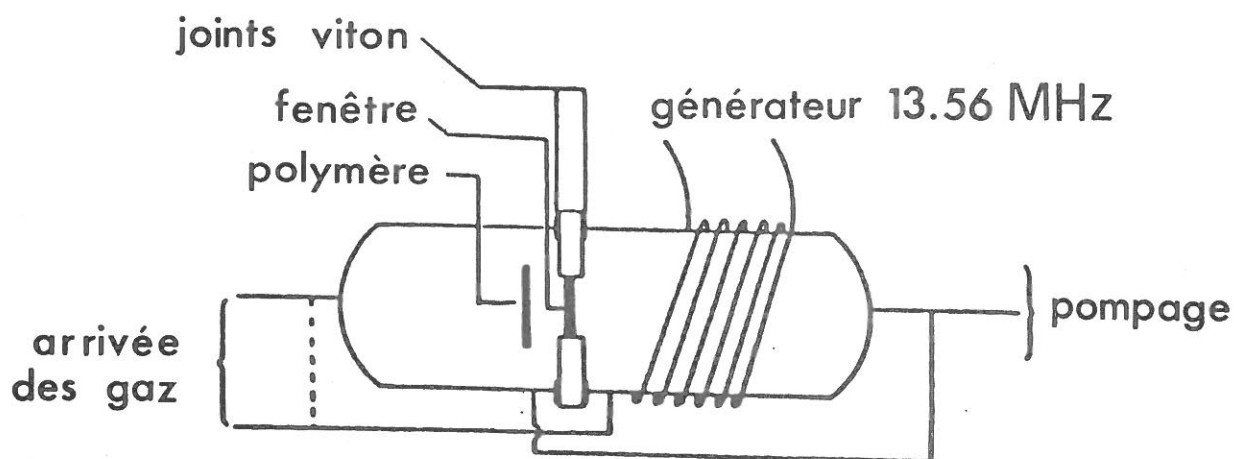


Fig.I-5: Réacteur de traitement de surface de polymères par le rayonnement U.V. d'une décharge R.F. à couplage inductif.

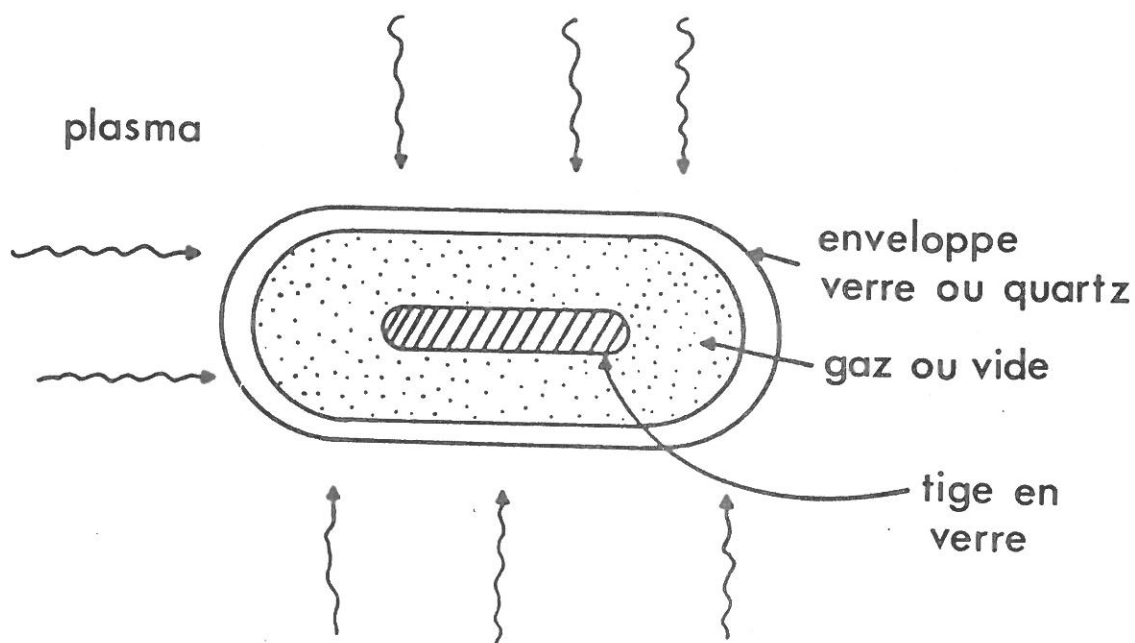


Fig.I-6: Dispositif de détection des radicaux produits par les U.V. d'un plasma.

du verre.

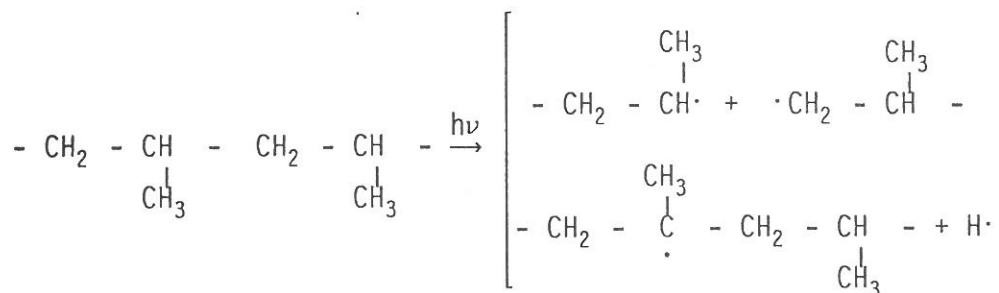
Y. Kato *et al.* [31] ont irradié le PP dans l'air ambiant à l'aide d'une lampe à mercure haute pression placée derrière un filtre coupant à 300 nm. Ils ont mis en évidence par spectrophotométrie d'absorption infrarouge, l'apparition de groupements oxydés (OH, C - O, C = O) en surface. Ce dernier point peut s'expliquer par le mécanisme de photodégradation décrit dans ce qui suit.

B- Mécanisme :

On suppose un mécanisme en quatre étapes (nous raisonnons sur le PP mais le schéma développé est tout à fait général) :

La première étape consiste en une création de radicaux par action des U. V. détaillée précédemment (I. 3. 1), soit :

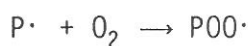
1 - Amorçage:



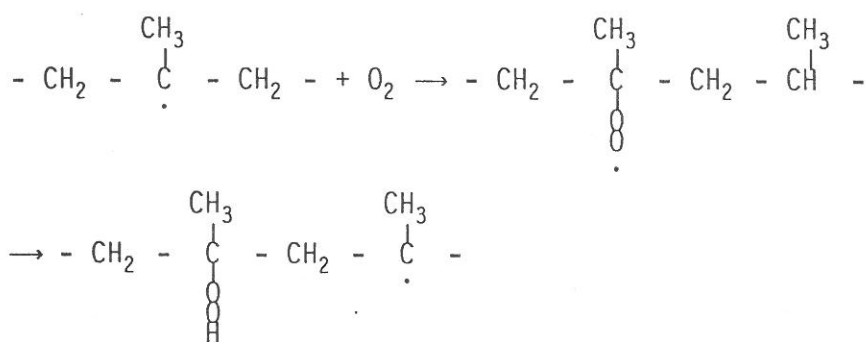
Il peut ensuite y avoir réticulation ou recombinaison (cf II.3.1.) mais également maintenant réaction avec l'oxygène, ce qui constitue la deuxième phase :

2. Propagation de l'oxydation :

Il y a, en premier lieu, création d'un radical peroxyde

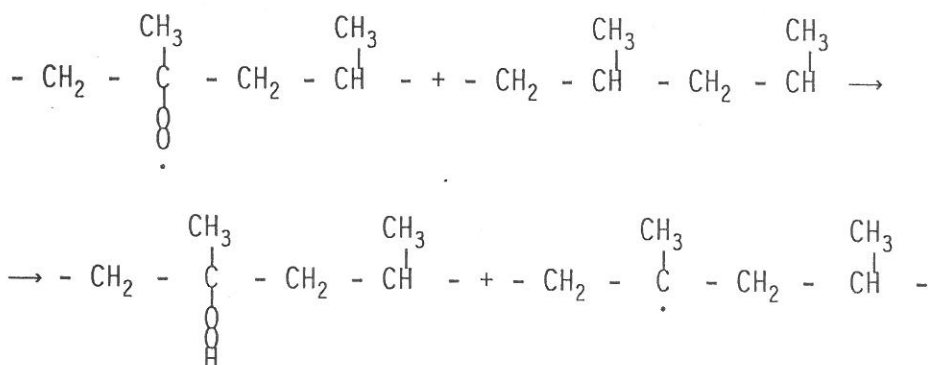


où P· est l'un des radicaux créés par l'amorçage. Le radical peroxyde POO· est très avide d'hydrogène et va donc capter cet atome sur la chaîne elle-même, ce qui donne par exemple la réaction en chaîne suivante :

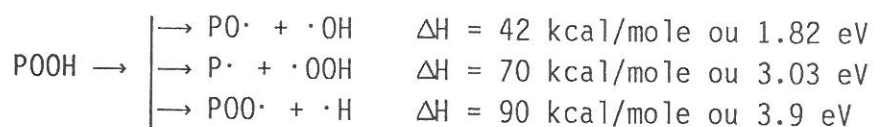


Ce radical peut à nouveau réagir avec l'oxygène ou se recombiner.

L'atome d'hydrogène peut aussi être capturé sur une chaîne voisine :



D'autres réactions "parasites" peuvent avoir lieu à cause de la décomposition des hydro-péroxydes POOH. Celle-ci peut prendre les trois formes suivantes :

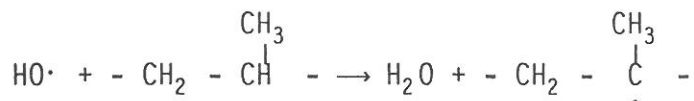


Compte tenu des valeurs des énergies d'activation, c'est le premier processus qui domine. L'énergie nécessaire à la réaction provient des U.V., de la température ou d'un transfert d'énergie par une espèce excitée.

L'évolution des radicaux PO· et ·OH constitue :

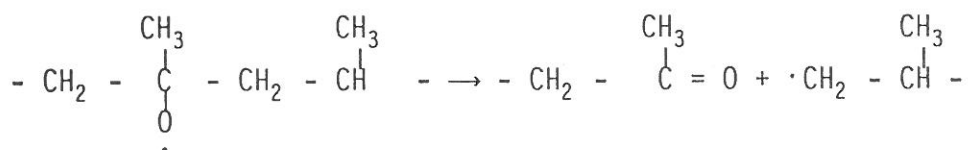
3. Le branchement :

Les radicaux PO· et ·OH peuvent réagir sur une autre chaîne :

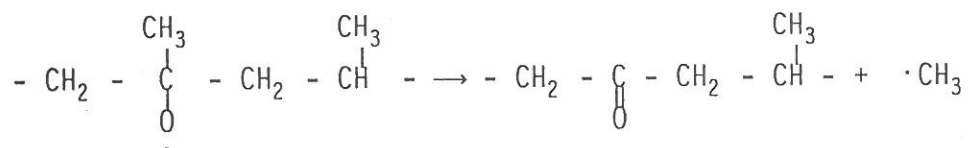


On peut noter au passage qu'il y a production d'eau lors de la deuxième réaction.

Le radical alkoxy peut aussi subir une réaction de scission β :



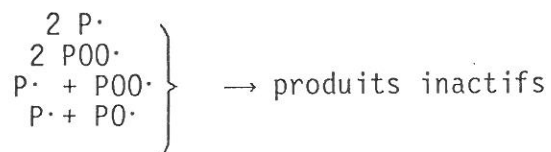
ou donner une polycétone



Il y a, dans ce dernier cas, formation du radical méthyle ·CH₃.

Enfin le processus de photooxydation s'arrête lorsque les radicaux s'annihilent deux à deux pour donner des produits inactifs :

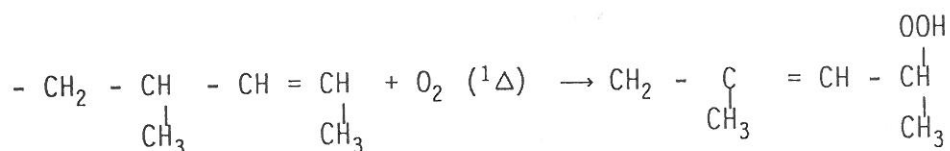
4. Terminaison :



I.3.3. Remarques

1) En atmosphère d'oxygène, les U. V. peuvent créer des molécules

métastables et en particulier l'oxygène singulet noté $O_2 (^1\Delta)$ dont l'énergie interne est de 0.98 eV et la durée de vie très longue (environ 45 minutes). Cette molécule peut s'attaquer directement aux insaturations présentes en bout de chaînes [20] :



2) F. Epailard a montré [14] que le rayonnement U. V. avait, semble-t-il, peu d'effet sur le PP par rapport aux espèces du plasma dans le cas d'un traitement dans une décharge R. F. capacitive représentée figure I.7. La technique employée pour déterminer la contribution des U.V. à la dégradation consiste à comparer l'effet du plasma lorsque le polymère ne reçoit que les U.V. à travers un filtre en quartz ($\lambda \geq 180$ nm) et lorsqu'il est soumis directement au plasma (U. V. + espèces réactives). Les résultats ne sont pas en contradiction avec ceux d'autres auteurs car d'une part, les temps d'exposition au rayonnement (quelques minutes) sont dans ce cas beaucoup plus courts que lors des études de photodégradation (quelques heures), d'autre part, l'utilisation d'un filtre en quartz élimine les rayonnements les plus efficaces selon Cohen [29].

I.3.4. Réaction de l'oxygène atomique avec les oléfines :

A- Introduction :

Il n'existe pas à ma connaissance d'études publiées concernant l'action de l'oxygène atomique sur les polymères. Il peut être intéressant cependant de signaler les travaux de R. J. Cvetanovic *et al.* [21-25, 32] qui ont étudié les réactions de l'oxygène atomique avec certains monomères. Les résultats de ces expérimentations peuvent en effet être extrapolés, dans une certaine mesure, aux polymères.

B- Action de l'oxygène atomique :

L'oxygène atomique est produit par photodécomposition, en présence de mercure (Hg), du monoxyde d'azote N_2O à 254 nm ou par photolyse du

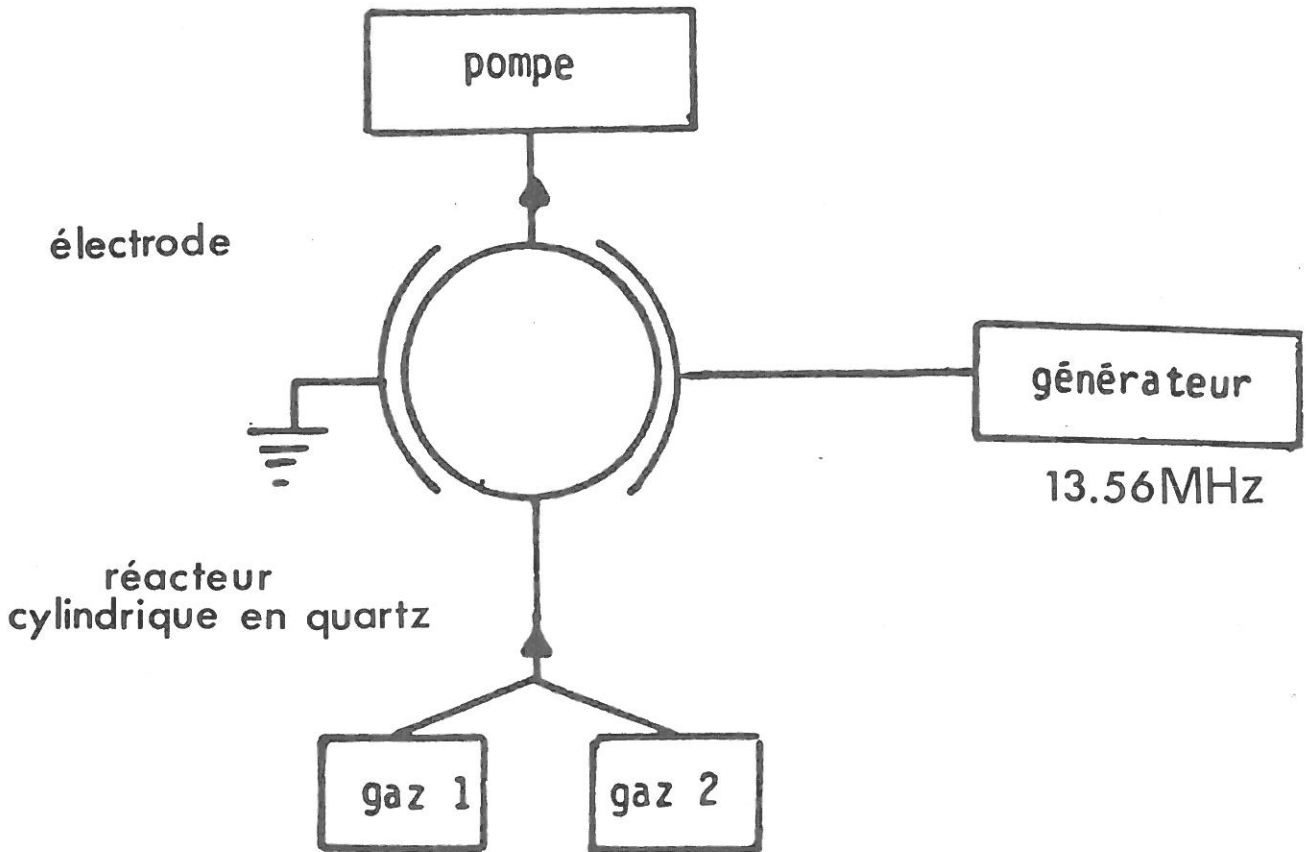
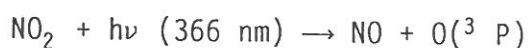
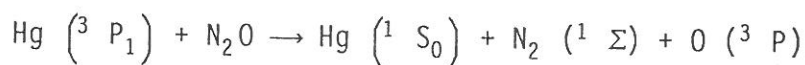
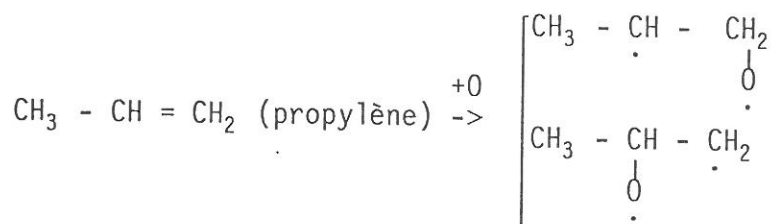


Fig.I-7: Réacteur de traitement de surface et de polymérisation. Modèle IPC n°4000

dioxyde d'azote NO₂ à 366 nm soit :

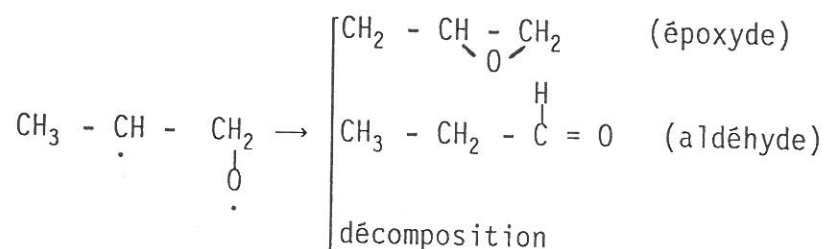


Selon Cvetanovic [21], l'oxygène atomique O s'attaque à la double liaison :



La seconde réaction est nettement minoritaire car le carbone concerné est "plus substitué" que l'autre.

Le premier composé subit ensuite un réarrangement qui peut prendre les formes suivantes

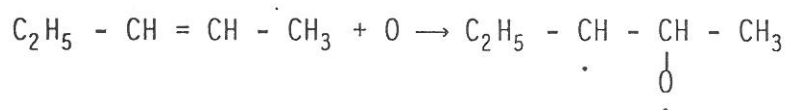


Poursuivant ces recherches avec Sato, Cvetanovic [25] suppose que l'époxyde est en fait une molécule excitée à courte durée de vie qui se décompose en :

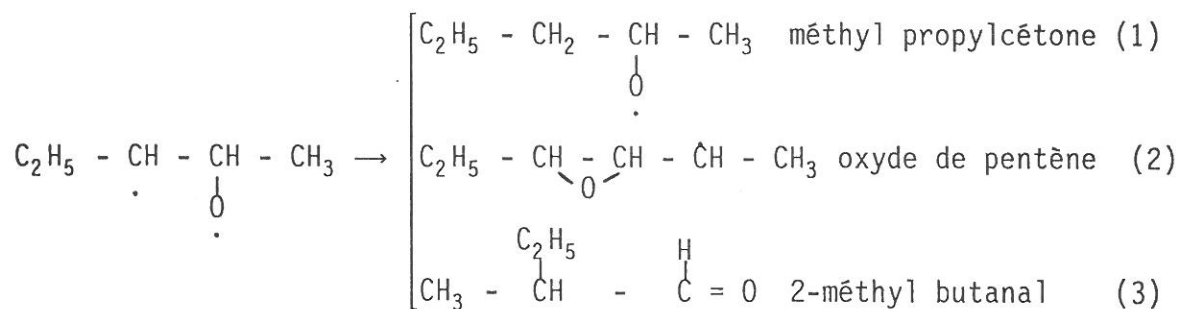
Sato et Cvetanovic [29] se sont rapprochés des conditions régnant en aval d'une décharge dans l'oxygène, en ajoutant de l'oxygène moléculaire à l'oxygène atomique produit par photodécomposition de N_2O . Leurs efforts ont porté sur le cis-2-pentène ($CH_3 - CH = CH - C_2H_5$). Avant de donner les principaux résultats de ce travail, nous allons exposer la cinétique réactionnelle proposée :

. En présence uniquement d'oxygène atomique, ont lieu les réactions suivantes :

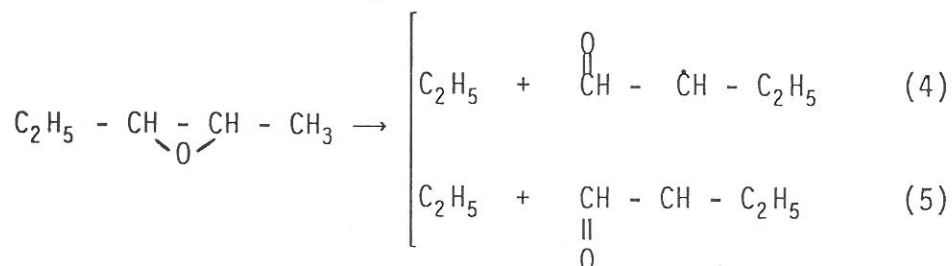
1ère étape : ouverture de la double liaison



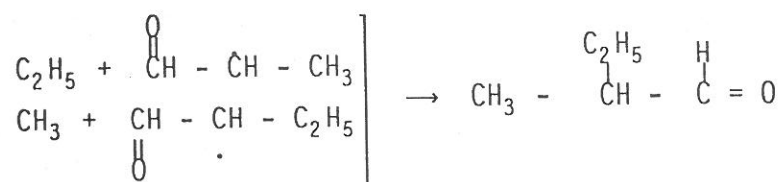
2ème étape : Réarrangement interne du biradical



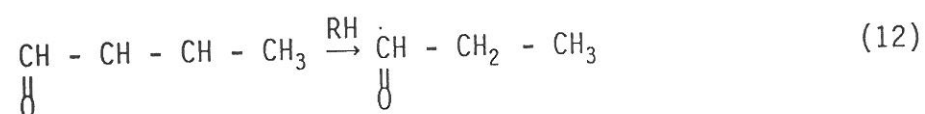
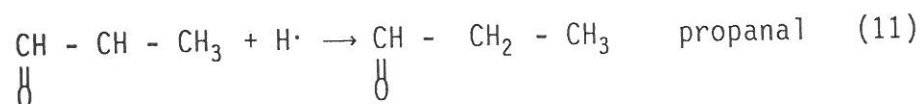
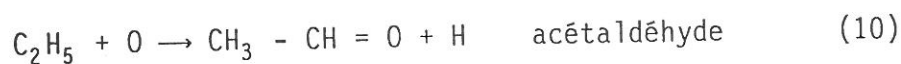
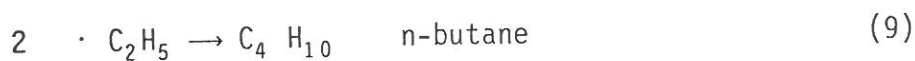
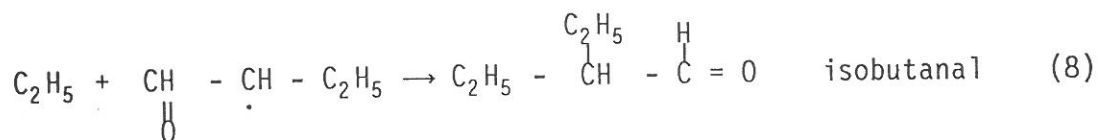
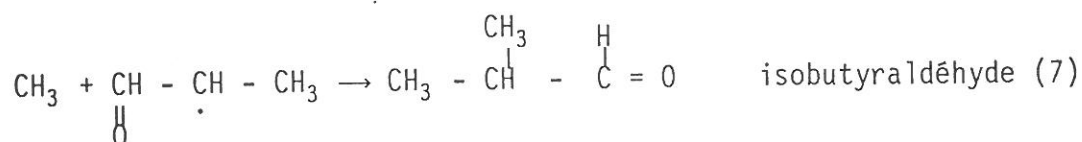
étapes suivantes : l'oxyde de pentène peut se trouver dans un état excité et se décomposer par désactivation en :



- La réaction 3 n'est pas la seule à produire le 2-méthyle butanal qui peut aussi être formé après 4 et 5 par :



- Les autres composés observés proviennent des réactions de recombinaison :



- Lorsqu'on ajoute de l'oxygène moléculaire, les deux principaux produits de réaction (1 et 2) ne sont pas modifiés en quantité. Le troisième produit, par ordre d'importance, est nettement moins fréquent, suggérant une désexcitation très efficace de l'oxyde de pentène excité par les molécules neutres d'oxygène. Les proportions de propanal (11 et 12) et d'acétaldéhyde(10) augmentent considérablement alors que l'isobutyraldéhyde (7) et l'isobutanal(8) disparaissent. On constate par ailleurs l'apparition de méthanol ($\text{CH}_3 - \text{OH}$) et d'éthanol ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$).

Ceci peut s'expliquer par le remplacement des réactions (7) à (12) par le mécanisme proposé en II.3.2. de photooxydation. L'étape d'amorçage

peut être due soit aux U. V., soit à l'oxygène atomique. Cependant, les résultats de Sato et Cvetanovic avec l'oxygène moléculaire seul, assisté par les U. V., tendent à indiquer que l'amorçage se fait principalement par le biais de l'oxygène atomique.

I.4. Conclusion

L'étude bibliographique des interactions plasma - polymère montre la complexité croissante des processus lorsque l'on multiplie les espèces réactives dans l'enceinte du traitement. Jarvic et Cvetanović l'ont confirmée encore, en étudiant les réactions de l'oxygène activé par une décharge électrique avec le butène - 1. Les auteurs font d'autre part apparaître dans cet article la nécessité absolue de bien connaître les caractéristiques chimiques et électriques de la décharge. En effet, leur méconnaissance de celle-ci les empêche d'interpréter certains de leurs résultats.

La caractérisation et la modélisation de la décharge utilisée est donc le premier travail à effectuer lorsqu'on souhaite étudier et comprendre les mécanismes d'interaction plasma-surface.

CHAPITRE II - ETUDE DU REACTEUR DE TRAITEMENT DE SURFACE

Dans cette partie, nous décrivons le réacteur conçu au laboratoire pour étudier les interactions plasma-surface, en découplant la caractérisation de la décharge et l'étude de l'écoulement des espèces actives créées.

Nous montrerons donc comment les mesures expérimentales et les calculs d'onde sont couplés pour décrire la décharge, c'est-à-dire le profil longitudinal de densité électronique. Après avoir défini la fréquence effective de collision ν , le champ effectif de maintien de la décharge E_{eff} et la puissance nécessaire au maintien d'un électron θ , nous donnerons leurs évolutions en fonction de la nature du gaz (argon, oxygène, mélange argon-oxygène), de la pression et du diamètre de la décharge. Des modèles simples nous permettront ensuite de rendre compte du comportement des grandeurs ν et θ .

Nous aborderons alors la description de l'écoulement en donnant les résultats du dosage des espèces neutres actives dans l'oxygène pour différentes conditions expérimentales. Nous nous intéresserons ensuite aux divers phénomènes de transport des espèces et à leur importance relative.

II.1. Dispositif expérimental :

La figure II.1. représente le schéma de montage du réacteur de traitement de surface. On distingue 2 parties essentielles qui sont la décharge et l'enceinte où a lieu le traitement.

Le plasma est créé à 433 MHz par un surfatron [33] dans un tube de quartz. La figure II.2 montre les deux configurations géométriques utilisées : ces tubes seront désignés par la suite comme tube 76 et tube 16. Les domaines de variation des paramètres du traitement que nous avons explorés sont donnés dans le tableau suivant :

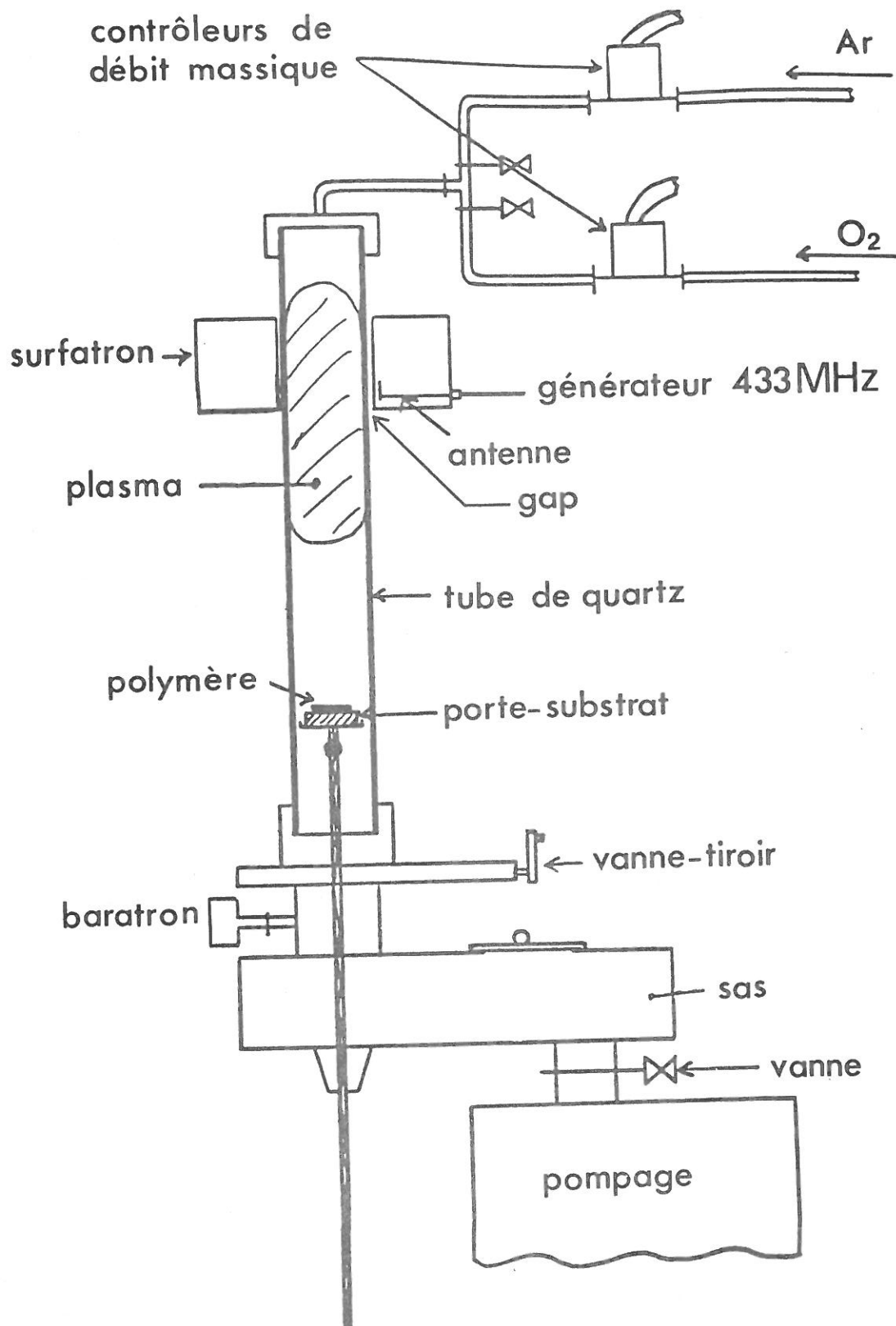
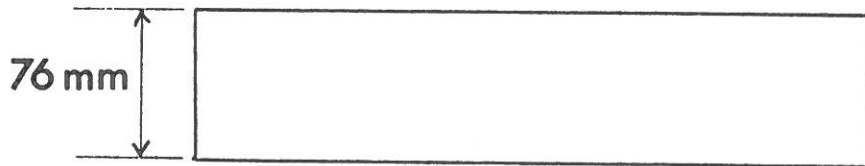
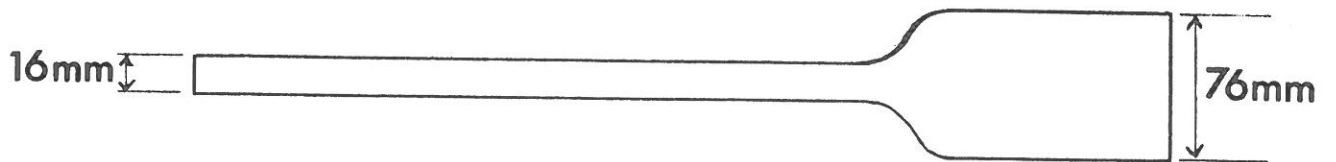


Fig.II-1: Réacteur de traitement de surface de polymères



tube 76



tube 16

Fig.II-2: Géométries de tube utilisées pour le traitement de surface

| Diamètre tube (mm) | 76 | | 16 | |
|---------------------------|---------|------------|-------|----------------|
| Gaz | argon | oxygène | argon | oxygène |
| Pression (T) | 0 - 0.2 | 0 - 0.2 | 0.2 | 0.05, 0.2 et 1 |
| Débit (sccm) | 0 - 40 | 0 - 40 | 40 | 4 à 500 |
| Puissance(W) | ≤ 10 | ≤ 55 | 2.3 | ≤ 60 |
| Longueur (cm) | 18.5 | 18.5 et 20 | 10 | 10 et 18 |
| Temps d'exposition (s) | 2 à 900 | | | |
| dist. plasma-surface (cm) | 3 | 3 et 15 | 30 | 7.5, 15 et 30 |

Les gaz sont introduits par le sommet du tube de quartz. Leurs flux sont réglés par des contrôleurs de débit massique. Les pressions sont mesurées en aval de la décharge (voir figure II.1) par un baratron. L'ionisation du gaz est obtenue au niveau du surfatron par transfert de la puissance d'un générateur H.F. de fréquence 433 MHz fixée. Le plasma constitue la source d'espèces actives qui sont ensuite véhiculées par le flux jusqu'à la surface à traiter.

A l'aide de la canne mobile, l'échantillon peut être déplacé soit dans le tube de quartz, soit dans le sas métallique. Le rôle de l'ensemble "vanne-tiroir + sas" est de permettre le retrait d'échantillons traités ou l'introduction d'échantillons à traiter, sans polluer l'enceinte de traitement au niveau du tube à décharge. En dehors des périodes de traitement, cette enceinte est maintenue sous un vide secondaire d'environ 10^{-7} Torr. Après chaque introduction d'un nouvel échantillon dans le sas, un vide de quelques 10^{-5} Torr y est fait avant ouverture de la vanne-tiroir.

Nous allons maintenant aborder l'étude de la source d'espèces actives : la décharge microonde. Avant cela, signalons que certains résultats présentés ici ont été obtenus à 390 MHz, ceci pour des raisons de disponibilité du générateur pour les expériences d'absorption et de

traitement de surface. Les écarts entre ces 2 fréquences sont négligeables, et ne changent en rien les conclusions que nous avons tirées des résultats obtenus.

II.2. Description de la décharge :

La particularité des plasmas microondes créés par une onde de surface réside dans le fait que l'onde crée son propre milieu de propagation en cédant de l'énergie au gaz pour l'ionisation. La densité électronique moyenne produite dans une tranche de plasma d'abscisse z dépend bien sûr de la puissance incidente de l'onde dans cette tranche. On conçoit dès lors que l'onde perdant son énergie pour pouvoir se propager selon l'axe de propagation, la densité électronique va décroître depuis le gap (point d'injection de la puissance) jusqu'au bout de plasma où la puissance résiduelle de l'onde est insuffisante pour créer une densité électronique minimale, appelée densité de coupure, nécessaire à la propagation de l'onde.

Nous allons montrer, dans la suite de ce chapitre, comment les caractéristiques de la décharge peuvent être déterminées, et les relations qui existent entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques.

La première étape de cette caractérisation consiste à déterminer expérimentalement le profil axial de la densité électronique $\bar{n}_e^{\text{exp}}(z)$.

II.2.1. Caractérisation expérimentale de la décharge :

A - Détermination de la densité électronique :

a - Courbes de phase :

On mesure expérimentalement la décroissance axiale de la longueur d'onde $\lambda^{\text{exp}}(z)$ en utilisant le dispositif de la figure II.3 qui permet d'obtenir la courbe de phase [34-35]. Celle-ci s'acquiert à la sortie du mélangeur dont les signaux d'entrée sont :

- un signal, proportionnel au champ électrique à l'extérieur du plasma, prélevé par une antenne :

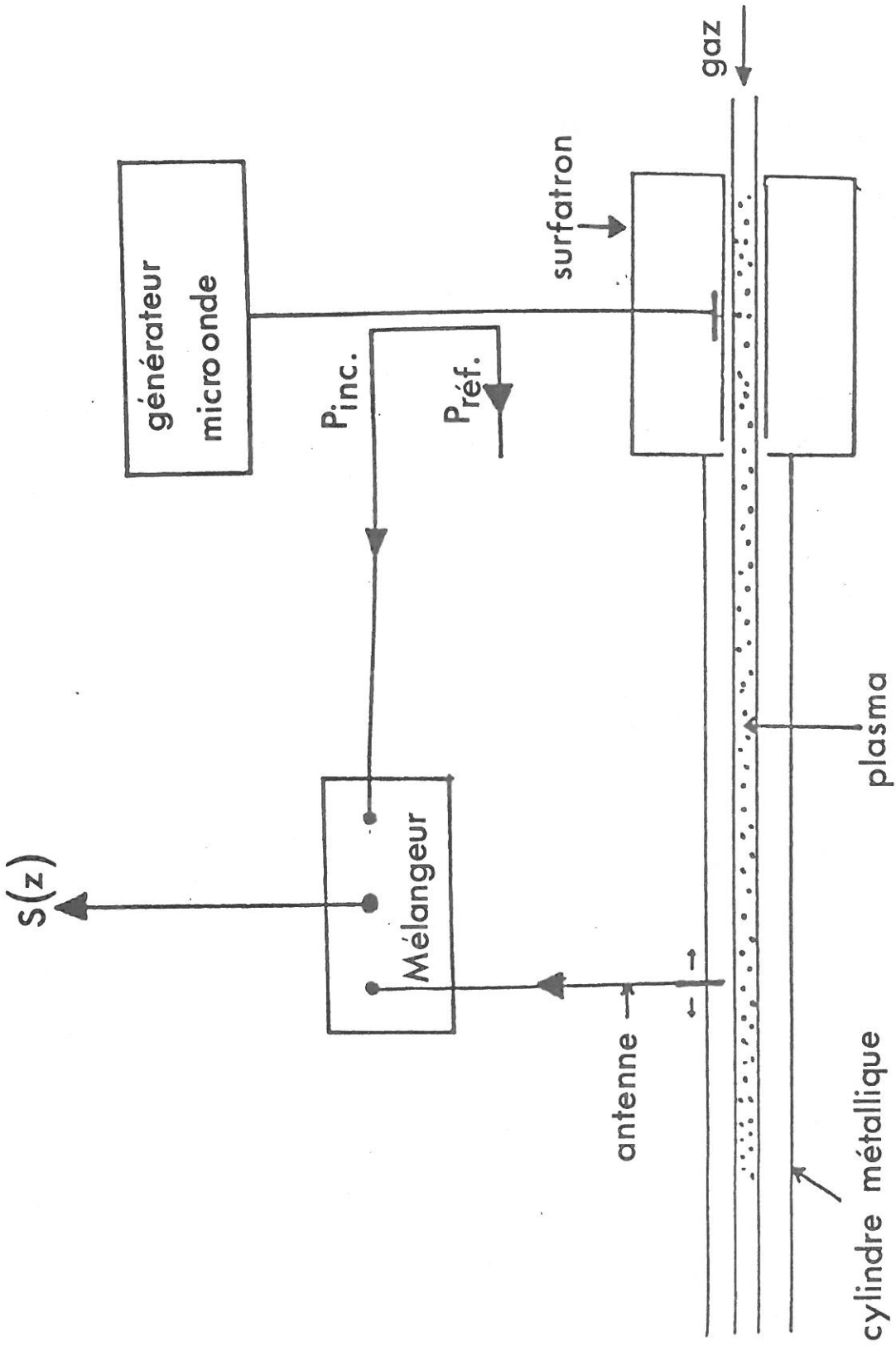


Fig. II-3: Dispositif d'obtention des courbes de phase

$$E_{\text{ext.}} \propto \cos\left(\omega t - \int_0^z \frac{2\pi}{\lambda(z)} dz\right)$$

où ω est la pulsation angulaire de l'onde excitatrice.

- un signal de référence prélevé au niveau du générateur.

$$E_{\text{réf}} = E_0 \cos(\omega t - \varphi_0)$$

Le signal de sortie du mélangeur, après élimination de la composante temporelle, est de la forme :

$$s(z) \propto \cos\left(\int_0^z \frac{2\pi}{\lambda(z)} dz - \varphi_0\right)$$

Les variations de λ le long de la colonne étant faibles, on peut écrire entre 2 zéros consécutifs z_1 et z_2 :

$$\int_{z_1}^{z_2} \frac{2\pi}{\lambda(z)} dz \sim \frac{2\pi}{\lambda(z_0)} (z_2 - z_1) = \pi$$

soit $\lambda(z_0) = 2(z_2 - z_1)$ où z_0 est le point milieu de z_1 et z_2 .

Lorsque la longueur d'onde est grande par rapport à la longueur de la colonne, la méthode précédente ne donne qu'un nombre restreint de valeurs $\lambda^{\text{exp}}(z)$ rendant le dépouillement impossible. On s'affranchit de cette difficulté en déphasant le signal de référence d'une valeur $\Delta\varphi$ connue et ce autant de fois que nécessaire (déphasage de $\Delta\varphi$, $2\Delta\varphi$, $3\Delta\varphi$...).

Cette fois on peut écrire entre 2 zéros consécutifs z_1 et z_2 :

$$\int_{z_1}^{z_2} \frac{2\pi}{\lambda(z)} dz - \Delta\varphi \sim \frac{2\pi}{\lambda(z_0)} (z_2 - z_1) - \Delta\varphi = 0$$

$$\text{soit } \lambda(z_0) = \frac{2\pi}{\Delta\varphi} (z_2 - z_1) \text{ avec } z_0 = \frac{z_2 + z_1}{2}$$

Ces 2 méthodes sont illustrées figure II.4.

Pour obtenir les valeurs des densités électroniques correspondant aux valeurs expérimentales de λ , il est nécessaire de connaître la relation

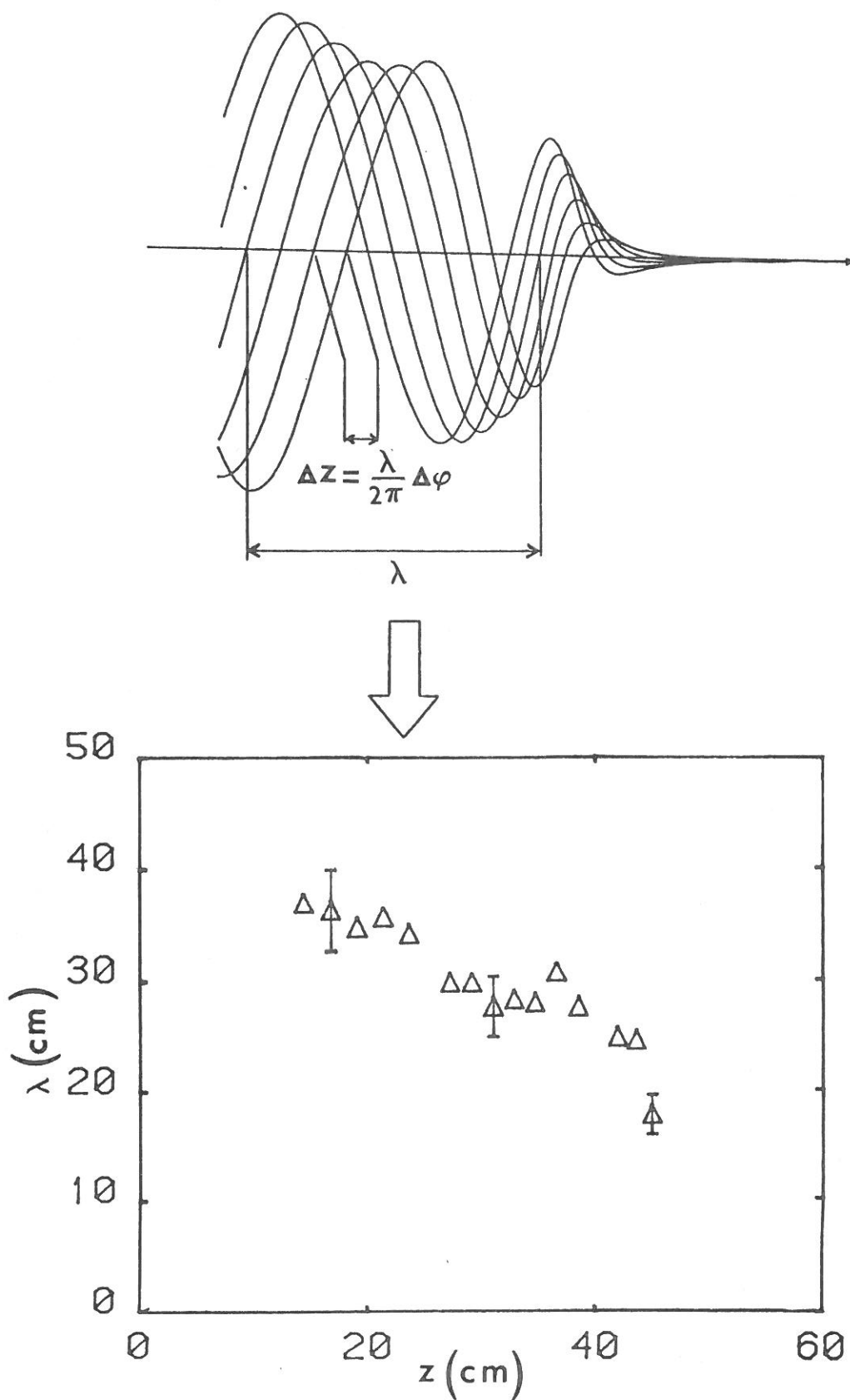


Fig.II-4: Courbe de phase et évolution longitudinale de la longueur d'onde.
Argon, 250 mT, tube 76-80-190, 390 MHz.

de phase $\lambda(\bar{n}_e)$. Cette relation découle de la résolution des équations de propagation de l'onde.

b - Equation de dispersion :

La résolution des équations de Maxwell permet de déterminer les champs. Elle est effectuée avec les conditions suivantes :

- * structure cylindrique représentée figure II.5.
- * plasma considéré comme un diélectrique de permittivité relative donnée par :

$$\bar{\epsilon}_p = 1 - \frac{\bar{\omega}_p^2}{\omega(\omega - j\nu)} \quad (F1)$$

où ν est la fréquence effective de collision électron-neutre pour le transfert de la quantité de mouvement, ω la pulsation angulaire de l'onde excitatrice et $\bar{\omega}_p$ la pulsation angulaire plasma moyennée radialement, avec :

$$\bar{\omega}_p = \left(\frac{\bar{n}_e \cdot e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2} \quad (F2)$$

$$\text{et } \bar{n}_e = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a n_e(r) \cdot 2\pi r dr \quad (F3)$$

\bar{n}_e est la densité électronique moyennée radialement, a le rayon du plasma, ϵ_0 la permittivité du vide, e et m_e la charge et la masse de l'électron.

* Hypothèses

- Plasma globalement neutre
- Champ magnétique extérieur nul
- Plasma froid (gradient de pression cinétique nul).

Le dispositif d'excitation (le surfatron) n'autorise que la propagation du mode à symétrie azimutale. D'autre part, les conditions de

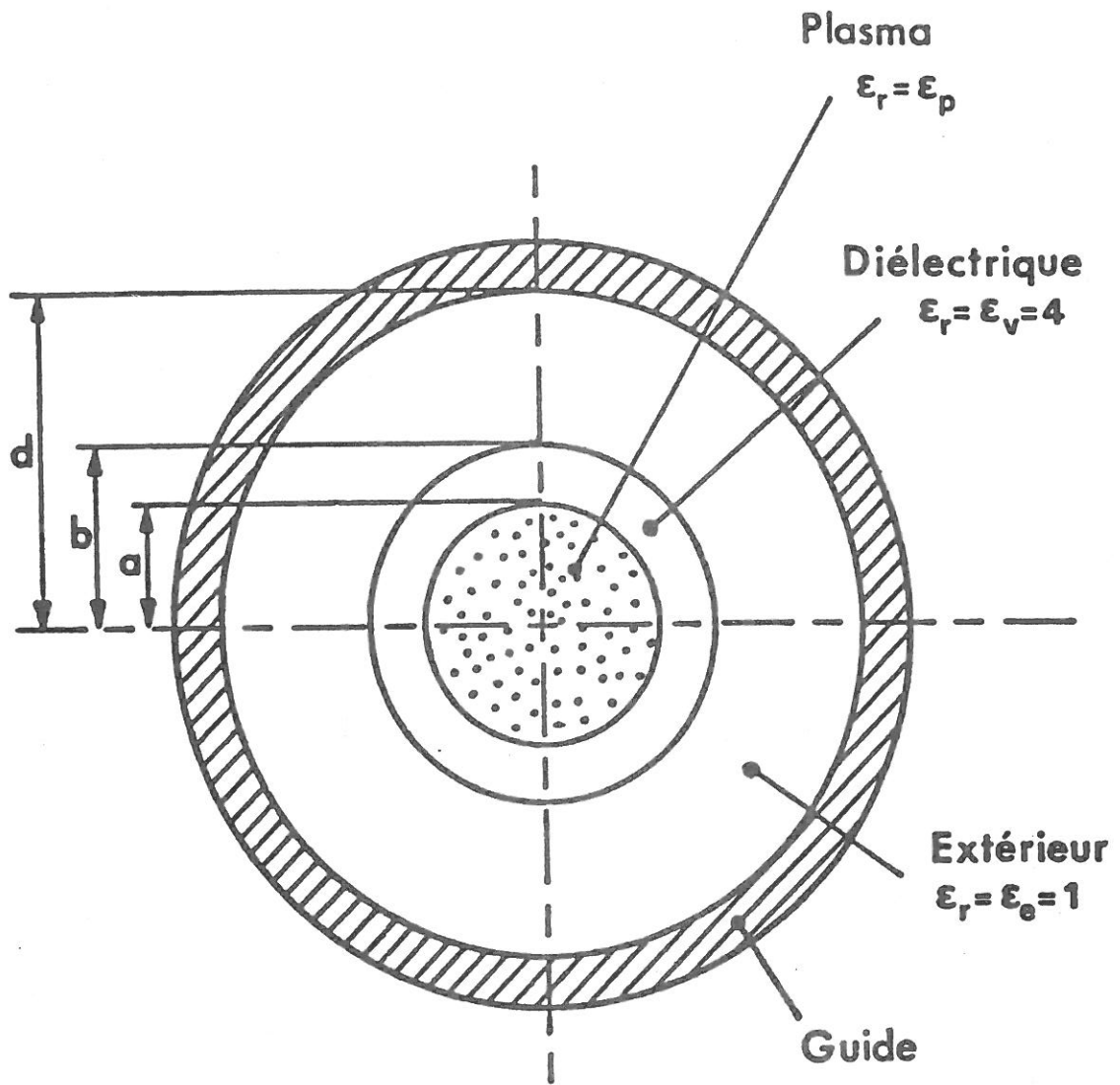


Fig.II-5: Schéma de la structure "2a-2b-2d"

continuité aux différentes interfaces imposent l'existence de seulement trois composantes du champ électromagnétique : E_z , E_r et H_ϕ .

Ces composantes vérifient les relations suivantes [36] :

$$\frac{d^2 E_z}{dr^2} + \left[\frac{1}{r} + \frac{\gamma^2}{k^2(r)} \frac{d\varepsilon/dr}{\varepsilon(r)} \right] \frac{dE_z}{dr} + k^2(r) E_z(r) = 0 \quad (F4)$$

$$E_r(r) = - \frac{\gamma}{k^2(r)} \cdot \frac{dE_z}{dr} \quad (F5)$$

$$H_\phi(r) = - j \omega \varepsilon_0 \frac{\varepsilon(r)}{k^2(r)} \frac{dE_z}{dr} \quad (F6)$$

avec

$$k^2(r) = k_0^2 \varepsilon(r) + \gamma^2$$

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad \text{et} \quad k_0 = \frac{\omega}{c}$$

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} \varepsilon_p(r) & \text{dans le plasma} \\ \varepsilon_v (=4) & \text{dans le diélectrique} \\ \varepsilon_e (=1) & \text{dans l'air} \end{cases}$$

α est le coefficient d'atténuation de l'onde, β le nombre d'onde (égal à $\frac{2\pi}{\lambda}$, λ étant la longueur d'onde), c la vitesse de la lumière et γ la constante de propagation.

La résolution du système de quatre équations à quatre inconnues [annexe A] obtenu en écrivant les équations de continuité de E_z et H_ϕ aux interfaces plasma-diélectrique et diélectrique-air, et en résolvant les équations F4, F5 et F6, permet l'obtention :

* de l'équation de dispersion $f(\bar{\varepsilon}_p, \gamma) = 0$

* des profils de champs normalisés au centre :

$$\frac{E_z(r)}{E_p(0)}, \frac{E_r(r)}{E_p(0)} \text{ et } \frac{H_\phi(r)}{E_p(0)}$$

$$\text{où } E_p = \left(|E_{z_p}|^2 + |E_{r_p}|^2 \right)^{1/2}$$

est le champ électrique total dans le plasma, de composantes E_{z_p} et E_{r_p} .

Dans nos conditions de pression (inférieure à quelques Torr) et de fréquence excitatrice (433 MHz), on peut considérer $\nu \ll \omega$. On a alors :

$$\bar{\epsilon}_p \approx 1 - \frac{\bar{\omega}_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \gamma \approx j\beta$$

L'équation de dispersion devient :

$$f\left(\frac{\omega}{\bar{\omega}_p}, \beta a\right) = 0 \quad \text{ou} \quad f\left(\bar{n}_e, \lambda\right) = 0$$

Pour résoudre l'équation F4, il faut se fixer la forme de la densité électronique $n_e(r)$. Nous avons choisi la forme suivante :

$$n_e(r) = n_e(0) J_0(\mu r/a) \quad (F7)$$

où J_0 est la fonction de Bessel de 1ère espèce d'ordre zéro [37], et μ un paramètre variant de 0 (plasma homogène radialement ou $n_e(r) = \text{Cte}$) à 2.405 (profil de diffusion ambipolaire parfaite). Cette limite supérieure n'est en fait jamais utilisée afin de satisfaire la condition d'existence de l'onde de surface, soit $\epsilon_p(r) < 0$, tout au long d'un rayon.

Les résultats du calcul appliqué à nos structures sont représentés figures II.6a et II.6b sous la forme $\lambda(\bar{n}_e)$. Les domaines de longueurs d'onde mesurées expérimentalement y sont également reportés.

Ces courbes montrent la présence de deux valeurs particulières de la densité électronique :

* La densité critique, ou de coupure, notée \bar{n}_{e_c} , au-dessous de laquelle l'onde de surface ne peut plus se propager.

* La densité de résonance, notée \bar{n}_{e_r} , correspondant à la limite d'un nombre d'onde β infini (ou une longueur d'onde λ nulle). \bar{n}_{e_r} est définie par la relation [38, 39] :

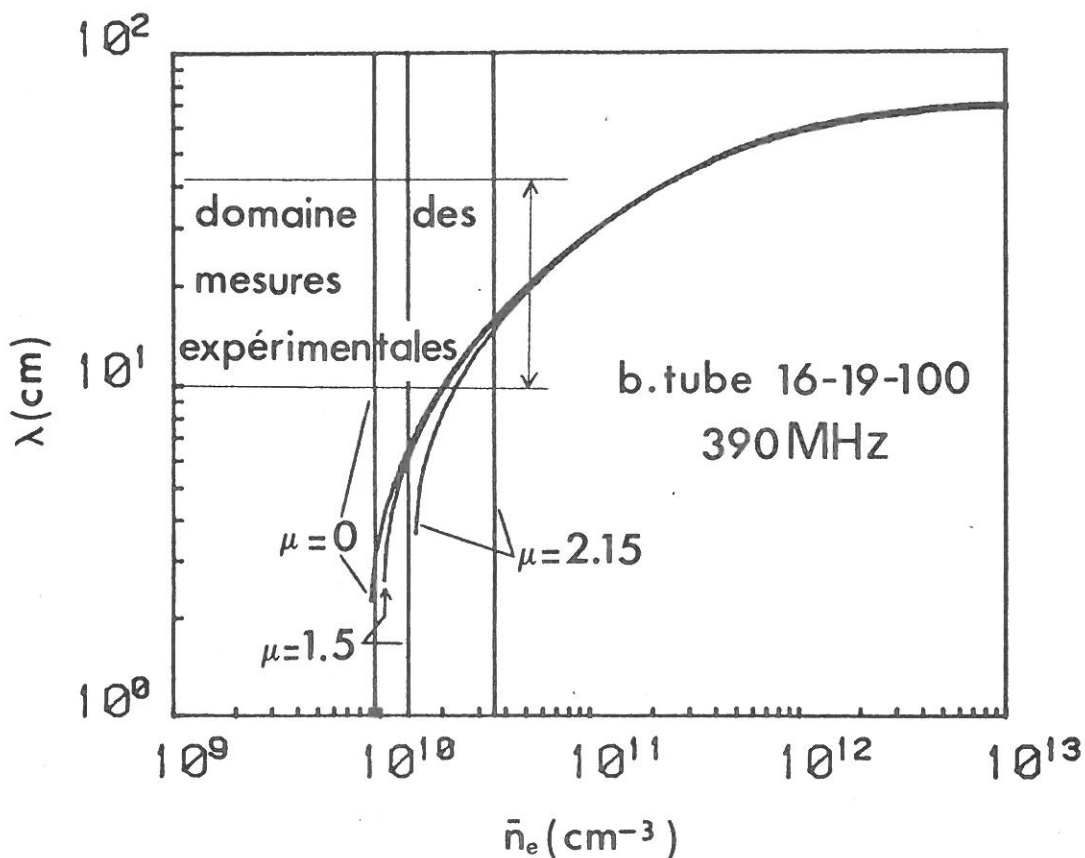
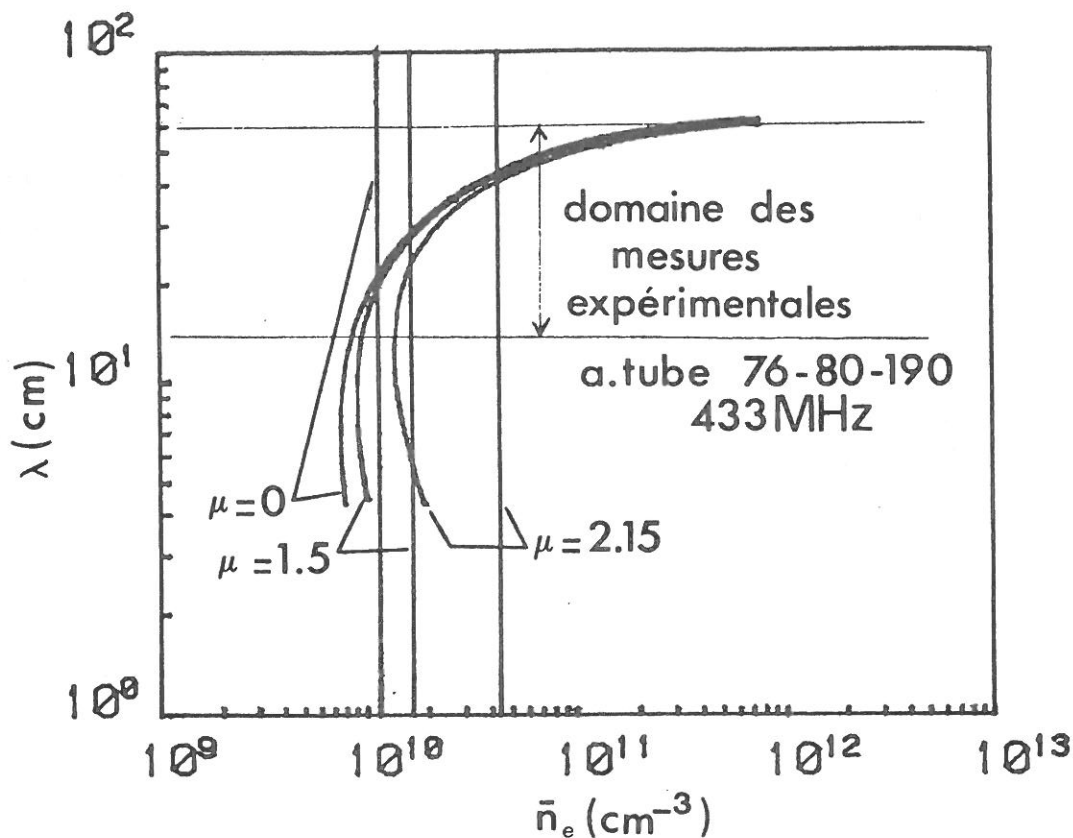


Fig.II-6: Relation de phase λ (\bar{n}_e). Verticales = \bar{n}_{ec}

| | | | | | | |
|----|--|--------------|---------------------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------|
| a) | $\bar{n}_{er} = 1.17 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=0$); | $1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=1.5$); | $4.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=2.15$) |
| | $\bar{n}_{ec} = 7.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=0$); | $9.06 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=1.5$); | $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=2.15$) |
| b) | $\bar{n}_{er} = 9.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=0$); | $1.38 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=1.5$); | $3.58 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=2.15$) |
| | $\bar{n}_{ec} = 9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=0$); | $1.04 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=1.5$); | $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ | ($\mu=2.15$) |

$$\frac{\omega}{\omega_p(r=a)} = \frac{1}{\sqrt{1 + \epsilon_v}} \quad (F8)$$

L'écart entre \bar{n}_{e_c} et \bar{n}_{e_r} augmente quand le rapport de l'épaisseur du diélectrique au rayon du plasma diminue [40]. Ceci est particulièrement bien visible sur les courbes en profil plat du tube 76 (figure II.6a, $\bar{n}_{e_c} = 6.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ et $\bar{n}_{e_r} = 1.17 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) et du tube 16 (figure II.6b, $\bar{n}_{e_c} \simeq \bar{n}_{e_r}$).

La limite physique de propagation de l'onde étant \bar{n}_{e_c} , nous avons dans ce qui suit interrompu le tracé des courbes à cette valeur.

Muni des courbes $\lambda(\bar{n}_e)$, on peut maintenant déduire, des valeurs $\lambda^{\text{exp}}(z)$, les valeurs expérimentales de densités électroniques.

c - Evolution longitudinale de la densité électronique :

Les Figures II.7a et II.7b montrent deux exemples de résultats du dépouillement de $\lambda^{\text{exp}}(z)$ en considérant dans chaque cas un profil radial plat et un profil à $\mu = 2.15$. La figure II.7a correspond au tube 76 et la figure II.7b au tube 16, pour une décharge de 200 mTorr d'oxygène en flux. On constate que dans le tube 16, le choix du profil radial pour le dépouillement importe peu, les valeurs de densités déduites pour $\mu = 0$ ou $\mu = 2.15$ étant très voisines. En revanche, dans le tube 76, le dépouillement à $\mu = 2.15$ donne des valeurs 30 à 40 % plus élevées qu'en profil plat, alors que l'incertitude relative expérimentale n'est que de 15 %.

Par la suite, nous considérerons toujours, lors de la présentation des résultats expérimentaux, un profil plat pour le tube 16 et, pour le tube 76, un profil à $\mu = 2.15$ qui a priori traduit mieux la réalité [41-42].

Afin d'être en mesure de prédire l'évolution longitudinale de la densité électronique, pour une pression, un diamètre de tube et une puissance donnés, il est nécessaire de déterminer certaines caractéristiques de la décharge que nous allons préciser.

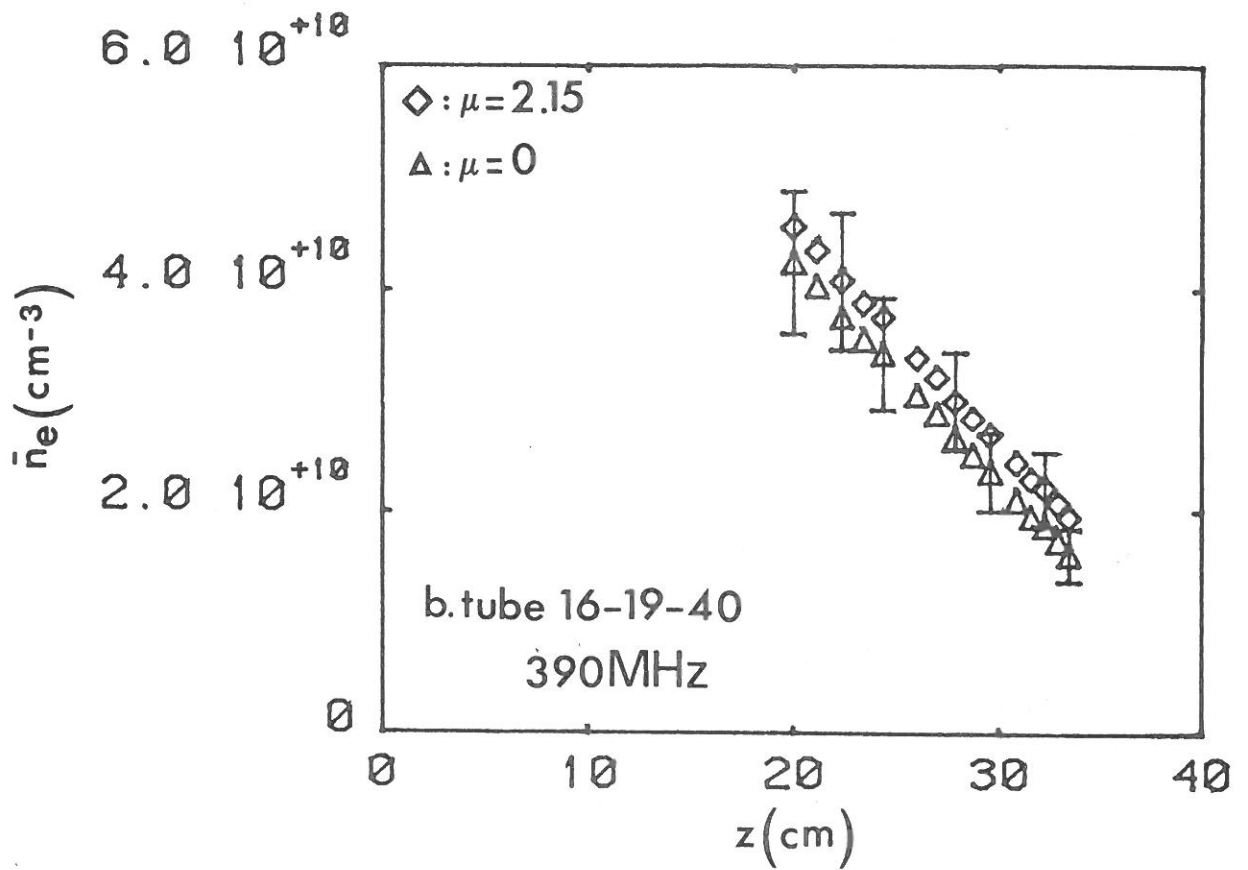
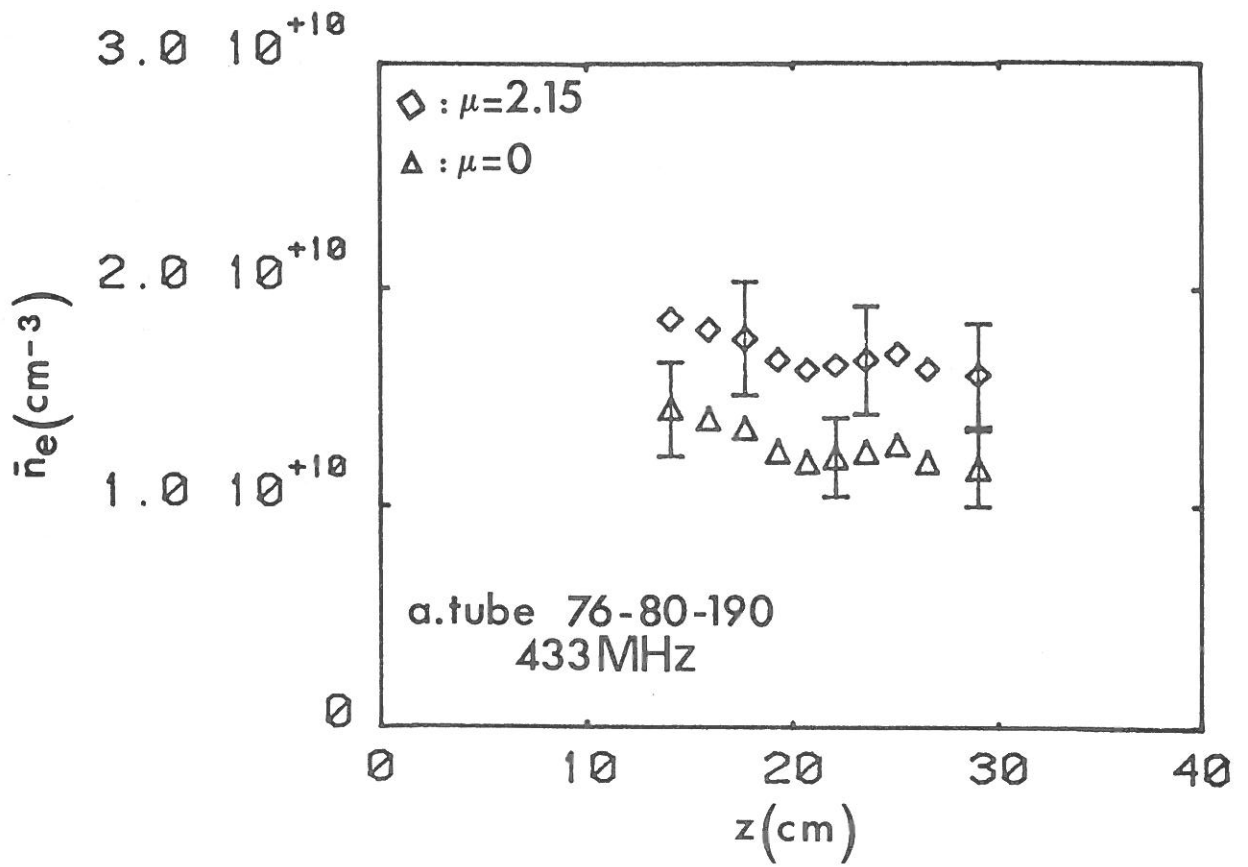


Fig.II-7: Evolution longitudinale expérimentale de la densité électronique.
Oxygène, 200 mT.

B - Détermination des caractéristiques de la décharge :

a - Calcul du profil longitudinal de densité électronique :

Le calcul du profil théorique $\bar{n}_e^{th}(z)$ est basé sur le bilan d'énergie que traduit l'égalité entre la puissance perdue par l'onde et celle absorbée par le plasma en z , soit [35] :

$$2 \alpha(z) P_{inc}(z) = \theta \cdot \bar{n}_e(z) \cdot S \quad (F9)$$

où θ est la puissance nécessaire au maintien d'un électron dans la décharge, S la section du plasma et $P_{inc}(z)$ la puissance incidente à l'abscisse z :

$$P_{inc}(z) = P_{inc}^0 \exp\left(-2 \int_0^z \alpha(z) dz\right) \quad (F10)$$

où P_{inc}^0 est la puissance incidente au niveau du gap.

La dérivation de F9 compte-tenu de F10 donne [30] :

$$\frac{d\bar{n}_e}{dz} = \frac{-2 \alpha \bar{n}_e}{1 - \frac{\bar{n}_e}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\bar{n}_e}} \quad (F11)$$

Cette relation indique que la variation de la densité électronique ne dépend que de la relation entre l'atténuation α et la densité \bar{n}_e . Par ailleurs, le coefficient d'atténuation α peut être obtenu en fonction de \bar{n}_e par un calcul de perturbation [43].

Les résultats de ce calcul sont représentés figures II.8a et II.8b sous la forme $\frac{\alpha}{\nu} = f_{\mu}(\bar{n}_e)$ pour le tube 76 et un tube 16. On peut observer qu'à la coupure, α devient infinie, ce qui signifie que toute l'énergie résiduelle de l'onde est absorbée par le plasma lorsque cette densité est atteinte. La figure II.8a montre également qu'aux faibles densités, α croît avec la courbure μ du profil et qu'aux fortes densités, le profil radial n'a plus d'effet notable sur l'atténuation.

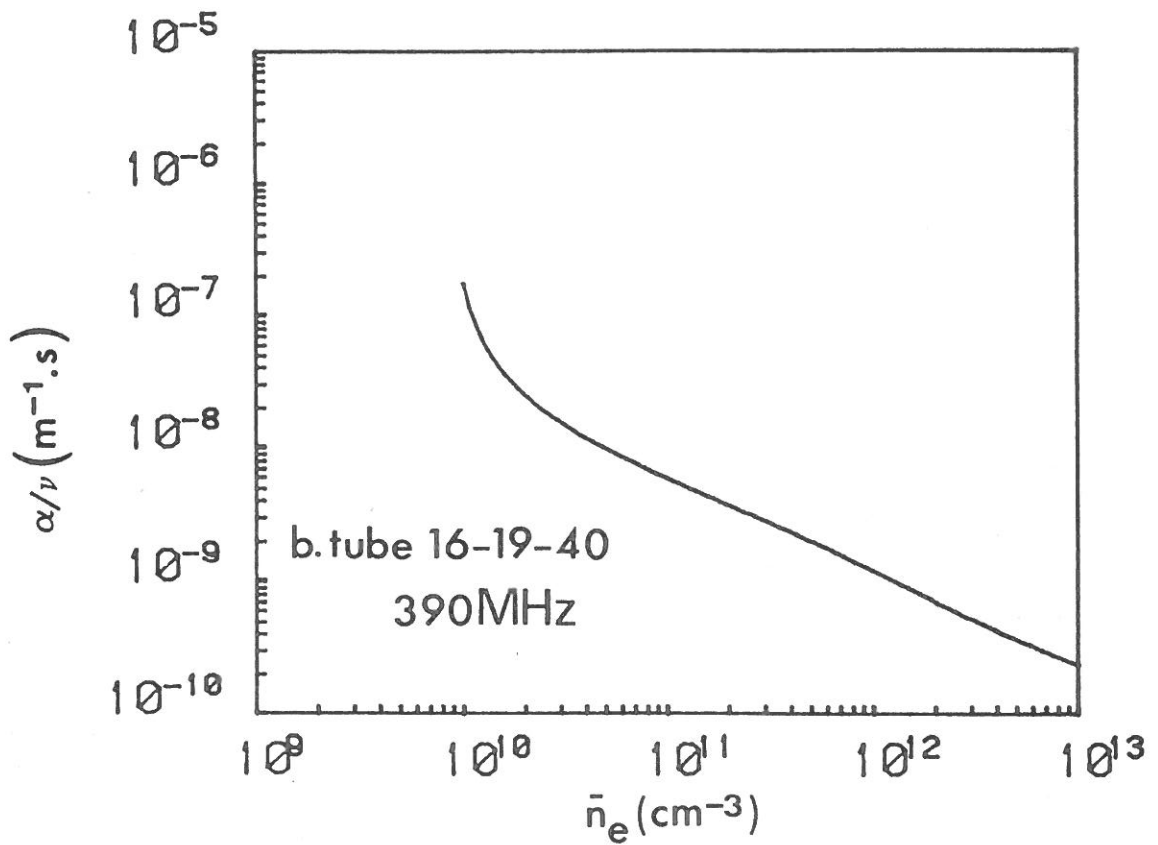
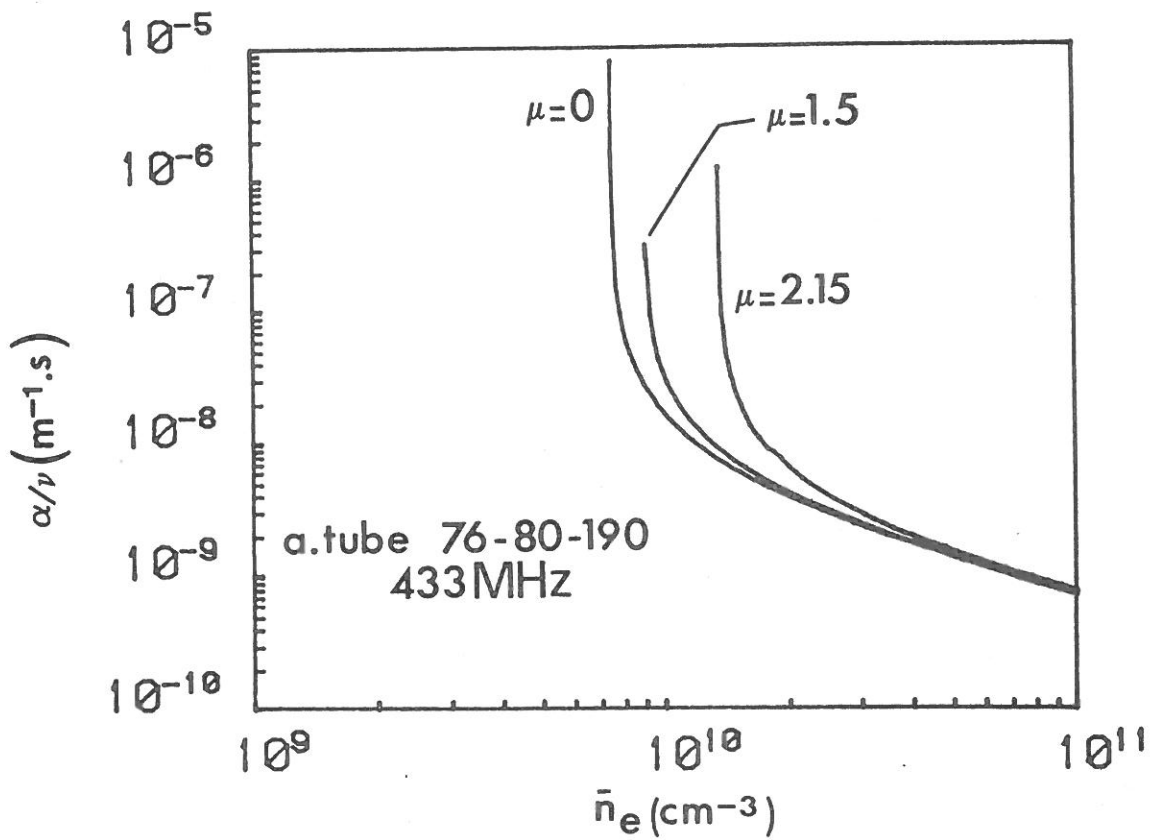


Fig. II-8: Atténuation normalisée α/ν en fonction de la densité électronique \bar{n}_e .

La relation $\frac{\alpha}{\nu} = f_{\mu}(\bar{n}_e)$, introduite dans l'équation F11, donne :

$$\frac{d\bar{n}_e}{dz} = \nu \cdot \frac{-2 \bar{n}_e f_{\mu}(\bar{n}_e)}{1 - \frac{\bar{n}_e}{f_{\mu}(\bar{n}_e)} \cdot \frac{d f_{\mu}(\bar{n}_e)}{d\bar{n}_e}} = \nu \cdot \mathcal{F}_{\mu}(\bar{n}_e) \quad (F'11)$$

La fonction $\mathcal{F}_{\mu}(\bar{n}_e)$ est entièrement calculable pour une géométrie de tube, une fréquence d'excitation et un profil radial donnés ; il suffit donc de connaître ν pour intégrer numériquement [44] la relation F'11 et obtenir l'évolution longitudinale de la densité, $\bar{n}_{e\nu}^{th}(z)$. Un exemple de résultats de calculs est donné figures II.9a et II.9b. On constate qu'à longueur et fréquence ν fixées, les densités électroniques calculées dans le tube 16 sont supérieures à celles du tube 76. De plus, dans le cas du tube 76, les densités obtenues à $\mu = 2.15$ sont supérieures à celles obtenues pour un profil plat ($\mu = 0$).

La méthode de calcul que nous venons de développer met en évidence la nécessité de connaître les variations de ν en fonction des conditions expérimentales (rayon du plasma, pression, gaz) pour pouvoir modéliser correctement la décharge. Le principe de détermination de ν est exposé dans le paragraphe suivant.

b - Détermination expérimentale de la fréquence de collision :

Pour une pression P_0 fixée, le profil de densité électronique expérimental $\bar{n}_e^{exp}(z)$ le long de la décharge est déduit des courbes de phase (paragraphe II.2.1.A). Ce profil peut être comparé à un faisceau de courbes $\bar{n}_e^{th\nu}(z)$ de paramètre ν , la fin de plasma, définie par $\bar{n}_e^{th\nu}(L) = \bar{n}_{ec}$, étant ajustée à la longueur L observée expérimentalement. La valeur de ν , assurant le meilleur accord possible entre $\bar{n}_e^{th\nu}(z)$ et $\bar{n}_e^{exp}(z)$, est attribuée à la pression P_0 . La figure II.10 illustre cette méthode qui permet, en outre, d'avoir une évaluation de l'incertitude sur ν (25 % dans le cas présent).

Deux autres grandeurs caractérisent la décharge : le champ effectif

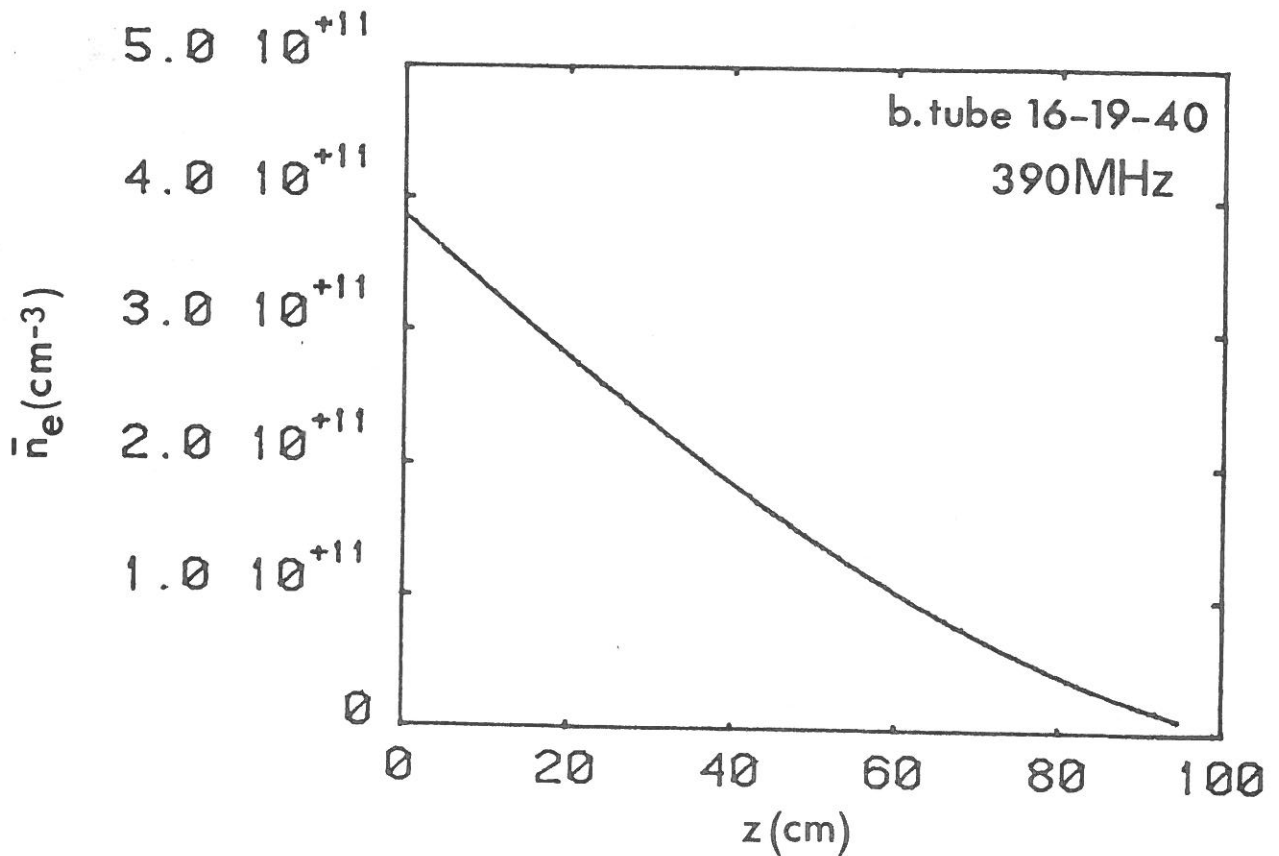
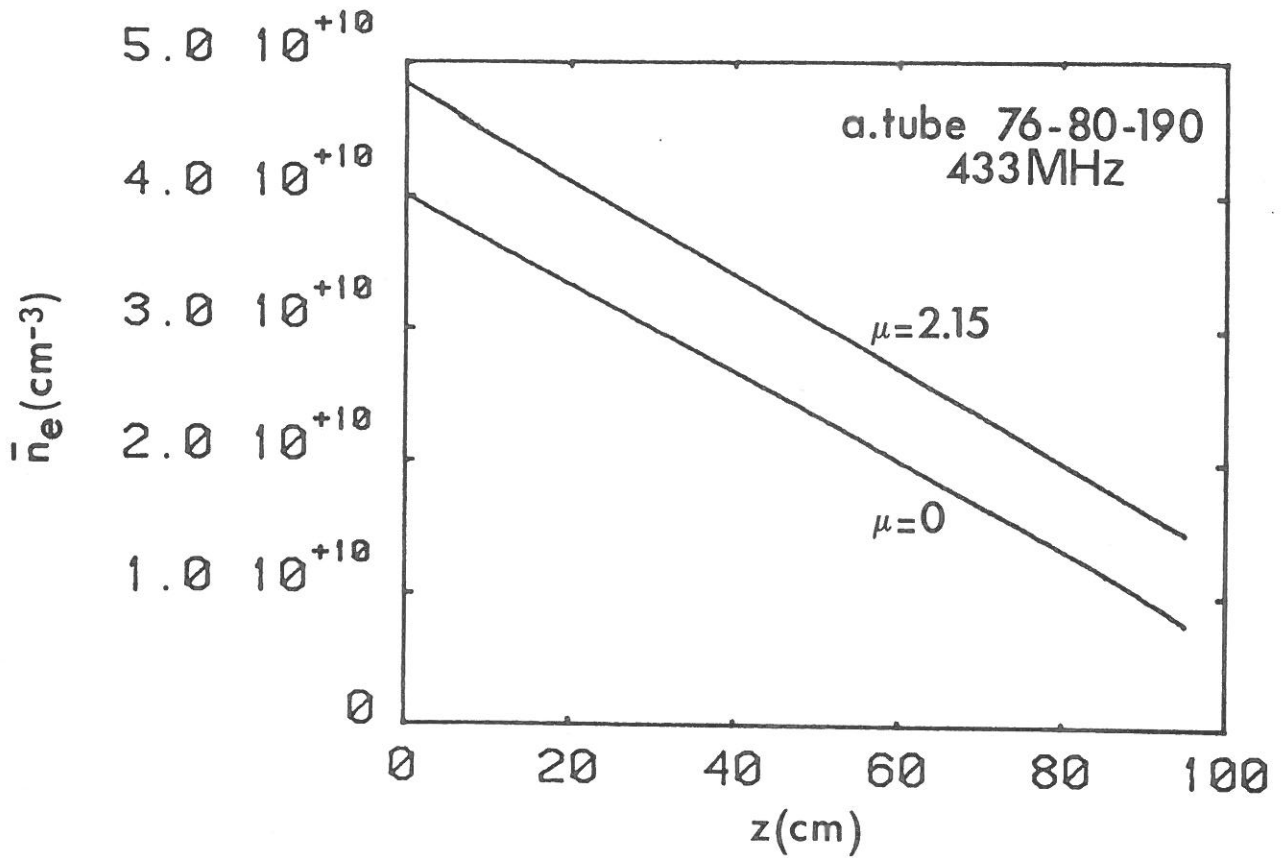


Fig.II-9: Evolution longitudinale de la densité électronique $\nu=5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

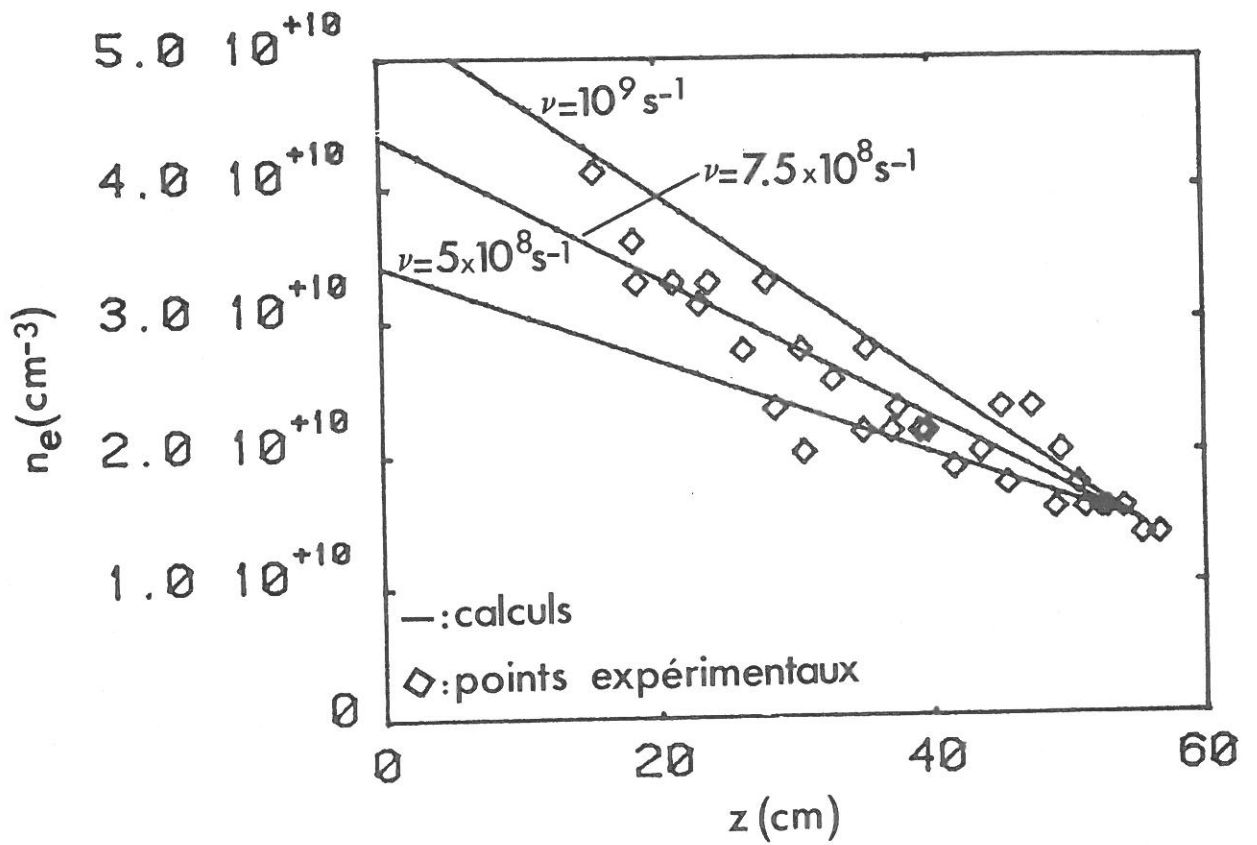


Fig. II-10: Détermination expérimentale de la fréquence effective de collision
Argon, 300 mT, tube 76-80-190; 433 MHz.

de maintien de la décharge E_{eff} et la puissance nécessaire au maintien d'un électron dans la décharge θ .

Voyons comment les déterminer.

c - Champ effectif de maintien de la décharge :

C'est l'équivalent du champ électrique d'une décharge continue correspondant à la même puissance absorbée par unité de volume du plasma. Il est défini en H.F. par la relation [35,43] :

$$E_{eff}(P) = \frac{\langle E_p \rangle}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\nu(P)}{\sqrt{\nu^2 + \omega^2}} \quad (F12)$$

où $\langle E_p \rangle$ est la moyenne radiale du champ électrique total dans le plasma, ω la pulsation angulaire excitatrice et ν la fréquence effective de collision électron-neutre.

Les calculs d'onde permettent d'obtenir $\frac{\langle E_p \rangle}{\sqrt{P_i}}$ [43] en fonction de \bar{n}_e avec P_i puissance électromagnétique de l'onde. Le calcul de $\bar{n}_e^{th}(z)$ (formule F'11) donne simultanément $P_i(z)$ [43]. D'autre part, on montre expérimentalement [43] que dans nos décharges, $\langle E_p \rangle$ est constant le long de la colonne. Ainsi, ayant déterminé ν et $\bar{n}_e(z=0)$ à partir de $\bar{n}_e^{exp}(z)$ et ayant mesuré $P_i(z=0) = P_{inc}^0$, on peut connaître la valeur de $\langle E_p \rangle$ au gap, qui est constante dans la colonne, et en déduire E_{eff} pour une pression donnée.

d - Puissance nécessaire au maintien d'un électron :

La puissance θ est égale au rapport de la puissance incidente, injectée au niveau du gap, P_{inc}^0 , au nombre total d'électrons dans la décharge N_e , soit :

$$\theta = \frac{P_{inc}^0}{N_e} \quad (F13)$$

avec

$$N_e = S. \int_0^L \bar{n}_e(z) dz + S.l. \frac{\bar{n}_{e_0} + \bar{n}_{e_c}}{2} \quad (F14)$$

N_e est calculé en supposant un profil du type de celui représenté figure II.11. \bar{n}_{e_0} et \bar{n}_{e_c} sont les densités électroniques au gap et de coupure, S la section du plasma, L et l les longueurs du plasma hors et dans le surfatron.

Les variations de $\bar{n}_e(z)$, ν , E_{eff} et θ avec la pression, la nature du gaz et le diamètre du plasma sont données dans le paragraphe suivant. Nous développerons également les modèles de calcul de ν et θ , sachant que dans l'argon nous présenterons un calcul très simplifié qui a déjà été effectué de façon beaucoup plus complexe par C.M. Ferreira [41-42].

II.2.2. Résultats - Discussion :

A - Résultats :

a - Densités électroniques :

- Influence de la pression

L'évolution de \bar{n}_e avec la pression est illustrée par la figure II-12a. On observe qu'à longueur donnée, les densités électroniques le long de la colonne augmentent avec la pression. La figure correspond à l'oxygène mais on observe le même phénomène en argon. La densité de coupure étant fixée pour une fréquence fixée, c'est donc la pente de la densité électronique qui croît avec la pression dans ces conditions.

- influence de la nature du gaz

Elle apparaît sur la figure II.12b où on constate, à pression et puissance incidente égales, une diminution importante de la longueur du plasma et de la pente de la densité électronique. On peut remarquer qu'à puissance et pression fixées, le nombre total d'électrons créés dans la décharge est beaucoup plus faible en oxygène qu'en argon.

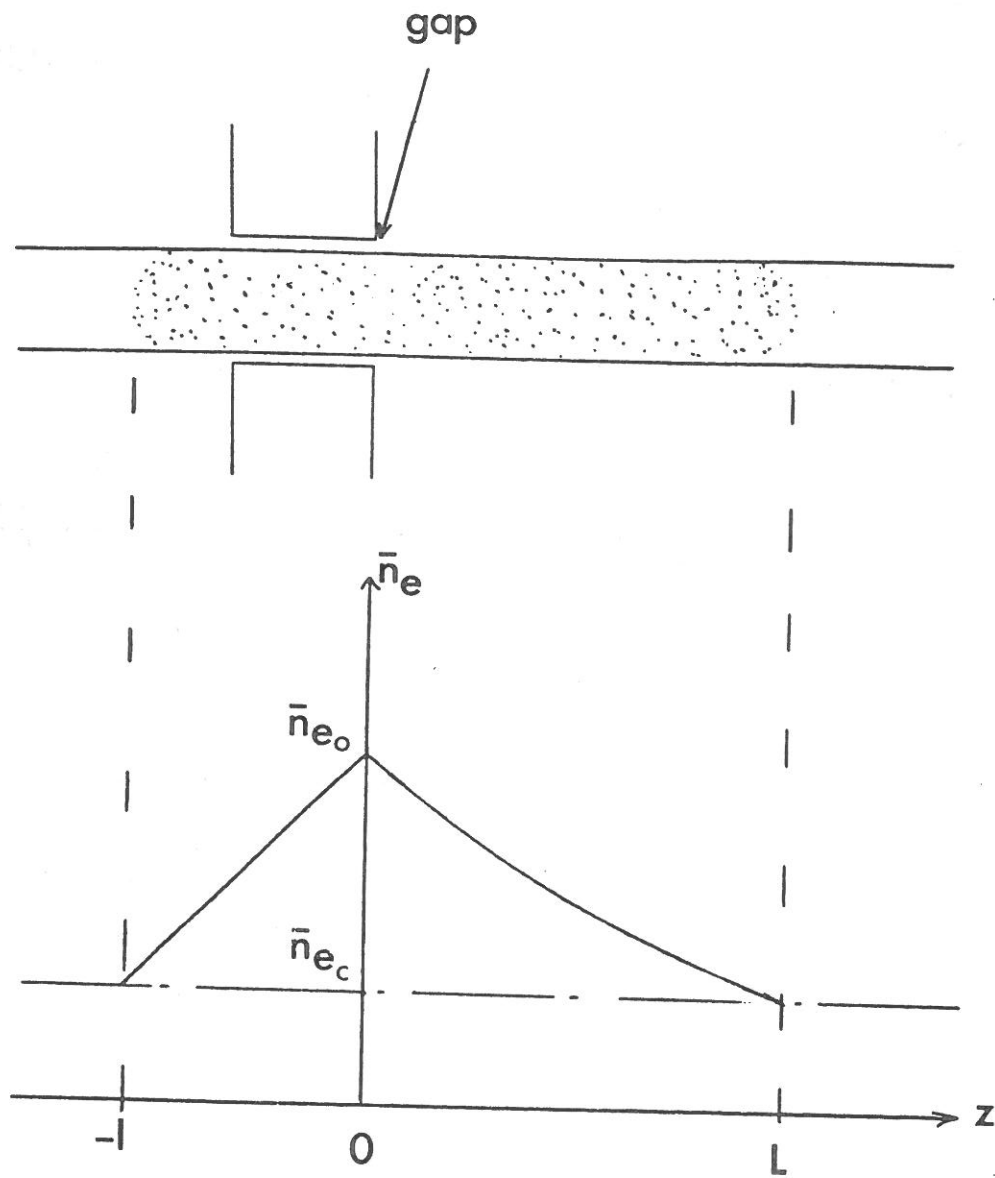


Fig.II-11: Profil axial de la densité électronique dans le sens de propagation ($z > 0$) et dans le surfatron.

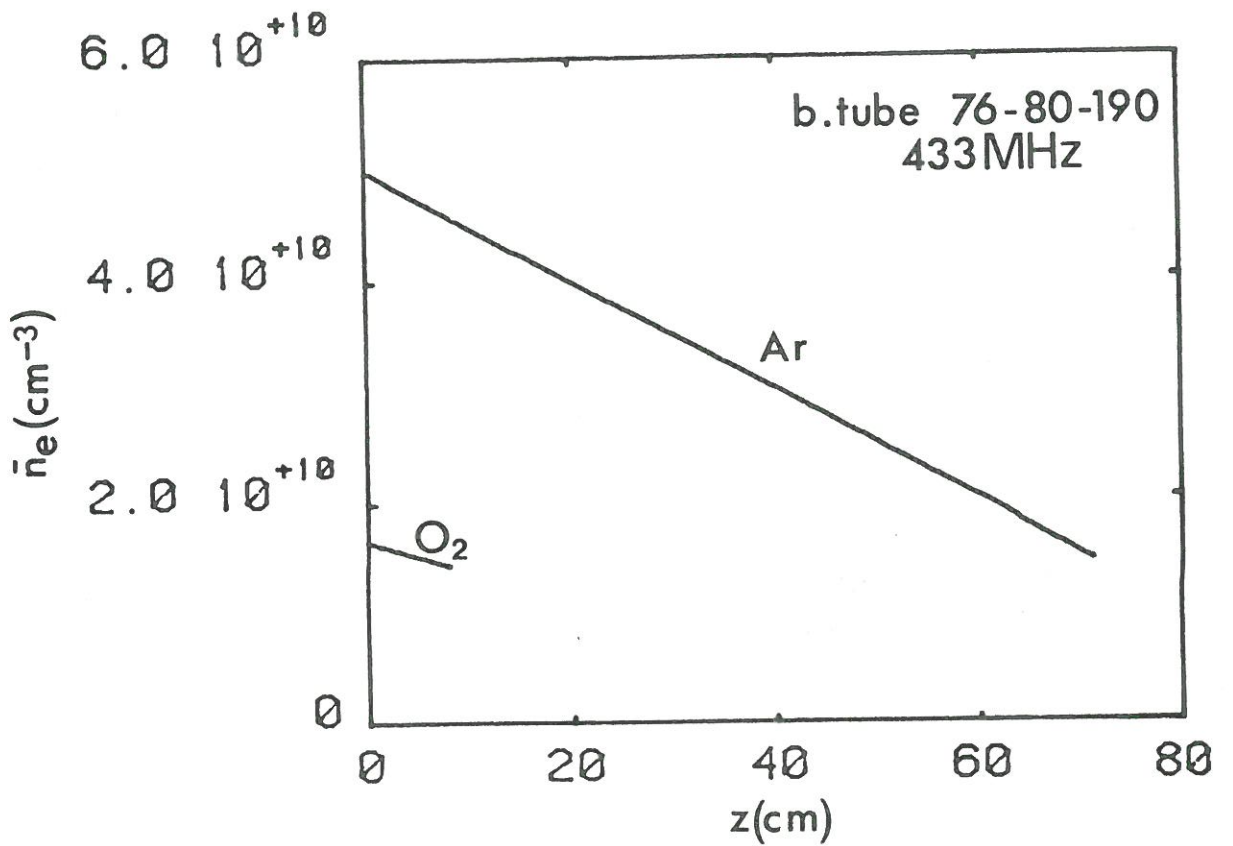
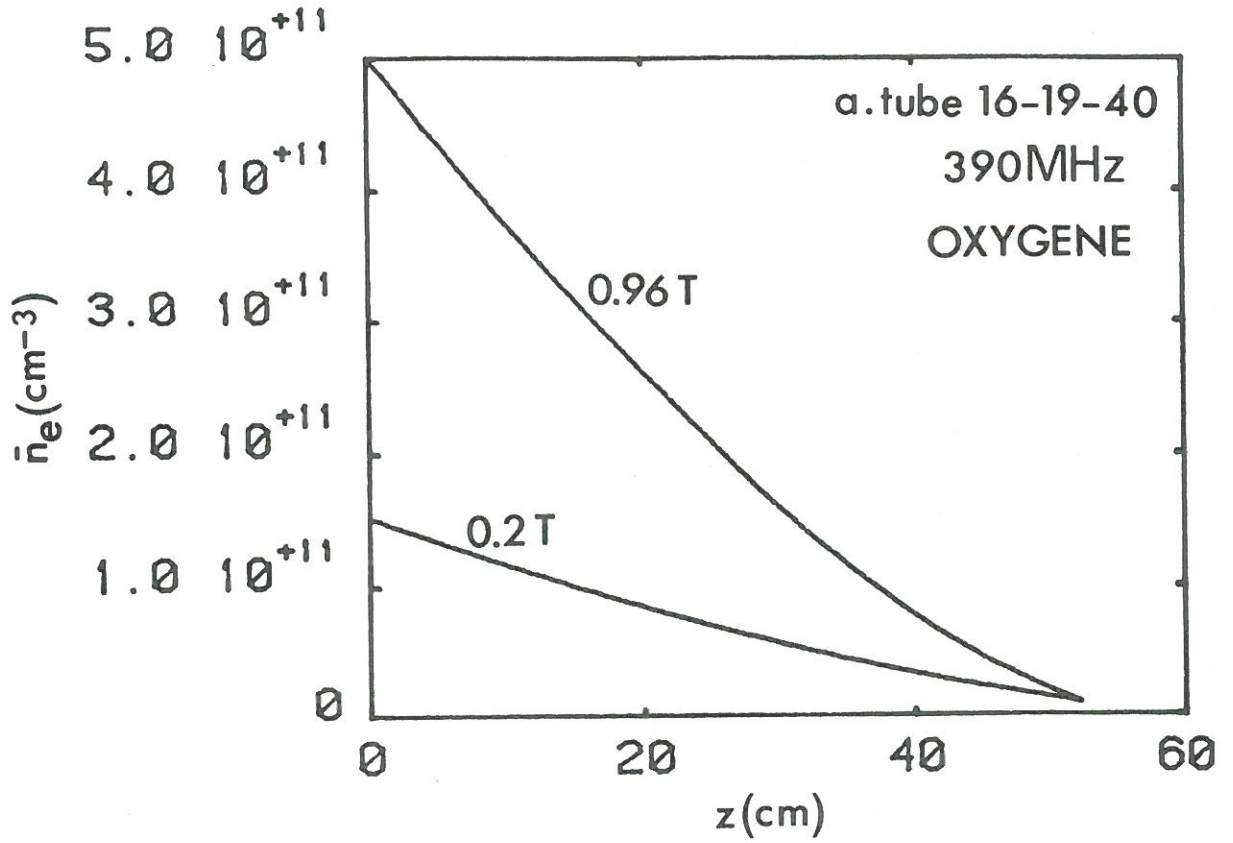


Fig.II-12: Profil longitudinal de densité électronique

a. 0.96 T: $P_i = 380 \text{ W}$, $\nu = 1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$; 0.2 T: $P_i = 73 \text{ W}$, $\nu = 4.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
b. 34 W, 300 mT; Ar: $\nu = 7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; O₂: $\nu = 4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

- Influence du diamètre

La figure II.12c montre l'influence du diamètre du plasma, à longueur fixée, dans l'argon. Les densités du tube 16 sont nettement supérieures à celles du tube 76. Les puissances incidentes sont quasiment les mêmes cependant, mais les densités de puissance (= puissance/volume) sont différentes ($0,177 \text{ W.cm}^{-3}$ dans le tube 16 et $0,008 \text{ W.cm}^{-3}$ pour le tube 76). Les conclusions sont les mêmes dans l'oxygène.

b - Fréquence de collision :

- Influence de la pression

L'évolution de ν avec la pression est représentée figures II.13a et II.13b pour différents diamètres de tubes. ν est une fonction croissante de la pression en argon et en oxygène.

- Influence de la nature du gaz

La comparaison des 2 figures précédentes fait apparaître une diminution de ν , à pression fixée, entre l'argon et l'oxygène. Les variations sont cependant inégales d'un tube à l'autre.

- Influence du diamètre

Les figures II.13a et II.13b ne font pas apparaître d'influence précise du diamètre, que ce soit en argon ou en oxygène. C'est ce que montre le tracé des points correspondant à un tube 8 et un tube 52 [45,48], en sus du tube 16 et du tube 76.

c - Champ effectif de maintien de la décharge :

Les variations de E_{eff} sont illustrées par les figures II.14a et II.14b

- Rôle de la pression et du gaz

Les comportements de E_{eff} en oxygène et en argon sont opposés. Dans

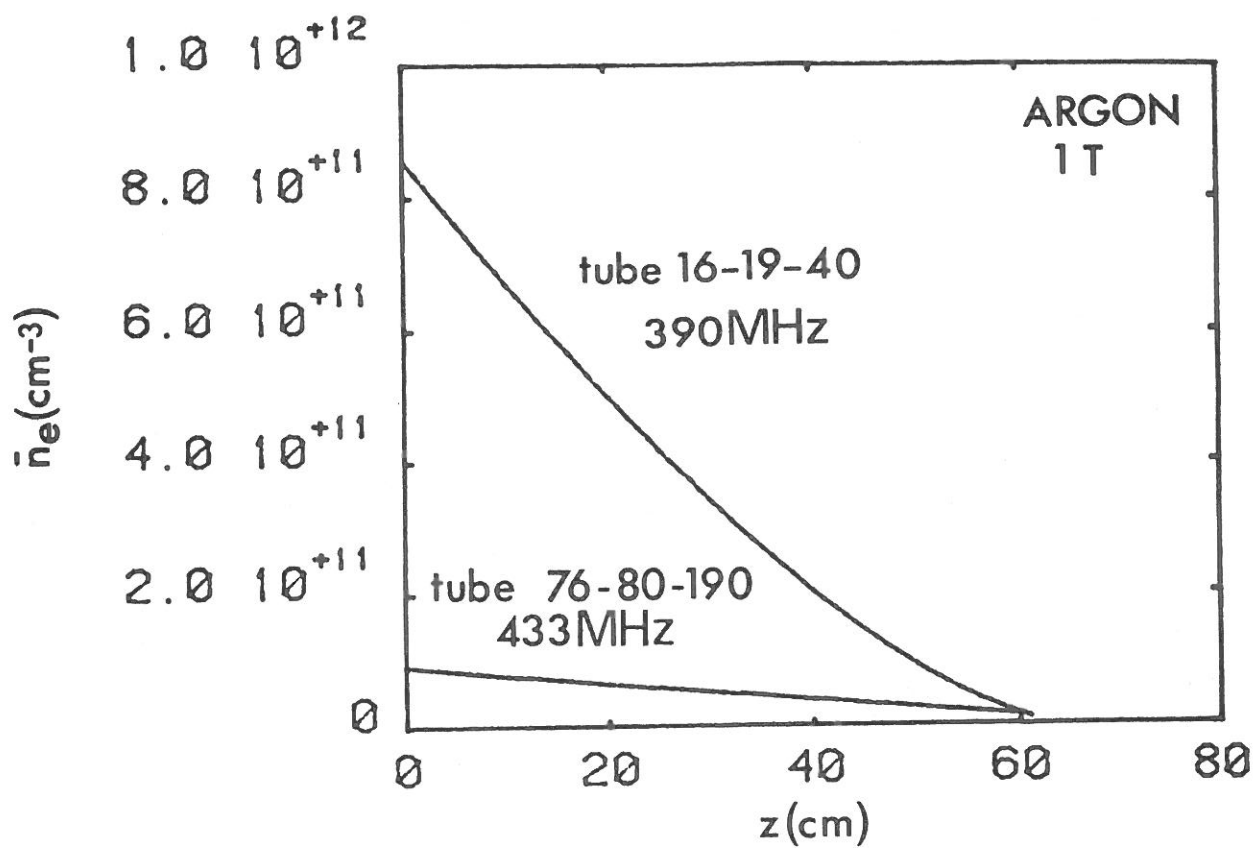


Fig. II-12-c: Profil longitudinal de la densité électronique
tube 16: 21.7 W, $\nu = 1.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
tube 76: 21.5 W, $\nu = 1.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$

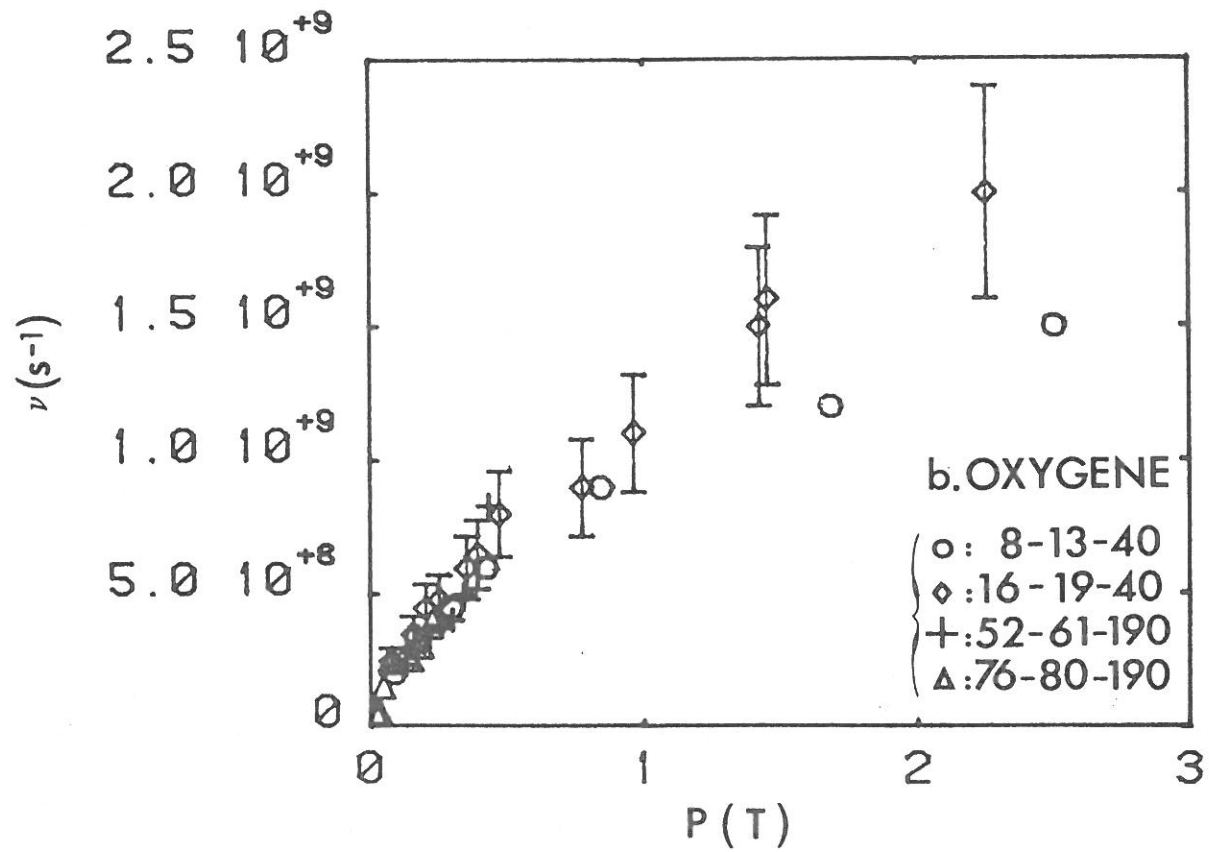
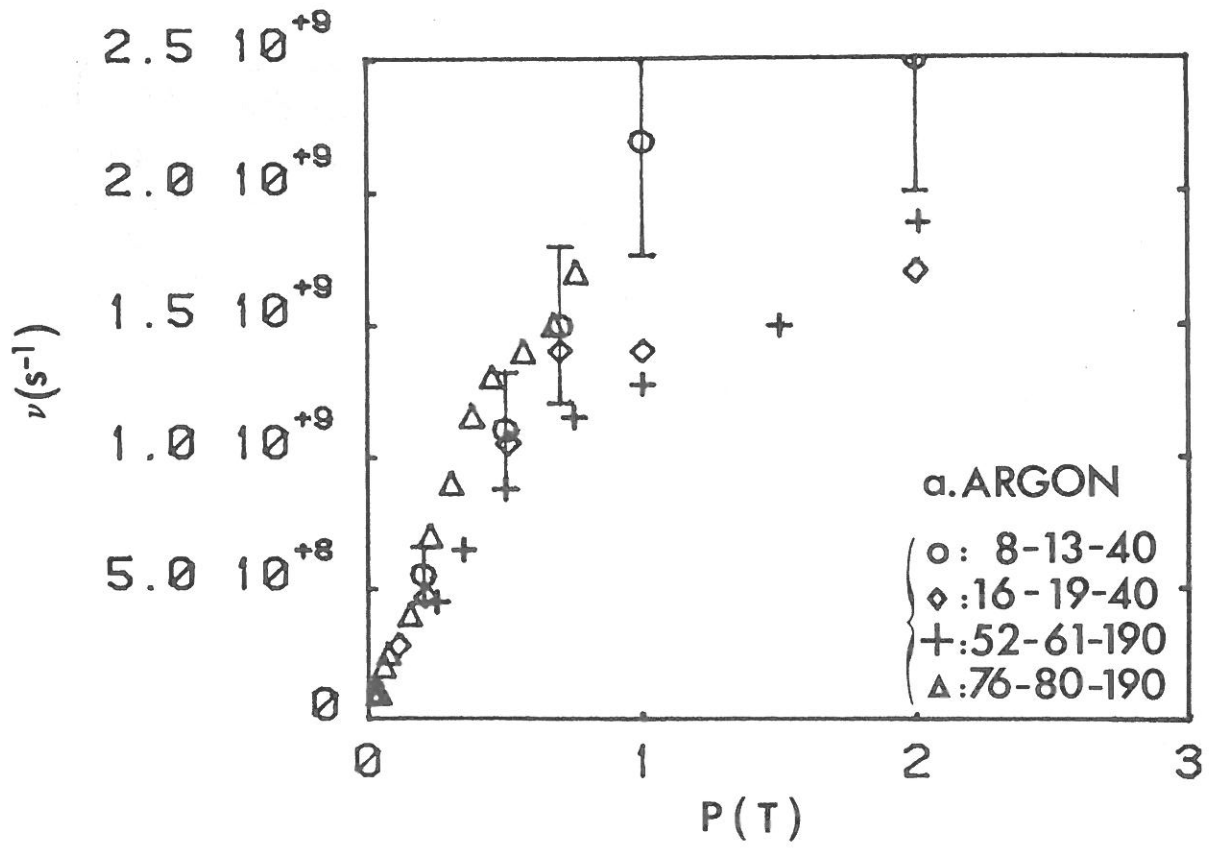


Fig.II-13: Fréquence effective de collision en fonction de la pression

l'argon E_{eff} décroît quand la pression croît alors qu'il augmente avec la pression dans l'oxygène. Il faut noter que les points obtenus à très basses pressions dans le tube 76 en argon sont entachés d'une très grande incertitude pour la raison suivante : le gradient de densité électronique le long de la colonne diminue avec la pression. Lorsque la pression devient trop basse, l'évaluation de ν devient très imprécise et le calcul de E_{eff} par la formule F12 donne donc lui aussi un résultat très incertain.

- Influence du diamètre

Dans l'oxygène comme dans l'argon, E_{eff} augmente, à pression fixée, lorsque le diamètre du tube diminue.

d - Puissance de maintien de la décharge:

Les figures II.15a et II.15b donnent les évolutions de θ avec la pression pour différents tubes.

- Influence de la pression et du gaz

De la même façon que E_{eff} , θ diminue fortement lorsqu'on augmente la pression en argon et croît légèrement avec la pression dans l'oxygène. On peut noter d'autre part que θ est plus élevée dans l'oxygène que dans l'argon pour un tube et une pression fixés.

- Influence du diamètre

En oxygène comme en argon, θ augmente, à pression fixée, lorsque le diamètre du tube diminue.

Nous allons, dans ce qui suit, essayer de développer des modèles simples pour calculer ν et θ en argon et en oxygène en fonction de la pression. Nous verrons alors comment ces modèles permettent de retrouver les évolutions de ν et θ .

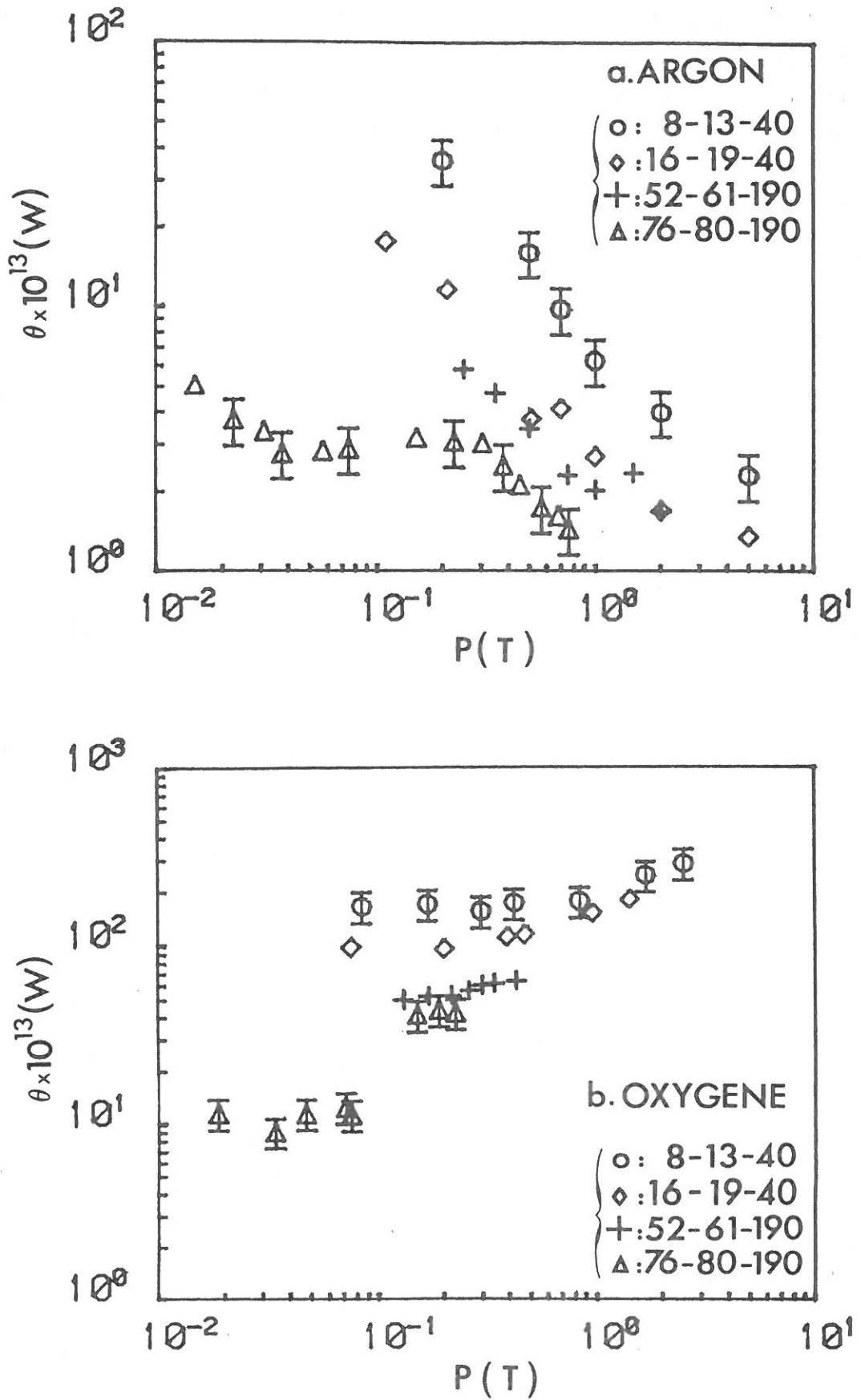


Fig.II-15: Puissance nécessaire au maintien d'un électron dans la décharge.
Evolution avec la pression

B - Modélisation - Interprétation :

Nous nous intéressons dans un premier temps à la fréquence de collision ν .

a. Calcul de la fréquence de collision :

Le calcul théorique de ν découle de la relation suivante [45] :

$$\nu = - \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} \nu(v_e) v_e^3 \frac{\partial f_0}{\partial v_e} dv_e \quad (F15)$$

avec

$$\nu(v_e) = n_0 \cdot v_e \cdot \sigma(v_e) = \frac{p}{k T_0} v_e \sigma(v_e) \quad (F16)$$

où v_e est la vitesse des électrons, f_0 la fonction de distribution électronique, n_0 la densité des neutres, $\sigma(v_e)$ la section efficace de collision électron-neutre pour le transfert de la quantité de mouvement, p la pression, k la constante de Boltzmann et T_0 la température des neutres.

La relation F15 s'écrit donc également :

$$\nu = \frac{p}{k T_0} \left[- \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} \sigma(v_e) v_e^4 \frac{\partial f_0}{\partial v_e} dv_e \right] = \frac{p}{k T_0} \langle \sigma(v_e) \cdot v_e \rangle$$

Le terme $\langle \sigma(v_e) \cdot v_e \rangle$ ne dépend que de la température électronique T_e et peut être calculé en fonction de T_e à partir de $\sigma(v_e)$ et de la forme de la fonction de distribution f_0 . Nous avons considéré pour les calculs une fonction maxwellienne :

$$f_0(T_e) = \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_e v_e^2}{2 k T_e}} \quad (F17)$$

où m_e est la masse de l'électron.

Les valeurs des sections efficaces en fonction de l'énergie u des électrons proviennent des références [46-47]. u est reliée à v_e par :

$$u = \frac{m_e}{2} v_e^2 \quad (F18)$$

- Cas de l'argon

Dans l'argon, C. M. Ferreira [41] a calculé la relation entre la température T_e et le produit n_0 de la densité de neutres par le rayon du plasma, pour des décharges créées par onde de surface dans des conditions proches des nôtres. Nous nous sommes servis de ces valeurs pour calculer $\nu(p)$ en argon.

Les résultats de nos calculs sont reportés sur les figures II.16a et II.16b. L'accord avec les valeurs expérimentales est satisfaisant, la courbe théorique étant un peu faible pour le tube 76. Il ne faut cependant pas oublier que le calcul est approché et que nous avons fait l'hypothèse d'une fonction de distribution maxwellienne. Les courbes du tube 16 font apparaître la nécessité de tenir compte de l'échauffement du gaz. Cette élévation de température est due à l'augmentation de la densité de puissance qui reste faible dans le tube 76 en argon (figure II.12c).

A condition de connaître la température des neutres, $T_0(p)$, il est donc possible de retrouver par le calcul les valeurs de ν en fonction de la pression en argon. Le calcul en oxygène est un peu différent comme nous allons le montrer.

- Cas de l'oxygène

Le calcul de ν en oxygène ne peut se faire exactement de la même façon car on ne connaît pas de relation du type $T_e (n_0 \cdot R)$. Nous avons utilisé nos valeurs expérimentales de $\frac{E_{eff}}{n_0}$ pour déduire T_e à l'aide de la courbe $T_e \left(\frac{E}{N} \right)$ reproduite par G Fournier [48] (rem. : $N=n_0$ et $E=E_{eff}$). Cette relation est représentée figure II.17. Les valeurs de T_e ainsi déterminées

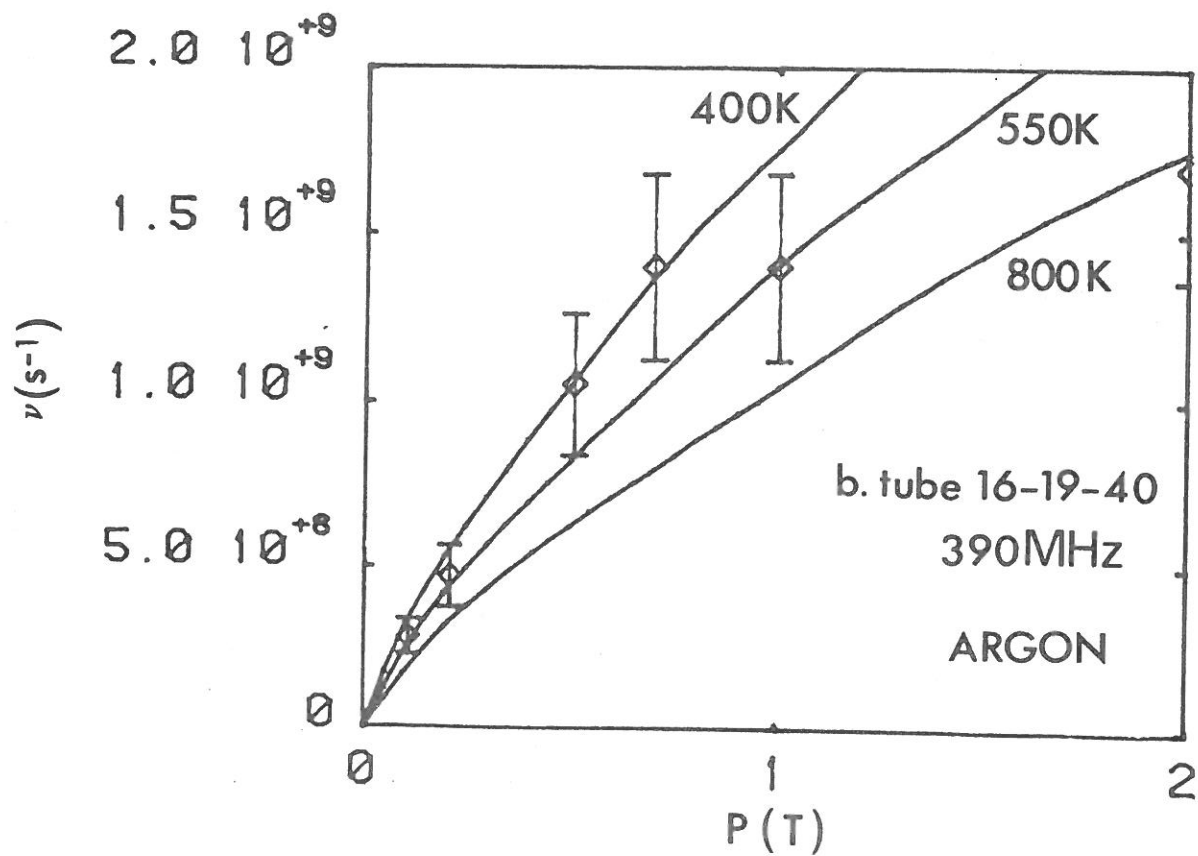
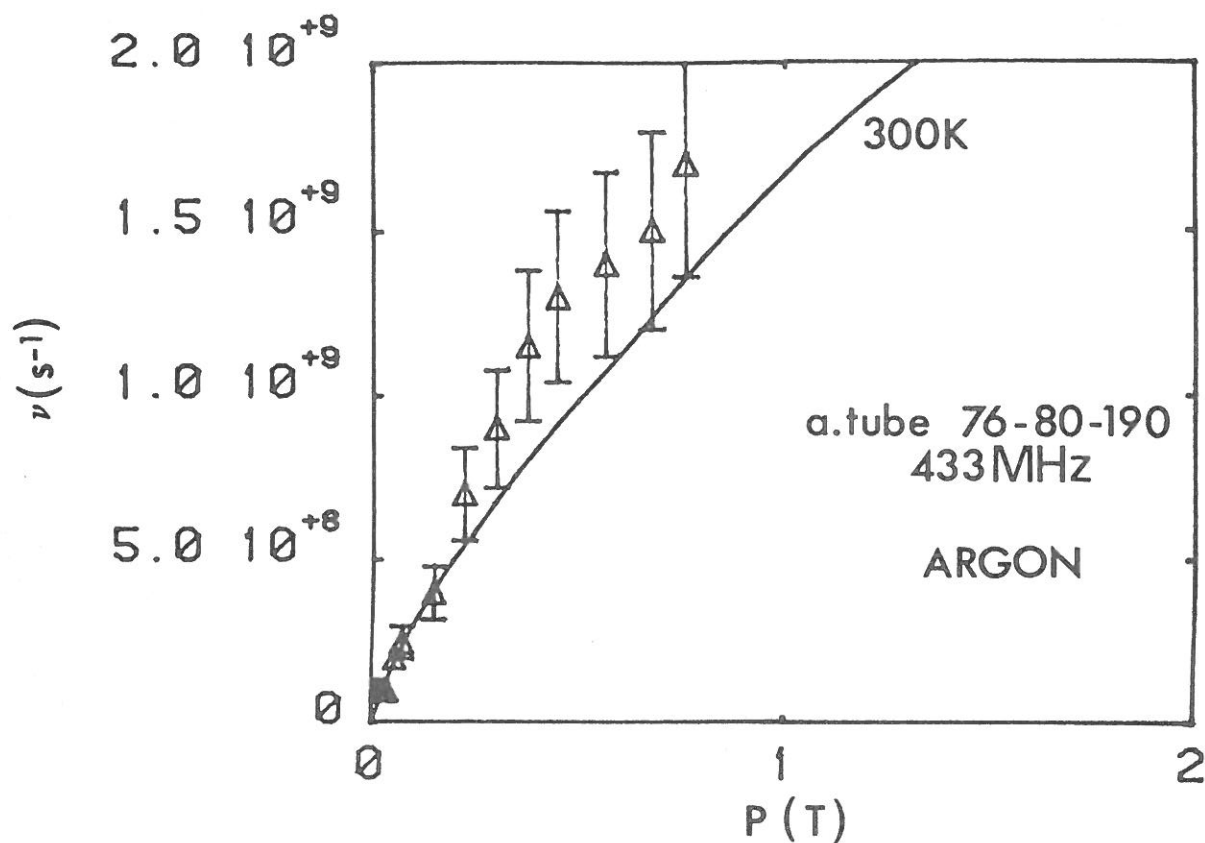


Fig.II-16: Fréquence effective de collision en fonction de la pression

—: calcul théorique

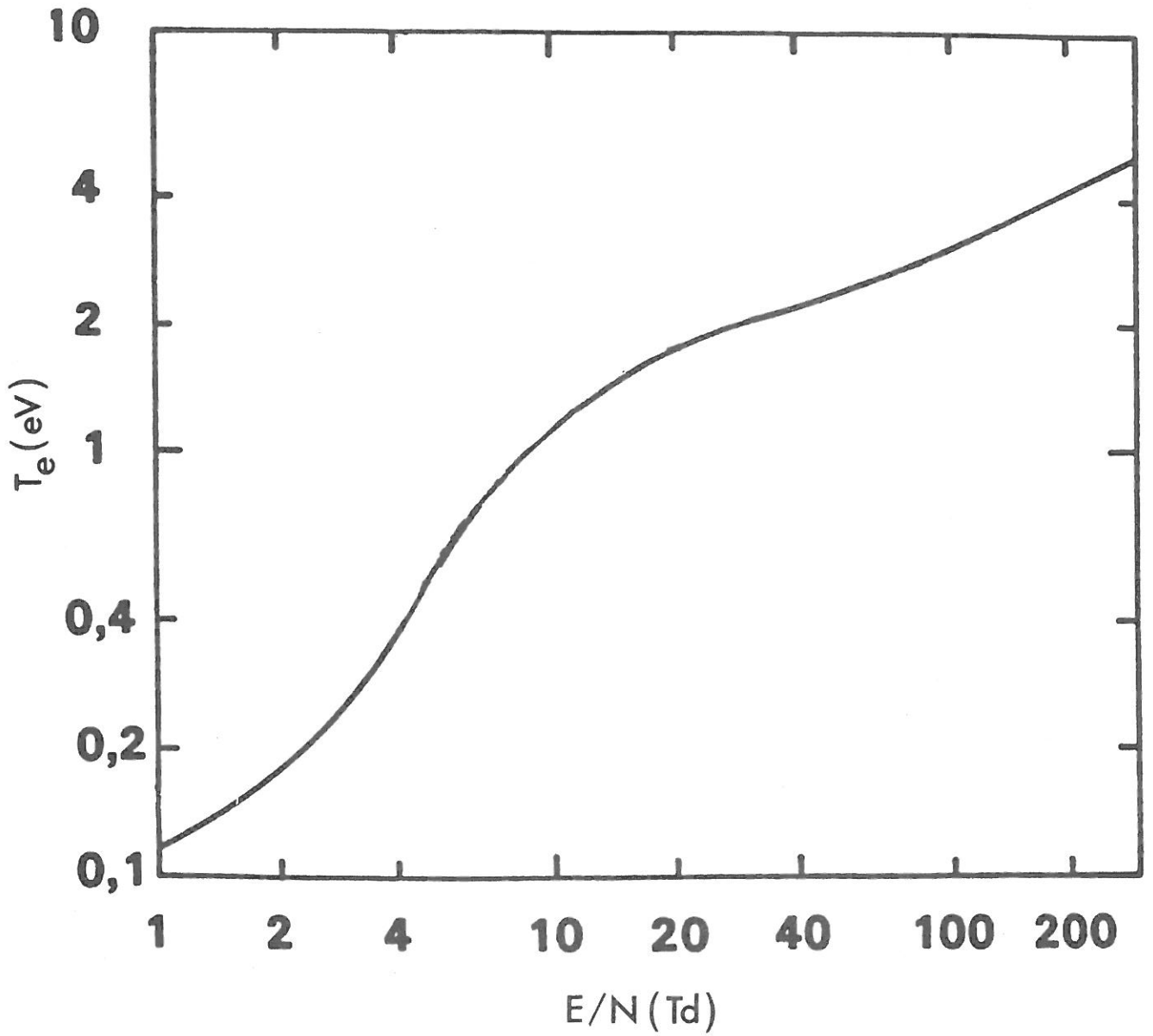


Fig.II-17: Température électronique en fonction du champ effectif réduit en Oxygène
(calculs ONERA)

sont utilisées pour calculer $\nu(p)$. Les résultats de ces calculs sont en bon accord avec l'expérience comme on peut le voir figures II.18a et II.18b. Les températures de neutres à utiliser sont tout à fait raisonnables eu égard aux puissances injectées beaucoup plus élevées qu'en argon pour une même pression et une même longueur.

Notons que nous avons besoin des valeurs expérimentales de ν pour évaluer le champ réduit. Ce modèle n'est donc pas self-consistant.

- Conclusions :

Nous avons vu qu'il était possible de calculer l'évolution de ν avec la pression en argon à partir de la courbe $T_e (n_0 R)$ de Ferreira. En oxygène, on vérifie que le calcul de ν avec le T_e déduit de la courbe $\frac{E}{N} (T_e)$ de Fournier, E/N étant lui-même déduit des valeurs expérimentales de ν , donne des résultats cohérents avec l'expérience.

b. Calcul de la puissance θ :

Au niveau microscopique, θ est la puissance acquise par un électron dans le champ microonde et transférée au gaz par collisions élastiques ou inélastiques. Lors des chocs inélastiques, l'énergie cédée par l'électron sert à ioniser ou à exciter la particule heurtée (atome ou molécule). Dans le cas des gaz moléculaires, il y a en plus dissociation des molécules.

- Cas de l'argon :

On écrit le bilan local d'énergie d'un électron :

$$\theta = \frac{3 m_e}{M} k T_e \nu + n_0 C_i u_i + n_0 \sum_j C_j^{exc} \cdot u_j^{exc}. \quad (F19)$$

M est la masse atomique du gaz de décharge, C_i et C_j^{exc} les coefficients d'ionisation et d'excitation du niveau j à partir du fondamental, u_i et u_j^{exc} les seuils d'ionisation et d'excitation du niveau j .

Le premier terme de F19 représente les pertes par collisions

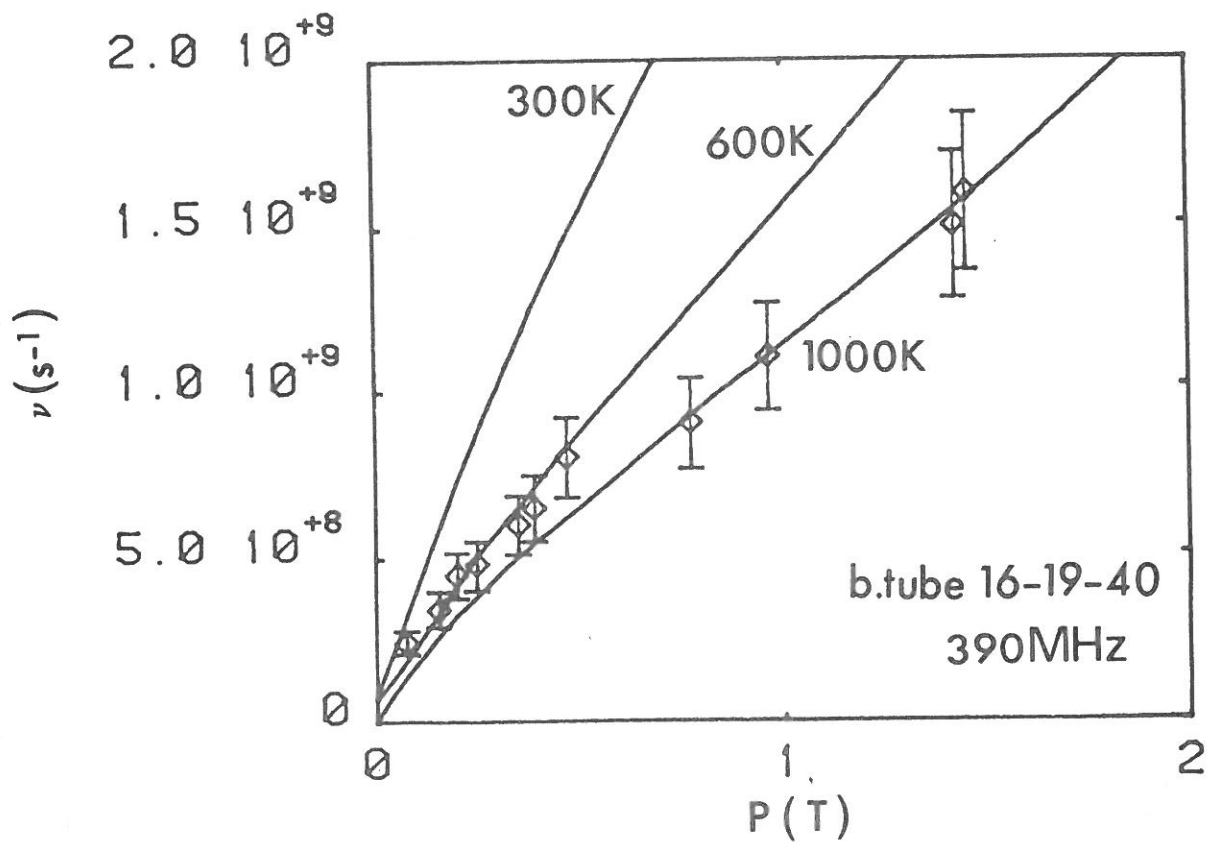
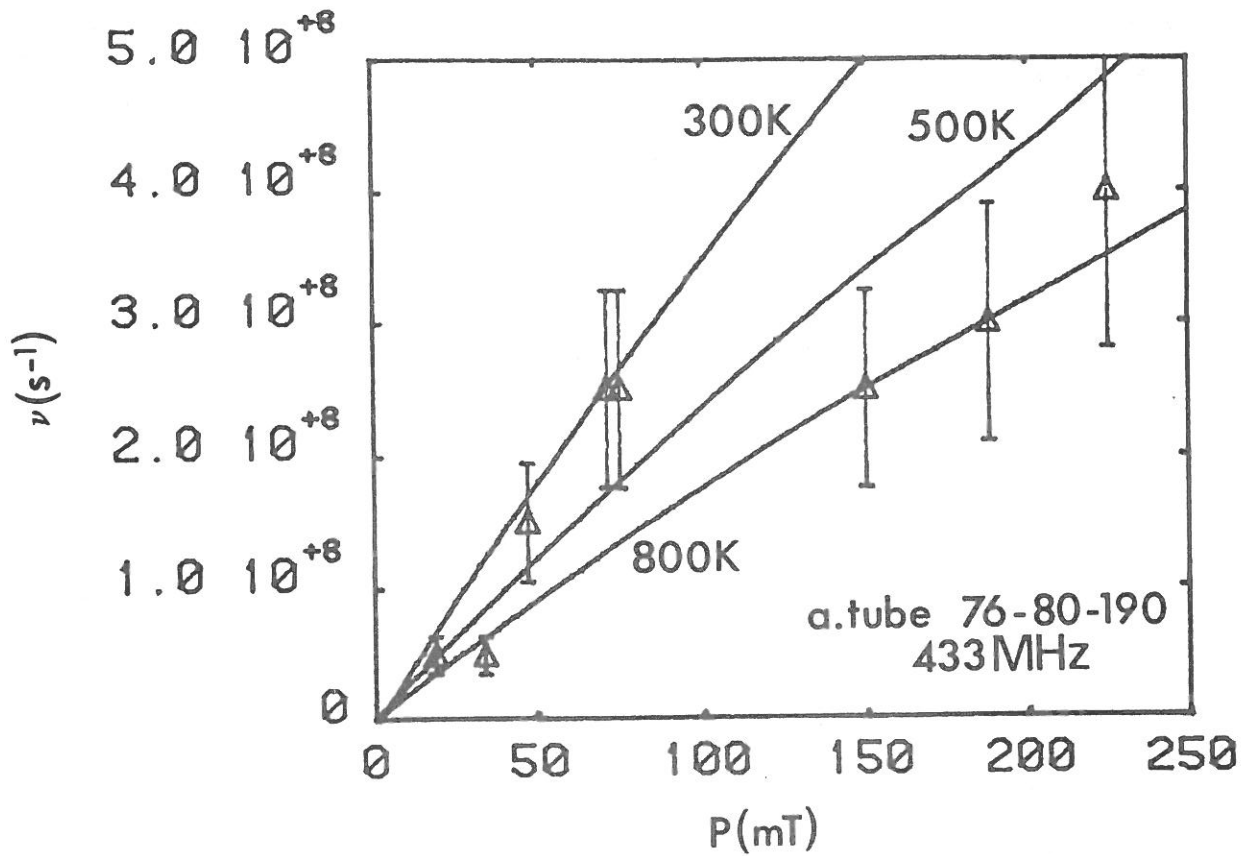


Fig.II-18: Fréquence effective de collision en fonction de la pression en Oxygène

—: calcul théorique

élastiques : il est négligeable dans nos conditions expérimentales
 $\left(v \sim 10^9 \text{s}^{-1}, kT_e \sim 2 \text{ eV d'où } \frac{3 m_e}{M} kT_e v \sim 1.5 \times 10^{-14} \ll \theta \sim 10^{-13} \text{ à } 10^{-12} \text{W} \right)$

Les deux termes suivants correspondent aux collisions inélastiques électron-neutre conduisant respectivement à l'ionisation directe et à l'excitation des niveaux j depuis le fondamental (le diagramme d'énergie de l'argon est reporté figure II.19). Notre but étant de mettre en évidence les processus physiques dominants, nous avons fait un calcul simplifié de θ . En effet, nous n'avons considéré que l'ionisation directe et l'excitation à partir du fondamental vers les niveaux les plus proches à savoir 4s et 4p. Cette approximation est justifiée à basse pression, mais pour des pressions supérieures ou égales au torr, les processus d'ionisation en étapes deviennent importants (on se référera aux modélisations complètes développées par Ferreira).

Les coefficients C_i et C_j , tabulés en fonction de T_e , sont donnés en annexe B [49]. θ est finalement calculée par la formule pratique suivante :

$$\theta = 1.547 \left[15.755 C_i + 11.63 C_{\begin{smallmatrix} 3 \\ P \\ 0 \end{smallmatrix}} + 11.62 C_{\begin{smallmatrix} 3 \\ P \\ 2 \end{smallmatrix}} + 11.62 C_{\begin{smallmatrix} 1 \\ P \\ 1 \end{smallmatrix}} + 13.2 C_{\begin{smallmatrix} 4 \\ P \end{smallmatrix}} \right] \frac{P}{T_0}$$

θ en Watt, C_j en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, P en Torr, et T_0 en Kelvins.

Les figures II.20a et II.20b, représentant θ en fonction de la pression pour nos tubes, font apparaître une sous-estimation de θ pour le tube 76. Cet écart peut être dû à une sous-estimation de T_e (les coefficients d'excitation augmentent avec T_e) ou à l'hypothèse d'une fonction de distribution maxwellienne. Le calcul présente toutefois un bon accord qualitatif avec l'expérience.

Dans le cas du tube 16, à condition de tenir compte de la température plus élevée des neutres par rapport au tube 76, ce calcul approché s'accorde bien aux résultats expérimentaux.

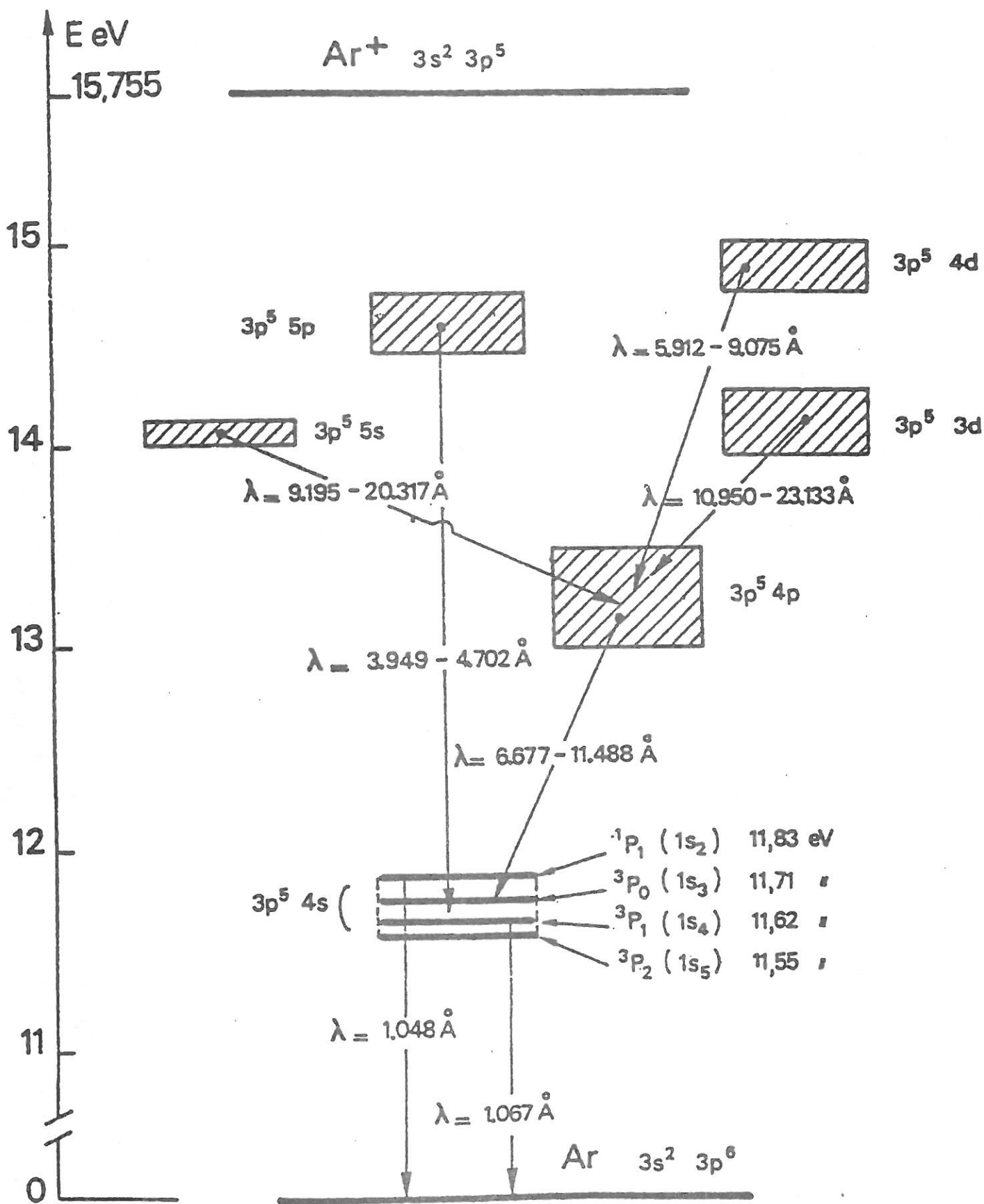


Fig.II-19: Niveaux d'énergie de l'argon

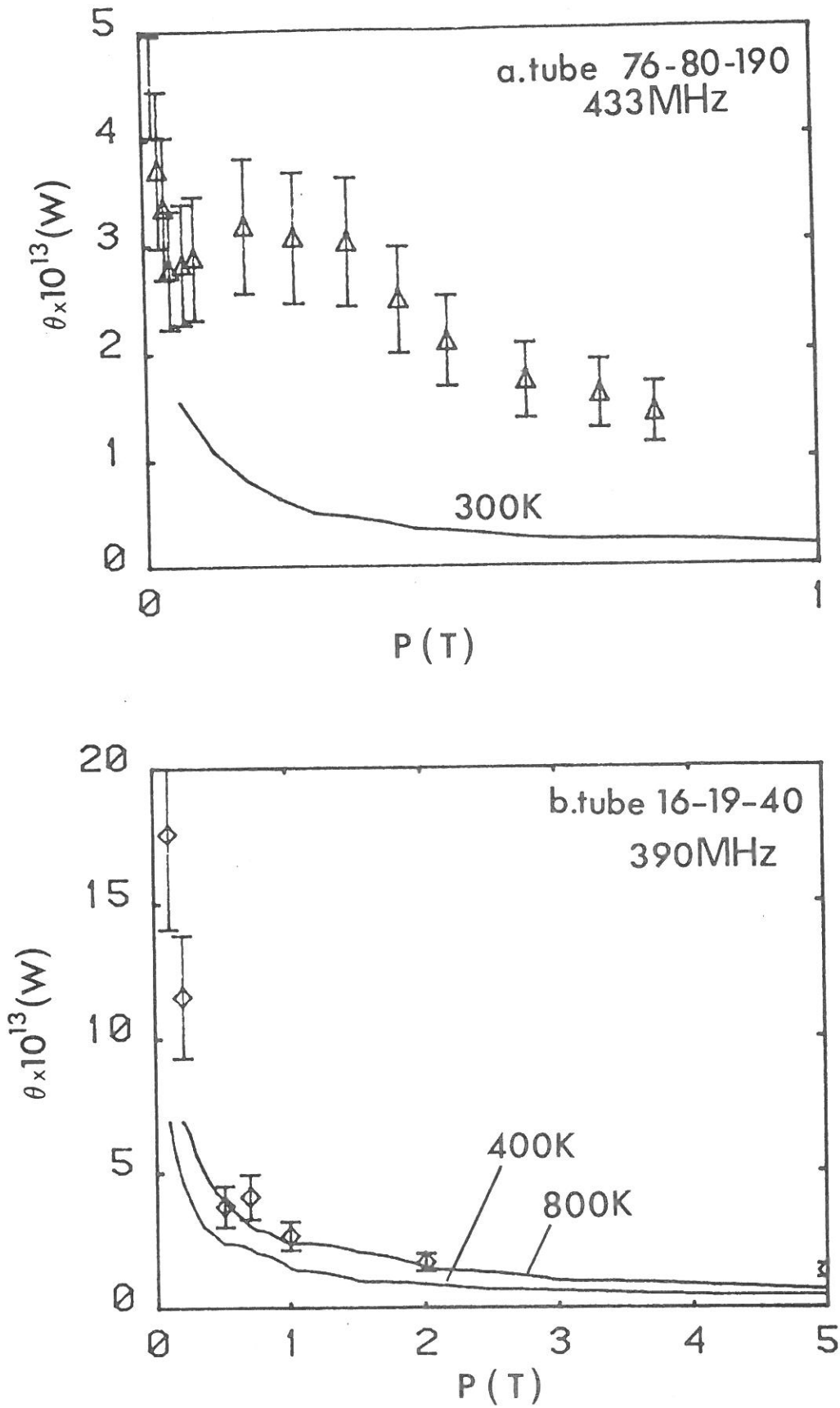


Fig.II-20: Puissance nécessaire au maintien d'un électron dans la décharge en fonction de la pression en Argon

- Cas de l'oxygène

Dans ce gaz moléculaire, l'ionisation et l'excitation ne sont plus les seuls phénomènes inélastiques pour le transfert de l'énergie des électrons : la dissociation, l'attachement dissociatif et l'ionisation dissociative interviennent également.

Dans cette première approche du calcul de θ , nous n'avons pas pris en compte les excitations vibrationnelles de l'oxygène (faute de données), ni l'oxygène atomique qui subit des processus d'ionisation et d'excitation. Nous verrons ultérieurement que la population d'oxygène atomique est faible, ce qui justifie en partie le fait de la négliger dans le calcul de θ .

Le diagramme de l'oxygène moléculaire avec ses différents états de dissociation est présenté sur la page suivante.

Les principales réactions retenues sont :

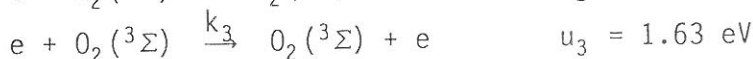
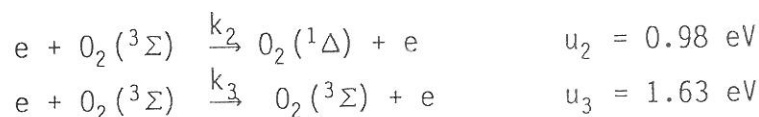
- Réactions à partir du fondamental

. ionisation

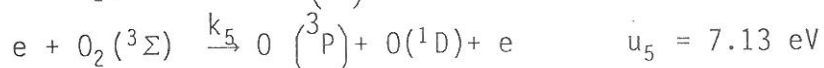
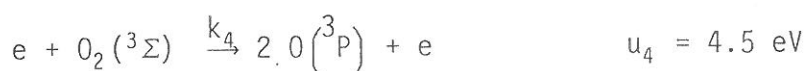


Les k_i sont les coefficients de réaction et les u_i les énergies transférées par collision

. excitation :



. dissociation :



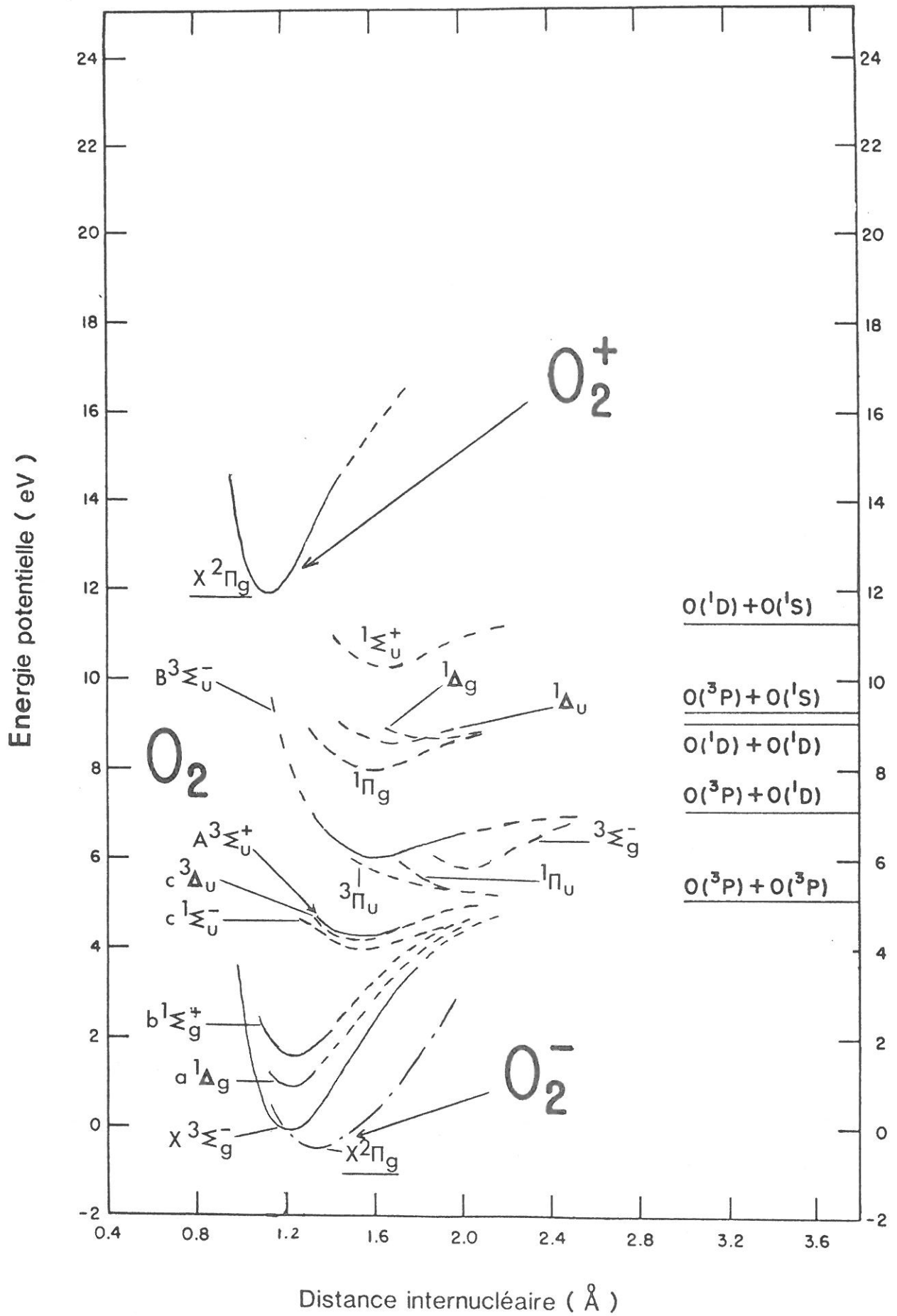


Diagramme d'Énergie de la Molécule d'Oxygène

. attachement dissociatif :

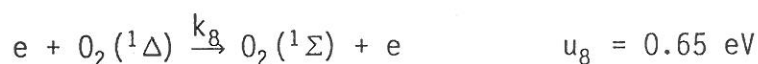


- Réactions à partir d' $O_2(1\Delta)$:

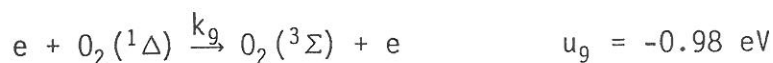
. ionisation



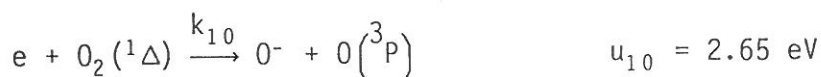
. excitation



. superélastique



. attachement dissociatif



L'expression de θ devient :

$$\theta = [O_2(3\Sigma)] \cdot \left[\sum_{i=1}^6 k_i \left(\frac{E}{N} \right) \cdot u_i \right] + [O_2(1\Delta)] \cdot \left[\sum_{i=7}^{10} k_i \left(\frac{E}{N} \right) \cdot u_i \right]$$

Les coefficients $k_i \left(\frac{E}{N} \right)$ ont été tabulés par Eliasson [50] et Mazek [51]. La densité d' $O_2(1\Delta)$ est prise égale à 10 % de celle des neutres N. Cette hypothèse sera justifiée ultérieurement (cf. II. 3). On a donc :

$$[O_2(3\Sigma)] = 0.9 N \quad \text{et} \quad [O_2(1\Delta)] = 0.1 N$$

Bien que la concentration en $O_2(1\Delta)$ soit relativement faible, sa contribution à θ peut être importante dans la mesure où, cette espèce possédant une énergie d' 1 eV , les seuils de réaction sont diminués

d'autant, ce qui conduit à des coefficients k_i 3 à 10 fois plus élevés que pour $O_2(^3\Sigma)$ selon les valeurs de $\frac{E}{N}$.

Le calcul de $\frac{\theta}{N}$ en fonction de $\frac{E}{N}$ est représenté figure II.21a. On constate que pour les valeurs de champ réduit supérieures à 20Td, la part de la dissociation domine largement celles de l'excitation et de l'ionisation.

Afin de comparer les résultats de ce calcul avec nos points expérimentaux, nous avons utilisé, à pression fixée, les valeurs expérimentales de E_{eff} (cf II.2.1.B.b). N est calculé en se fixant la température du gaz par :

$$N = \frac{P}{kT} \quad (F 21)$$

Les valeurs de θ calculées de cette façon sont tracées en fonction de p sur les figures II.21b et II.21c. Elles offrent un bon accord avec les valeurs expérimentales.

Sur ces figures apparaît également la nécessité de prendre en compte la température du gaz dans le calcul de $\theta(p)$.

Nous avons donc vu qu'en oxygène, l'ionisation intervenait de façon négligeable dans la valeur de θ . L'état métastable $O_2(^1\Delta)$ est une formidable réserve d'énergie puisqu'il contient 10 % de la population du gaz à 1 eV. C'est une situation complètement différente des gaz rares comme l'argon où le premier niveau métastable se trouve à plus de 10 eV et est peu peuplé. En oxygène, l'essentiel de l'énergie sert à exciter et dissocier la molécule.

Les caractéristiques ν , θ et E_{eff} dépendent de divers paramètres : nature du gaz, pression et diamètre du tube à décharge.

Nous allons voir maintenant comment on peut réduire le nombre de ces paramètres.

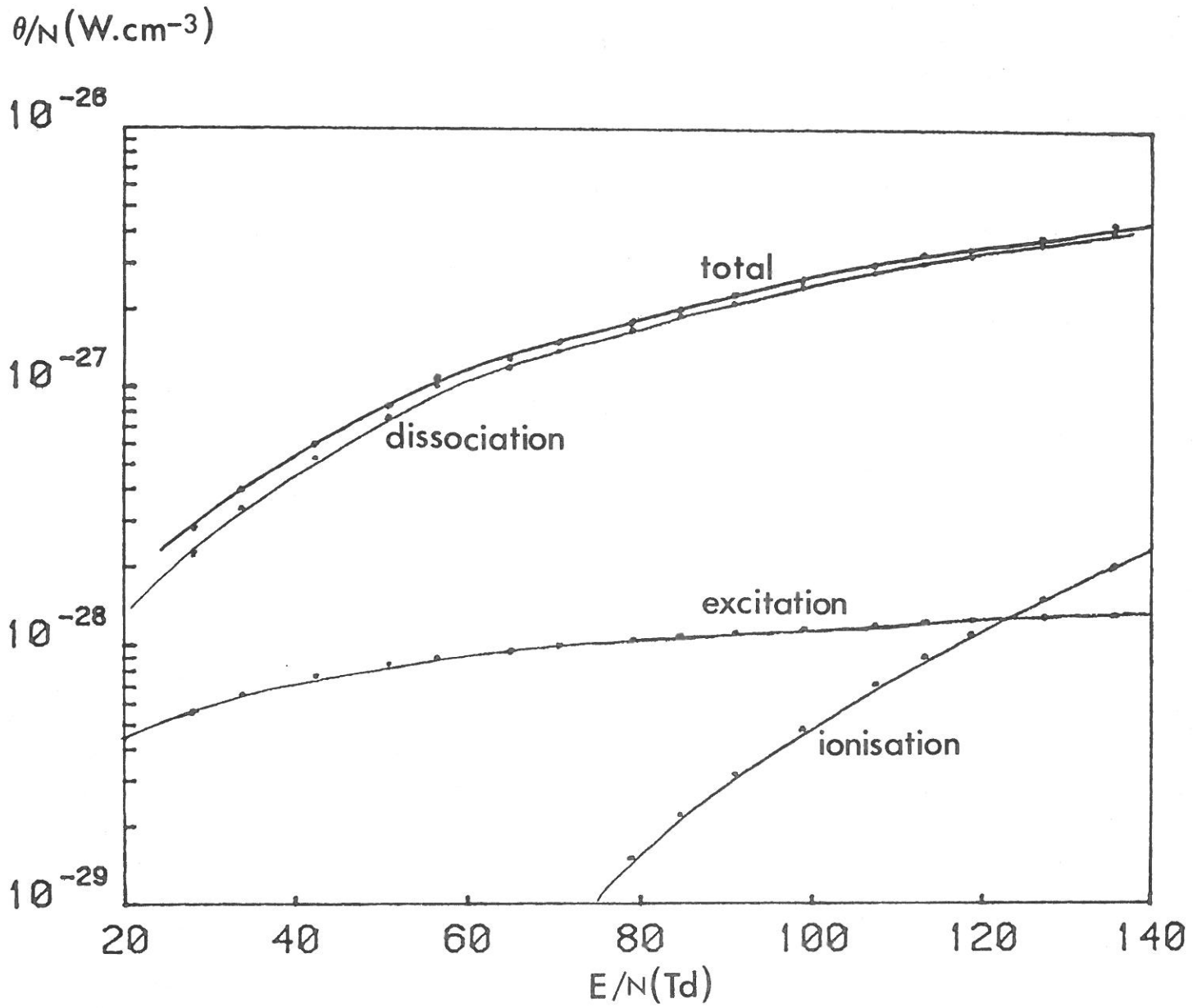


Fig.II-21-a: Puissance réduite de maintien d'un électron
 θ/N en fonction du champ effectif réduit
 E/N en oxygène

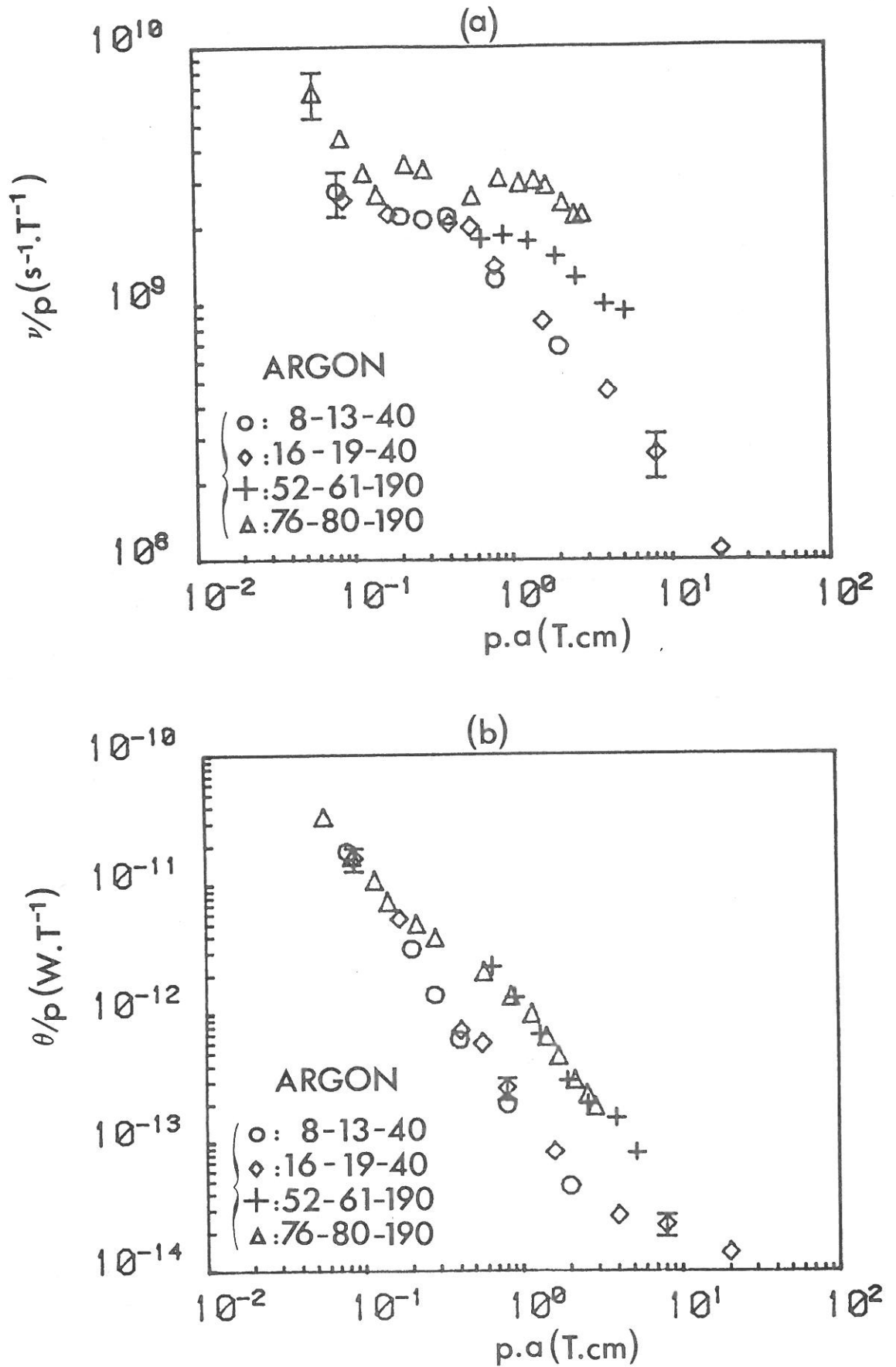


Fig.II-22: Lois de similitude en argon

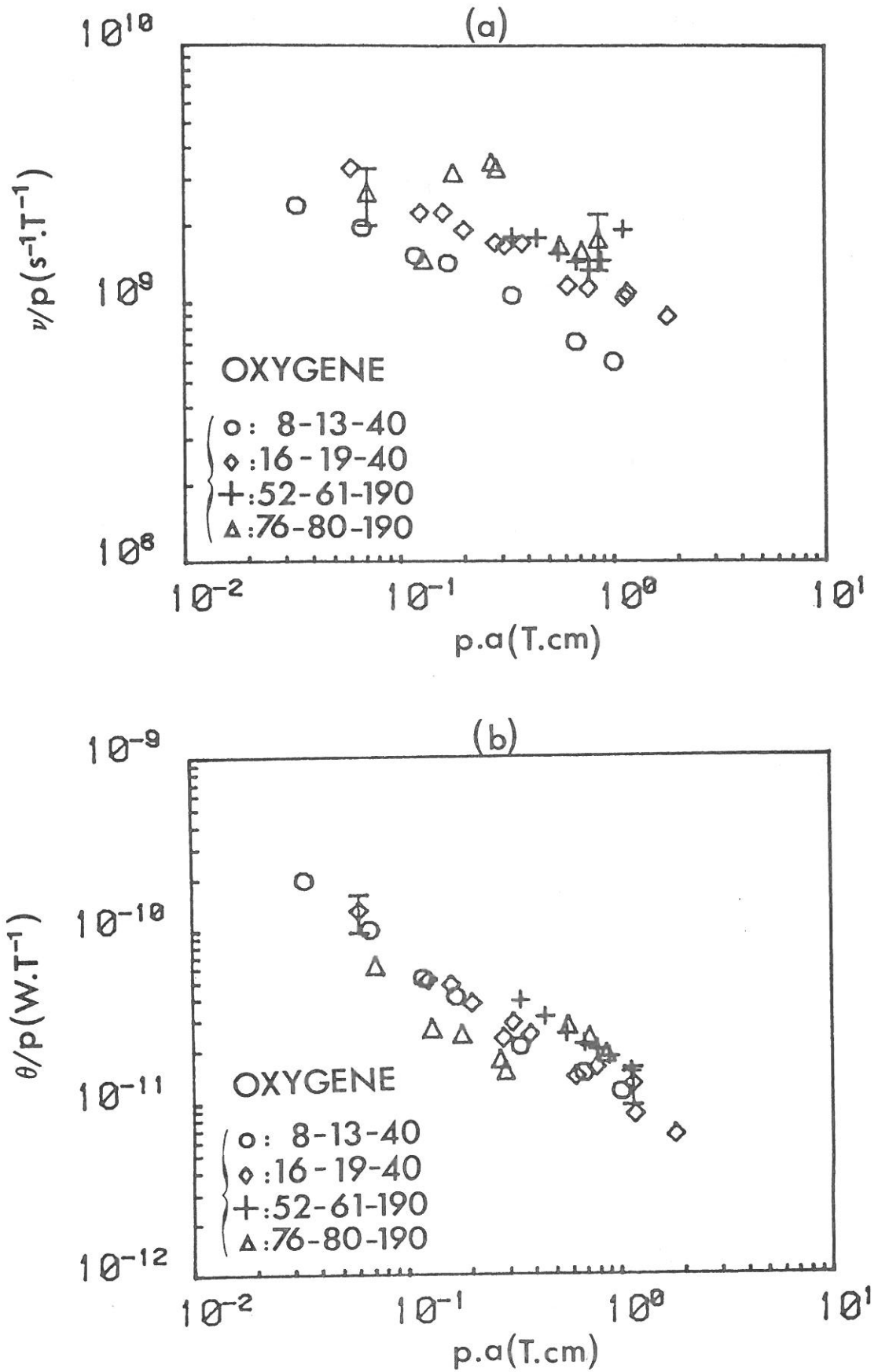


Fig.II-23: Lois de similitude en oxygène

(dû aux faibles gradients de $\bar{n}_e(z)$) et de points à pression supérieure à 300 mT (dû à la limitation en puissance du générateur) sur le tube 76 nous empêche de donner une tendance quelconque.

L'existence de lois de similitude en oxygène est tout à fait remarquable. En effet, contrairement à l'argon où Ferreira a montré l'existence de telles lois, l'existence de lois de similitude en oxygène n'était pas prévisible. C'est un résultat expérimental important et qui sera très utile pour la modélisation d'un réacteur microonde, quelque soit son diamètre entre 8 et 76 mm.

Le champ effectif réduit $\frac{E_{eff}}{n_0}$ étant apparu comme une grandeur importante, nous l'avons représenté en fonction du produit $n_0 a$ de la densité de neutres, à 300 K, par le rayon du tube figures II.24a et II.24b, en argon et en oxygène. On peut constater que les variations de $\frac{E_{eff}}{n_0}$ en fonction de $n_0 a$ sont semblables à celles de $\frac{\theta}{p}$ du point de vue qualitatif. On retrouve une différence entre les tubes de gros et de faible diamètre en argon, et des lois de similitude en argon et en oxygène.

Jusqu'à présent, nous avons étudié des gaz purs afin de disposer de modèles relativement simples, mais les mélanges de gaz sont eux aussi très souvent utilisés. Nous avons donc étudié l'évolution des caractéristiques de la décharge avec la composition de mélanges argon-oxygène.

D - MELANGES ARGON-OXYGENE :

Nous présentons figure II.25 des profils de densité électronique pour différents teneurs en argon et en oxygène, dans le tube 76, pour une puissance incidente de 100 W et une pression totale de 300 mT.

Les valeurs correspondantes de ν , θ et E_{eff} sont données dans le tableau reproduit en dessous de la figure II.25.

On constate sur la figure II.25 que, à puissance et pression fixées, un faible apport d'oxygène dans l'argon provoque une diminution

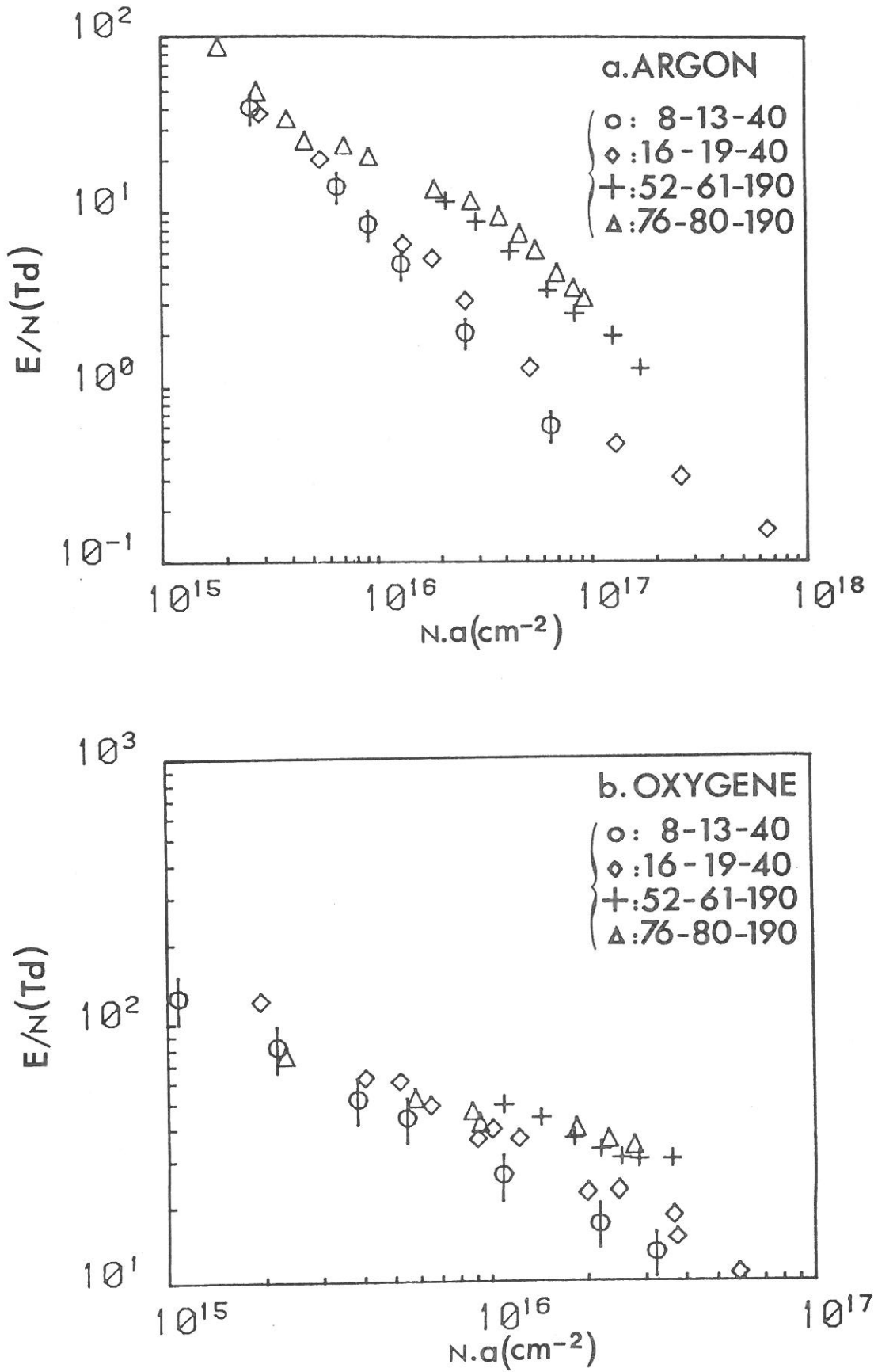


Fig.II-24: Lois de similitude en oxygène

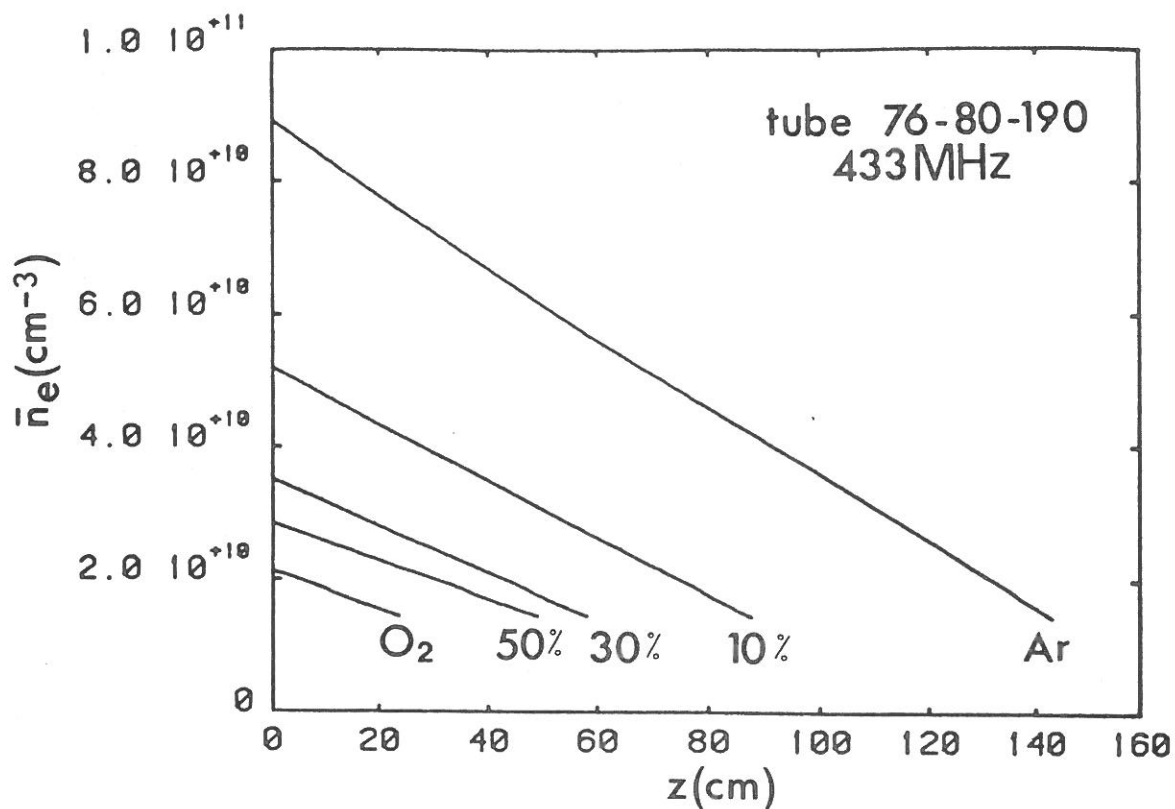


Fig.II-25: Evolution longitudinale de la densité électronique.

Les pourcentages d'oxygène dans l'argon sont notés sur la figure.

100 W, pression totale= 300 mT

Tableau des données de la figure II-25

| %O ₂ | 0 | 10 | 30 | 50 | 100 |
|---|------|------|-------|-------|-------|
| \bar{n}_{e0} (10 ¹⁰ cm ⁻³) | 8.9 | 5.2 | 3.5 | 2.8 | 2.1 |
| ν (10 ⁸ s ⁻¹) | 7 | 6 | 5 | 4 | 4 |
| E _{eff} (V/cm) | 0.86 | 1.23 | 1.58 | 1.65 | 2.4 |
| θ (10 ⁻¹³ W) | 3.07 | 7.43 | 14.62 | 19.72 | 41.44 |

importante de la densité électronique au gap et de la longueur du plasma. Le nombre total d'électrons N_e dans la décharge diminue donc et par conséquent θ augmente $\left(\theta = \frac{P_i}{N_e} \right)$.

Les caractéristiques ν , E_{eff} et θ ont été représentées en fonction de la composition du mélange argon/oxygène, à 300 mT de pression totale pour le tube 76 et à 500 mT de pression totale pour le tube 16.

La fréquence effective de collision électron-neutre diminue lorsque la teneur en oxygène du mélange augmente, à pression totale fixée (figures II.26a et II.26b). Cette décroissance de ν avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène est continue et monotone.

Le champ effectif de maintien croît avec la teneur en oxygène (figures II.27a et II.27b). Il est plus élevé dans le tube 16 que dans le tube 76.

La puissance θ est une fonction croissante de la proportion d'oxygène dans le mélange à pression totale constante (figures II.28a et II.28b). Il est remarquable de constater que cette variation est linéaire.

E. CONCLUSION - POINT DE FONCTIONNEMENT :

Une fois que la décharge a été étudiée et que des lois de similitude ont été établies, on peut pour une pression p_0 , un gaz, une fréquence d'excitation ω et un diamètre de tube $2a$ donnés :

- Calculer les caractéristiques de propagation de l'onde (relation de dispersion, champs, atténuation normalisée) qui ne dépendent que de a et ω principalement.

- Evaluer les valeurs de ν et θ à partir des courbes $\frac{\nu}{p}$ (pa) et $\frac{\theta}{p}$ (pa).

Pour connaître l'évolution longitudinale de la densité électronique $\bar{n}_e(z)$, il suffit alors d'intégrer la relation F11.

Il nous manque encore la constante d'intégration qui n'est autre

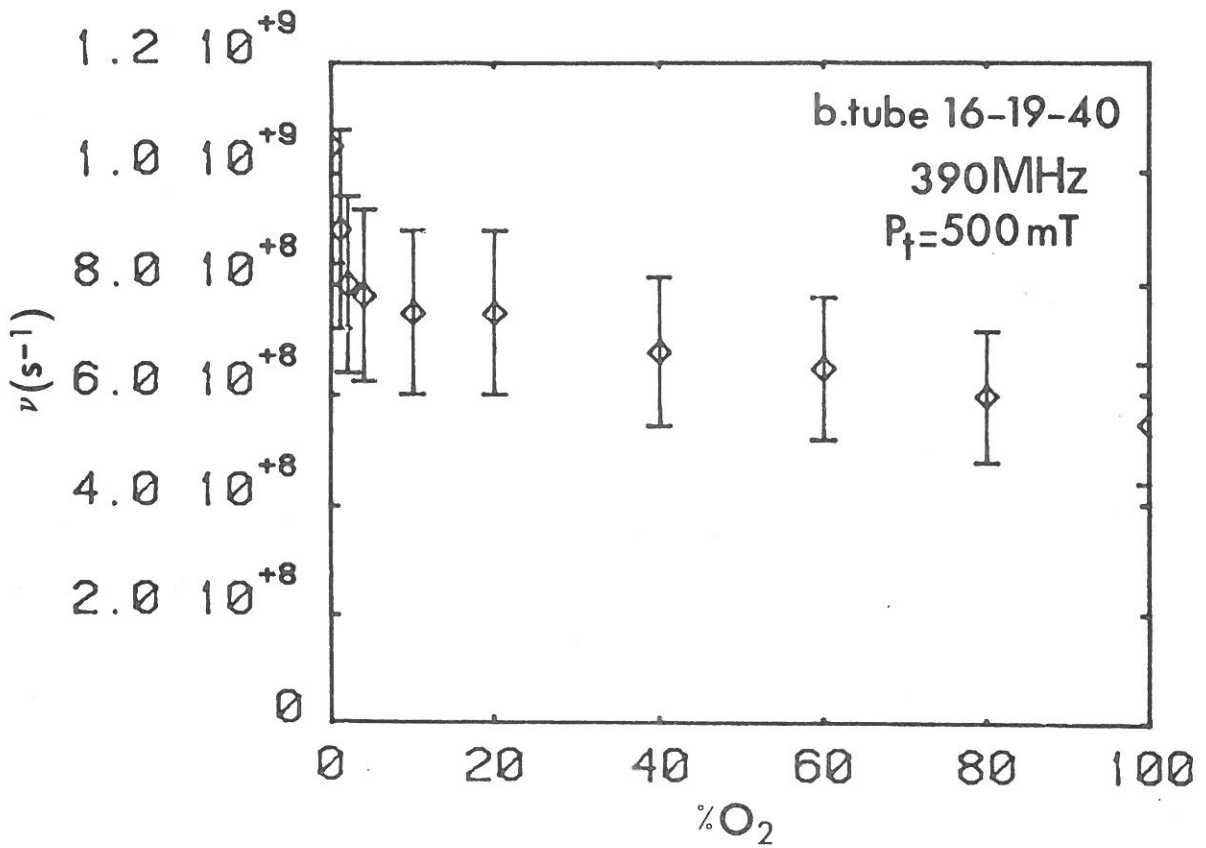
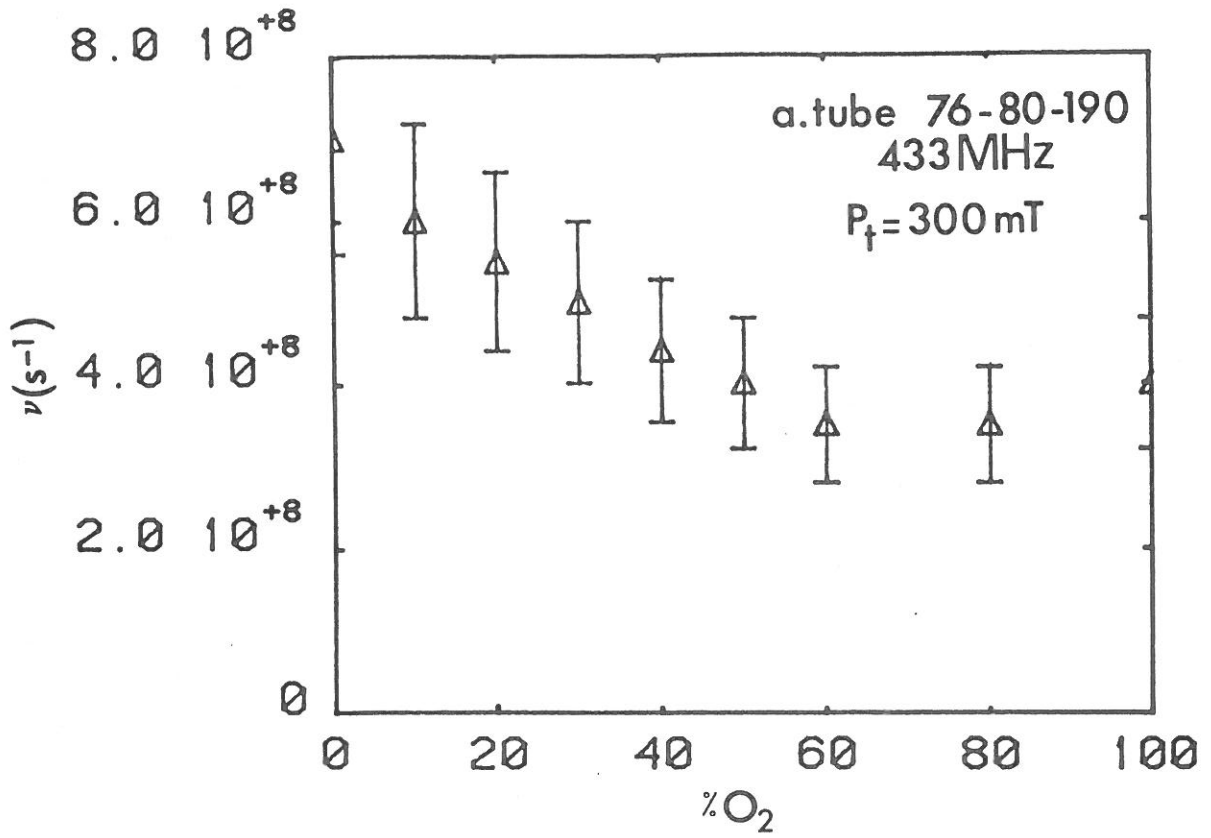


Fig.II-26: Fréquence effective de collision en fonction de la teneur en oxygène dans l'argon

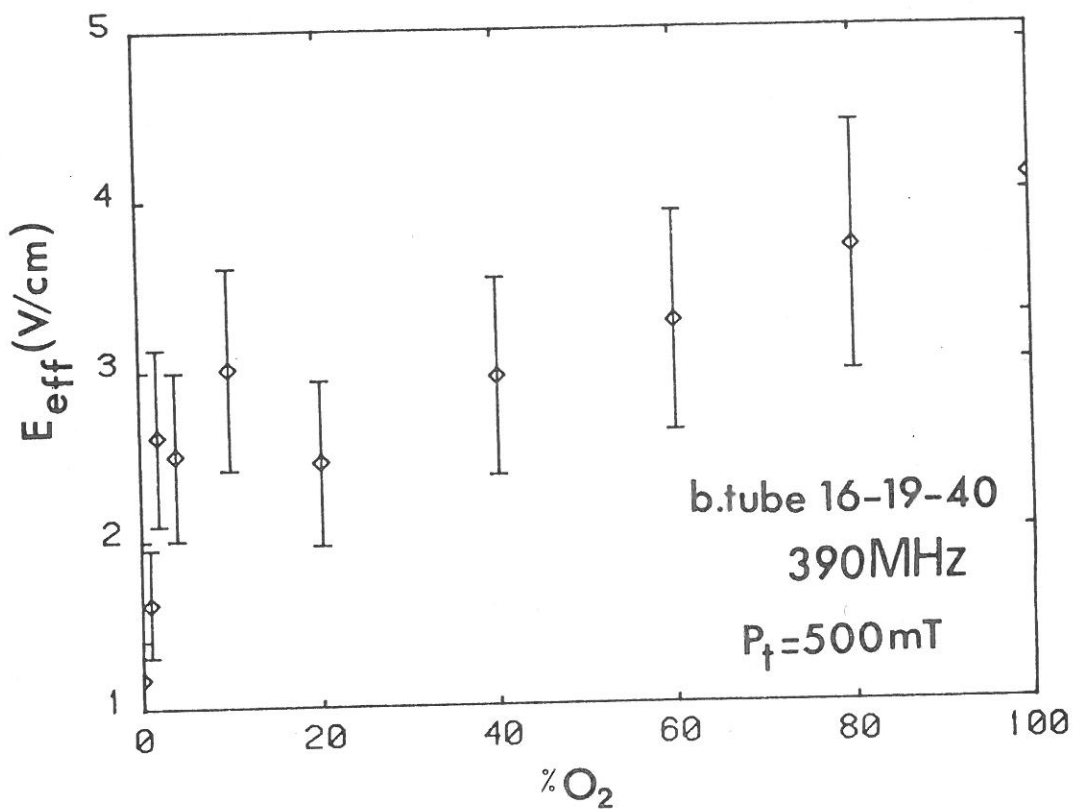
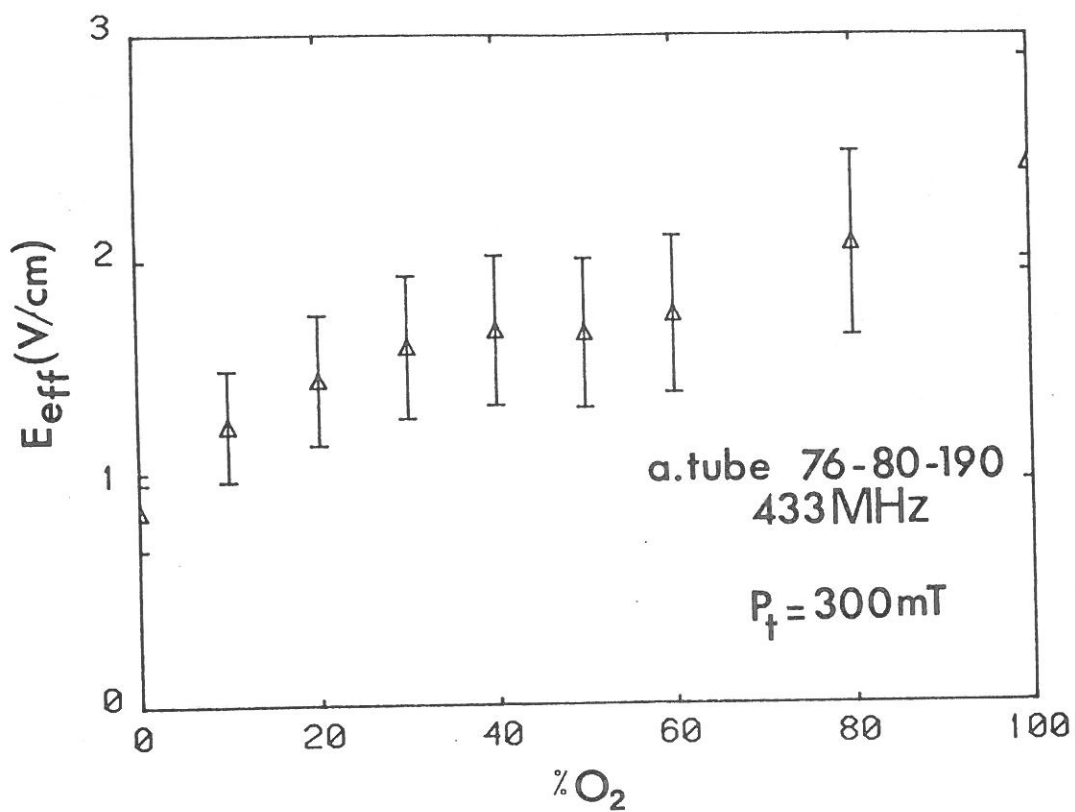


Fig.II-27: Evolution du champ effectif de maintien de la décharge avec la teneur en oxygène dans l'argon

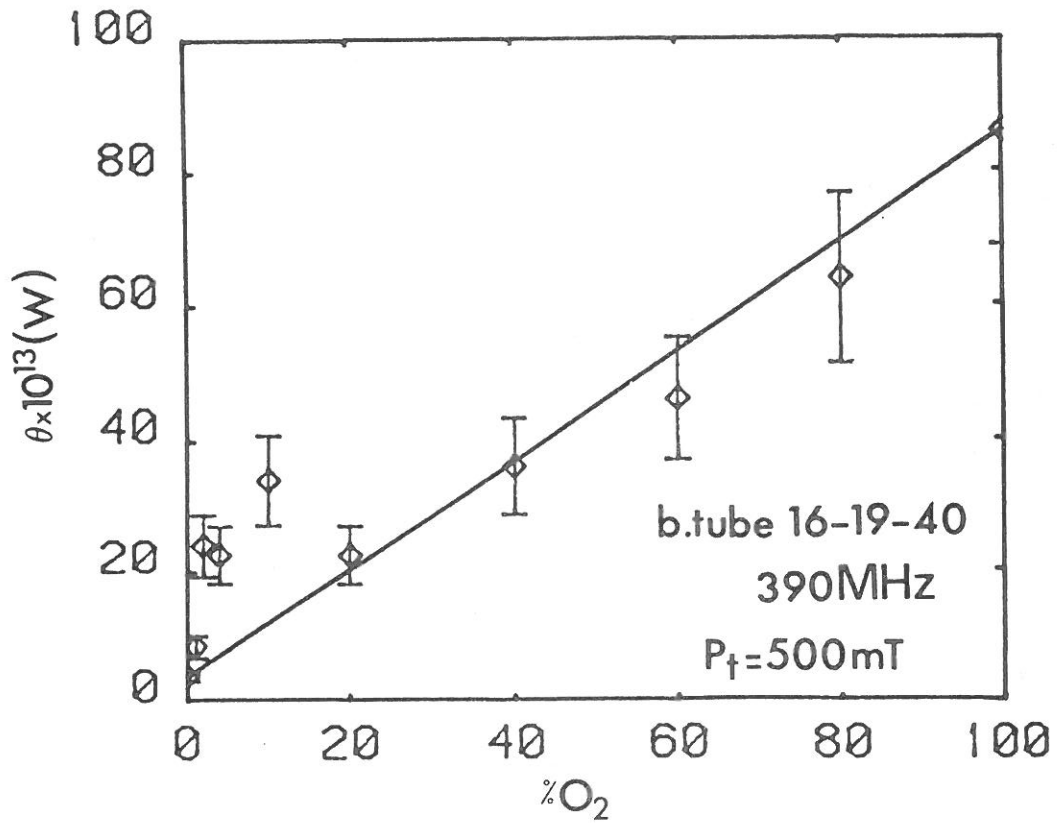
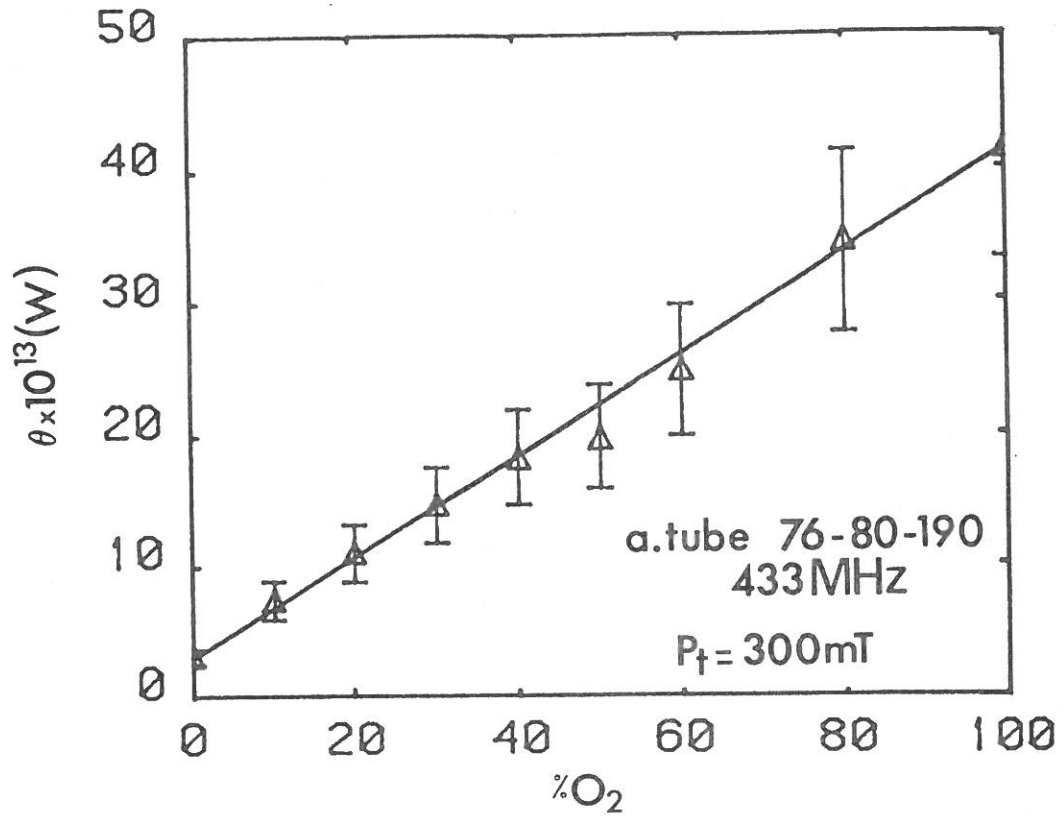


Fig.II-28: Puissance de maintien d'un électron dans la décharge en fonction du pourcentage d'oxygène dans l'argon

que la valeur de \bar{n}_e au niveau du gap. On la détermine à partir du point de fonctionnement [49, 56], qui est défini de la façon suivante :

L'atténuation α s'exprime de 2 façons différentes :

$$\text{à partir des calculs de propagation d'onde : } \frac{\alpha}{\nu} = f\left(\bar{n}_e\right)$$

$$\text{à partir du bilan d'énergie : } 2 \alpha(z) P_{inc}(z) = \theta n_e(z) S$$

où $P_{inc}(z)$ est la puissance incidente à l'abscisse z .

En traçant d'une part la relation $\alpha = \nu f\left(\bar{n}_e\right)$, d'autre part la droite de pente $\frac{\theta S}{2 P_{inc}}$, on obtient à l'intersection un point de fonctionnement dont les coordonnées sont l'atténuation et la densité électronique au niveau du gap.

Pour illustrer le point de fonctionnement, nous avons choisi le cas des mélanges argon-oxygène, à pression (300 mT) totale et puissance (100 W) fixées, dans le tube 76 (figure II.29). Pour connaître les valeurs de ν et θ , nous avons utilisé, non pas les lois de similitude, mais les lois de variation de ν et θ avec le pourcentage d'oxygène.

Cette représentation illustre bien qu'à puissance et pression fixées, la valeur au gap \bar{n}_{e_0} , déduite du point de fonctionnement, décroît lorsqu'on augmente la teneur en oxygène du mélange. On peut noter que cette décroissance n'est pas directement proportionnelle au pourcentage d'oxygène.

La décharge elle-même étant bien caractérisée d'un point de vue énergétique, il nous faut maintenant, pour compléter notre connaissance du réacteur de traitement de surface, nous intéresser à la création et au transport des espèces actives à longue durée de vie.

Nous présenterons tout d'abord le dispositif de dosage de ces espèces responsables du traitement, puis les résultats expérimentaux.

Enfin nous tenterons de comparer les différents phénomènes de transport possibles de ces espèces et leur importance relative.

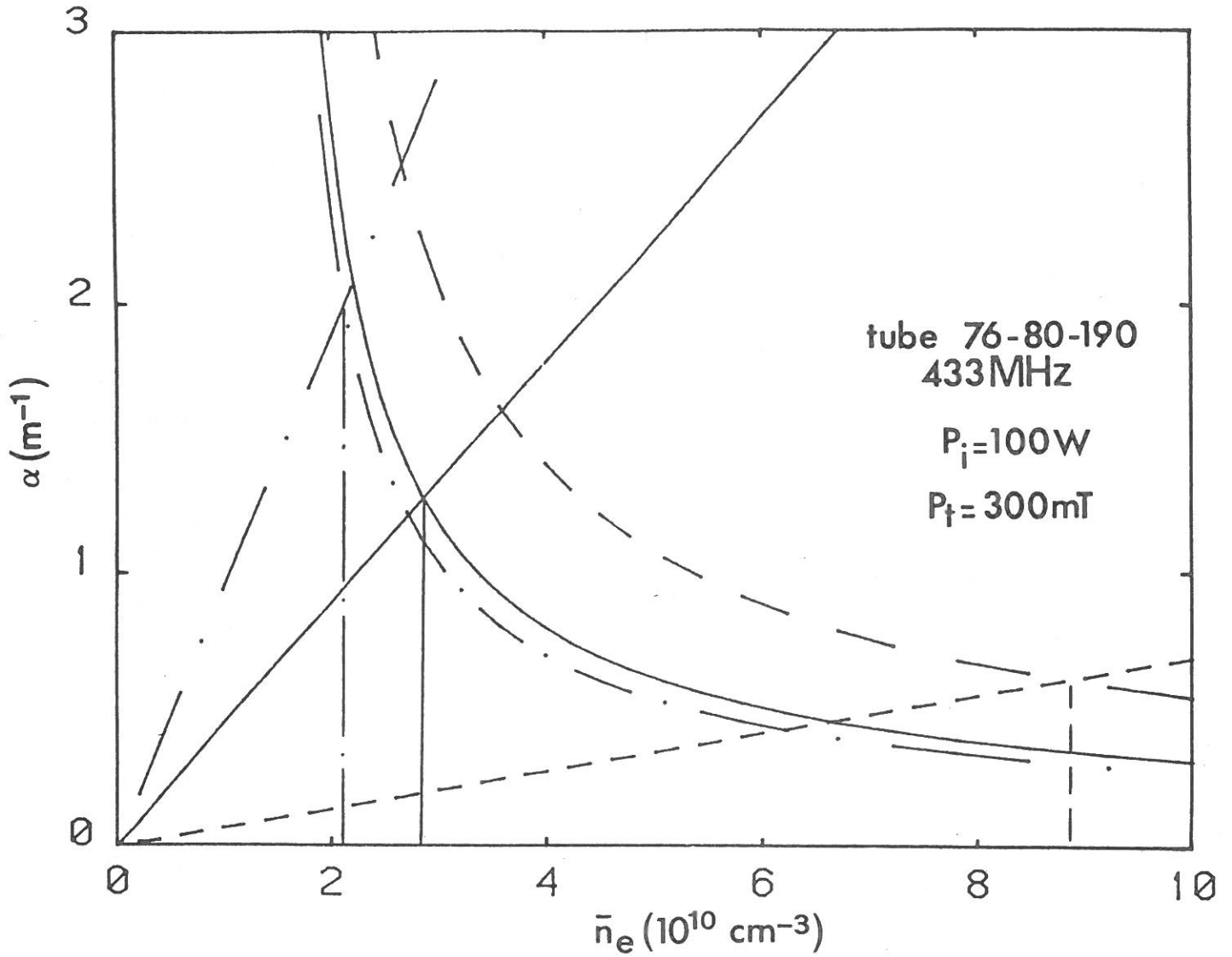


Fig.II-29: Point de fonctionnement

- — —: Argon; $\nu = 7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $\theta = 3.1 \times 10^{-13} \text{ W}$; $\bar{n}_{e0} = 8.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
- : 50% Argon / 50% Oxygène; $\nu = 4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $\theta = 1.97 \times 10^{-12} \text{ W}$;
 $\bar{n}_{e0} = 2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
- · - : Oxygène; $\nu = 3.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $\theta = 4.14 \times 10^{-12} \text{ W}$; $\bar{n}_{e0} = 2.13 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

II. 3. DESCRIPTION DE L'ECOULEMENT

II.3.1. Dosage des espèces neutres actives de l'oxygène :

Cette étude a été menée, sur des décharges microondes d'oxygène créées à une fréquence fixée de 390 MHz dans un tube de 16 mm de diamètre interne, par Mmes A. Granier et C. Boisse-Laporte du LPGP d'Orsay.

Le traitement de surface, présenté dans le chapitre suivant, devant se faire en dehors de la décharge, nous nous intéressons aux espèces neutres actives à longue durée de vie de l'oxygène ;

les 2 principales sont : l'oxygène singulet $O_2(^1\Delta)$ et l'oxygène atomique dans l'état fondamental $O(^3P)$. $O_2(^1\Delta)$ est un état métastable (dont la durée de vie radiative est de l'ordre d'une heure [57]) situé seulement à 0.98 eV de l'état fondamental et donc très peuplé. L'oxygène atomique lui est obtenu par dissociation de l'oxygène moléculaire. Sa durée de vie peut être de quelques minutes [57] et l'énergie libérée lors de la recombinaison de 2 atomes d'oxygène est de 5.1 eV. $O(^3P)$ sera noté par la suite O.

L'intérêt de ces deux espèces est donc double : d'une part, on peut les transporter sur de grandes distances grâce à leur longue durée de vie, d'autre part elles constituent des réservoirs d'énergie.

Voyons maintenant le principe de mesure des densités de ces 2 espèces.

A- Principe :

Le dosage de l'oxygène moléculaire à l'état fondamental $O_2(^3\Sigma)$, de l'oxygène singulet $O_2(^1\Delta)$ et de l'oxygène atomique O est basé sur des mesures d'absorption dans l'ultraviolet lointain (130 nm).

Le schéma de principe du montage expérimental est représenté sur la figure II.30.

La source U.V. est constituée d'un plasma microonde créé à 2450 MHz dans l'hydrogène (pour le dosage de $O_2(^3\Sigma)$ et $O_2(^1\Delta)$) ou dans l'oxygène (pour le dosage de O).

Le spectromètre U.V. sous vide (environ 10^{-6} Torr) détecte l'intensité lumineuse transmise après traversée du tube d'absorption

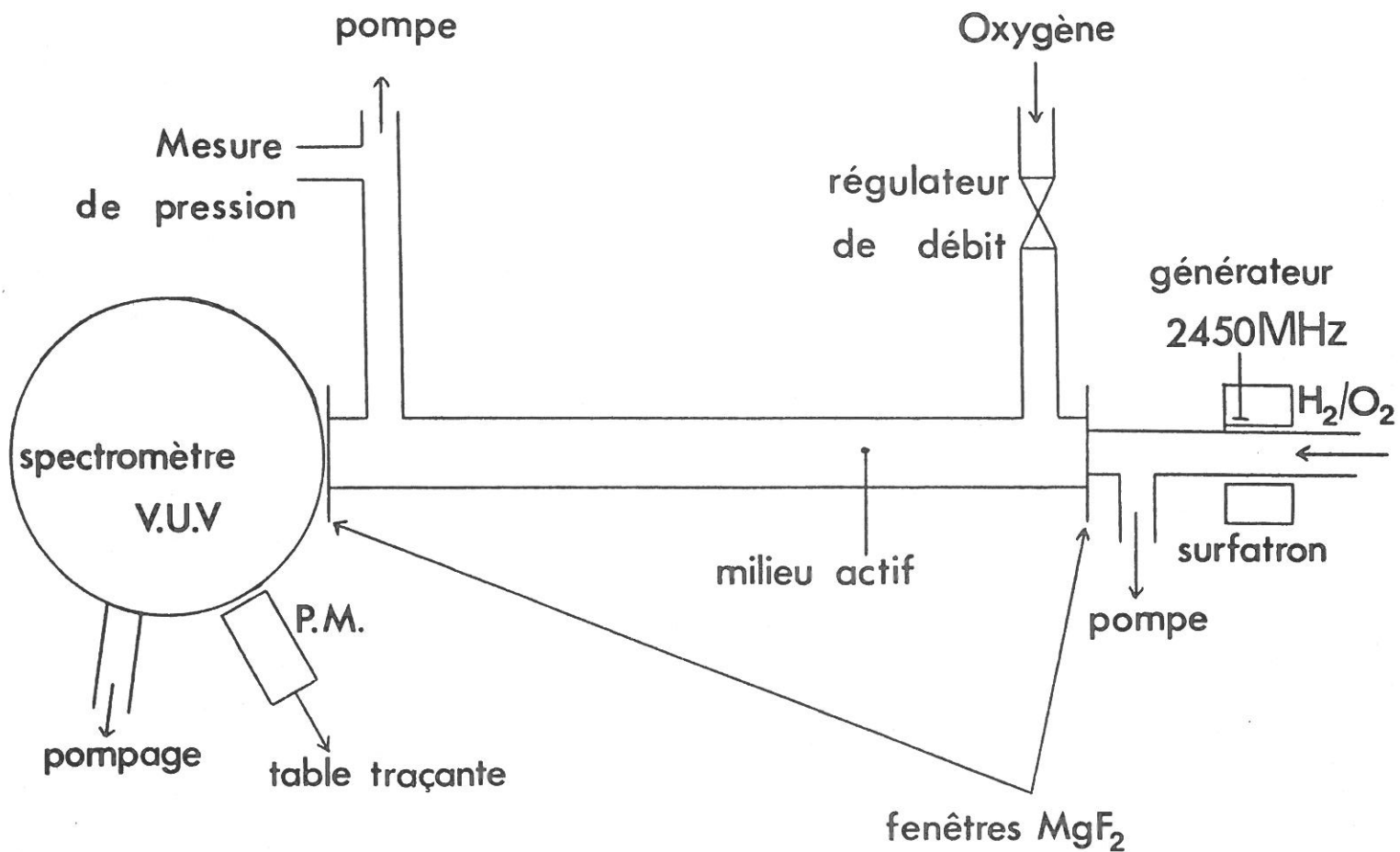


Fig. II-30: Dispositif expérimental de dosage des espèces actives dans l'oxygène

contenant le milieu actif étudié. L'intensité de la source est mesurée en faisant le vide dans ce tube.

Le détail du calcul permettant d'obtenir les densités de $O_2(^3\Sigma)$, de $O_2(^1\Delta)$ et O à partir de ces mesures d'absorption est décrit par P. Panafieu et al. [57, 58].

- Mesure de $O_2(^1\Delta)$ et $O_2(^3\Sigma)$:

En créant la décharge dans le tube d'absorption (figure II.31), on a pu mesurer les densités d' $O_2(^1\Delta)$ et $O_2(^3\Sigma)$ dans la décharge.

- Mesure de O :

La mesure de $[O]$ dans la décharge est plus délicate. En effet, la densité d'oxygène atomique ne peut être déduite de la mesure d'absorption que si le profil d'absorption (à 130 nm) de la décharge étudiée est connue avec précision. Ce profil dépend fortement de la température de O . Or la température du gaz n'est pas homogène le long de la colonne et son évolution n'est pas connue. De plus, le plasma d'oxygène analysé émet lui aussi à 130 nm et avec parfois une intensité qui peut être supérieure à celle de la source.

Pour éviter ces problèmes, la densité de O a été mesurée, dans un premier temps, non plus dans la décharge, mais dans l'écoulement de la post-décharge.

Le montage expérimental utilisé est reporté sur la figure II.32. La densité de O peut être mesurée immédiatement après la décharge, ce qui permet d'avoir l'ordre de grandeur de $[O]$ en bout de décharge. On peut aussi étudier la concentration en O en fonction de la distance entre la décharge et la zone d'absorption (entre 0 et 1.5 m) en déplaçant le surfatron.

B- Résultats expérimentaux :

a. Oxygène singulet :

- Reproductibilité :

Notons tout d'abord que pour des conditions de décharge données,

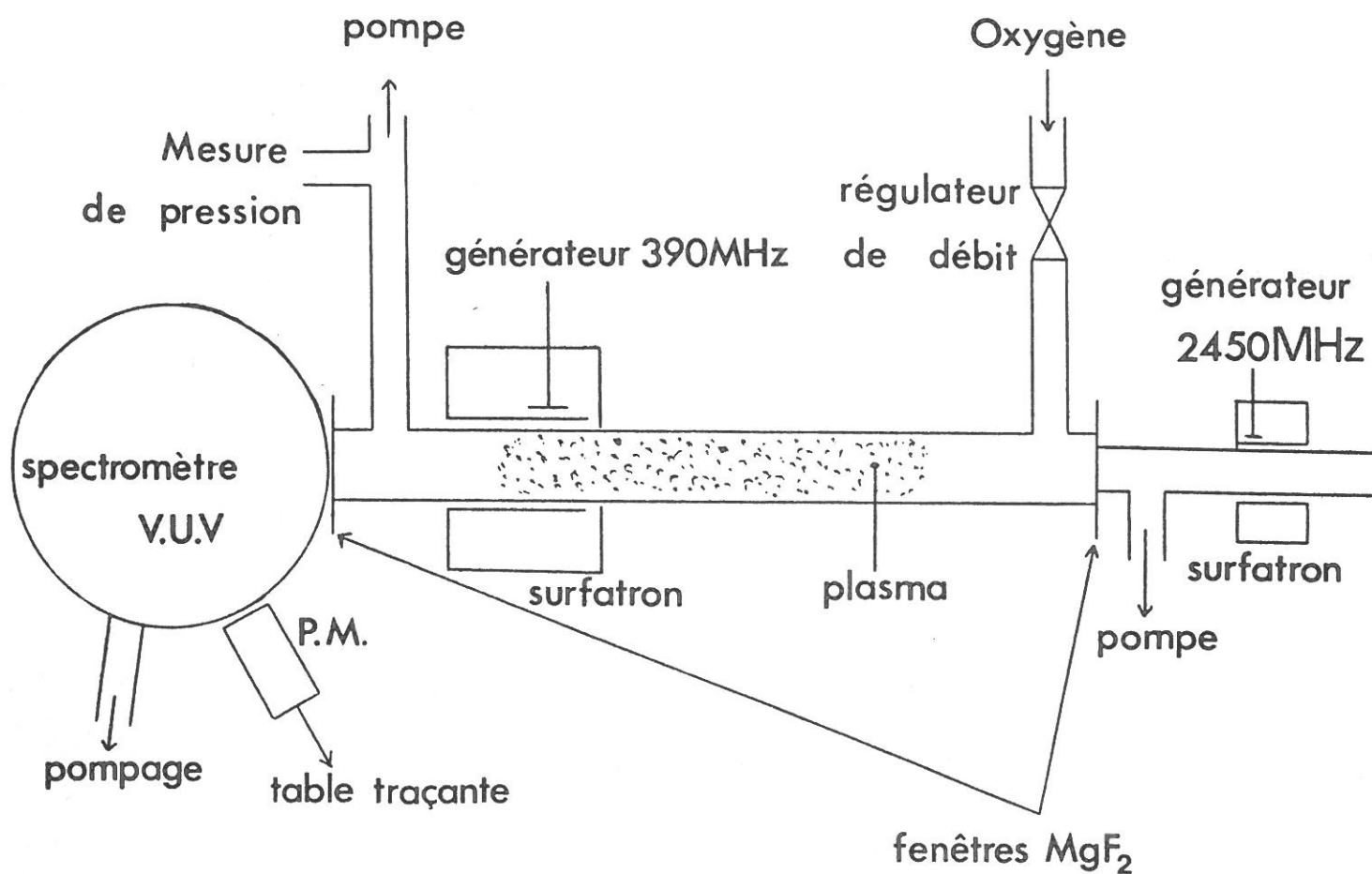


Fig.II-31: Montage expérimental pour le dosage de l'oxygène fondamental et singulet dans la décharge

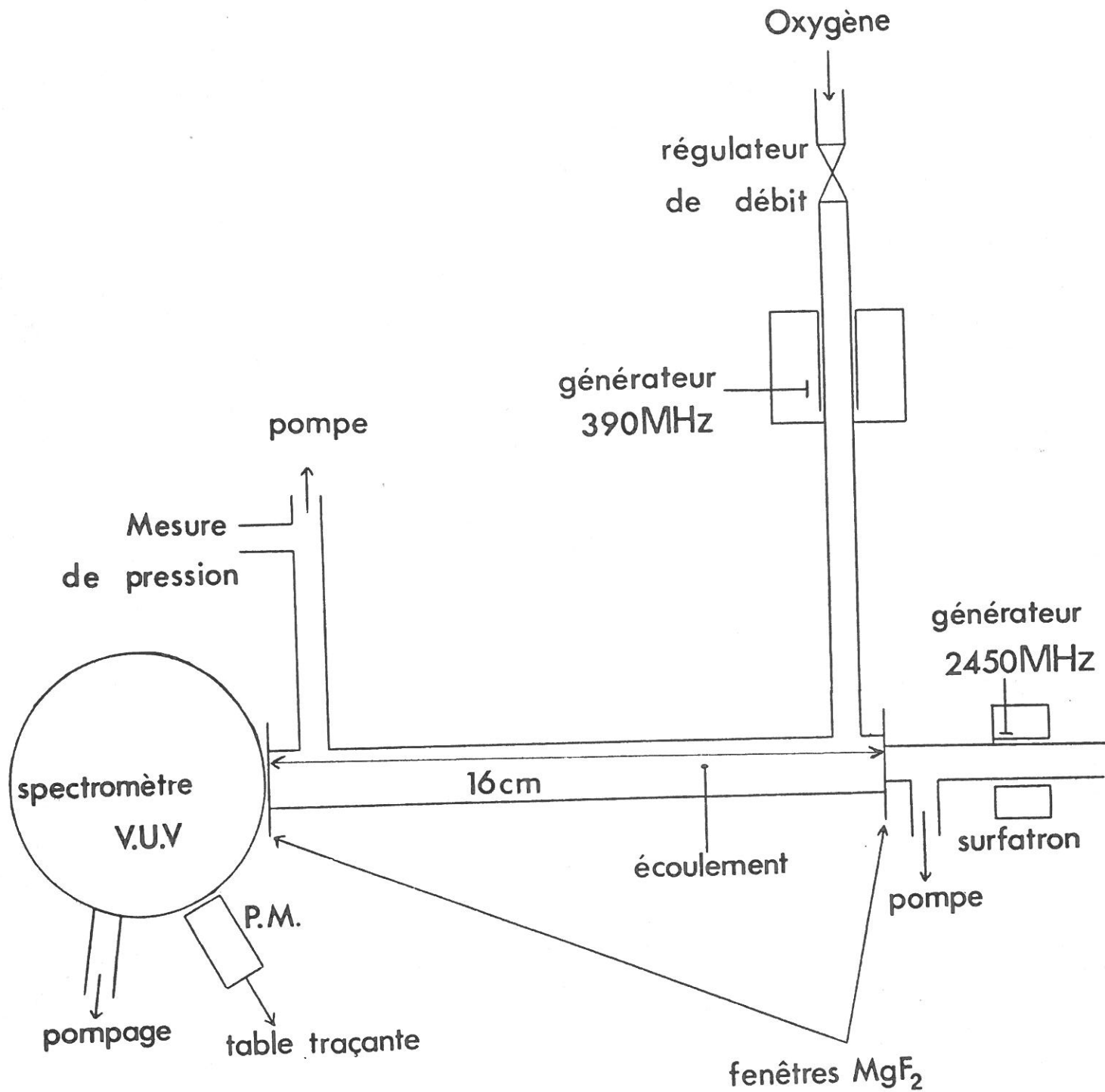


Fig.II-32: Montage expérimental pour le dosage de l'oxygène atomique dans l'écoulement d'une décharge microonde

les densités de $O_2(^1\Delta)$ mesurées sont très reproductibles. L'incertitude relative sur les valeurs de $[O_2(^1\Delta)]$ est estimée à 15 %.

- Influence de la puissance :

Les figures II.33a et II.33b montrent les évolutions des densités d'oxygène moléculaire fondamental $O_2(^3\Sigma)$ et métastable $O_2(^1\Delta)$ en fonction de la puissance pour 2 pressions (0.5 et 1.5 T) mesurées au gap. La diminution observée lors de l'augmentation de puissance est due à l'élévation de la température. Mais le rapport des densités d' $O_2(^1\Delta)$ et O_2 fondamental à pression fixée est indépendant de la puissance injectée.

- Influence de la pression :

La concentration d' $O_2(^1\Delta)$ est une fonction croissante de la pression comme on peut le voir sur la figure II.33b.

Cependant le rapport entre les densités d' $O_2(^1\Delta)$ et d' $O_2(^3\Sigma)$ est sensiblement constant et égal à 0.1, quelles que soient les conditions expérimentales dans les domaines explorés. Ce résultat est présenté sur la figure II.34.

b. Oxygène atomique :

L'évolution de la densité d'oxygène atomique a été étudiée à 1 Torr et 2 Torrs en fonction de 3 paramètres : la distance entre la décharge et la zone d'absorption, D, la puissance incidente, P_i et le flux Q_v .

Avant de présenter les résultats des mesures, il nous faut évoquer les problèmes de reproductibilité rencontrés.

- Reproductibilité :

La figure II.35 présente un exemple type d'évolution de l'intensité mesurée à 130 nm en fonction du temps. Le signal observé avant $t = 0$ représente l'intensité émise par la source. A $t = 0$, la décharge est allumée : l'intensité décroît brutalement, atteint un minimum, puis croît à nouveau lentement vers une valeur limite. D'autres phénomènes peuvent apparaître à l'allumage (oscillations lors de la remontée en intensité...) Ces comportements traduisent des fluctuations importantes de la

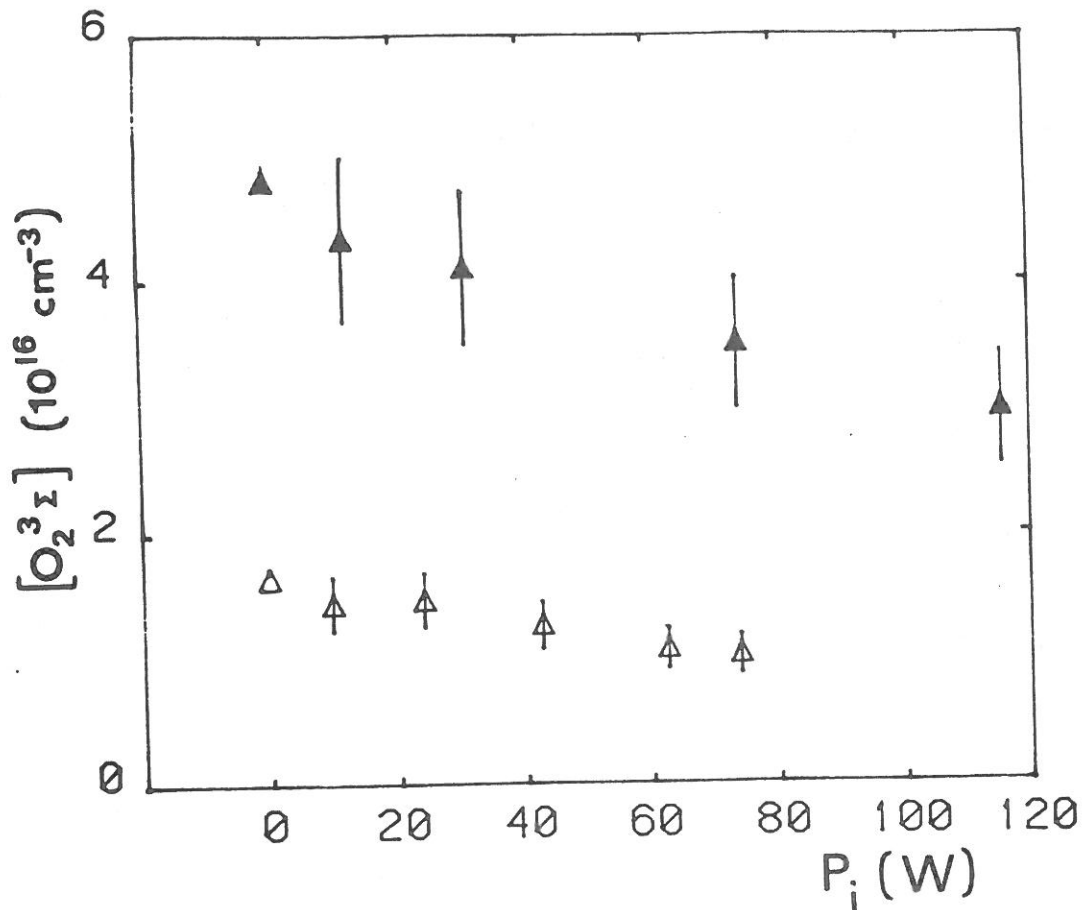


Fig.II-33-a: Densité d'oxygène fondamental en fonction de la puissance injectée
Symboles foncés: 1.5 T; symboles clairs: 0.5 T

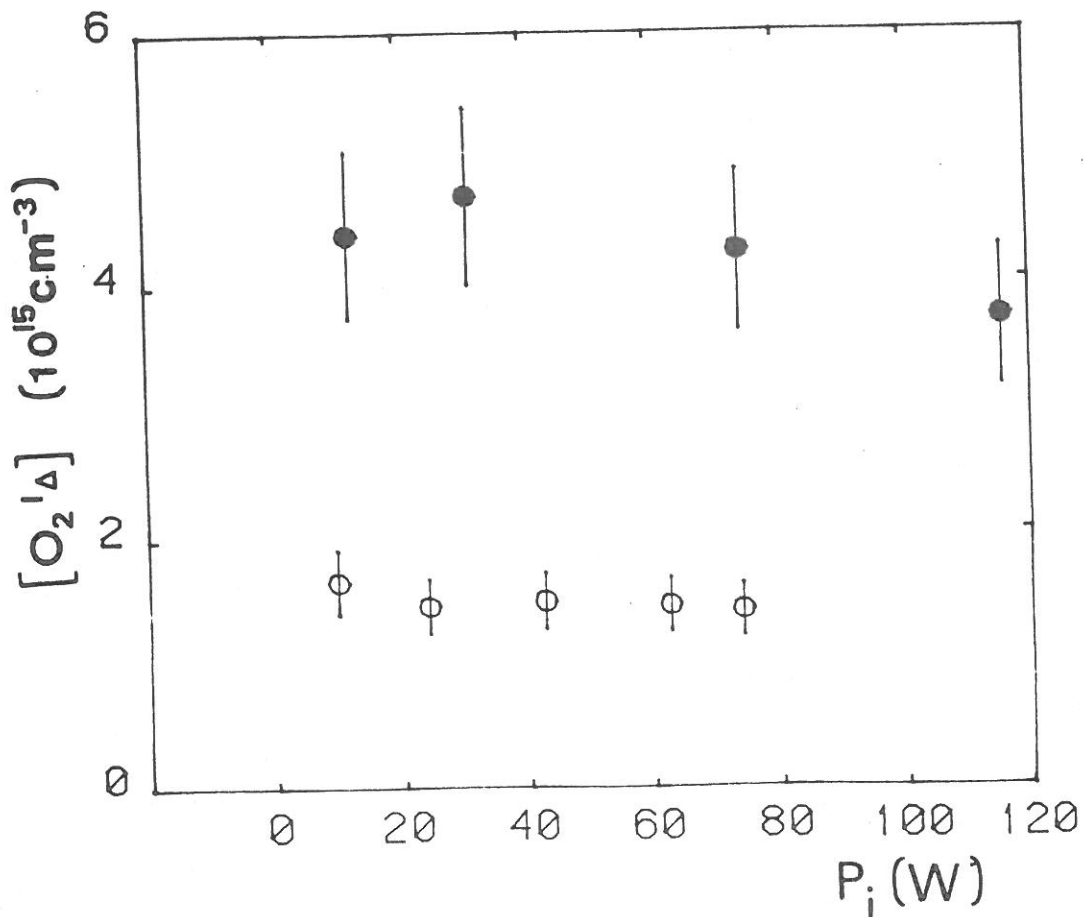


Fig.II-33-b: Densité d'oxygène singlet en fonction de la puissance injectée
symboles foncés: 1.5 T; symboles clairs: 0.5 T

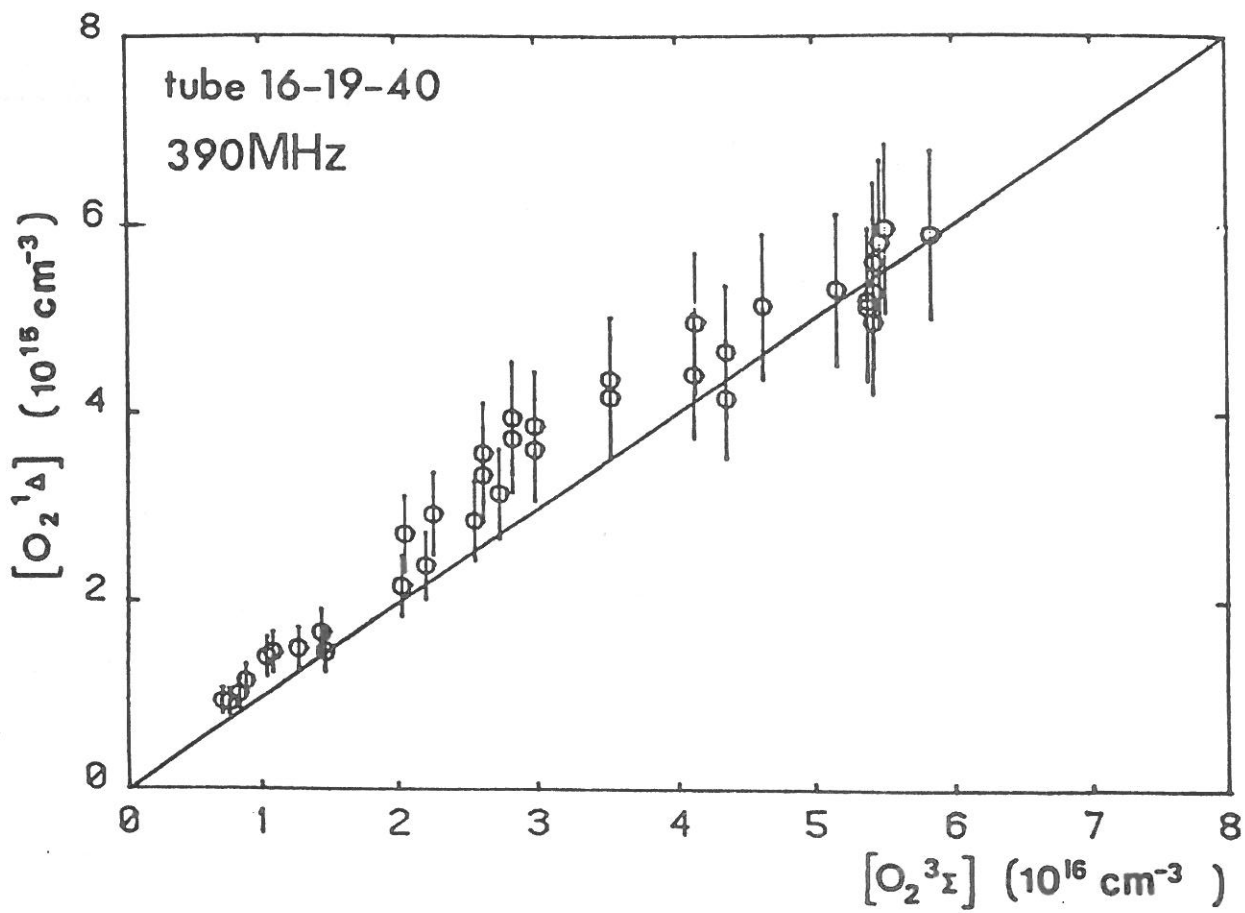


Fig.II-34: Densité d'oxygène singulet en fonction de la densité d'oxygène fondamental dans la décharge

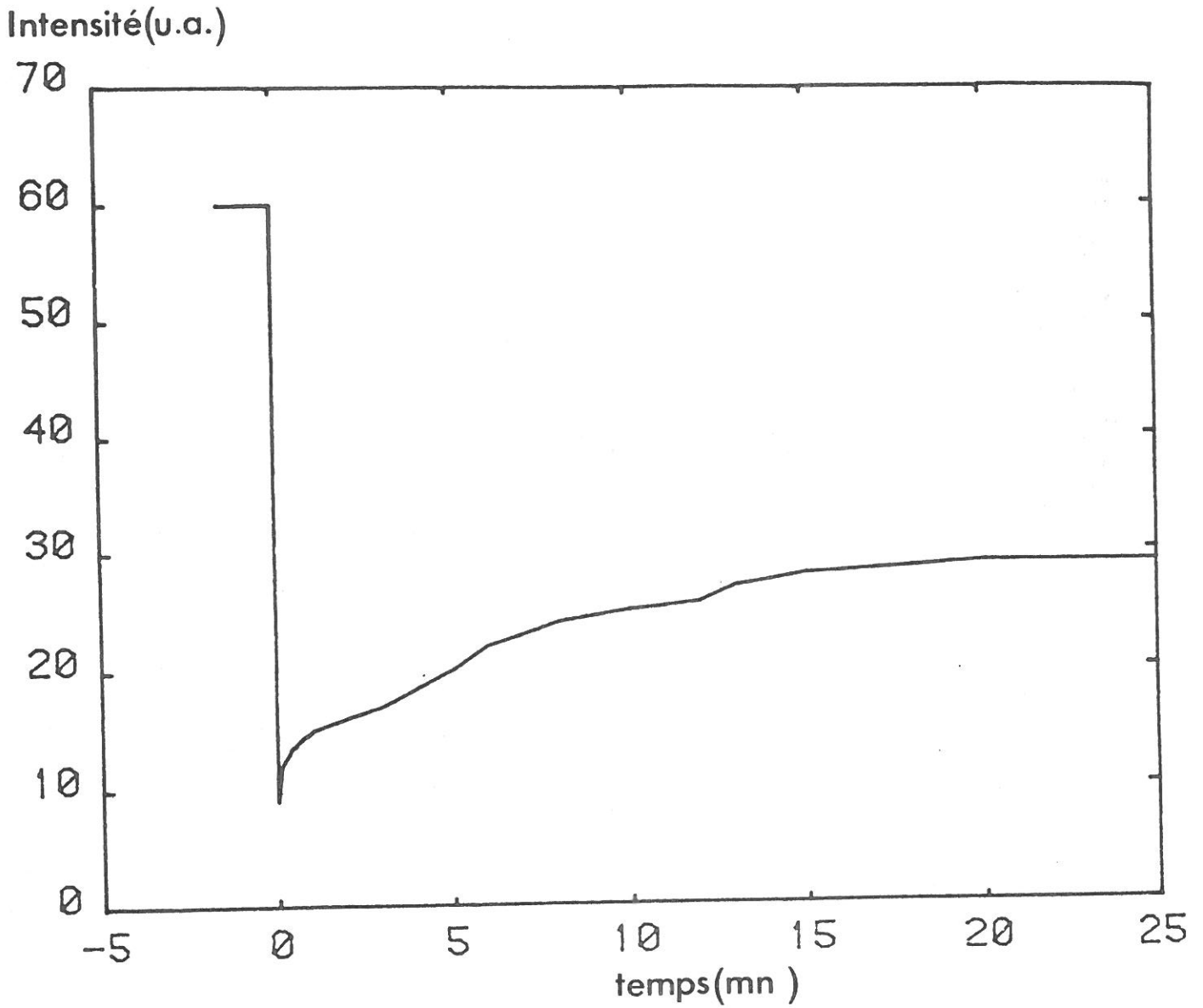


Fig.II-35: Intensité lumineuse mesurée à 130.2 nm après allumage de la décharge étudiée. 2 T; 300 sccm; D= 16 cm.

concentration en O dans les premiers instants qui suivent l'allumage de la décharge. Le régime stationnaire semble dans tous les cas atteint après environ 15 minutes de fonctionnement de la décharge.

Ces phénomènes sont d'une extrême importance pour l'interprétation des résultats de traitements de surface (chapitre III) où les temps de fonctionnement de la décharge sont inférieurs à 15 minutes.

La valeur de [O] dans la zone de régime stationnaire n'est reproductible qu'à 30 %, ce qui fixe la précision de la méthode.

Une explication possible de ces phénomènes transitoires est que la thermalisation de la décharge est lente et que les impuretés (vapeur d'eau par exemple) désorbent des parois avec l'élévation de la température. Le rôle important des impuretés, étudié par de nombreux auteurs, sur le taux de production d'oxygène atomique a fait par ailleurs l'objet d'une synthèse par P. Panafieu [57].

- Influence de la distance D :

Afin d'avoir quelques ordres de grandeur, notons que les densités mesurées juste après la décharge sont d'environ 10^{15} cm^{-3} à 1 Torr et quelques 10^{15} cm^{-3} à 2 Torrs, soit quelques pourcents de la densité d'oxygène fondamental.

A pression, flux et puissance fixés, la concentration en O décroît lorsqu'on éloigne la décharge (figure II.36). Cette décroissance de [O] en fonction de D n'est pas linéaire.

On peut remarquer que O se conserve sur des distances relativement importantes. Ainsi, pour un flux de 140 sccm à 1 Torr, par exemple, sa densité à 160 cm de la décharge est encore de $1.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, soit environ 15 à 20 % de sa densité en bout de décharge, ou encore 0.5 % de la densité d' $\text{O}_2(^3\Sigma)$.

Notons que les conditions de flux et de pression utilisées correspondent à une vitesse moyenne d'écoulement de 10 m.s^{-1} . Les 160 cm sont donc parcourus en 0.16 s.

- Influence de la puissance microonde :

L'influence de la puissance apparaît figure II.37. On voit que la densité d'oxygène atomique, mesurée à pression, débit et distance au gap fixés, croît avec la puissance injectée au plasma. Ceci signifie que le

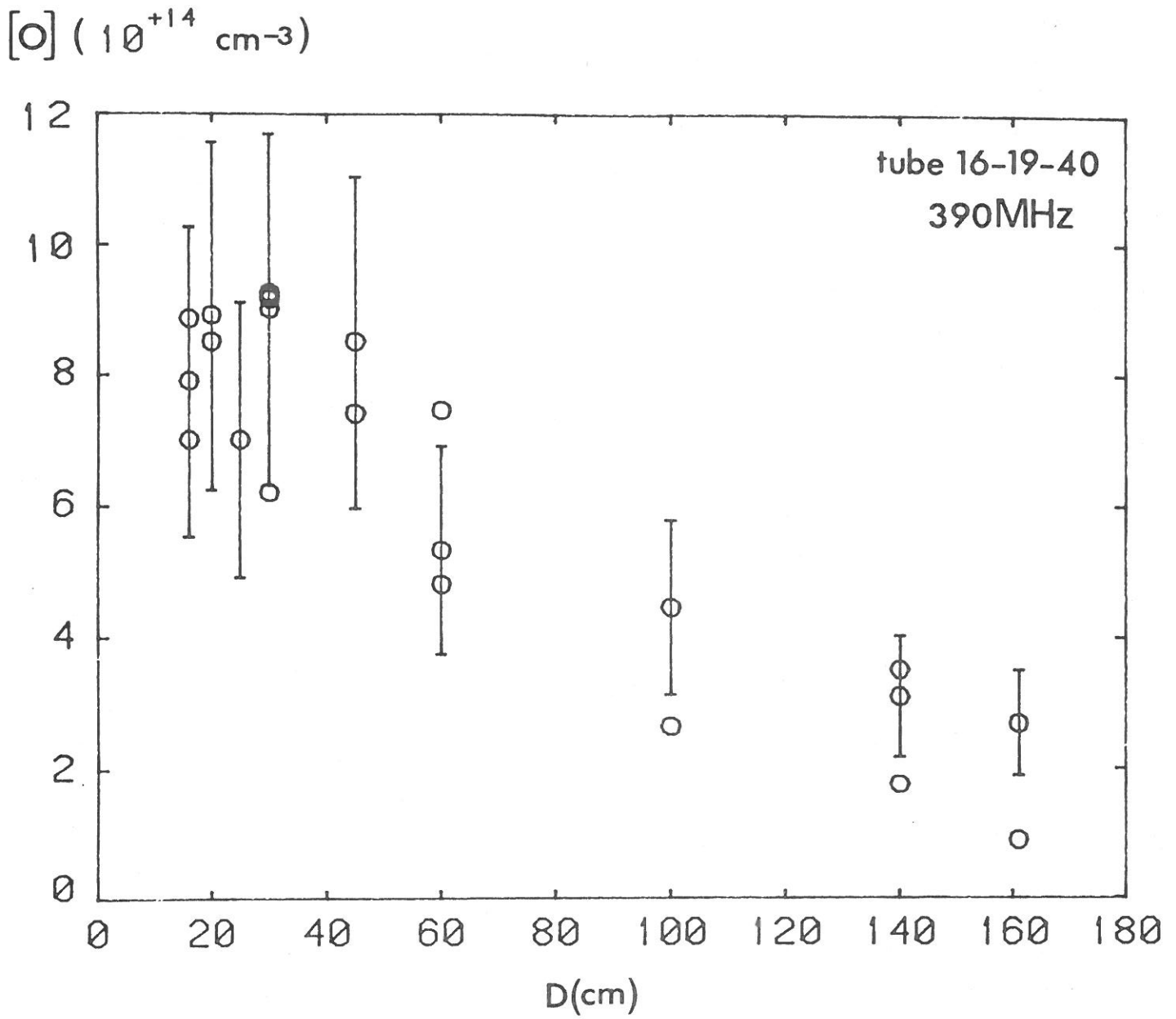


Fig. II-36: Evolution de la densité d'oxygène atomique dans l'écoulement d'une décharge microonde en fonction de la distance au gap.
1 T, 150 sccm, 84 W.

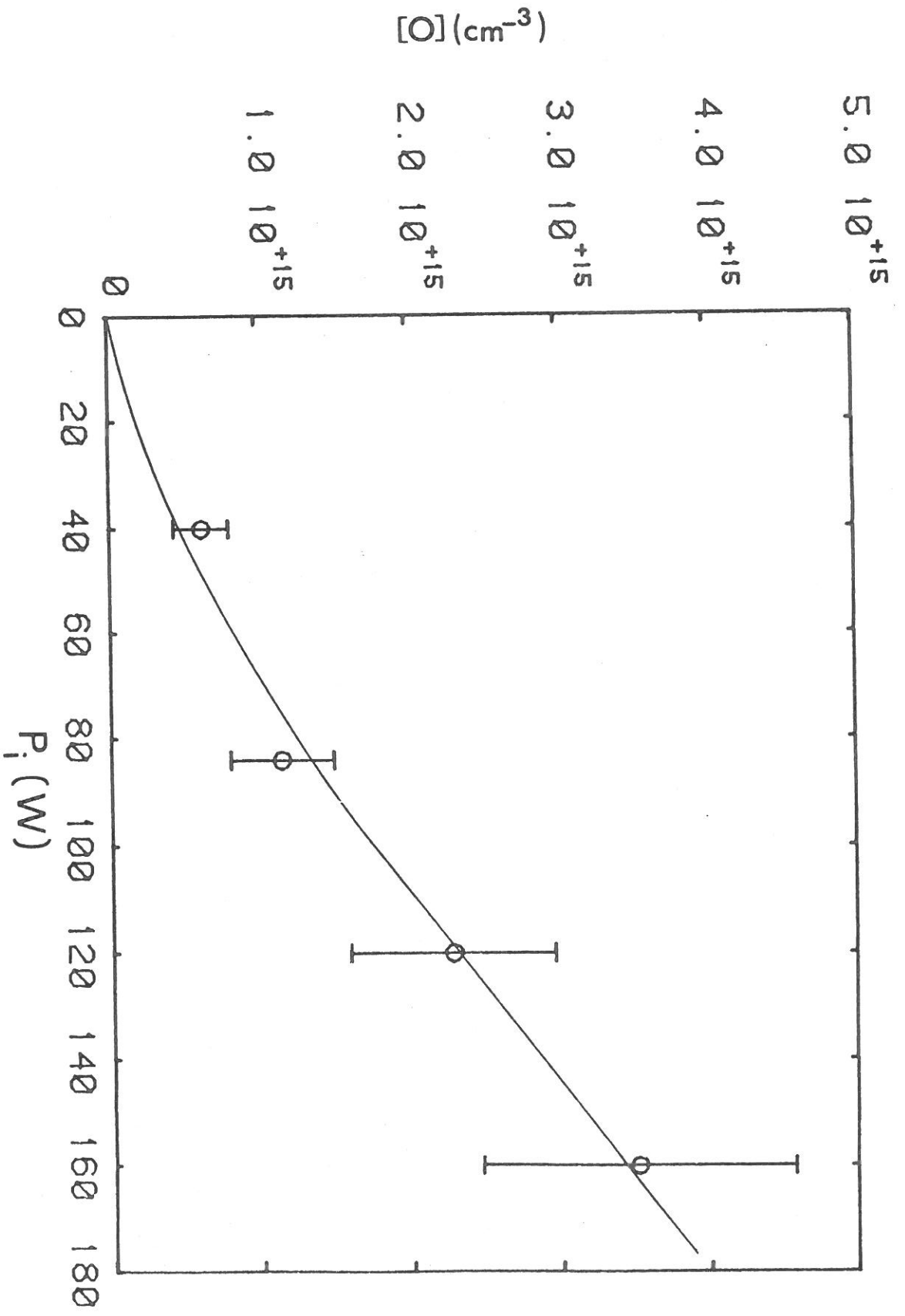


Fig. II-37: Evolution de la densité d'oxygène atomique en fonction de la puissance injectée. 2 T; 300 sccm; D = 30 cm

taux de dissociation de l'oxygène moléculaire dans la décharge augmente avec la puissance.

- Influence du flux :

La figure II.38 montre l'influence du flux, à puissance et pression au gap fixées, pour différentes distances gap-point de mesure. Les points ont été tracés sous la forme $\log[O]$ en fonction de $\frac{1}{Qv}$ qui, en première approximation, est proportionnel au temps de parcours de O dans le tube en écoulement. A une distance D fixée, l'augmentation du temps de parcours (diminution du flux) provoque une diminution de $[O](x=D)$. De plus, cette représentation fait apparaître des droites dont la pente en valeur absolue décroît lorsqu'on augmente la distance au gap. C'est-à-dire que la décroissance de $[O]$ en fonction de l'inverse du flux est d'autant plus forte que D est grande.

Nous pouvons maintenant essayer d'expliquer ces résultats par une étude cinétique et hydrodynamique simple.

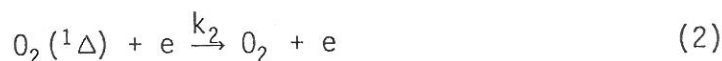
II.3.4. Cinétique. phénomènes de transport :

Les espèces actives, créées dans la décharge, se déplacent sous l'action du flux et de la diffusion, dirigée ou thermique. Pendant leur trajet, ces espèces subissent des processus de perte que nous allons maintenant détailler .

A- Cinétique :

- Oxygène singulet :

Dans nos conditions, les principales réactions de perte et création d' $O_2(^1\Delta)$ dans la décharge sont les suivantes :



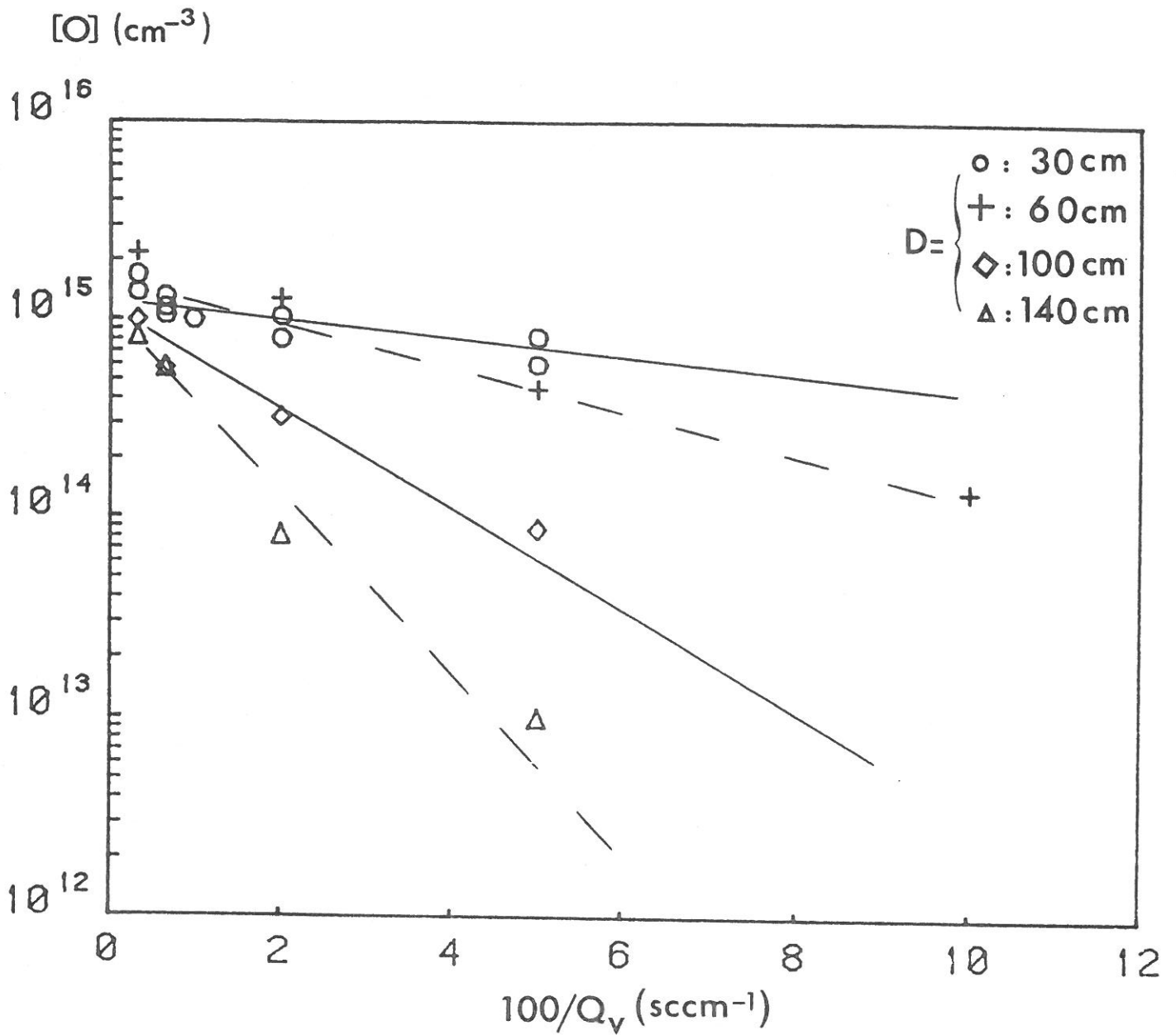
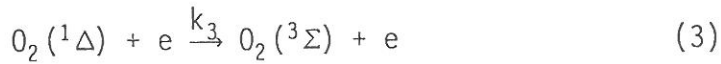


Fig. II-38: Evolution de la densité d'oxygène atomique en fonction de l'inverse du flux. 2 T; 84 W.



Les réactions 1 et 3 sont des excitations électroniques, la réaction 2 traduit la désexcitation électronique (c'est à dire les collisions superélastiques) et la réaction 4 l'ionisation à partir de $O_2(^1\Delta)$. Il faut ajouter à cela, la réaction de désexcitation sur les parois de fréquence ν_p .

Signalons dès à présent que ν_p dépend fortement de la nature et de "l'histoire" des parois.

L'état stationnaire s'écrit :

$$\underbrace{k_1 n_e [O_2]}_{\text{création}} = \underbrace{(k_2 + k_3 + k_4) [O_2(^1\Delta)] n_e + \nu_p [O_2(^1\Delta)]}_{\text{destruction}} \quad (F24)$$

$$\text{soit } [O_2(^1\Delta)] = \frac{k_1 n_e}{\nu_p + (k_2 + k_3 + k_4)n_e} [O_2] \quad (F25)$$

P. Panafieu [57] a montré que pour nos valeurs de champ réduit $\frac{E}{N}$ (20 à 60 Td) et de densité électronique n_e (quelques 10^{11} cm^{-3}), on obtenait :

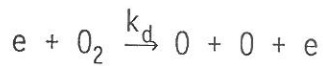
$$\frac{[O_2(^1\Delta)]}{[O_2(^3\Sigma)]} \sim \frac{k_1}{k_2} \quad (F26)$$

Il a également montré que k_1 et k_2 variaient lentement avec $\frac{E}{N}$ (entre 20 et 90 Td), c'est à dire avec la pression et que leur rapport était pratiquement constant dans ce domaine.

La relation F26 exprime donc l'indépendance du rapport $\frac{[O_2(^1\Delta)]}{[O_2(^3\Sigma)]}$ vis-à-vis de la puissance incidente et de la pression, résultat vérifié expérimentalement (figure II.34).

- Oxygène atomique

G. Gousset *et al* [58] ont montré que dans la décharge, à basse pression, le principal processus de formation de O était la dissociation électronique :



et le principal processus de perte, la recombinaison sur les parois :



L'état stationnaire est défini par :

$$[O] = \frac{2k_d}{k_r} [O_2] \bar{n}_e \quad (F27)$$

Cette relation montre que la concentration en oxygène atomique dans la décharge augmente avec la pression et la densité électronique (qui croît avec la puissance microonde).

Que devient cette densité dans l'écoulement hors de la décharge ? C'est ce que nous allons étudier maintenant.

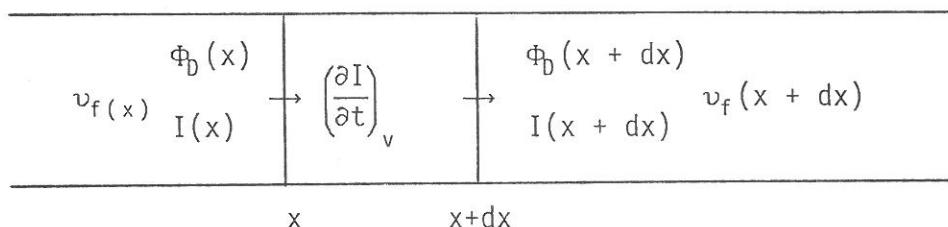
B- Phénomènes de transport :

Les particules chargées (électrons, ions) se perdent presque instantanément après avoir quitté la décharge. L'écoulement ne comporte donc que des espèces neutres à longue durée de vie soit principalement O et $O_2(^1\Delta)$, ainsi que de l'oxygène fondamental.

La cinétique dans l'écoulement est donc très différente de celle qui régit l'équilibre cinétique de la décharge.

- Equation de conservation de la matière :

La conservation du flux de matière à travers une tranche d'épaisseur dx entraîne que le flux sortant est égal à la somme du flux entrant et du bilan de création/perte, soit donc le schéma :



Φ_D est le flux de diffusion libre, I la densité d'espèce étudiée, v_f la vitesse du flux de gaz et $\left(\frac{\partial I}{\partial t}\right)_v$ le bilan des créations et pertes en volume de I .

L'équation de conservation s'écrit :

$$\Phi_D(x + dx) + I(x + dx) v_f(x + dx) = \Phi_D(x) + I(x) v_f(x) + \left(\frac{\partial I}{\partial t}\right)_v dx$$

soit au 1^{er} ordre :

$$\left(\frac{\partial \Phi_D}{\partial x}\right) + I(x) \left(\frac{\partial v_f}{\partial x}\right) + v_f(x) \frac{\partial I}{\partial x} = \left(\frac{\partial I}{\partial t}\right)_v \quad (F28)$$

Dans nos conditions expérimentales, on peut considérer que l'oxygène atomique et l'oxygène singulet se perdent principalement sur les parois dans l'écoulement d'où :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial t}\right)_v = -k_I \cdot I \quad (F'28)$$

où I désigne indifféremment $[O]$ ou $[O_2(^1\Delta)]$ et k_I le coefficient de recombinaison sur les parois pour O , de désexcitation sur les parois pour $O_2(^1\Delta)$. Ce coefficient est donné par [57, 58] :

$$k_I = \bar{W} \frac{\gamma_I}{2a} = \sqrt{\frac{8 k_B \cdot T}{\pi \cdot m_I}} \cdot \frac{\gamma_I}{2a} \quad (F29)$$

avec \bar{W} vitesse cinétique moyenne de I , k_B constante de Boltzmann, T température des neutres, m_I masse atomique de I , γ_I fréquence de

recombinaison (resp. désexcitation) sur les parois de O (resp. $O_2(^1\Delta)$) et a le rayon du tube.

Notons que γ_I (dont les valeurs expérimentales déterminées dans un tube pyrex valent 2.2×10^{-4} pour O [59], et 2×10^{-5} pour $O_2(^1\Delta)$ [60]) dépend fortement de la nature du tube (pyrex, quartz, téflon, ...) et de son "histoire", ainsi que de son état de surface.

- Ecoulement sans diffusion :

Si on néglige la diffusion $\left(\frac{\partial \Phi_D}{\partial x} = 0\right)$ et le gradient longitudinal de pression $\left(\frac{\partial v_f}{\partial x} = 0\right)$, F28 devient :

$$\frac{dI}{dx} = - \frac{k_I}{v_f} I \quad \text{avec} \quad v_f = \frac{q_v}{S} \quad (F 30)$$

où q_v est le débit de gaz dans les conditions d'écoulement et S la section du tube. Notons que q_v est relié à Q_v (débit dans les conditions standards) par la relation :

$$q_v \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)} = Q_v \text{ (sccm)} \times \frac{760 \times 10^{-6}}{60 \times P(T)}$$

l'intégration de la relation F 30 donne :

$$I = I_0 \exp \left\{ - k_I \frac{x \cdot S}{Q_v} \right\} \quad (F31)$$

avec x distance au bout de décharge.

Cette formule, appliquée à l'oxygène atomique en particulier, montre que la densité d'O :

- Diminue quand la distance au gap augmente à pression, flux et puissance fixés.
- Augmente quand \bar{n}_e (c'est à dire la puissance microonde) augmente (cf formule F27 avec $I_0 = [O](x=0)$) à pression et flux constants.

- Diminue quand le flux diminue, à distance, pression et puissance fixées.

La relation F31 traduit donc bien les variations de [O] exposées auparavant (figures II.36, II.37 et II.38).

- Influence de la diffusion :

Nous avons jusqu'à présent négligé la diffusion dirigée due au gradient longitudinal des densités d'espèces. Or le coefficient de diffusion des espèces est inversement proportionnel à la pression et ce terme peut devenir important pour les basses pressions et les faibles vitesses de flux. Voyons donc ce que ce phénomène change dans l'expression de l'évolution longitudinale des densités d'espèce.

Le flux de diffusion, dû au gradient de densité, est donné par la relation de Fick :

$$\Phi_D = - D_I \frac{dI}{dx} \quad (F32)$$

où D_I est le coefficient de diffusion de I.

La vitesse de diffusion définie par :

$$v_D = \frac{\Phi_D}{I} \quad \text{s'écrit également } v_D = - D_I \frac{dI/dx}{I} \quad (F33)$$

Si on néglige le gradient de pression tout en tenant compte de la diffusion (v_f et D_I indépendants de x), la relation F28 s'écrit, avec F30 et F32 :

$$\frac{d^2 I}{dx^2} - \frac{v_f}{D_I} \frac{dI}{dx} - \frac{k_I}{D_I} I = 0 \quad (F34)$$

La solution analytique de cette équation est :

$$I = I_0 \exp \left\{ \frac{v_f \cdot x}{2 D_I} \left[1 - \sqrt{1 + 4 \frac{k_I D_I}{v_f^2}} \right] \right\} \quad (F35)$$

et la vitesse de diffusion en présence de flux v_D , définie par F33, s'écrit finalement :

$$v_D = \frac{v_f}{2} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{k_I D_I}{v_f^2}} - 1 \right] \quad (F36)$$

remarque : en l'absence de flux, $v_f = 0$ et $v_D = v_D^S = \sqrt{k_I D_I}$

- Diffusion thermique :

Toute particule à une certaine température T , de masse m_I , se déplace dans toutes les directions de l'espace dans un mouvement désordonné avec une vitesse v_{th} donnée par :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m_I}} \quad (F37)$$

C'est une vitesse isotrope ($\langle \bar{v} \rangle = \bar{0}$)

- Bilan :

Dans le tableau suivant, nous présentons les ordres de grandeur des différentes vitesses dans un tube 16 et un tube 76 (utilisés lors du traitement de surface) pour des conditions expérimentales typiques.

Les coefficients de diffusion sont donnés [54, 61, 62] par :

$$D_0 = \frac{0.0205}{P(T)} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{et} \quad D_{O_2} ({}^1\Delta) = \frac{0.142}{P(T)} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

| diamètre(mm) | 16 | | | 76 | | |
|-------------------------------|-------|--------|-------|-------------|--------|--------|
| pression(Torr) | 1 | | 0.2 | 1 | | 0.2 |
| v_D^S (m.s ⁻¹) | 0.421 | | 0.94 | 0.193 | | 0.432 |
| O_2 (¹ Δ) | 0.089 | | 0.198 | 0.04 | | 0.191 |
| flux (sccm) | 40 | 150 | 40 | 40 | 150 | 40 |
| v_f (m.s ⁻¹) | 2.52 | 9.45 | 12.6 | 0.112 | 0.42 | 0.558 |
| v_d (m.s ⁻¹) | 0.068 | 0.0187 | 0.07 | 0.145 | 0.075 | 0.235 |
| O_2 (¹ Δ) | 0.003 | 0.0008 | 0.003 | 0.013 | 0.0038 | 0.0145 |
| v_{TH} (m.s ⁻¹) | 630 | | | (T = 300 K) | | |
| O_2 (¹ Δ) | 445 | | | | | |

On constate que la vitesse thermique v_{th} est très élevée pour les 2 espèces, ce qui signifie que lorsqu'une particule O ou O_2 (¹Δ), se trouvera près d'une surface (paroi), elle ira directement sur cette surface si la distance est inférieure au libre parcours moyen qui est de l'ordre de 0.2 μm à 1 Torr [63].

La comparaison des valeurs de v_f et v_D montre que la diffusion dirigée est négligeable pour O_2 (¹Δ) quelles que soient les conditions expérimentales dans les domaines explorés. Pour l'oxygène atomique par contre, la vitesse de diffusion v_D est négligeable par rapport à celle du flux v_f dans le tube 16 mais pas dans le tube 76 où, dans certaines conditions (pression de 1 Torr et faible flux de 40 sccm), v_D devient supérieure à v_f .

- Comparaison calcul-expérience :

On peut comparer les profils $[O](x)$, calculés à l'aide des

expressions développées ci-dessus, aux profils déterminés expérimentalement. Nous revenons en particulier sur les résultats obtenus à 1 Torr, 150 sccm (paragraphe II.3.1.B.b). Compte-tenu des valeurs de v_f et v_D ($v_f \gg v_D$) pour ces conditions, on écrit pour 0 :

$$[O] = [O]_{x=0} \exp \left\{ - k_0 \frac{x \cdot S}{q_D} \right\} \quad (F38)$$

où $[O]_{x=0}$ est la densité de 0 en bout de décharge.

La courbe calculée par F38 avec $k_0 \sim 11.8 \text{ s}^{-1}$, soit $\gamma_0 \sim 2.83 \times 10^{-4}$, s'ajuste bien au profil expérimental (figure II.39). Notons que cette valeur de γ_0 est proche de celle donnée par Sabadil [59] qui est de 2.2×10^{-4} .

En ce qui concerne $O_2 (^1\Delta)$, le calcul précédent (formule F38) appliqué dans les mêmes conditions avec $\gamma_{O_2 (^1\Delta)} \sim 2 \times 10^{-5}$, c'est-à-dire $k_{O_2 (^1\Delta)} \sim 0.556 \text{ s}^{-1}$, donne pour $[O_2 (^1\Delta)]$:

$$[O_2 (^1\Delta)]_x = [O_2 (^1\Delta)]_{x=0} \exp \{- 0.059 x \} \quad (F39)$$

$$\text{avec } [O_2 (^1\Delta)]_{x=0} \sim 0.1 \times [O_2 (^3\Sigma)] = 0.1 \times \frac{P}{kT}$$

et x la distance depuis le bout de la décharge en mètre.

La relation F39 fait apparaître clairement que $O_2 (^1\Delta)$ se perd très lentement et qu'on peut transporter cette espèce sur de très grandes distances sans diminution appréciable. En effet, le calcul de $[O_2 (^1\Delta)]$ par F39, pour $x = 2\text{m}$, indique une diminution de 10 % seulement de la densité de $O_2 (^1\Delta)$ depuis le bout de décharge.

II.4. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons entièrement caractérisé le réacteur du point de vue énergétique (densité électronique, fréquence de collision et puissance de maintien d'un électron) en argon, en oxygène et en mélange

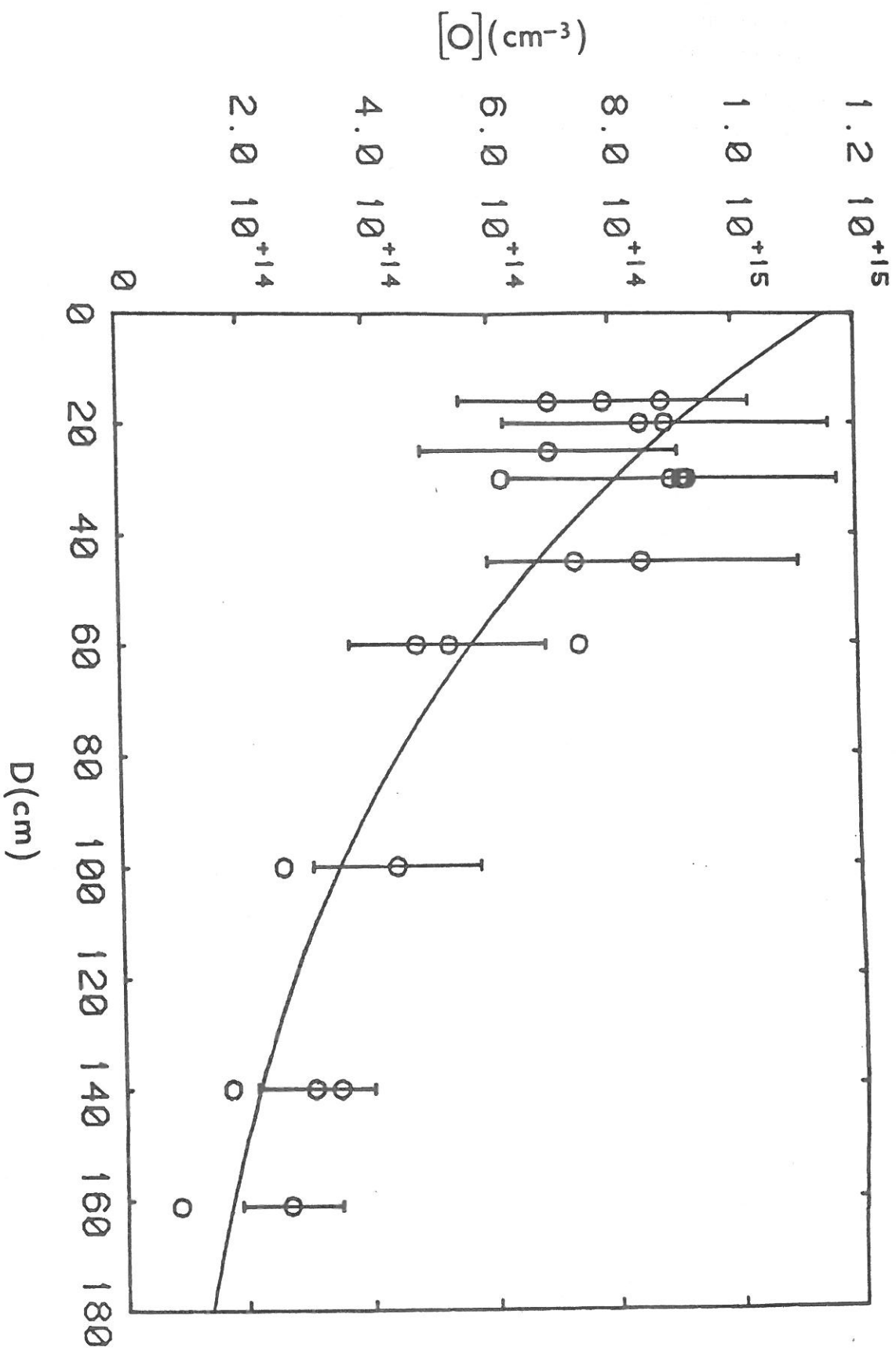


Fig. II-39: Evolution de la densité d'oxygène atomique en fonction de la distance au gap
1 T, 150 sccm, 84 W. Tube 16-19-40 à 390 MHz. (---) : calcul théorique avec $k_0 = 11.8 \text{ s}^{-1}$

argon/oxygène dans le tube 16 comme dans le tube 76. Cette caractérisation a été effectuée pour des pressions inférieures à 3 Torr, des débits inférieurs à 300 sccm et des puissances de moins de 160 W. Ce sont les domaines qui nous seront utiles pour le traitement de surface.

Les densités d' O_2 ($^3\Sigma$) et O_2 ($^1\Delta$) dans la décharge ont été mesurées dans un tube 16. La densité de O_2 ($^1\Delta$) a été trouvée égale à 10 % de celle de O_2 ($^3\Sigma$) quelles que soient les conditions de flux, de pression et de puissance (< 300 sccm, < 2 T et < 160 W).

L'évolution de la densité d'oxygène atomique O dans l'écoulement a été étudiée dans un tube 16 en fonction de la distance au bout de décharge, de la puissance et du flux. On trouve que [O] diminue lorsqu'on s'éloigne de la décharge, lorsqu'on diminue la puissance et/ou lorsqu'on diminue le flux dans les gammes données dans le paragraphe précédent. Ces comportements ont pu être expliqués par des modèles cinétiques simples dans la décharge et dans l'écoulement. La densité d'oxygène atomique en bout de décharge est de l'ordre de quelques pourcents de la densité d'oxygène fondamental.

On a pu constater, à la suite de ces mesures et compte-tenu de résultats antérieurs [57-58], que O et O_2 ($^1\Delta$) pouvaient être transportés sur de grandes distances. C'est ce phénomène qui constitue tout l'intérêt des décharges d'oxygène pour le traitement de surface hors plasma par des espèces actives.

Dans le chapitre suivant, nous donnerons les résultats du traitement de surface du polypropylène dans le tube 76 et le tube 16. Nous essayerons ensuite de relier les évolutions de la surface aux résultats obtenus dans ce chapitre II.

CHAPITRE III - ETUDE DU TRAITEMENT DE SURFACE

L'analyse des mécanismes d'interaction plasma-surface impose deux conditions sur le choix du matériaux : disposer d'une très bonne caractérisation de celui-ci (physique et chimique), et pouvoir suivre facilement l'évolution d'une de ses propriétés de surface lors du traitement plasma. Le polypropylène que nous avons choisi d'utiliser répond à ces deux critères. En effet, il a fait l'objet de deux thèses effectuées par C. Prost [64, 65] et est donc bien caractérisé ; de plus, sa mouillabilité est très mauvaise et peut être améliorée par traitement plasma. L'évolution de cette propriété est facilement observable par mesure d'angle de contact. L'information obtenue ainsi étant cependant essentiellement qualitative, d'autres techniques doivent être mises en oeuvre : nous avons choisi la spectrophotométrie d'absorption infrarouge et la spectroscopie de photons X pour analyser chimiquement les modifications de surface, la microscopie électronique à balayage pour observer les modifications physiques de la surface.

Après avoir fait la synthèse des principales données sur le matériau, nous expliciterons les différentes méthodes d'analyse de surface mises en oeuvre. La suite concernera l'exposé des résultats des analyses de surface des échantillons traités.

Remarque : Les spectres d'absorption infrarouge ont été effectués par Mme Clouet de l'institut Charles Sadron de Strasbourg et par Melle Epailard du laboratoire de Chimie Macromoléculaire du Mans.

Les spectres ESCA proviennent de Messieurs Delamar et Leclerc du Laboratoire ITODIS de Paris VII.

Les observations en microscopie électronique ont eu lieu à l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay en compagnie de M. Laval.

III. 1. Le matériau :

Le polypropylène sera noté par la suite PP.

Le matériau utilisé a été obtenu par catalyse Ziegler-Natta. Ce type de polymérisation en phase hétérogène donne naissance à des conformations stéréorégulières. Cette notion de stéréorégularité se réfère

à la position des groupements de substitution autour du plan contenant la chaîne carbonée principale.

La figure III.1 illustre cette propriété. Le PP possède des groupements de substitution méthyle ($-CH_3$). Les positions de ces groupements définissent la tacticité du PP. La conformation du matériau préside à certaines de ses propriétés. Ainsi, lorsque les groupements méthyle sont disposés au hasard de part et d'autre du plan principal, le PP est atactique et possède de ce fait une structure amorphe. Alors que les deux autres formes, isotactique (groupements méthyle tous situés du même côté du plan) ou syndiotactique (groupements alternativement du côté et de l'autre du plan) peuvent donner un matériau cristallin.

Le PP étudié est isotactique et possède une structure en hélice 3_1 [66] représentée figure III.2. L'élément de base est constitué de 3 unités monomères.

La particularité des polymères est d'être défini de façon statistique : en effet, la polymérisation est, de façon très schématique, une compétition entre l'allongement et la terminaison des chaînes en croissance. Le matériau final comporte des chaînes de longueur variable, et donc de masse différente. Le polymère est défini par sa masse moléculaire moyenne en nombre \bar{M}_n et en poids \bar{M}_w . Ces grandeurs sont calculées par les formules :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} \quad \text{et} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} \quad (\text{F40})$$

avec C_i la concentration en g.cm^{-3} de chaînes de masse M_i en g.

La courbe de répartition en masse $C_i (M_i)$ est obtenue en utilisant la chromatographie par perméation de gel. Les valeurs déterminées sur le PP étudié sont :

$$\bar{M}_n = 48\ 000 \text{ à } 51\ 000\text{g} \quad \text{soit} \quad \overline{DP}_n = 1140 \text{ à } 1210$$

\overline{DP}_n est le degré de polymérisation moyen, c'est à dire le nombre moyen

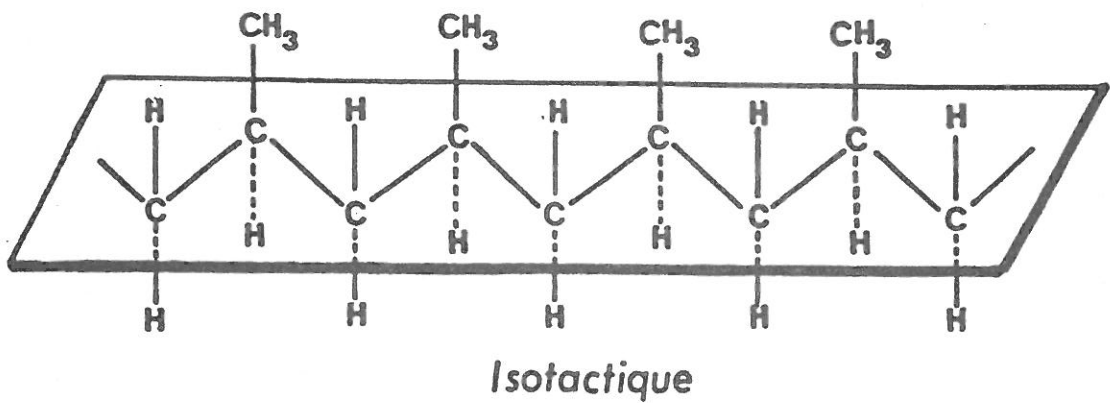
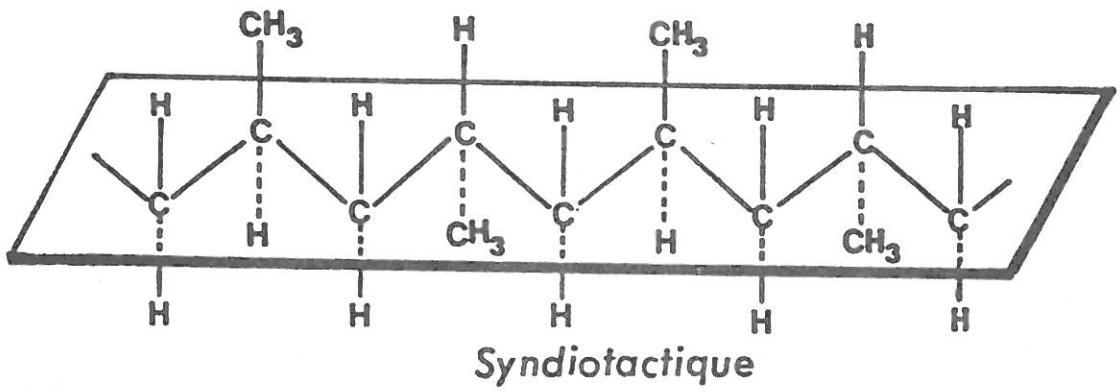
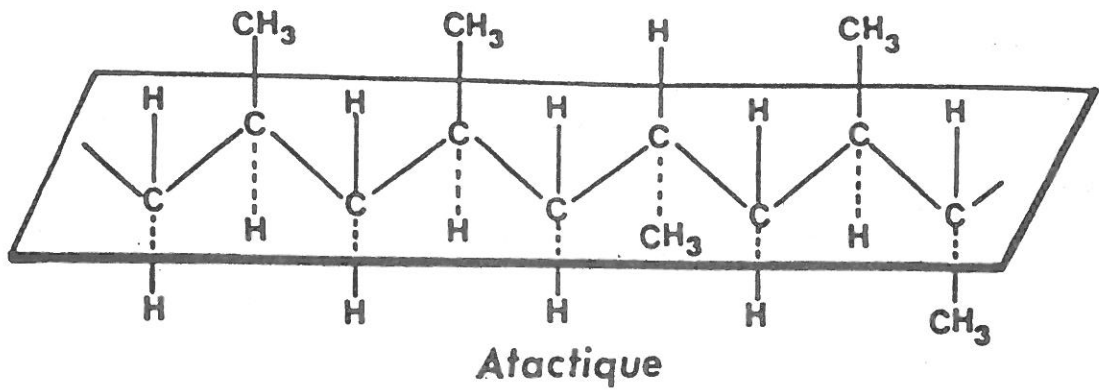


Fig. III-1: Représentation spatiale des trois types de polypropylène avec disposition des groupements méthyles

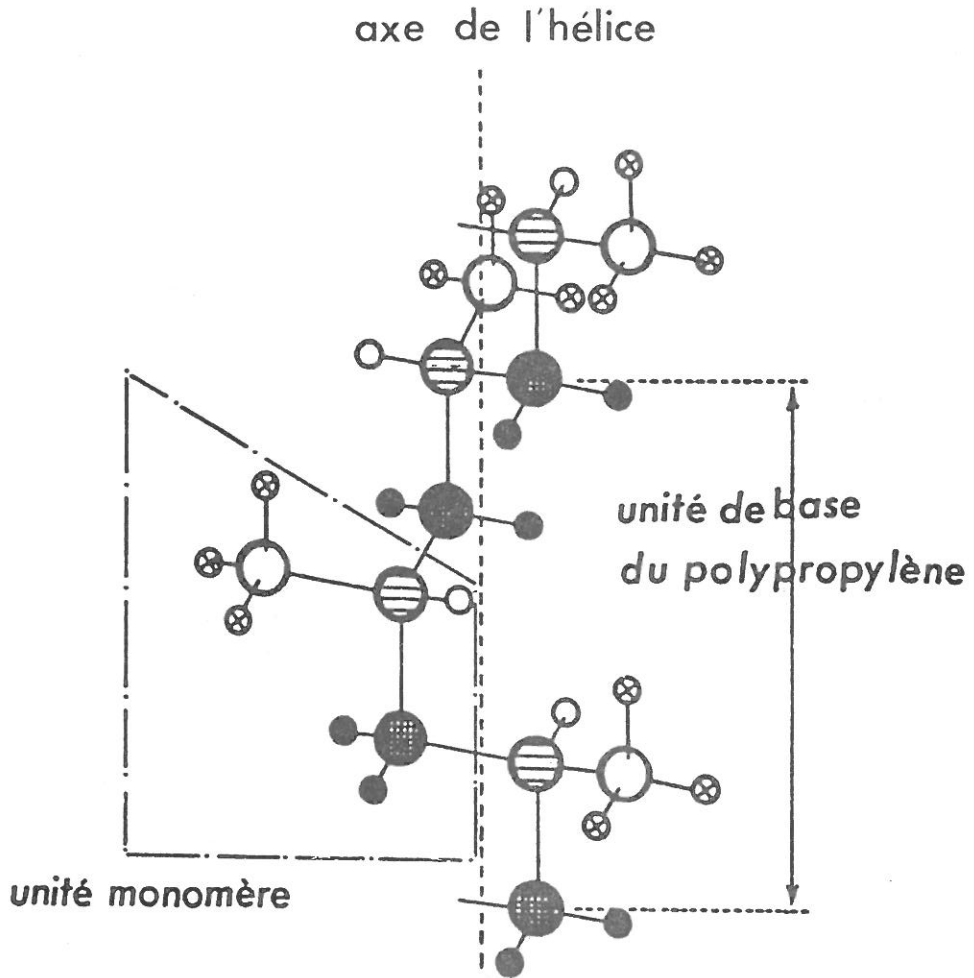


Fig. III-2: Conformation du polypropylène isotactique

d'unités monomères $\left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \right)$ par chaîne.

$$\text{On a de ce fait } I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 6.75 \text{ à } 6.2 \quad (\text{F41})$$

I est l'indice de polydispersité qui caractérise la dispersion en masse.

Le taux de cristallinité, déterminé à l'aide de l'analyse thermique différentielle est de 62 %, et par rayons X de 52 %. La température de fusion est de 176° C.

Les échantillons traités lors de nos expériences sont des disques d'environ 100 μm d'épaisseur et 50 mm de diamètre.

Nous présentons maintenant les méthodes d'analyse de surface mises en oeuvre pour l'étude des modifications de surface du PP.

III. 2. Méthodes d'analyse de surface :

Nous allons détailler, dans cette partie, les principes de base des techniques d'analyse utilisées pour suivre les modifications de surface de façon qualitative (angle de goutte), chimique (infrarouge et spectroscopie de photons X) et physique (microscopie électronique à balayage).

III. 2. 1. Angle de contact. Mouillabilité :

A - Théorie :

D'un point de vue thermodynamique, la tension superficielle d'un liquide, γ , est définie comme la dérivée partielle de l'énergie libre de la phase superficielle, G_s , par rapport à l'aire S de la surface, à température T , pression p et composition du liquide n constantes, soit :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial S} \right)_{T, p, n} \quad (\text{F43})$$

γ est donc l'énergie libre qu'il faut fournir à un liquide pour

augmenter la surface libre d'une unité. On considère par extension que, pour un solide, on a aussi :

$$G_S = \gamma_S \cdot S$$

Alors qu'il existe de nombreuses méthodes de mesure directe de la tension superficielle des liquides, celle des solides n'est jamais déterminée par une méthode directe. La solution la plus souvent retenue consiste à la déduire de la tension interfaciale entre le solide et un liquide. Cette tension interfaciale est estimée en observant l'angle de contact de certains liquides déposés sur la surface solide ; c'est l'angle formé par la tangente à la goutte, observée sur une coupe verticale passant par l'axe de la goutte et le plan horizontal de la surface solide (figure III.3).

En 1805, Young [67] a représenté les tensions superficielles au point triple par 3 vecteurs coplanaires. Cette relation s'écrit à l'équilibre :

$$\bar{\gamma}_{SV} + \bar{\gamma}_{LV} + \bar{\gamma}_{SL} = \bar{0} \quad (F44)$$

$$\text{soit } \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta_c \quad (F45)$$

où γ_{LV} représente la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur,

γ_{SV} celle du solide en présence de la vapeur du liquide

γ_{SL} la tension interfaciale solide-liquide.

D'autre part, le travail d'adhésion W_A est défini comme l'énergie mise en jeu lors de la séparation du liquide, déposé à la surface du solide, de ce solide. C'est encore l'opposé de l'énergie perdue par le système lors de l'étalement du liquide sur le solide. Au cours de ce dernier processus, la création d'une unité d'interface solide-liquide provoque la disparition d'une unité d'interface solide-vapeur et d'une unité d'interface liquide-vapeur lorsque les phases sont en équilibre, soit:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (F46)$$

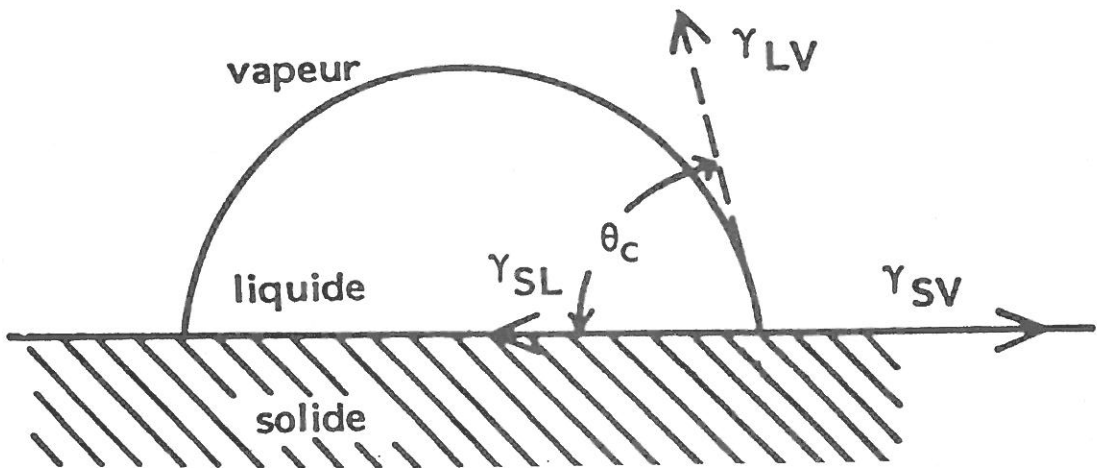


Fig. III-3: Angle de contact θ_c d'une goutte déposée sur une
surface solide

La combinaison de F45 et F46 donne :

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta_c) \quad (F47)$$

On voit donc que l'angle de contact θ_c caractérise la mouillabilité du solide vis-à-vis du liquide utilisé, c'est-à-dire l'aptitude du liquide à s'étaler sur le solide (plus θ_c est faible, plus la mouillabilité est grande), et le cosinus de θ_c l'énergie d'adhésion des 2 phases. L'une ou l'autre représentation caractérise le même phénomène constitué par les interactions solide-liquide.

Ces interactions peuvent être de type chimiques ou intermoléculaires (annexe C). Les énergies correspondants aux forces d'interaction sont d'intensités différentes comme le montre le tableau suivant:

Energies en Kcal/mole associées aux différents types de forces existant entre 2 molécules.

| Type de force | E en Kcal/mole |
|---------------------------------|----------------|
| <u>Liaisons chimiques</u> | |
| ioniques | 140-250 |
| covalentes | 15-70 |
| métalliques | 27-83 |
| <u>Forces intermoléculaires</u> | |
| liaison hydrogène | ≤ 12 |
| force de dispersion | ≤ 10 |
| dipôle-dipôle | ≤ 5 |
| dipôle - dipôle induit | ≤ 0.5 |

L'angle de contact est une représentation de la somme des forces de dispersion, dipôle-dipôle, dipôle induit et liaisons hydrogène, c'est-à-dire des forces intermoléculaires.

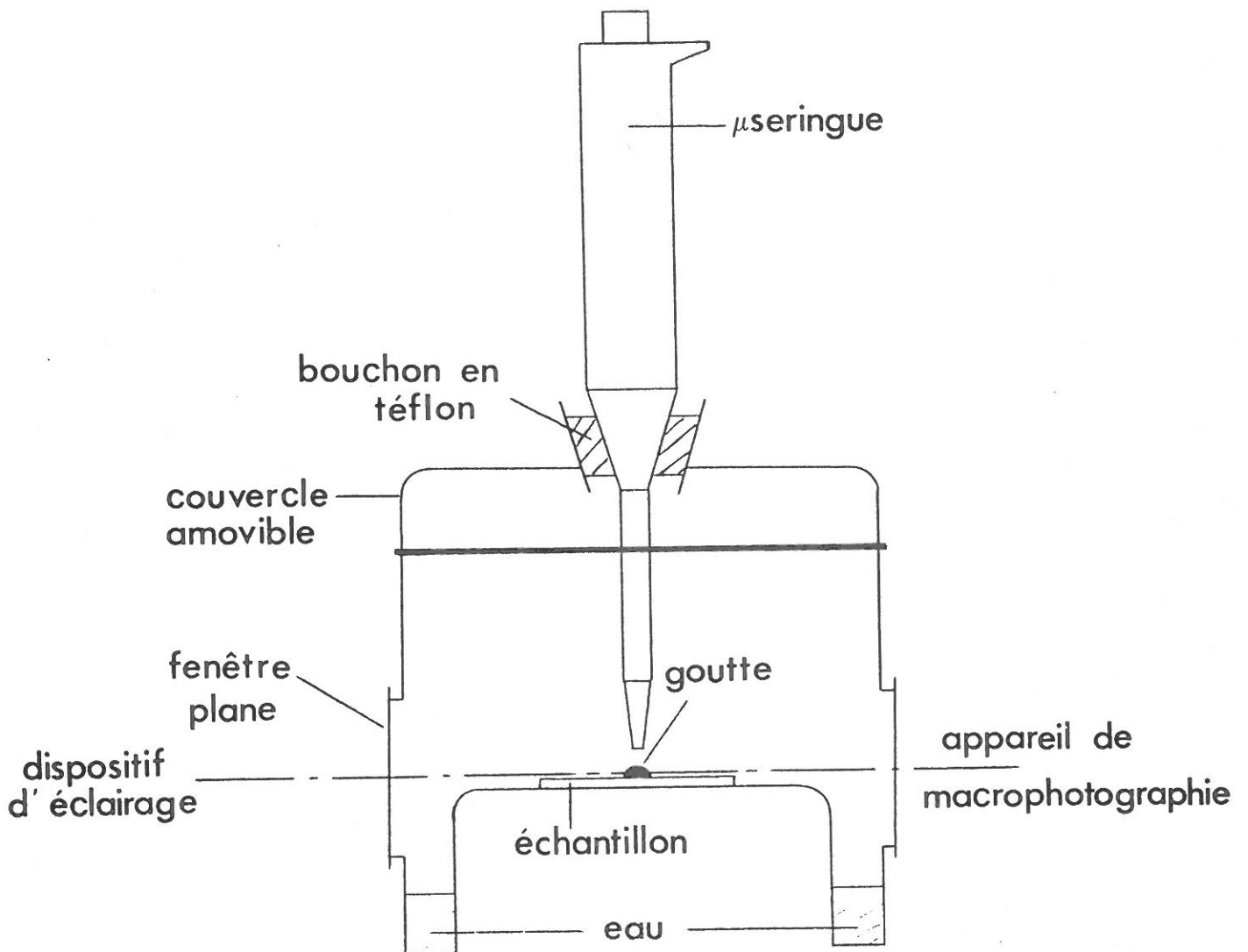


Fig.III-4: Dispositif expérimental de mesure d'angle de contact

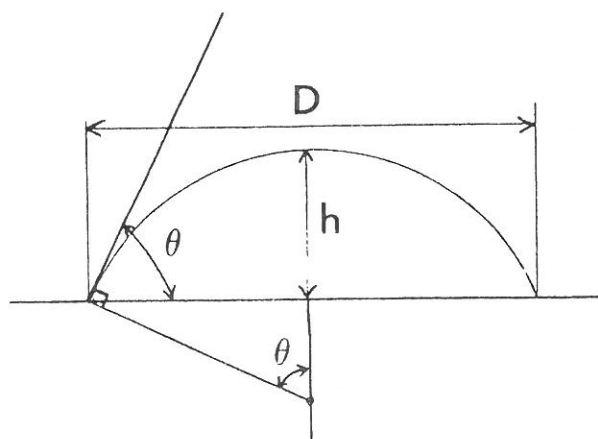


Fig.III-5: Schéma de principe pour le calcul de l'angle de contact à partir des mesures expérimentales

B - Montage expérimental

Nous avons suivi les modifications de l'angle de contact à l'aide du montage représenté figure III.4.

Une goutte de liquide (20 ou 50 μ l) est déposée à la surface du matériau à l'aide d'une microseringue. L'observation de l'angle de contact est faite, en atmosphère de vapeur d'eau saturante, avec l'eau et l'éthylène glycol, l'utilisation de 2 liquides permettant de déceler éventuellement les comportements spécifiques à un liquide donné. La goutte est ensuite photographiée à l'aide d'un appareil de macrophotographie olympus OM-1. Le négatif développé est projeté avec un grandissement 8 pour mesure de l'angle de contact selon la formule (figure III.5) :

$$\theta = 2 \arctg \left(\frac{2h}{D} \right) \quad (F48)$$

où h est la hauteur de goutte et D son diamètre de base.

La valeur retenue est la moyenne de plusieurs déterminations.

III. 2.2. Fonctionnalité de surface :

La nature des groupements fonctionnels créés en surface est accessible à partir de l'absorption infrarouge et de la spectroscopie de photons X.

A - Spectrophotométrie d'absorption infrarouge :

Cette technique est basée sur la détection de l'intensité absorbée d'un faisceau I.R., lors de la traversée de l'échantillon à analyser, en fonction du nombre d'onde (qui est l'inverse de la longueur d'onde). Le spectre obtenu présente des bandes d'absorption caractéristiques des groupements constituant le matériau. Les positions des principales bandes d'absorption du polypropylène sont données dans le tableau ci-contre. Le spectre correspondant est représenté figure III.6. On peut observer des traces d'oxydation vers 1740 (C=O) et 3200 cm^{-1} (OH), et des insaturations vers 1630 cm^{-1} (C=C).

Tableau des bandes d'absorption infra-rouge du polypropylène

| Centre des bandes (cm ⁻¹) | Modes de vibration |
|---------------------------------------|--|
| 2959 | - CH ₃ vibration de valence asymétrique |
| 2948 | - CH ₃ vibration de valence asymétrique |
| 2916 | - CH ₂ vibration de valence asymétrique |
| 2877 | 2 x - CH ₂ vibration de déformation angulaire |
| 2865 | - CH ₃ vibration de valence symétrique |
| 2838 | - CH ₂ vibration de valence symétrique |
| 1459 | - CH ₃ vibration de déformation angulaire asymétrique |
| 1452 | - CH ₃ vibration de déformation angulaire asymétrique |
| 1436 | - CH ₂ vibration de déformation angulaire |
| 1375 | - CH ₃ vibration de déformation angulaire symétrique |
| 1358 | - CH vibration de déformation angulaire |
| 1330 | - CH ₂ balancement |
| 1304 | - CH vibration de déformation angulaire |
| 1295 | - CH ₂ torsion |
| 1255 | - CH balancement |
| 1219 | - CH balancement |
| 1167 | - CH ₃ balancement et C - C vibration de valence |
| 1154 | - CH ₃ balancement (amorphe) |
| 1102 | couplage C - H déformation et C - C vibration de valence |
| 1044 | C - C vibration de valence et - CH ₃ balancement |
| 998 | C - C vibration de valence, - CH ₃ rotation, et - CH ₂ rotation |
| 972 | - CH ₃ rotation, - CH ₂ rotation et C - C vibration de valence |
| 940 | couplage C - H déformation et C - C vibration de valence |
| 899 | couplage C - H déformation et C - C vibration de valence |
| 840 | - CH ₃ rotation, - CH ₂ rotation et C - C vibration de valence |
| 808 | couplage C - H déformation et C - C vibration de valence |

Le PP étant traité hors décharge, on s'attend [68] à ne modifier qu'une faible épaisseur en surface. Compte-tenu de l'épaisseur de nos échantillons, la contribution de cette couche modifiée au signal mesuré

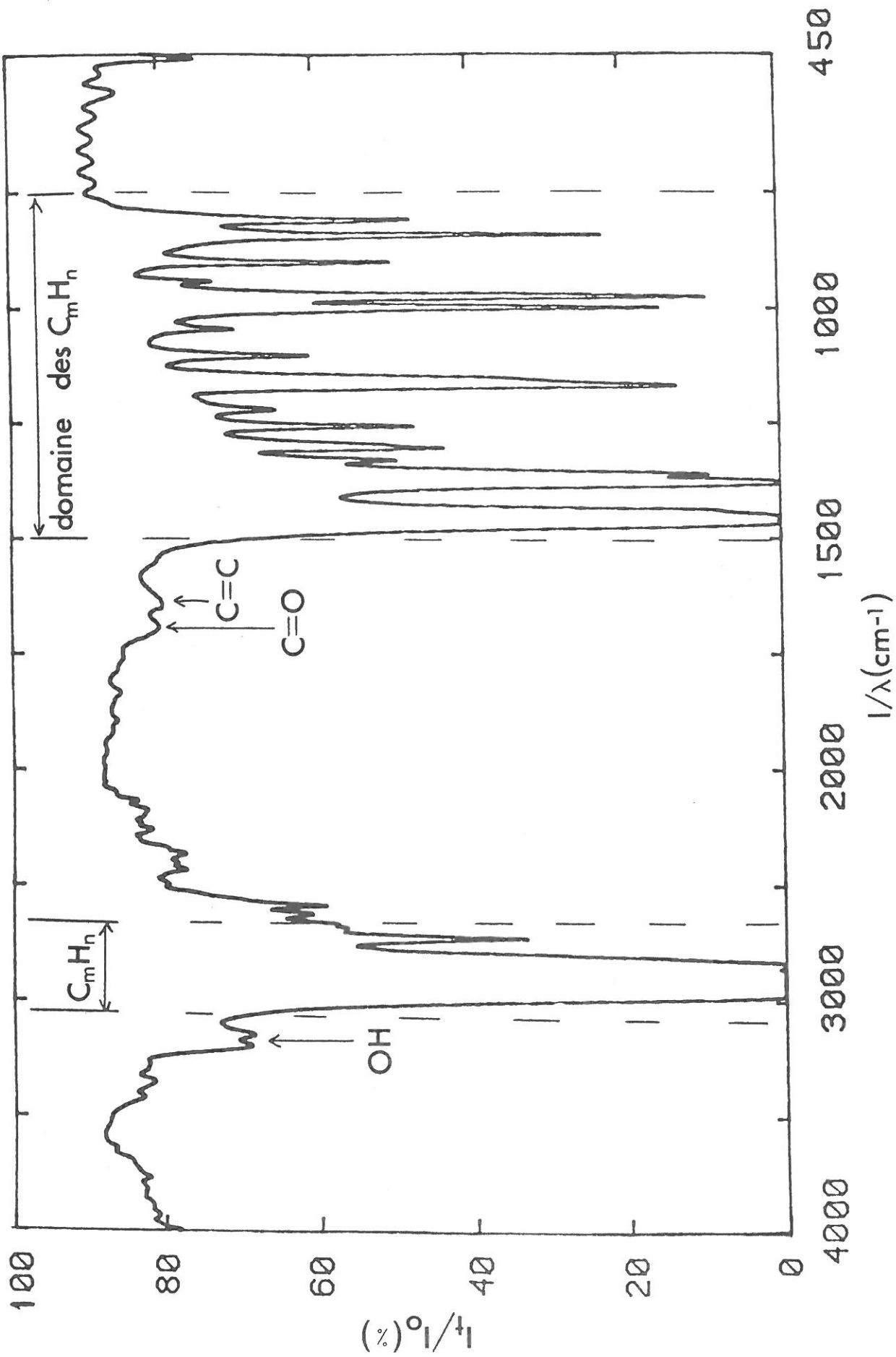


Fig. III-6: Spectre infrarouge en transmission du polypropylène non traité

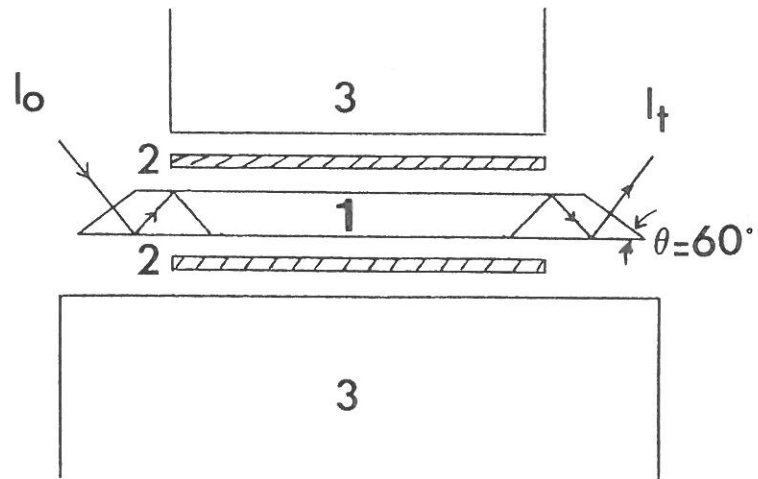


Fig.III-7: Cellule à réflexions internes multiples

1. Cristal de KRS-5
2. Film de polymère à étudier
3. Plans de serrage

sera indétectable en I.R. classique (quelques fractions de pourcents sans doute). Il faut donc faire appel à la réflexion multiple.

L'analyse I.R. à réflexion multiple, notée ATR (Attenuated Total Reflexion), utilise, comme son nom l'indique, la réflexion du faisceau I.R. par les faces d'un cristal de KRS-5 (figure III.7). A chaque réflexion, une onde évanescente pénètre dans le matériau sur une distance donnée par la relation [69] :

$$d = \frac{\lambda}{16\pi} \cdot \frac{n^3 \cdot \cos\theta}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{R_0}{R_0 - R} \cdot \frac{1}{k} \quad (\text{F49})$$

avec λ longueur d'onde, n indice de réfraction, θ angle d'incidence, R et R_0 réflexion du support avec ou sans film et k coefficient d'extinction du film $\left(k = \frac{\lambda\alpha}{4\pi} \right)$, avec α coefficient d'absorption du film).

Sarlaboux [70] a montré que, l'indice du PP étant 1.49 et celui du cristal 2.4, la profondeur de pénétration, dans nos conditions, était de 0.66 à 5.86 μm entre 4000 et 450 cm^{-1} .

B - Spectroscopie de photons X :

Cette technique est souvent notée ESCA pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Elle permet d'observer une épaisseur de surface encore plus faible que la méthode précédente.

Elle est basée sur l'analyse en énergie des électrons réémis par une surface lorsque celle-ci est bombardée par des rayons X mous monoénergétiques. Le faisceau est produit par chauffage d'un filament : on utilise en général la raie K_{α} du Magnésium à 1253.6 eV ou de l'aluminium à 1486.6 eV. Les photons produits ont un faible pouvoir de pénétration dans les solides (de 1 à 10 μm).

Les électrons émis par effet photoélectrique ont une énergie cinétique donnée par :

$$E_c = h\nu - E_1 - \Phi_s \quad (\text{F50})$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon incident, E_1 l'énergie de liaison de l'orbitale atomique d'où provient l'électron et Φ_s le travail de sortie du spectromètre. D'autre part, la relaxation des ions énergétiques créés lors de la photoémission donne lieu à l'émission d'électrons Auger.

Ces deux processus sont schématisés figure III.8.

La probabilité d'interaction des électrons avec le matériau est bien plus grande que celle des photons. La profondeur d'échappement des électrons est donc seulement de quelques dizaines d'Angstroms : les électrons provenant de cette couche superficielle peuvent quitter la surface sans perte d'énergie et produisent les pics observés dans le spectre. Ceux qui subissent des processus de perte avant d'émerger forment le fond continu. Le libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie est représenté, pour différents matériaux, figure III.9.

La déconvolution des pics du spectre permet en plus de cerner la nature des liaisons chimiques présentes en surface. En effet, l'énergie cinétique des photoélectrons émis par la surface dépend de l'énergie de liaison (formule F50) de l'orbitale atomique d'où proviennent ces électrons. Ainsi, le pic C_{1s} , produit par les électrons de l'orbitale $1s$ du carbone, résultera simultanément des photoélectrons provenant des carbones engagés dans des liaisons $C - C$, $C - O$, $C = O \dots$

La figure III.10 montre un exemple de déconvolution du pic C_{1s} d'une surface oxydée de PP. On découvre, à côté du pic principal des liaisons $C - C$, 2 pics correspondant aux liaisons $C - O$ (287 eV) et $C = O$ (289 eV). Une estimation quantitative est possible à partir de la relation :

$$\frac{A(C - C)}{A(C - O)} = \frac{[C - C].S(C - C)}{[C - O].S(C - O)} \quad (F51)$$

où $A(C - C)$ et $A(C - O)$ sont les aires des pics $C - C$ et $C - O$, $[C - C]$ et $[C - O]$ les concentrations atomiques de $C - C$ et $C - O$, $S(C - C)$ et $S(C - O)$ les coefficients d'émission.

La dernière méthode que nous avons utilisée donne accès à la topographie de la surface.

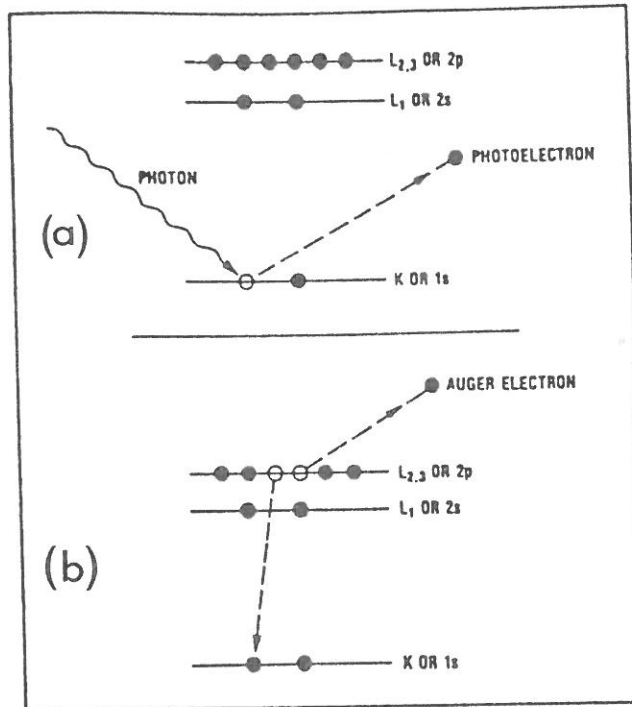


Fig.III-8: Diagramme des processus photoélectrique (a) et Auger (b)

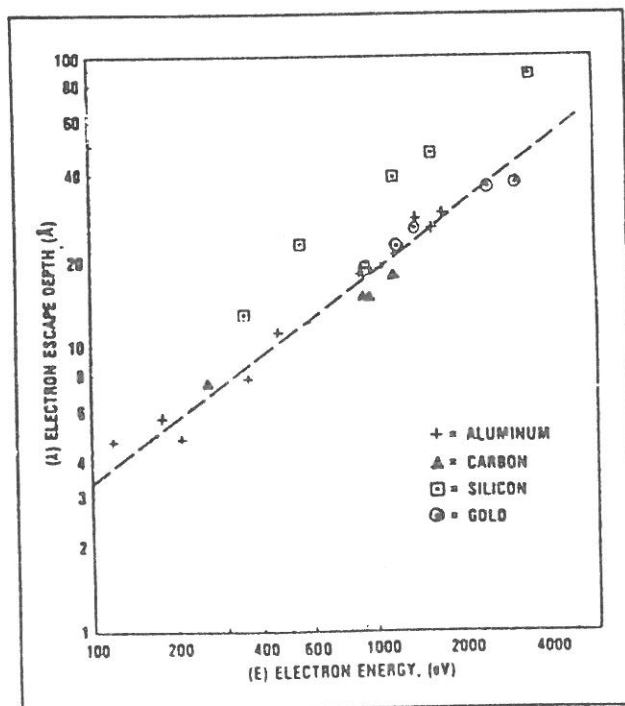


Fig.III-9: Libres parcours moyens des électrons dans différents matériaux
(C.J. Powell, Surface Science, 44 (1974) p29)

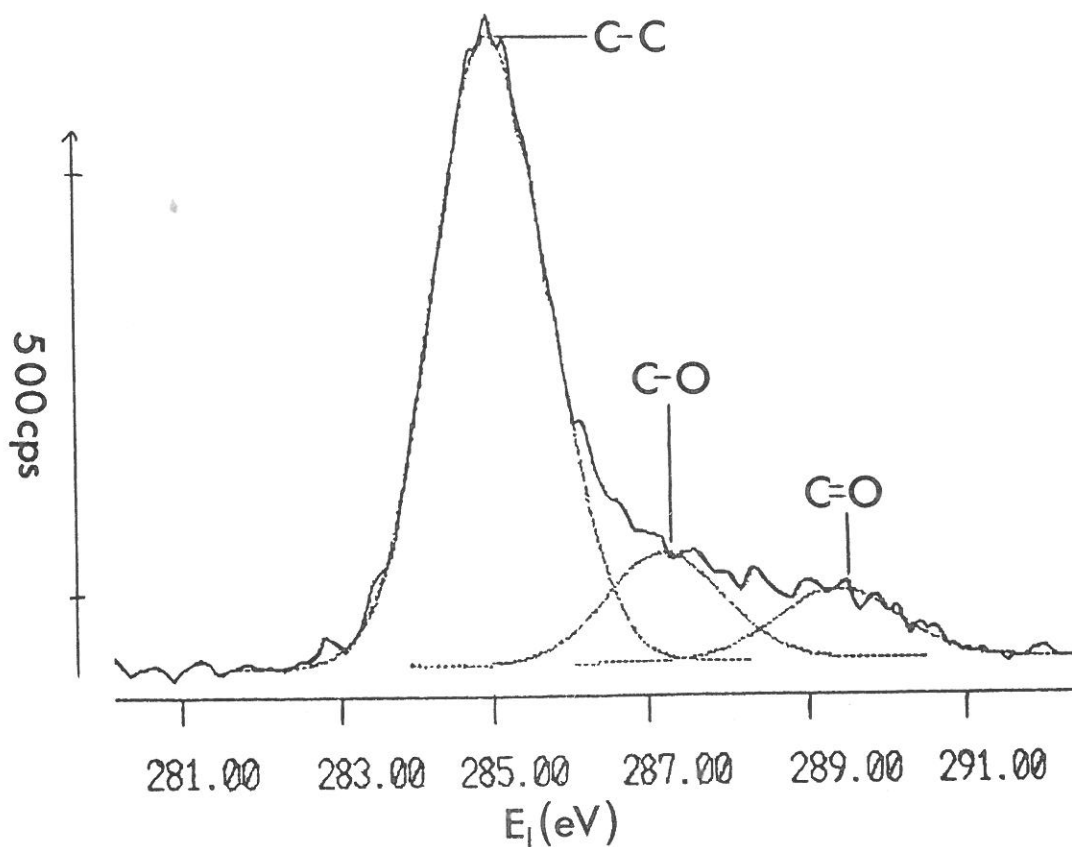


Fig.III-10: Déconvolution du pic C_{1s} en ESCA du polypropylène traité 120 s, à 1 T d'oxygène, 500 sccm avec 30 cm plasma - surface dans le tube 16 à 433 MHz

Tableau relatif à la figure III-10

| raie | E_1 (eV) | intensité (cps) | aire (eV.cps) |
|----------|------------|-----------------|---------------|
| C-C | 285 | 1056 | 1976 |
| C-O | 287.4 | 186 | 347 (13%) |
| C=O | 289.4 | 119 | 223 (9%) |
| C_{1s} | | | 2602 (I.N) |

I.N: intégration numérique

III.2.3. Etat de surface. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.11 donne le schéma de principe de la MEB. La "source lumineuse" est constituée d'un filament (tungstène ou hexaborure de Lanthane) chauffé dont les électrons émis sont accélérés par une tension de 5 à 50 kV. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon par deux ou trois lentilles L_1 , L_2 et L_3 de façon à obtenir une résolution d'environ 10 nm. Le balayage de la surface à observer, assuré par les bobines BB, est reproduit en parfait synchronisme sur le tube cathodique. Le faisceau électronique génère dans l'échantillon une émission d'électrons secondaires qui est collectée par le collecteur C, amplifiée et qui sert à moduler le faisceau du tube cathodique.

Il y a donc correspondance point par point entre la surface observée et l'image. Le grandissement est le fait de l'ampli seulement, ce qui permet un grand nombre de possibilités.

Les principes des méthodes d'analyse utilisées ayant été exposés, nous nous attachons maintenant à donner les principaux résultats fournis par leur application à nos échantillons traités.

III. 3. Résultats de surface :

III. 3.1. Introduction :

Dans cette partie, nous nous attacherons à comparer les 2 réacteurs du point de vue du traitement de surface.

Les traitements ont été effectués hors de la décharge dans l'écoulement afin de limiter les effets destructeurs de la décharge [11, 14, 48-55].

Les conditions expérimentales que nous avons utilisées sont :

- pression : 200 mT dans le tube 76.
200 mT et 1 T dans le tube 16.
- Puissance : 54 W en oxygène pour le tube 76
15.4 W à 200 mT et 40 W à 1 T pour le tube 16

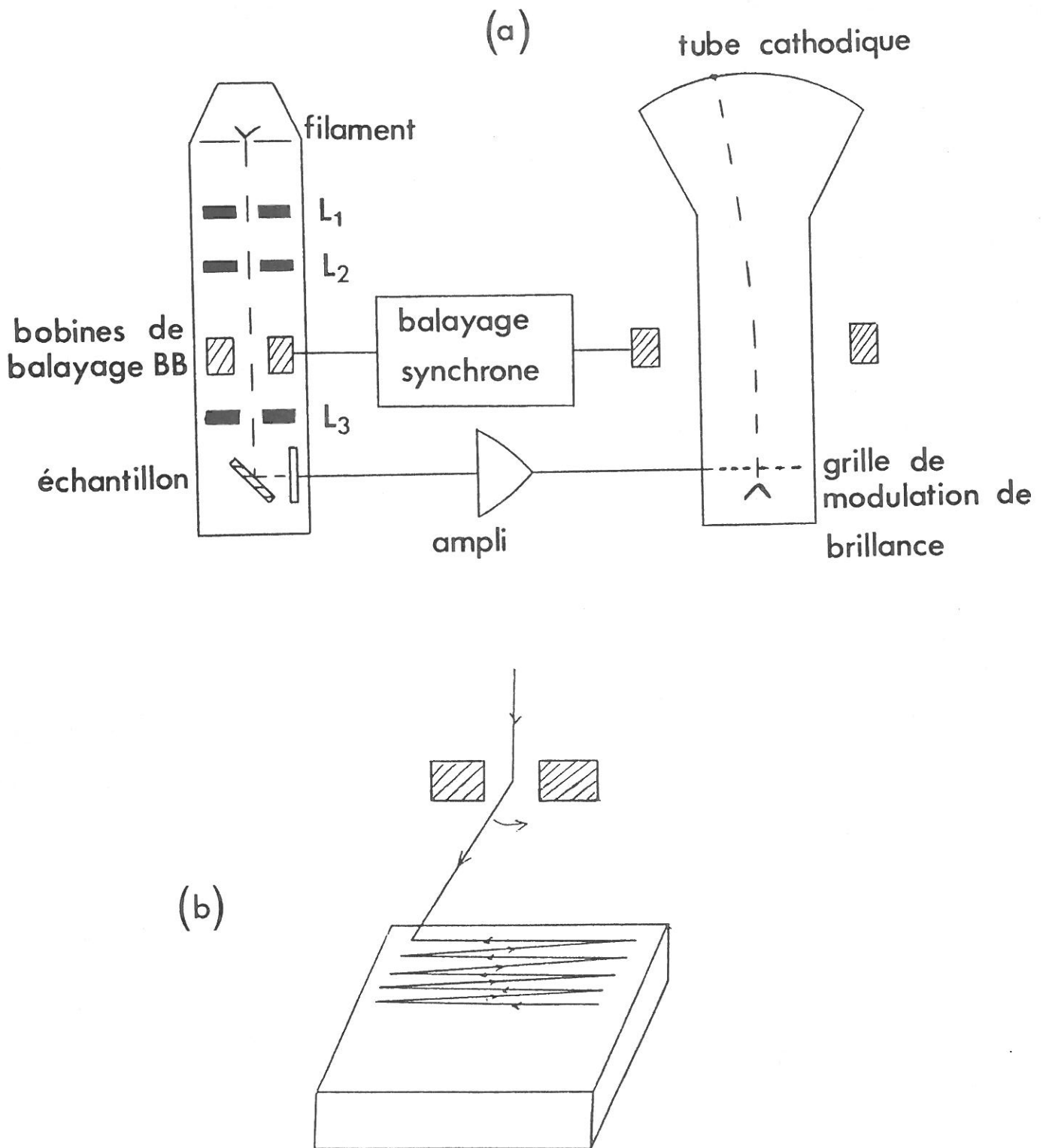


Fig. III-11: Schéma de principe du microscope électronique à balayage (a) et détail de la trame de balayage (b)

- Débits : 10 à 40 sccm d'oxygène pour le tube 76
5 à 500 sccm d'oxygène pour le tube 16
- Distance plasma-surface : 15 cm dans le tube 76
30 cm dans le tube 16
- Longueur plasma : tube 76, 20 cm.
tube 16, 10 cm.
- Temps de traitement : 2 s à 15 minutes.

Nous comparerons essentiellement les angles de contact obtenus avec chaque montage en fonction de divers paramètres (temps de traitement, débit, composition du gaz, ...). Nous présenterons également les résultats d'ATR et d'ESCA obtenus sur quelques échantillons traités.

III. 3.2. Angle de contact. Mouillabilité :

Le choix de cette méthode de caractérisation a été suscité par sa simplicité et sa rapidité de mise en oeuvre. Elle permet d'évaluer l'importance des modifications de surface. Rappelons que les évolutions observées sont dues aux forces intermoléculaires dont, les plus importantes sont les liaisons hydrogène, les forces de dispersion et les interactions dipole-dipole.

Sur les figures présentées par la suite, les points sont une moyenne de plusieurs déterminations. La dispersion sur chaque point étant de 10 à 15 %.

Chaque échantillon est rincé à l'eau, puis à l'éthanol absolu avant d'être séché. Il est ensuite mis sous vide secondaire ($\sim 10^{-5}$ Torr) dans le sas pendant quelques minutes. Le sas est alors mis en communication avec l'enceinte de traitement dans laquelle on monte le polypropylène (cf. figure III.1).

On règle ensuite la pression et le flux d'oxygène, et on laisse s'établir l'équilibre. On commute alors la puissance qui est préréglée à la valeur désirée.

Après traitement, la décharge puis le flux de gaz sont coupés. L'échantillon est redescendu dans le sas. On attend d'avoir atteint un vide d'environ quelques 10^{-5} Torr dans le réacteur pour isoler l'enceinte du sas, remettre celui-ci à la pression atmosphérique et sortir l'échantillon

sur lequel on fait aussitôt (sauf pour l'étude du vieillissement du traitement) la mesure d'angle de contact.

A - Influence du débit et du temps de traitement en oxygène :

Ces deux paramètres sont a priori étroitement couplés dans la mesure où ils caractérisent directement les quantités d'espèces apportées à la surface du substrat.

a. Tube 76

L'évolution de l'angle de contact θ_c avec le temps de traitement pour une décharge à 200 mT d'oxygène avec une puissance incidente de 54 W est représentée pour des flux de 10, 20 et 40 sccm sur les figures III.12, III.13 et III.14.

La décroissance de θ_c avec t_t étant très rapide, nous avons choisi de représenter θ_c en fonction de $\log t_t$. L'angle mesuré sur un échantillon témoin non traité est attribué au temps ζ qui est la durée du transport par le flux des espèces actives depuis le bout de décharge jusqu'à la surface du polypropylène. On admet ainsi que pour tout temps inférieur à ζ , l'angle de contact est celui du témoin.

En négligeant la diffusion axiale, ζ se calcule par la formule suivante :

$$\zeta = \frac{S \times d_{ps}}{q_0} \quad (F52)$$

où S est la section du tube, d_{ps} la distance plasma-surface et q_0 le débit de gaz dans les conditions d'expérience.

On observe donc une décroissance très rapide de θ_c avec t_t , suivie d'un palier. Les valeurs de θ_c initialement de 80° pour l'eau et 53° pour l'éthylène glycol, tombent respectivement à 42° et 25° , soit une diminution de 50 %. Au-delà d'environ une minute d'irradiation, il semble ne plus y avoir d'évolution. L'existence de cette limite s'explique selon Ranby [56] par une compétition entre oxydation et décarboxylation de la surface, c'est-à-dire création et destruction de liaisons CO.

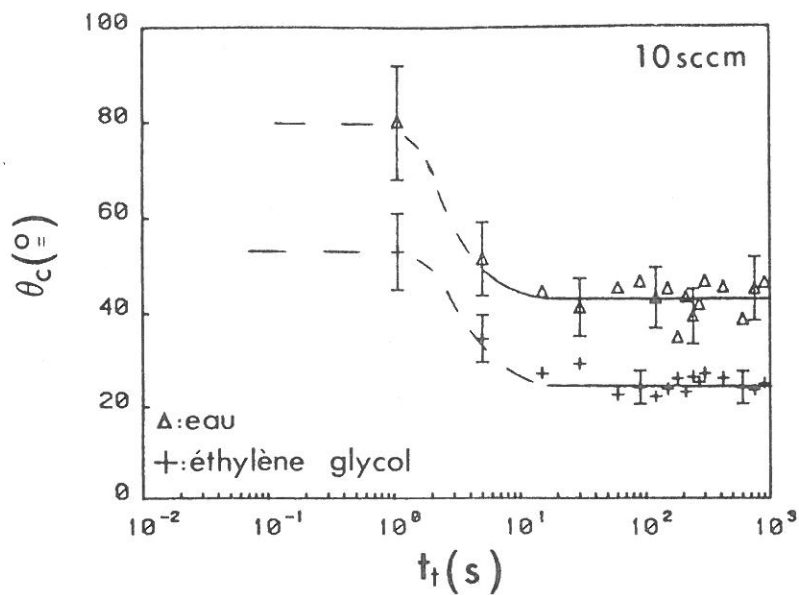


Fig. III-12:

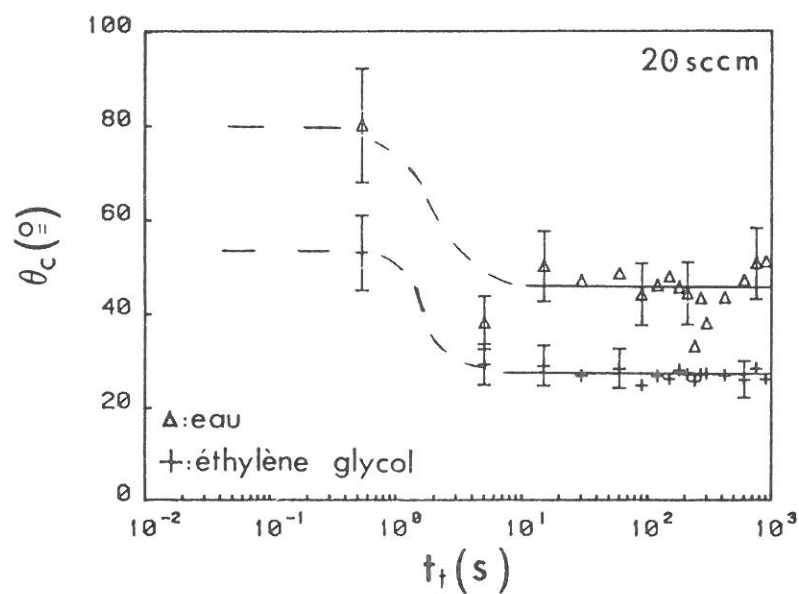


Fig. III-13:

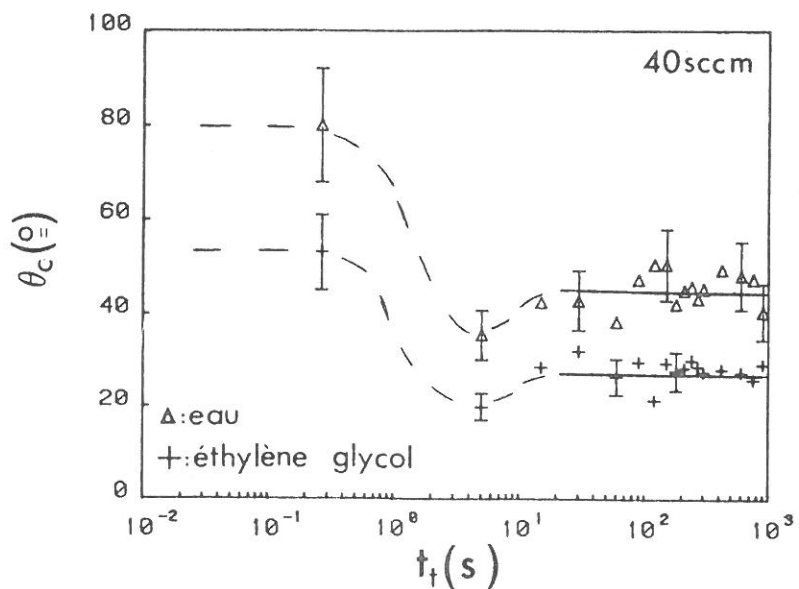


Fig. III-14:

Evolution de l'angle de contact avec la durée du traitement.
Tube 76 à 433 MHz. Oxygène, 200 ml', 54 W, 15 cm plasma - surface

Le seul effet visible de l'augmentation du débit est l'apparition d'un minimum de $\theta_c(t_t)$ aux temps de traitements courts (quelques secondes). Il semble également que la vitesse de décroissance de θ_c avec t_t augmente avec le débit, mais il faudrait disposer d'un générateur microonde pulsé pour pouvoir tracer des points aux temps inférieurs à la seconde afin de compléter le tracé de la courbe dans ce domaine de temps. Dans nos conditions la valeur du palier est indépendante du débit.

b. Tube 16 :

Dans ce dispositif, le gaz derrière la décharge parcourt $L_1 = 17$ cm dans un tube de 16 mm de diamètre puis $L_2 = 13$ cm dans un tube 76. La formule de calcul de ζ défini précédemment s'écrit alors :

$$\zeta = (S_1 \times l_1 + S_2 \times L_2) / q_v \quad (F53)$$

avec S_1 et L_1 section et longueur du parcours dans le 1er tube

S_2 et L_2 section et longueur du parcours dans le 2ème tube.

Les figures III.15.a et III.15.b. montrent l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps de traitement à différents débits pour une pression de 1 Torr.

θ_c décroît rapidement puis semble se stabiliser pour des temps de traitement supérieurs à environ 10 à 20 secondes. L'augmentation du débit à pression fixée abaisse la valeur du palier.

Dans certaines conditions (plus de 3 minutes à 500 sccm) l'angle θ_c remonte et le matériau blanchit (au lieu de rester transparent). Il est possible que cet effet soit dû à l'échauffement du matériau par le flux de gaz, qui n'a plus le temps de se refroidir suffisamment avant d'atteindre l'échantillon. Rappelons que la température du gaz dans la décharge peut atteindre plus de 600 K (327° C, voir paragraphe II.2.2.B) et que la température de fusion du PP est de 176° C.

Remarque : Le comportement de θ_c avec l'eau à 250 sccm n'a pas été confirmé par les mesures à l'éthylène glycol. Nous n'en tiendrons donc pas compte.

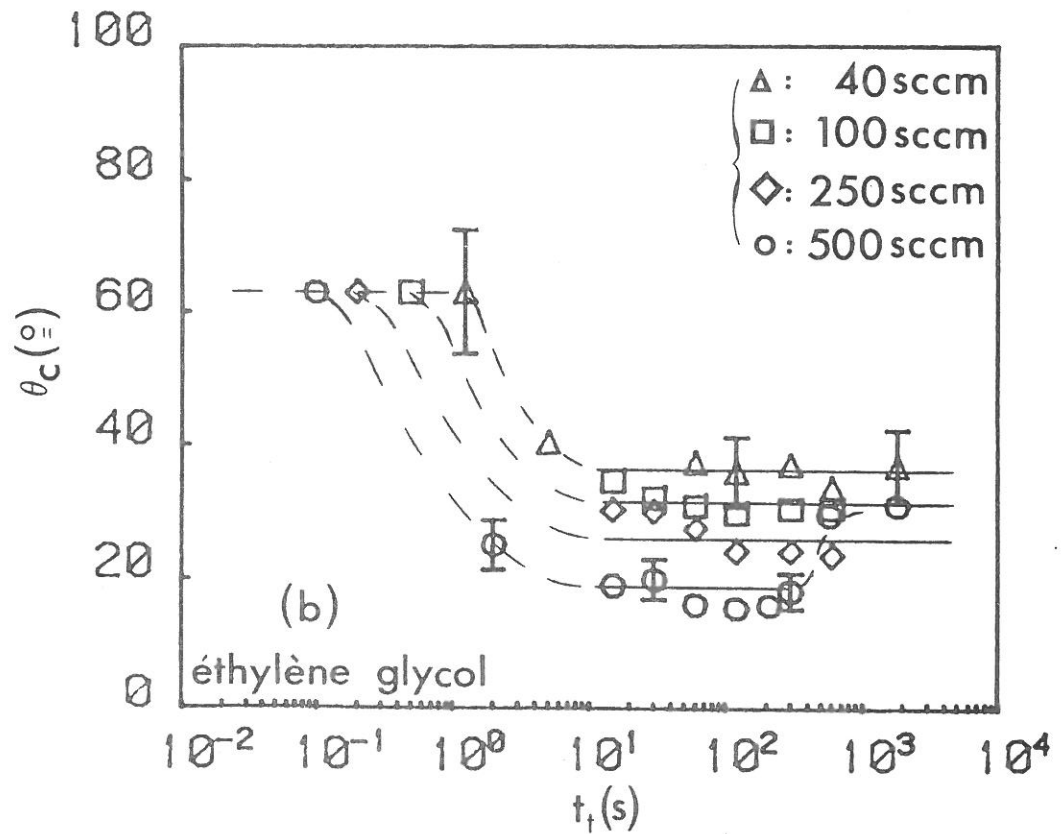
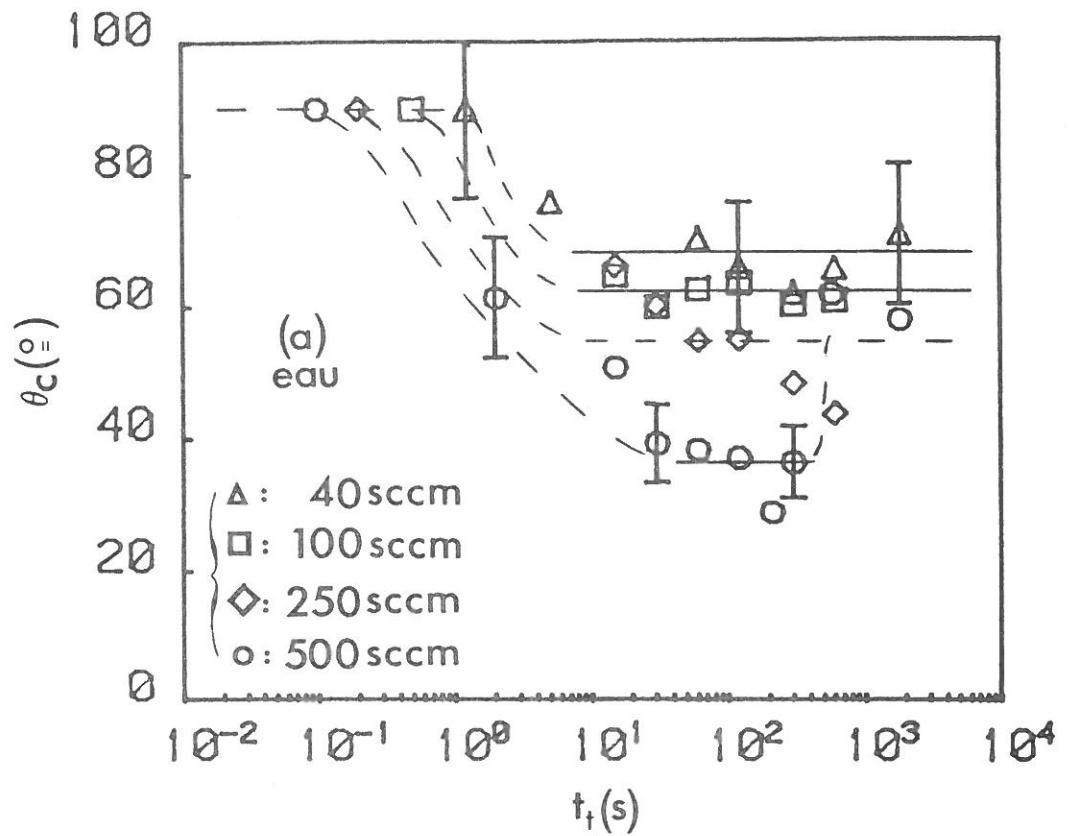


Fig.III-15: Evolution de l'angle de contact avec la durée du traitement.
Tube 16 à 433 MHz, oxygène, 1 Torr, 30 cm plasma - surface

B - Influence de la composition du mélange Ar-O₂ :

L'influence de ce paramètre a été étudié dans le tube 76 à 200 mT de pression totale et avec une distance plasma-surface de 3 cm pour $t_t = 300$ s.

On observe figure III.16 que l'argon n'a aucun effet sur l'angle θ_c : ceci peut sans doute s'expliquer par le fait que ni espèce chargée, ni espèce active (dont les durées de vie sont très courtes en argon) n'atteignent la surface du matériau. Par contre, dès que l'on ajoute un peu d'oxygène, θ_c diminue de près de 25 %. Le traitement en présence d'oxygène est dû aux espèces actives à longue durée de vie : oxygène atomique et oxygène singulet. Au delà de 10 % d'oxygène, l'ajout d'oxygène dans le mélange n'apporte que peu de modifications à l'angle de contact mesuré, pour le temps de traitement choisi.

On peut constater que l'angle θ_c obtenu à 100 % d'oxygène est supérieur à celui déterminé précédemment (par. III.3.2.A1) en oxygène pur également . Il faut cependant noter que la distance plasma-surface est ici de 3 cm au lieu de 15 cm dans le cas précédent. L'échauffement de la surface est plus important à 3 cm du bout de décharge qu'à 15 cm, ce qui peut expliquer l'écart observé, l'énergie thermique réduisant l'énergie de décrochage de l'oxygène en surface.

C - Stabilité du traitement :

La tenue du traitement dans le temps (stockage) est vis-à-vis du lavage est un problème important pour les applications industrielles.

Nous avons donc observé l'évolution après traitement et après lavage de l'angle de contact obtenu lors d'une exposition au plasma du polymère dans le tube 16:

a. Vieillessement :

Des échantillons traités 5 minutes à 200 mT d'oxygène à 30 cm du bout de décharge avec un flux de 40 sccm, ont été conservés dans le noir (à l'abri des photons) en atmosphère ambiante jusqu'à une semaine après le traitement. La figure III.17 représente nos résultats expérimentaux. Compte-tenu de l'incertitude sur les valeurs des mesures, il ne semble pas

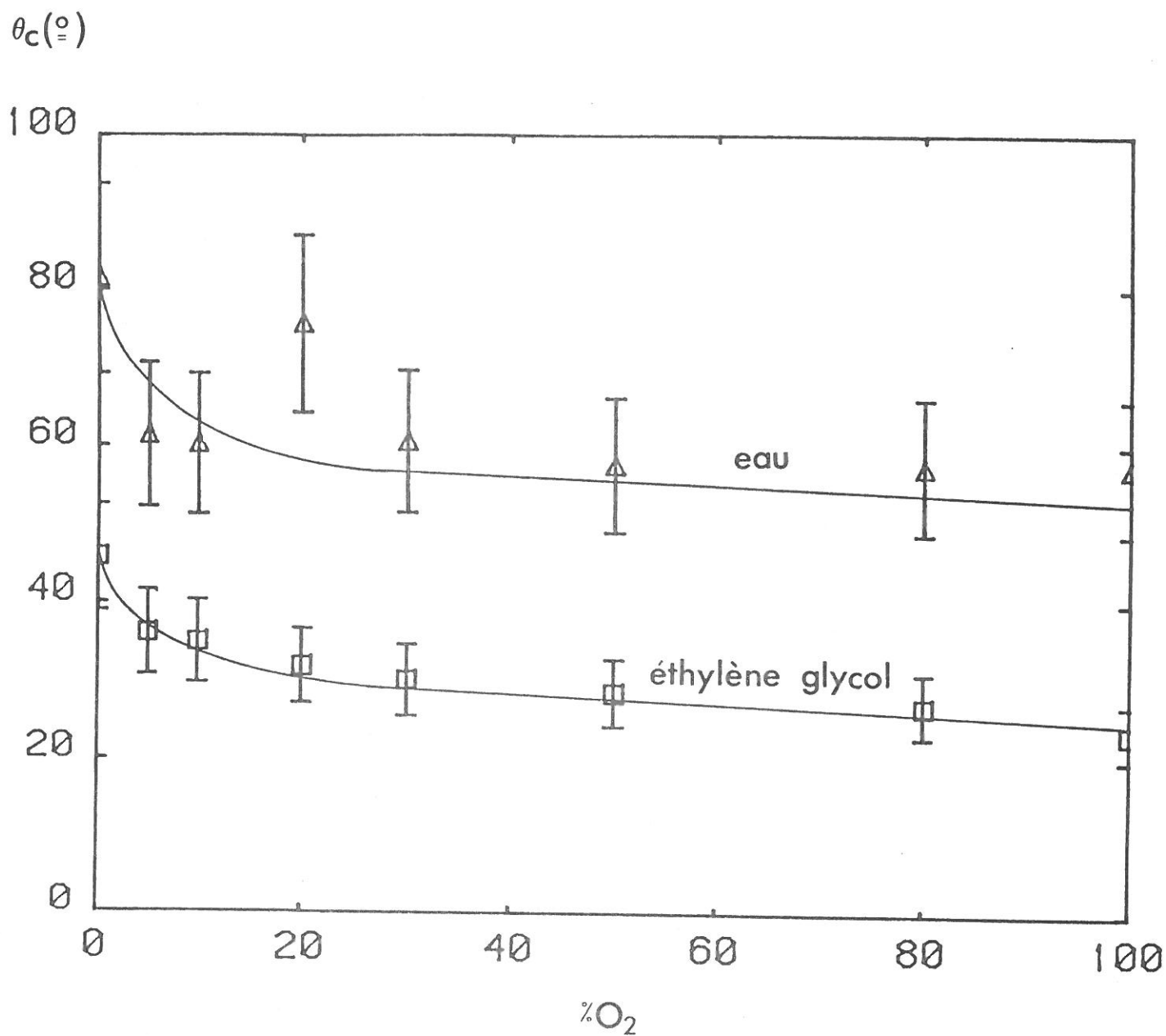


Fig. III-16: Evolution de l'angle de contact en fonction de la teneur en oxygène dans l'argon. Tube 76 à 433 MHz, pression totale= 200 mT, 3 cm plasma - surface, 300 s de traitement

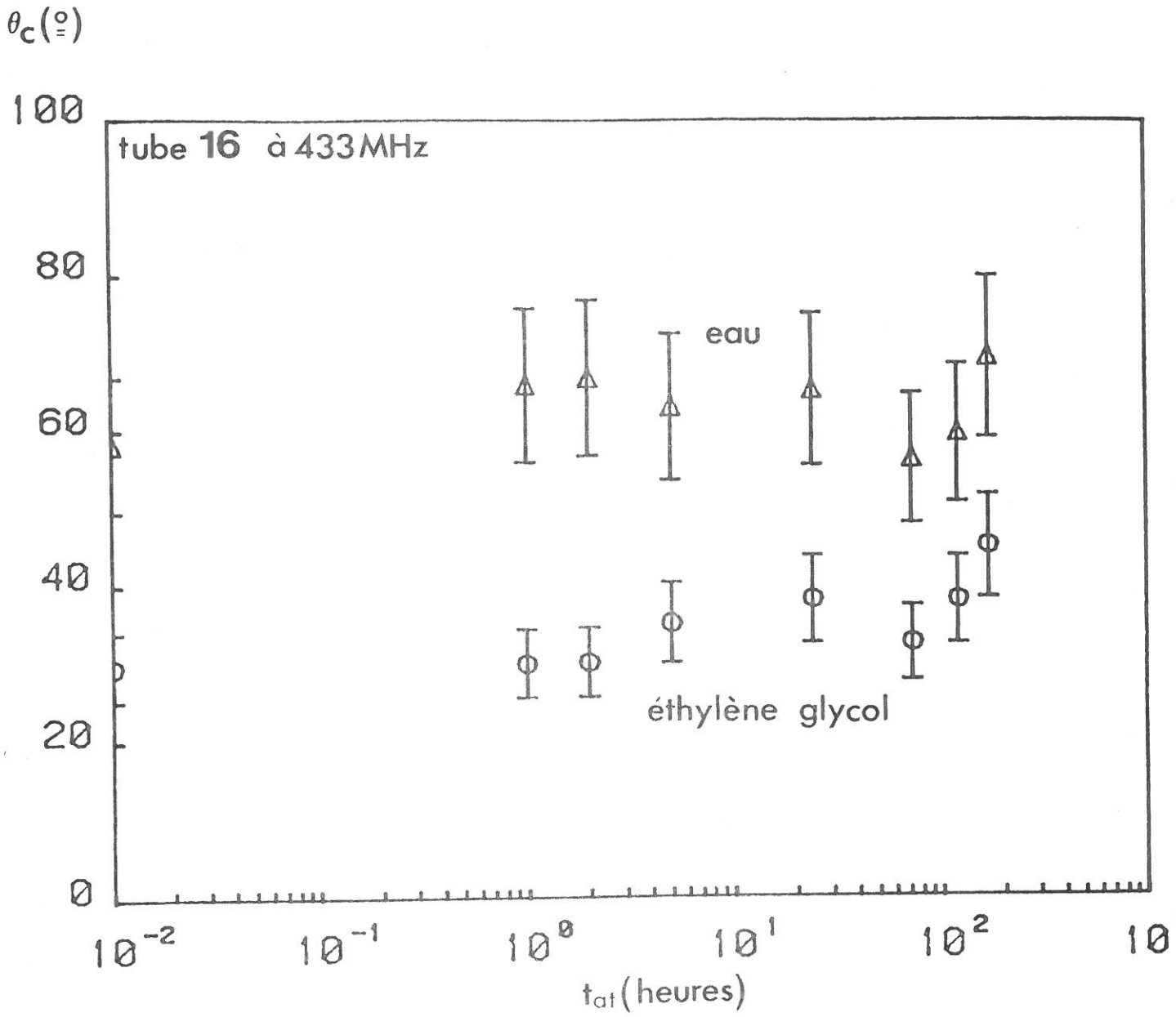


Fig. III-17: Evolution dans l'air de l'angle de contact après traitement de 60 s à 200 mT en oxygène. 40 sccm, 30 cm plasma - surface

y avoir d'évolution notable jusqu'à 72 heures (3 jours). Au delà, il semble y avoir une tendance de θ_c à remonter. Cette augmentation est cependant relativement lente (échelle des temps logarithmique) puisqu'on peut l'évaluer à 10° en 4 jours.

b. Influence du lavage :

Nous avons lavé à l'eau certains échantillons après traitement dans le tube 16 en oxygène. Nous avons observé sur les échantillons traités une augmentation de θ_c après lavage. Cette augmentation de θ_c était d'autant plus forte que le traitement avait fortement modifié la surface. La remontée de θ_c reste cependant inférieure à 13° (1T d'oxygène à 500 sccm pendant 2 minutes).

Ce comportement pourrait indiquer la présence d'une couche dégradée en surface, constituée de morceaux de chaîne n'étant plus attachés au matériau et fortement modifiés par la création de groupements fonctionnels CO.

Voyons maintenant la nature et l'importance des fonctions chimiques qui restent en surface après lavage.

III. 3.3. Fonctionnalité et état de surface :

A - Nature des modifications chimiques

Les modifications chimiques de la surface de quelques échantillons traités ont été suivies par infrarouge A.T.R. et ESCA.

Les spectres ATR que nous présenterons par la suite ont été traités de la façon suivante : on a mesuré l'absorbance ($A = 1 - \frac{I_T}{I_0}$ où I_T et I_0 sont les intensités transmise et incidente) par rapport à une ligne de base joignant la transmittance à 1900 cm^{-1} à celle à 450 cm^{-1} dans ce domaine de nombre d'onde. On soustrait ensuite le spectre du témoin obtenu de la même façon. Ce traitement permet de mettre en évidence de façon beaucoup plus nette les modifications du spectre. Dans ces conditions, toute valeur positive de $(A - A_{\text{témoin}})$ indique donc une absorption plus intense sur l'échantillon traité par rapport à un échantillon non traité, c'est à dire création de nouvelles fonctions ou augmentation de la concentration des

fonctions correspondant au domaine d'absorption considéré. A l'inverse, une différence $(A - A_{\text{témoin}})$ négative signale la disparition ou la diminution de la concentration des fonctions absorbant dans le domaine observé.

Nous allons nous attacher maintenant à décrire un spectre typique obtenu lors de nos traitements. Ce spectre est représenté figure III.18.

On peut distinguer 2 phénomènes qui sont l'apparition de nouvelles bandes et la disparition partielle d'autres bandes.

- Nouvelles bandes d'absorption $(A - A_{\text{témoin}} > 0)$:

De la plus intense à la plus faible, on les trouve :

1) vers 1190 cm^{-1} : elle peut correspondre aux fonctions ester $\left(- \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{C} - \right)$ ou alcool tertiaire $(\text{C} - \text{OH})$.

2) vers 1130 cm^{-1} : la fonction alcool tertiaire et la liaison $(- \text{C} - \text{O} - \text{C} -)$ absorbent à cette valeur.

3) vers 1225 cm^{-1} : elle peut être due à la vibration du $\text{C} - \text{O}$ d'un ester.

4) vers $1070, 1020$ et 1000 cm^{-1} : ces bandes sont susceptibles de révéler la présence d'alcool primaire $(- \text{CH}_2 - \text{OH})$

5) vers 970 cm^{-1} : cette zone correspond à la liaison insaturée $\text{C} = \text{C}$ située près d'un $\text{C} - \text{O}$ ou d'un $\text{C} = \text{O}$. Elle signale les fonctions $\left(- \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \text{ ou } - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \right)$.

6) vers 840 cm^{-1} : il peut s'agir d'un époxyde $\left(- \text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \right)$.

- Bandes diminuées $(A - A_{\text{témoin}} < 0)$:

Elles sont situées :

1) Dans la zone 800 à 1000 cm^{-1} (vers $840, 860-890, 910-960$ et 985

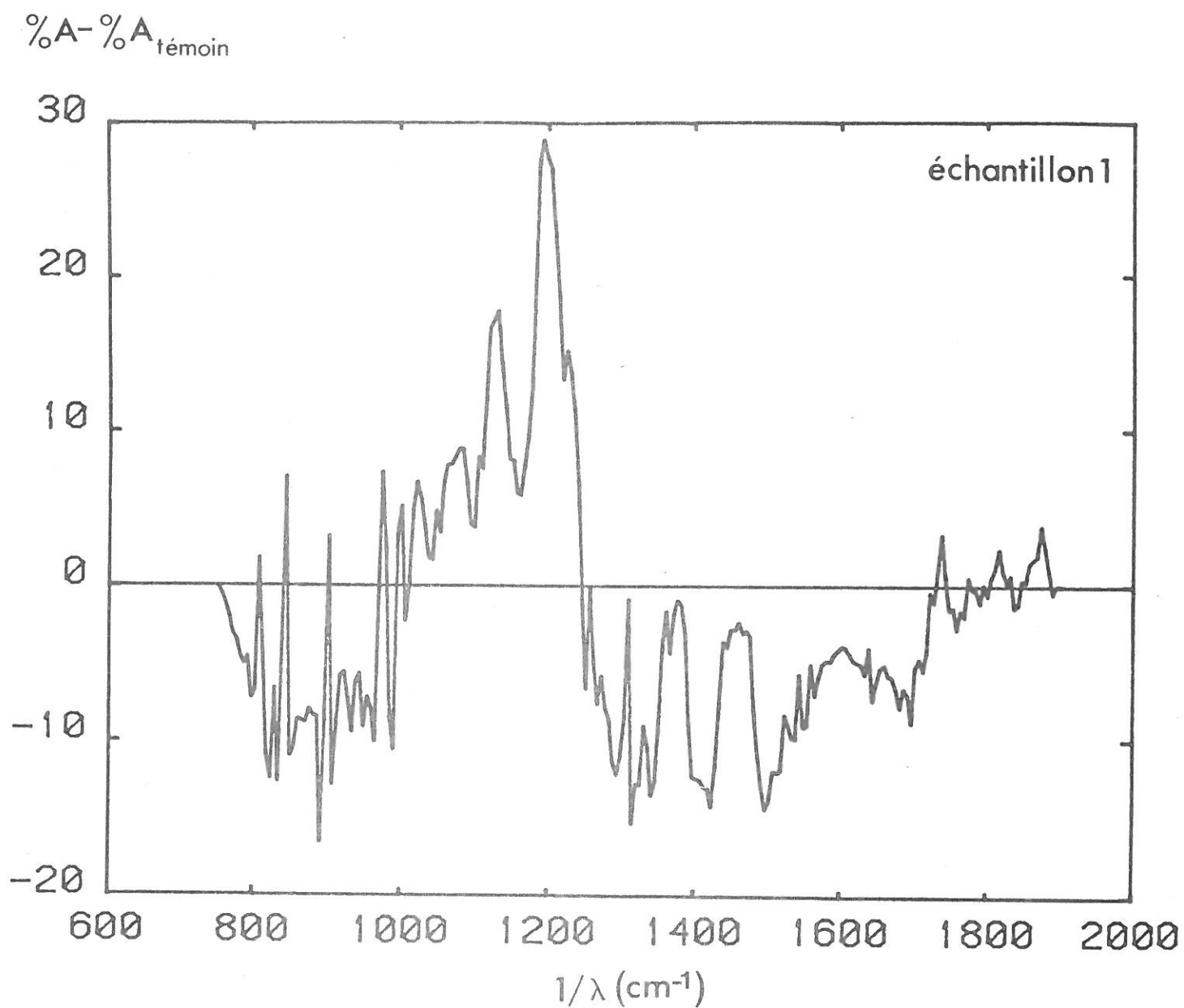


Fig.III-18: Spectre A.T.R. différentiel. Tube 76 à 433 MHz, oxygène, 200 mT, 10 sccm, 30 s de traitement, 15 cm plasma - surface

cm⁻¹) : elles sont dues aux liaisons C - C, C - H, CH₂ et - C = C -

2) Dans le domaine 1250 - 1410 cm⁻¹ ; ce sont essentiellement les liaisons précédemment citées (1)) qui se manifestent avec des bandes vers 1295, 1310, 1335 et 1410 cm⁻¹.

3) Entre 1460 et 1750 cm⁻¹ : cette zone peut constituer une harmonique de la zone 2920 - 3500 cm⁻¹ qui contient une bande d'absorption large et intense de CH₂. Elle peut aussi correspondre à des fonctions cétone C - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - C et acide - C - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - OH. L'acide donne également lieu à une absorption vers 1280 - 1320 cm⁻¹. La première hypothèse est cependant la plus probable dans la mesure où on s'attend plutôt à greffer de l'oxygène lors du traitement qu'à en faire partir du matériau. Notons que dans ce domaine, on peut avoir diminution de la bande éthylénique (C = C) située vers 1640 cm⁻¹.

Nous n'observons pas dans le cas présent, la bande à 1735 cm⁻¹ (C = O) suivie par de nombreux auteurs [16, 18-20, 55, 60] pour étudier l'oxydation de la surface.

En définitif, les bandes dont l'évolution nous intéresse plus particulièrement sont celles à 1190, 1130, 1225, 1070, 1020, 1000, 970, et 840 cm⁻¹ d'une part, 1640 et 1735 cm⁻¹ d'autre part.

L'ESCA confirme la fixation d'oxygène sous forme C-O et C = O comme le montre l'exemple figure III.19. Le pic C_{1s} est décomposé en 3 composantes : l'une due aux liaisons C - C à 285 eV est la principale bien évidemment (la surface du pic est proportionnelle à la concentration des liaisons correspondantes en surface), la seconde à 286.7 eV révèle la présence de liaisons C - O (environ 9 %) et la dernière à 288.7 eV signale des liaisons C = O (environ 3 %)

Essayons de dégager maintenant des spectres obtenus l'influence apparente de quelques paramètres importants. Les spectres ATR sont représentés sur les figures III.20 à III.24.

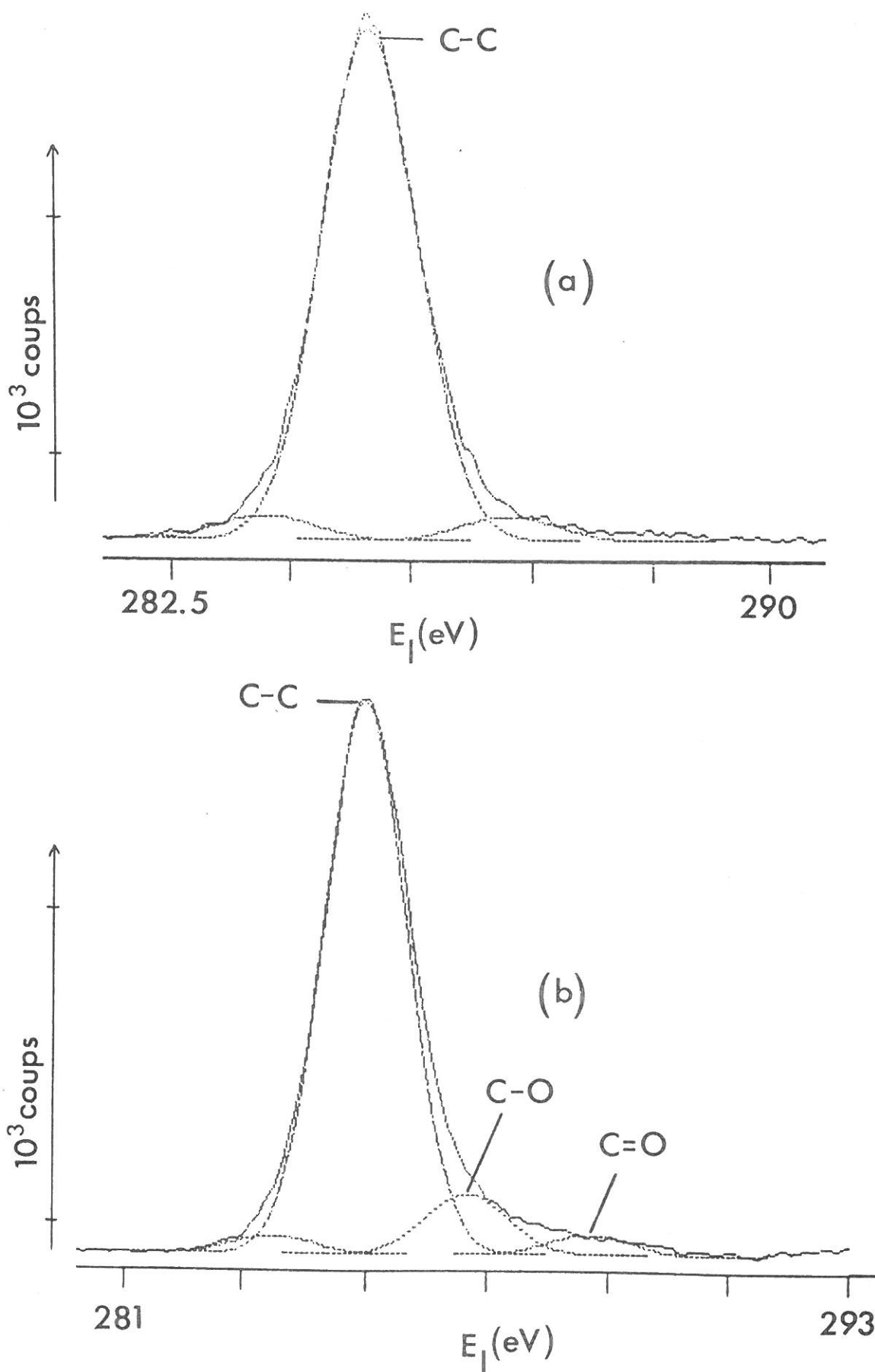




Fig.III-19: Pic ESCA C_{1s} (a) du polypropylène non traité et (b) du polypropylène traité 600 secondes à 200 mT d'oxygène, 20 sccm, 15 cm plasma - surface Tube 76 à 433 MHz

B - Evolution des modifications chimiques

a. Influence du temps de traitement :

- Tube 76 :

Les différences d'absorbance par rapport au témoin ($A - A_{\text{témoin}}$) des principales bandes observées sont données dans le tableau ci-dessous :

| fonction |  | C-O-H | C-O | CH ₂ -OH | | | C=C-C-O |  | C=C | C=O |
|-----------------------------------|---|-------|------|---------------------|------|------|---------|---|-------|------|
| | C-OH | C-O-C | | | | | C=C-C=O | | | |
| bande cm ⁻¹ ech. | 1190 | 1130 | 1225 | 1070 | 1020 | 1000 | 970 | 840 | 1640 | 1735 |
| 1 | 29 | 18 | 15.3 | 8.8 | 6.7 | 5.1 | 7.45 | 7 | -7.45 | 3.53 |
| 2 | 17.6 | 12 | 5.5 | 6.7 | 0 | 6.07 | 5.1 | 8.6 | -8.6 | 10 |

L'échantillon 1 a été traité 30 secondes à 200. mT d'oxygène, 10 sccm avec une distance plasma-surface de 15 cm, puis lavé.

L'échantillon 2 a été traité 12 minutes et 30 secondes à 20 sccm dans les mêmes conditions que l'échantillon 1.

L'ATR (figures III.18 et III.20 et tableau ci-dessus) semble indiquer une diminution d'intensité des bandes à 1190, 1130, 1225 et 1020 cm⁻¹. Compte-tenu de l'évolution de l'angle de contact dans ces conditions, ces variations pourraient signaler une dégradation de la surface aux temps de traitement longs.

L'analyse ESCA (spectre figure III.19 pour un échantillon traité 10 minutes ou 10 secondes dans les mêmes conditions que l'échantillon 2) ne montre pas d'évolution significative des quantités de liaisons C-O (9.5 %) et C = O (3 %) avec le temps de traitement. Cette technique ne permet pas de séparer les différentes fonctions chimiques et il faudrait sans doute

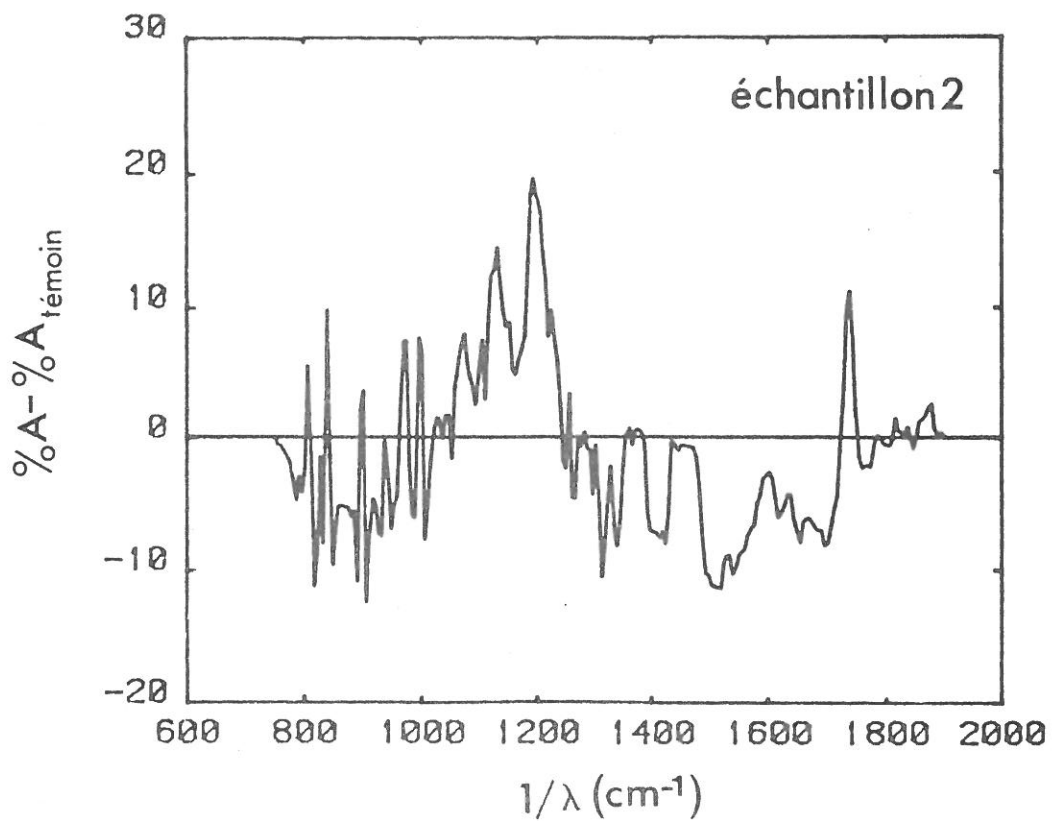
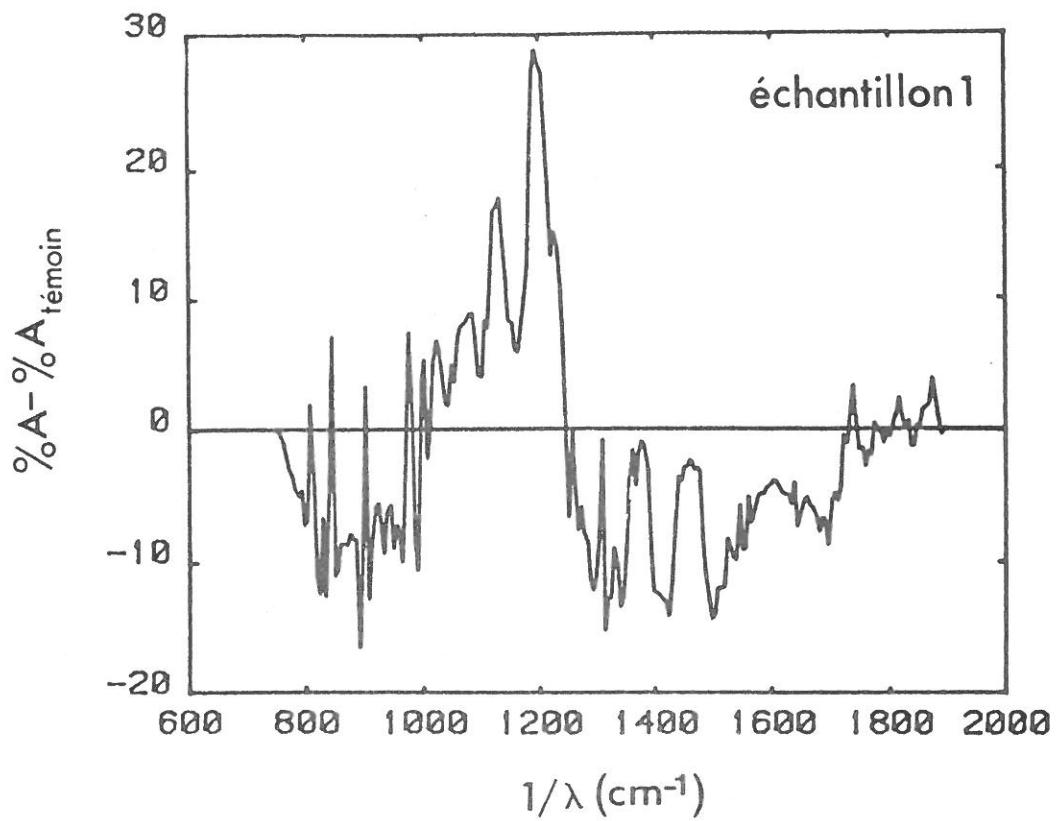


Fig. III-18 (haut) et III-20 (bas). Spectres A.T.R. différentiels.

Tube 76 à 433 MHz, oxygène, 200 mT, 15 cm plasma - surface

Echantillon 1: 30 s à 10 sccm



Echantillon 2: 750 s à 20 sccm

envisager l'utilisation de procédés de dérivation ou du SIMS [65] (spectrométrie de masse des ions).

Notons que les profondeurs analysées par ATR ($\sim 1\mu$) sont environ 100 fois plus grandes que par ESCA ($\sim 100 \text{ \AA}$) et qu'il faut donc être prudent dans l'interprétation simultanée des résultats de ces deux techniques. Ainsi, une augmentation importante des bandes CO observée en ATR peut ne pas être décelée en ESCA si elle traduit simplement une pénétration du traitement plus importante.

- Tube 16 :

Les spectres ATR des échantillons 3 (200 mT, oxygène, 40 sccm, 2 s de traitement, distance plasma-surface = 30 cm et lavé) et 4 (mêmes conditions mais avec 120 s de traitement) représentés figures III.21 et III.22 font apparaître par rapport au témoin les différences d'absorbance suivantes :

| fonction |  | C-O-C | C-O | CH ₂ -OH | | | C=C-C-O |  | C=C | C=O |
|-----------------------------------|---|-------|------|---------------------|------|------|---------|---|------|-------|
| | C-OH | C-OH | | | | | C=C-C=O | | | |
| bande cm ⁻¹ ech. | 1190 | 1130 | 1225 | 1070 | 1020 | 1000 | 970 | 840 | 1640 | 1735 |
| 3 | 35.6 | 26.4 | 24.4 | 17 | 14.2 | 4.7 | 3 | 4.7 | -3.1 | 11.25 |
| 4 | 41.9 | 30.6 | 27.7 | 20.4 | 14.7 | -6.8 | -12.6 | -19.4 | -4 | 6.23 |

L'analyse ATR des échantillons 3 et 4 (2 et 120 secondes de traitement dans les mêmes conditions) ne montre pas de changements notables des intensités des bandes à 1190, 1130, 1225 et 1070 cm⁻¹, lorsque le temps de traitement augmente. Là encore, vu les résultats d'angle de contact, il semblerait que l'augmentation du temps de traitement conduise à une dégradation de la surface.

L'analyse ESCA d'un échantillon traité 2 minutes à 200mT d'oxygène

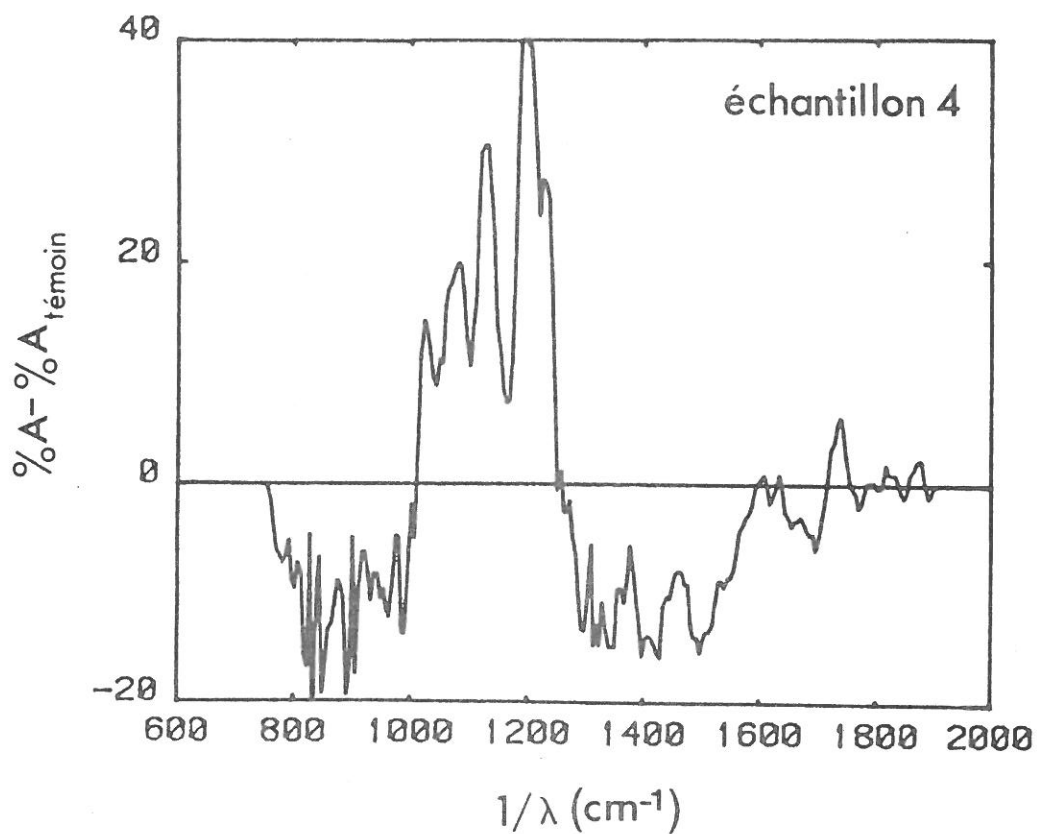
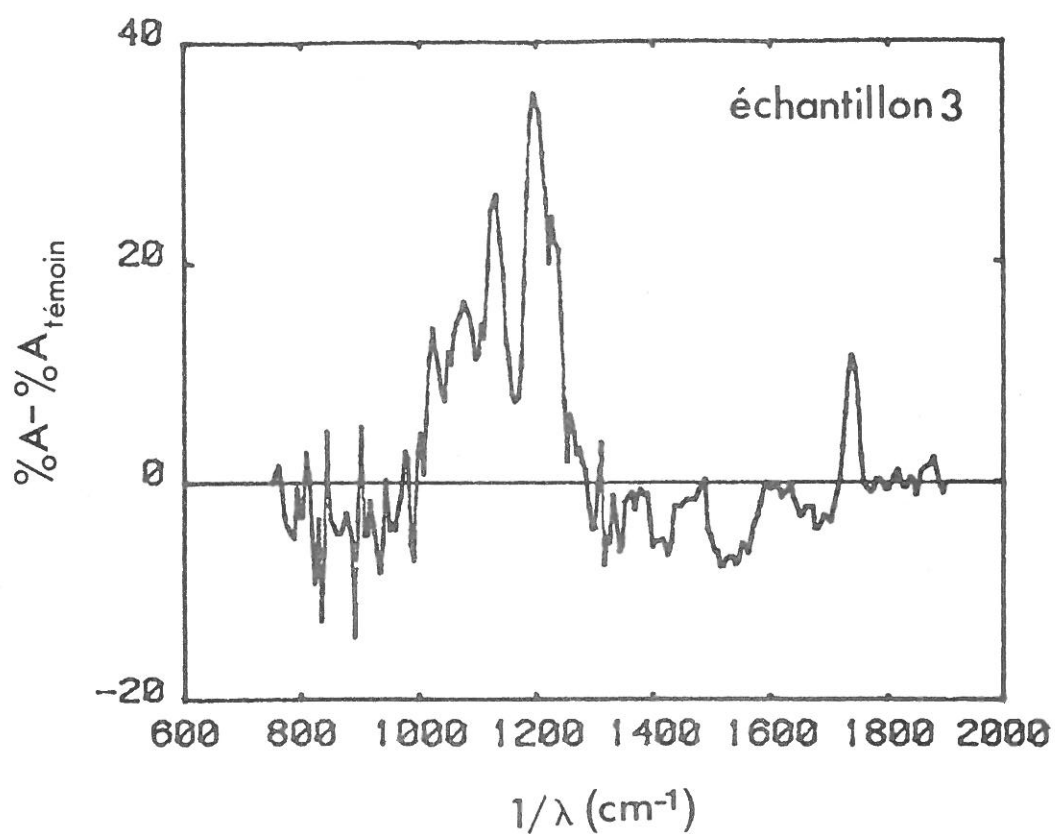


Fig. III-21 (haut) et III-22 (bas) : Spectres ATR différentiels

Tube 16 à 433 MHz, oxygène, 200 mT, 40 sccm, 30 cm plasma - surface,
2 s (éch. 3) et 120 s (éch. 4) de traitement

avec un flux de 40 sccm ne montre pas de différence notable (compte-tenu de la précision de la méthode qui est de quelques pourcents) avec le tube 76. Signalons que pour ce traitement avec le tube 16, le lavage ne modifie pas l'angle de contact.

b. Influences du débit et de la pression :

Elles ont été observées dans le tube 16 pour des raisons purement technologiques : un flux de 500 sccm fait monter la pression dans l'enceinte à 1 Torr en oxygène ; or la puissance du générateur ne permet plus de créer une décharge dans le tube 76 à cette pression.

Nous n'avons de résultats qu'en ESCA pour ce paramètre. Trois échantillons ont été traités dans le tube 16 avec les conditions et les résultats suivants :

| échantillon | pression (T) | débit (sccm) | C - O (%) | C = O (%) |
|-------------|--------------|--------------|-----------|-----------|
| A | 1 | 40 | 8 | 3 |
| B | 1 | 500 | 13.6 | 8.8 |
| C | 0.2 | 40 | 8 | 3 |

Le temps de traitement est de 2 minutes et la distance plasma-surface de 30 cm pour les 3 échantillons. Aucun n'a été lavé après traitement.




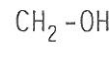
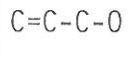





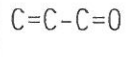
On constate une augmentation de l'oxydation de surface lorsque le débit croît à pression fixée. Cet accroissement de la quantité de liaisons C - O et C = O créées en surface explique la diminution observée de l'angle de contact lorsqu'on augmente le débit de gaz à pression, temps de traitement et distance plasma-surface fixés.

En revanche, l'augmentation de pression, à débit, temps de traitement et distance plasma-surface fixés, ne semble pas modifier l'importance de l'oxydation en surface. Cette indépendance du traitement avec la pression a été vérifiée par des mesures d'angle de contact à 200 mT et 1T avec 40 sccm dans le tube 16.

c. Influence du lavage :

Elle a été observée en A.T.R. et en ESCA sur l'échantillon B (1T en O₂, 500 sccm, distance plasma-surface de 30 cm, 120 secondes de traitement).

Les résultats d'ATR sont les suivants :

| Fonction |  |  |  |  | | |  |  |  |  |
|-----------------------------------|---|---|---|---|------|------|--|---|---|---|
| |  |  | | | | |  | | | |
| bande cm ⁻¹ éch. | 1190 | 1130 | 1225 | 1070 | 1020 | 1000 | 970 | 840 | 1640 | 1735 |
| lavé | 25 | 13.6 | 14.9 | 7.8 | 5.8 | 11.5 | 10.8 | 15.6 | -2.7 | 0 |
| non lavé | 39.3 | 27.1 | 26.4 | 18.3 | 14.6 | 8.7 | 7.5 | 10.17 | 0 | 5.4 |

La comparaison des spectres figure III.23 (lavé) et figure III.24 (non lavé) fait apparaître à la suite du lavage une diminution des intensités des bandes à 1190, 1130, 1225, 1070 et 1020 cm⁻¹ ainsi qu'à 1735 cm⁻¹ et une augmentation assez faible cependant, des bandes à 1000, 970 et 840 cm⁻¹. Ces variations semblent indiquer une diminution de la quantité de groupements CO en surface.

Ce résultat est confirmé par l'analyse ESCA de ces deux échantillons où il apparaît avant lavage environ 13.6 % de liaisons C - O et 8.8 % de C = O, et après lavage à l'eau 8.4 % de C - O et 3.8 % de C = O.

Il est probable que le traitement de surface, dans les conditions utilisées, produise une couche dégradée en surface, constituée d'unités détachées du matériau et fortement oxydées, que le lavage dissout et balaye.

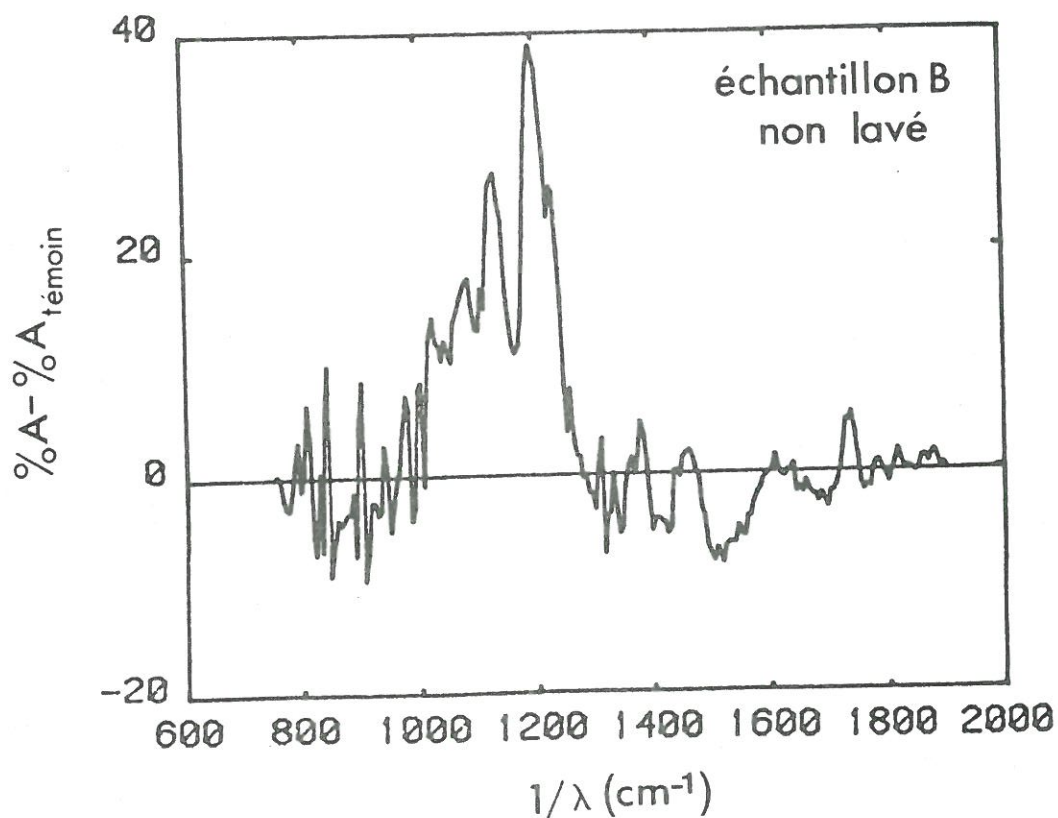
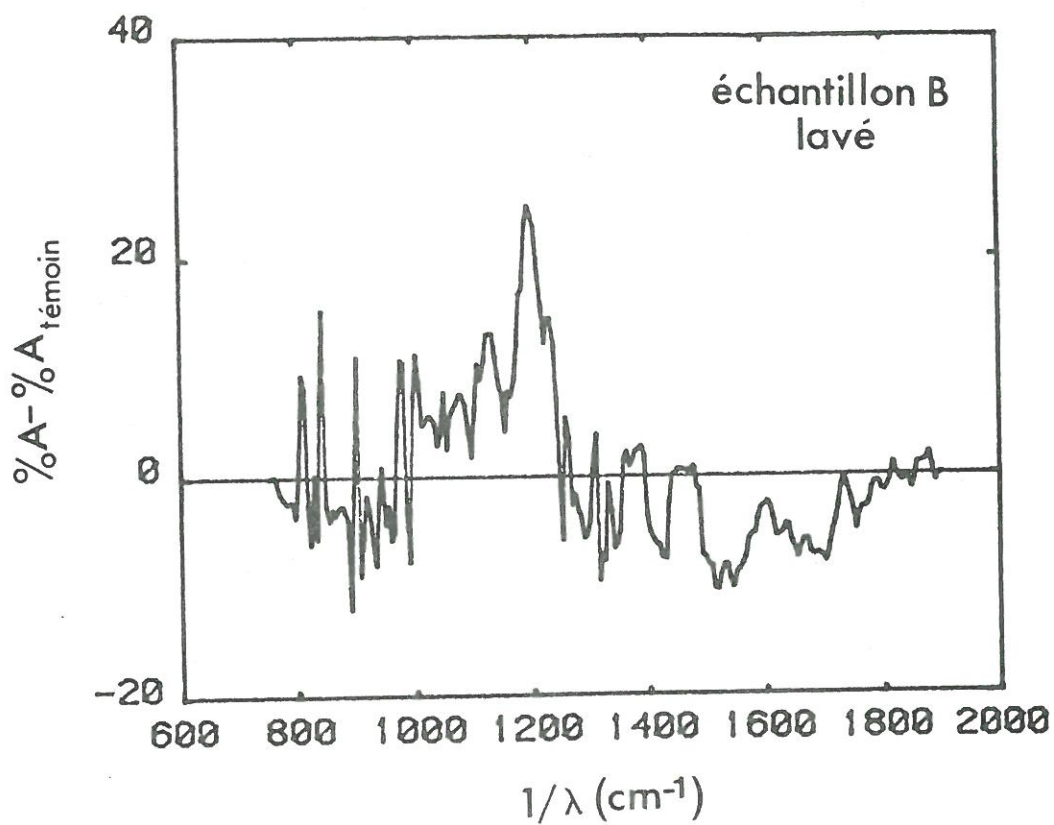


Fig. III-23 (haut) et III-24 (bas) : Spectres ATR différentiels après et avant lavage du polypropylène traité 120 s à 1 T, 500 sccm d'oxygène dans le tube 16 à 433 MHz, 30 cm plasma - surface

d. Conclusion :

Il semblerait que, dans nos conditions, l'augmentation du temps de traitement conduise à une dégradation de la surface, lorsqu'on atteint le palier de saturation de $\theta_c = f(t_t)$. Les analyses effectuées ne semblent pas indiquer d'autre effet du temps de traitement.

L'augmentation du débit de gaz dans le tube 16 entraîne un accroissement de la quantité de fonctions C - O et C = O créées en surface. On observe simultanément une diminution de l'angle de contact. Ceci s'explique sans doute par un accroissement de la quantité d'espèces actives apportées en surface du matériau.

En revanche, le lavage à l'eau de la surface entraîne une diminution des liaisons C - O et C = O due sans doute à l'élimination d'une couche dégradée fortement oxydée en surface. Sur le plan industriel, où la partie intéressante du traitement est celle qui reste, il faut donc considérer ensemble les rôles du débit et du lavage.

Les résultats d'analyse chimique (ATR et ESCA) de la surface sont pour l'instant encore trop fragmentaires pour pouvoir donner de façon nette l'influence des paramètres temps de traitement, débit et lavage. Il serait nécessaire d'effectuer des spectres ATR de façon systématique pour vérifier les tendances observées, et des spectres ESCA sur les échantillons les plus significatifs.

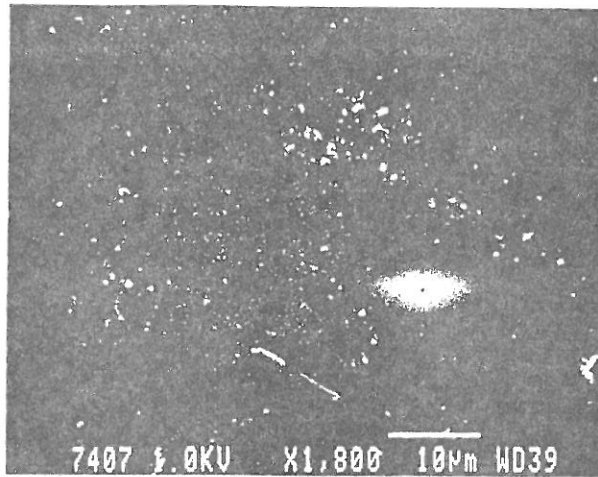
Nous avons également essayé d'observer les modifications physiques de la surface après traitement.

C. Etat de surface :

Les photographies au MEB de la planche 1 montrent que le traitement plasma a un effet mécanique sur la surface, même lorsque le bout de décharge est à 15 cm du polypropylène. La microrugosité de surface tend à abaisser l'angle de contact, dans une proportion mal définie [55].

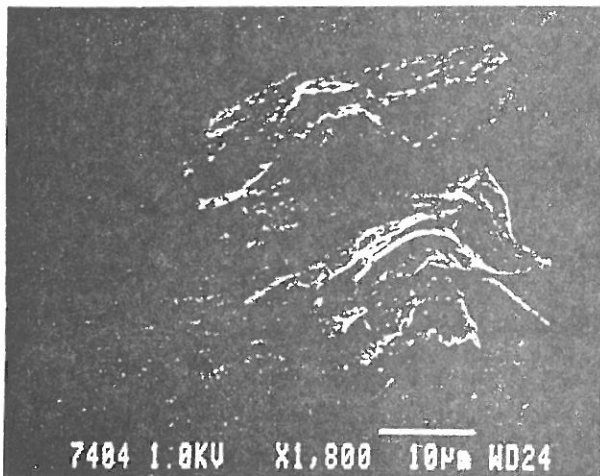
Les dépôts que l'on observe (photo n° 2) à la surface du matériau suggèrent que les espèces actives du plasma arrachent des fragments microscopiques du polymère, fragments qui peuvent ensuite se redéposer sur la surface ou être emportés par le flux de pompage hors du réacteur.

1

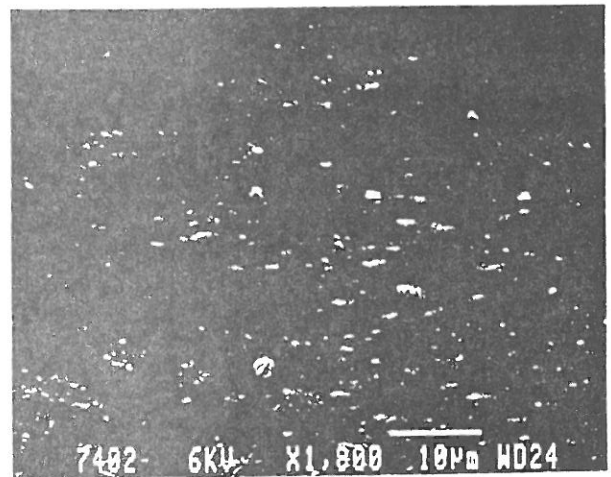


Polypropylène non traité

2



3



Polypropylène traité 600 s à 200 mT, 20 sccm d'oxygène dans le tube 76 à 433 MHz, 15 cm plasma - surface

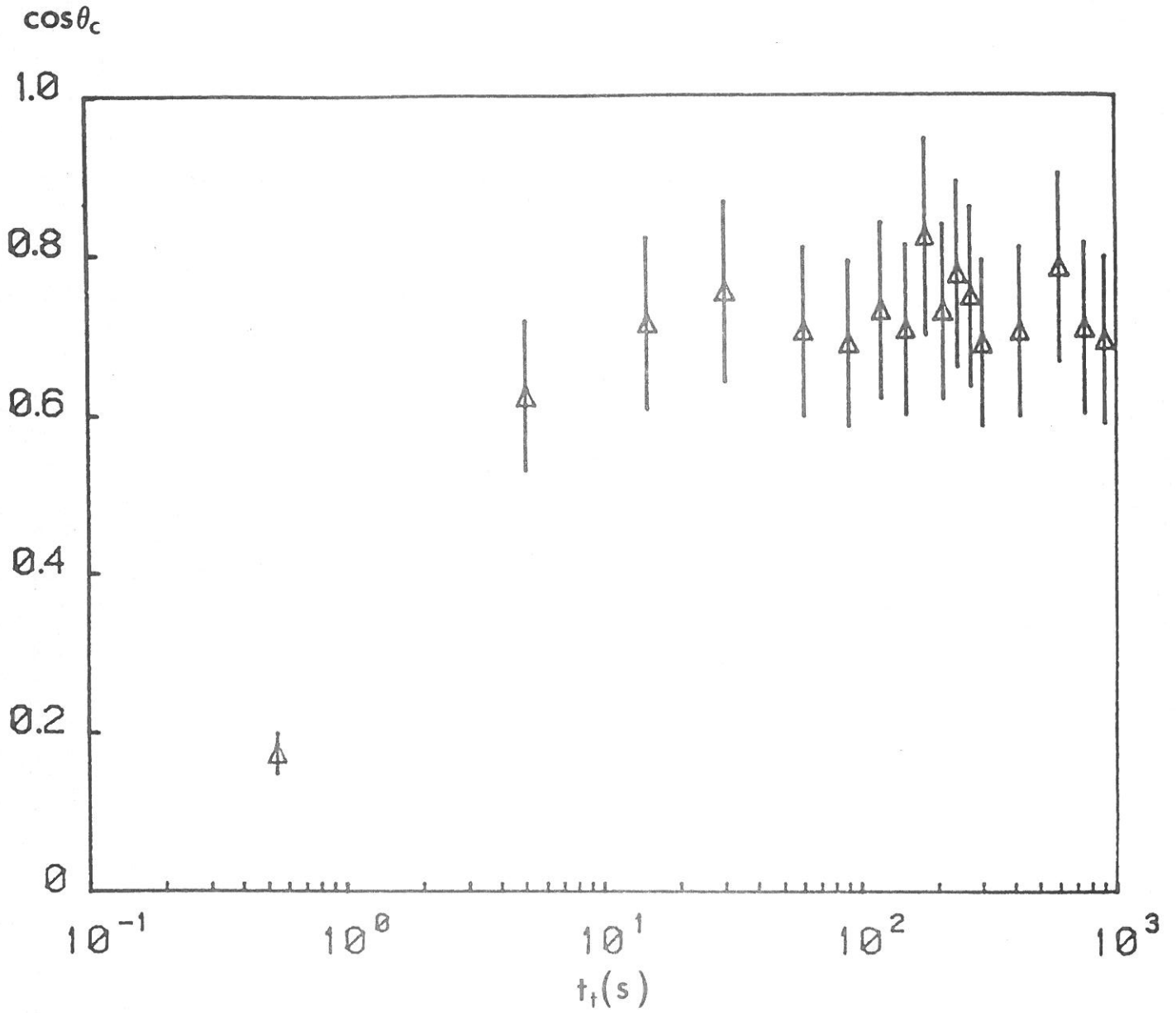


Fig. III-25: Evolution du cosinus de l'angle de contact avec le temps de traitement
Eau, tube 76 à 433 MHz, oxygène, 200 mT, 10 sccm, 15 cm plasma - surface

III.4. Discussion :

Les résultats des analyses en ATR et en ESCA nous ont permis d'attribuer l'augmentation de mouillabilité du polypropylène à la création de fonctions C - O et C = O. Cependant, ces résultats sont trop fragmentaires, pour l'instant, pour autoriser une interprétation plus précise.

Nous nous intéresserons donc ici aux résultats d'angle de contact θ_c en fonction du temps de traitement t_t et du débit en oxygène pur. L'angle de contact n'a pas de signification physique précise, aussi utiliserons-nous le cosinus de l'angle de contact, qui représente l'énergie d'adhésion (paragraphe III.2.1.a).

Nous essayerons dans ce qui suit de rendre compte, à l'aide de modèles simples, du comportement de $\cos \theta_c$ avec le temps de traitement et de l'influence du débit.

III.4.1. Influence du temps de traitement à débit fixé :

La courbe $\cos \theta_c = f(t_t)$ représentée figure III.25 montre l'existence d'un plateau de saturation aux temps longs. Ce plateau a été observé pour toutes nos conditions de traitements (0.1 à 1 Torr, 10 à 40 sccm avec 15 cm entre la décharge et la surface dans le tube 76, 4.2 à 500 sccm avec 30 cm entre la décharge et le PP dans le tube 16).

Ce phénomène est caractéristique d'un mécanisme de compétition entre oxydation et décarboxylation, c'est à dire accrochage et décrochage d'oxygène en surface. Ce processus s'exprime par la relation :

$$\frac{dS}{dt} = C_0 (S_0 - S) - C_1 S \quad (F54)$$

où S est le nombre de sites d'oxydation occupés en surface au temps t , S_0 le nombre total de sites d'oxydation possibles en surface, C_0 et C_1 les fréquences d'attachement et de détachement de l'oxygène en surface.

Notons que C_0 et C_1 se réfèrent à O , O_2 et $O_2(^1\Delta)$, et sont des constantes en fonction de t pour des conditions expérimentales données.

La solution de F54 est de la forme :

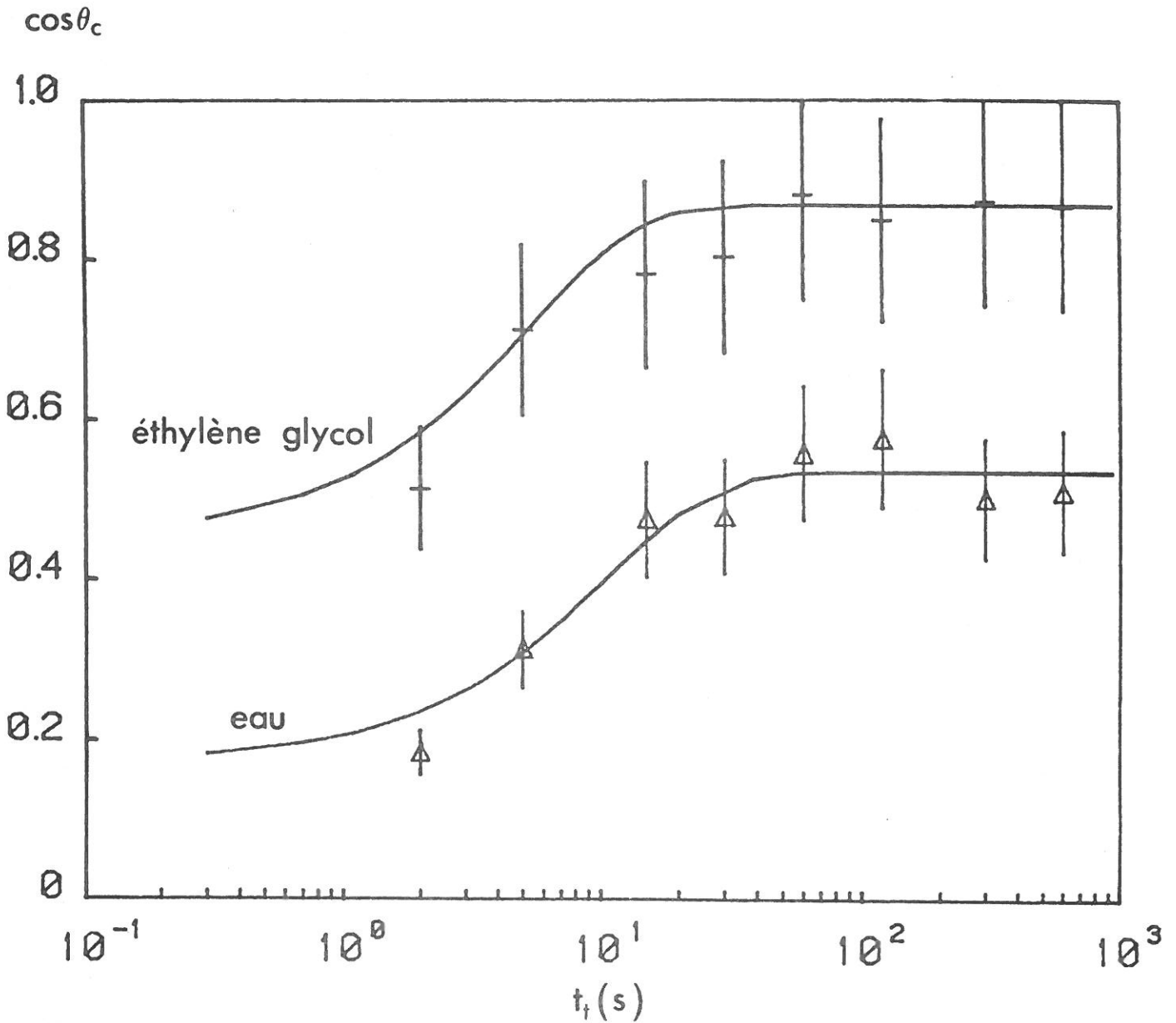


Fig. III-26: Evolution du cosinus de l'angle de contact en fonction de la durée de traitement. Tube 16 à 433 MHz, Oxygène, 50 mT, 4.2 sccm, 30 cm plasma - surface. (-): calcul théorique avec $C_0 \sim 0.0774$ et $C_1 \sim 0.1094$ (éthylène glycol); $C_0 \sim 0.03424$ et $C_1 \sim 0.0605$ (eau)

$$S = \frac{C_0}{C_0 + C_1} S_0 [1 - \exp(- (C_0 + C_1) (t - \zeta))] \quad (F55)$$

Nous faisons l'hypothèse que $(\cos\theta_c - \cos\theta_0)$, où $\cos\theta_0$ est la valeur avant traitement de $\cos\theta_c$, est proportionnel à $\frac{S}{S_0}$, dans la mesure où nous avons vu que la décroissance de θ_c était due à l'augmentation de la quantité d'oxygène fixée en surface.

On écrit donc :

$$\cos\theta_c - \cos\theta_0 = \frac{C_0}{C_0 + C_1} [1 - \exp(- (C_0 + C_1) (t - \zeta))] \quad (F56)$$

La figure III.26 montre le bon accord qui existe entre les points expérimentaux et la forme de la courbe calculée par F56. Les valeurs de C_0 et C_1 utilisées ont été choisies afin de retrouver la valeur du plateau et suivre au mieux les valeurs expérimentales. La précision sur leur détermination est cependant très mauvaise compte-tenu de l'incertitude sur les points expérimentaux.

On peut cependant noter que la formule F56 fait apparaître un résultat essentiel qui est que la valeur limite accessible de $\cos\theta_c$ (valeur minimale de θ_c correspondant à une mouillabilité maximale) est égale à $\frac{C_0}{C_0 + C_1}$.

Il est donc nécessaire de connaître les variations de C_0 et C_1 avec les paramètres du traitement pour pouvoir optimiser le traitement.

La détermination empirique de C_0 et C_1 à partir des courbes $\cos\theta_c = f(t_t)$ pour différentes conditions (pression, débit, tube) n'a pas été possible faute de points à temps très courts, qui sont difficiles à obtenir sans disposer d'un générateur microonde pulsé.

La valeur limite de $\cos\theta_c$ augmentant avec le débit à 1 Torr d'oxygène dans le tube 16, il est probable que C_0 et C_1 dépendent du débit.

On peut étudier l'influence du débit en terme de flux d'espèces actives parvenant en surface. Notons dès à présent cependant que la présence d'un plateau en $\cos\theta_c = f(t_t)$ signifie que le nombre d'espèces

actives apportées en surface n'est pas le seul paramètre qui influence $\cos \theta_c$.

III.4.2. Influence du débit :

Nous l'avons étudiée dans le tube 16 où la gamme de débits accessibles est plus grande que dans le tube 76.

Les particules arrivant à la surface du matériau sont l'oxygène fondamental O_2 , l'oxygène singulet $O_2(^1 \Delta)$ et l'oxygène atomique O . Rappelons que la densité d' $O_2(^1 \Delta)$ ne dépend pas du temps de parcours entre le bout de décharge et la surface (paragraphe II.3) et que la densité d' O par contre diminue quand le temps de parcours augmente (c'est-à-dire quand le flux diminue à distance et pression fixées).

Précisons maintenant les mécanismes d'interactions possibles entre les espèces, apportées en surface par le flux, et le polypropylène.

A - Oxygène singulet :

$O_2(^1 \Delta)$ possède une énergie interne de 0.98 eV. C'est insuffisant pour rompre les liaisons C - H, C - C ou C - CH₃ du matériau dont l'énergie est de 3 à 4 eV. En revanche, l'énergie de $O_2(^1 \Delta)$ peut ouvrir la liaison π des liaisons insaturées C = C en bout de chaîne, $O_2(^1 \Delta)$ retombant alors sur le niveau fondamental. Le radical ainsi créé peut réagir avec O , $O_2(^1 \Delta)$ ou $O_2(^3 \Sigma)$ pour former des fonctions oxydées ($\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ par exemple observée en A.T.R. ou - $\begin{array}{c} \text{C} - \text{O} - \\ | \\ \text{O} \end{array}$) selon les mécanismes détaillés dans le chapitre I.

Notons cependant que l'analyse A.T.R. du polypropylène non traité montre assez peu de liaisons insaturées en surface, ce qui laisse supposer que l'action de $O_2(^1 \Delta)$ seul est vraisemblablement limitée dans nos conditions.

Le flux d' $O_2(^1 \Delta)$ en surface (nombre de molécules $O_2(^1 \Delta)$ par unité de surface parvenues sur le matériau au temps t) s'écrit en première approximation :

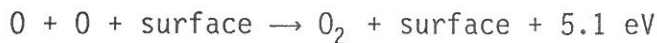
$$N_{O_2(1\Delta)} = [O_2(1\Delta)]_s \times v_{e_s} \times (t - \zeta) \quad (F57)$$

où $[O_2(1\Delta)]_s$ est la densité d' $O_2(1\Delta)$ à la surface du matériau (égale à 10 % de la densité d' O_2), v_{e_s} la vitesse d'écoulement en surface et $(t - \zeta)$ le temps de traitement.

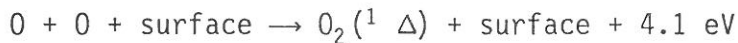
Les courbes $\cos \theta_c = f(N_{O_2(1\Delta)})$ tracées sur les figures III.27 et III.28 montrent que $\cos \theta_c$ augmente avec $N_{O_2(1\Delta)}$.

B - Oxygène atomique :

Cette espèce à l'état fondamental n'a aucune énergie propre à céder au matériau pour le rendre réactif. Mais lorsque deux atomes d'oxygène se recombinaient pour donner une molécule d'oxygène fondamental en présence d'un troisième corps, il y a libération de 5.1 eV absorbés par ce troisième corps. En surface la réaction s'écrit :



On peut aussi avoir :



Grâce à l'énergie ainsi libérée, n'importe quelle liaison du polypropylène (C - H, C - C, C - CH₃, C = C) peut être ouverte pour conduire à la formation d'un radical en surface sur lequel peut réagir O, O₂ ou O₂(1Δ).

On peut voir sur les figures III.29 et III.30 que $\cos \theta_c$ augmente avec le nombre d'O par unité de surface ayant touché la surface, N_0 . N_0 est calculé en supposant en bout de décharge une densité d'O égale à 5 % de la densité d' O_2 . Cette valeur est justifiée à 1 Torr (paragraphe II.3) mais pas à 50 et 200 mT. C'est une hypothèse de calcul. On suppose d'autre part que [O] décroît en exponentielle avec la distance au bout de décharge selon le schéma proposé au paragraphe II.3.2. N_0 s'écrit donc :

$$N_0 = [O]_s \cdot v_{O_s} \cdot (t - \zeta) \quad (F58)$$

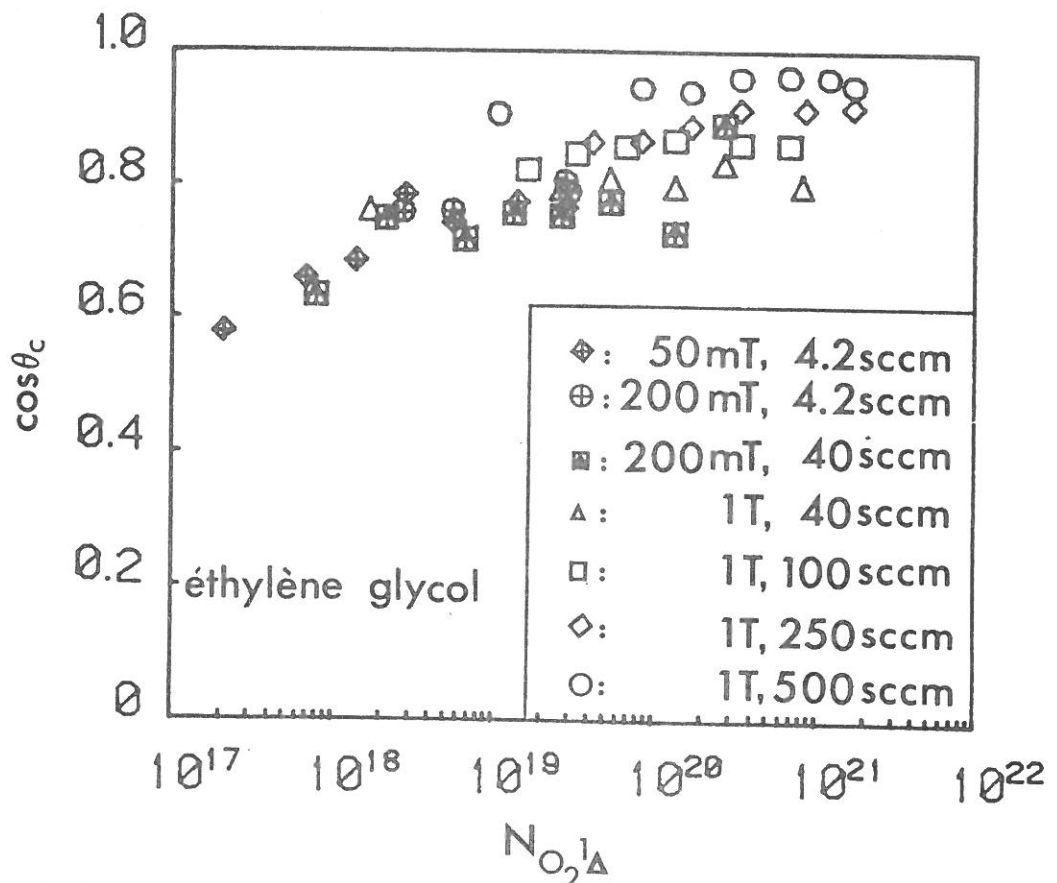
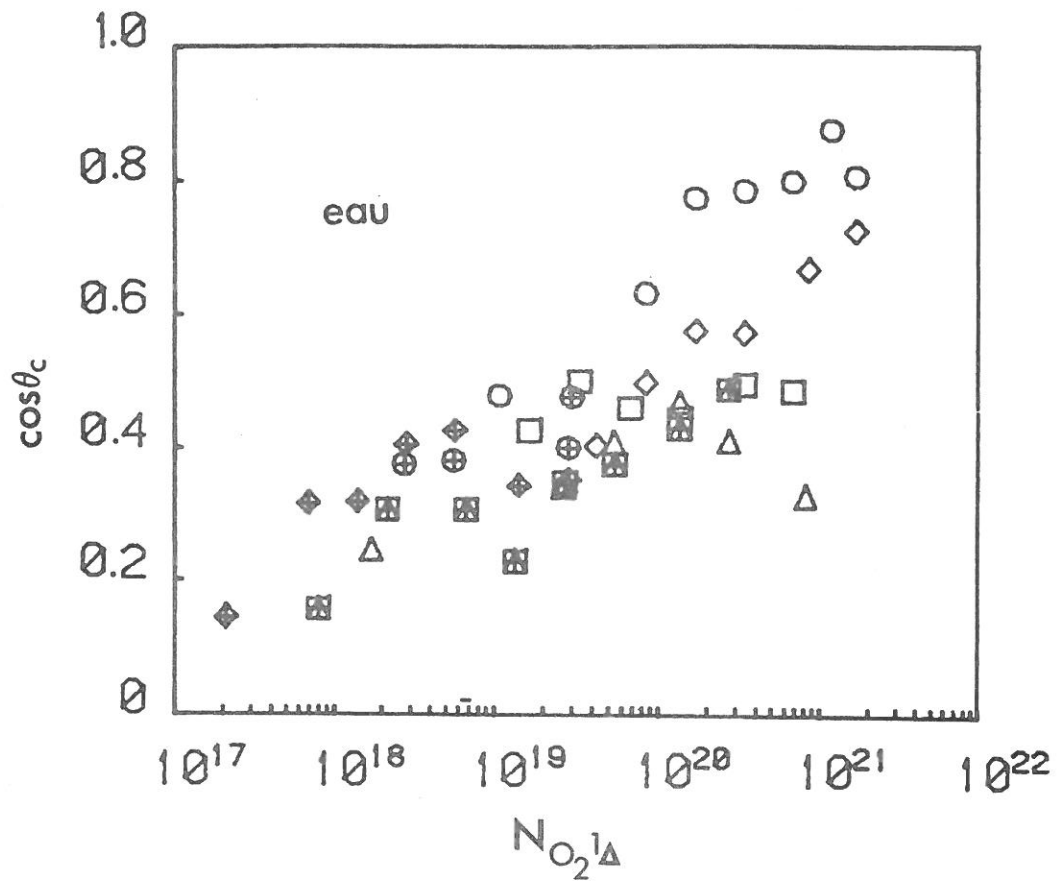


Fig. III-27 (haut) et III-28 (bas): Evolution du cosinus de l'angle de contact avec le nombre de molécules $O_2^1\Delta$ parvenues en surface
Tube 16, oxygène, 30 cm plasma - surface

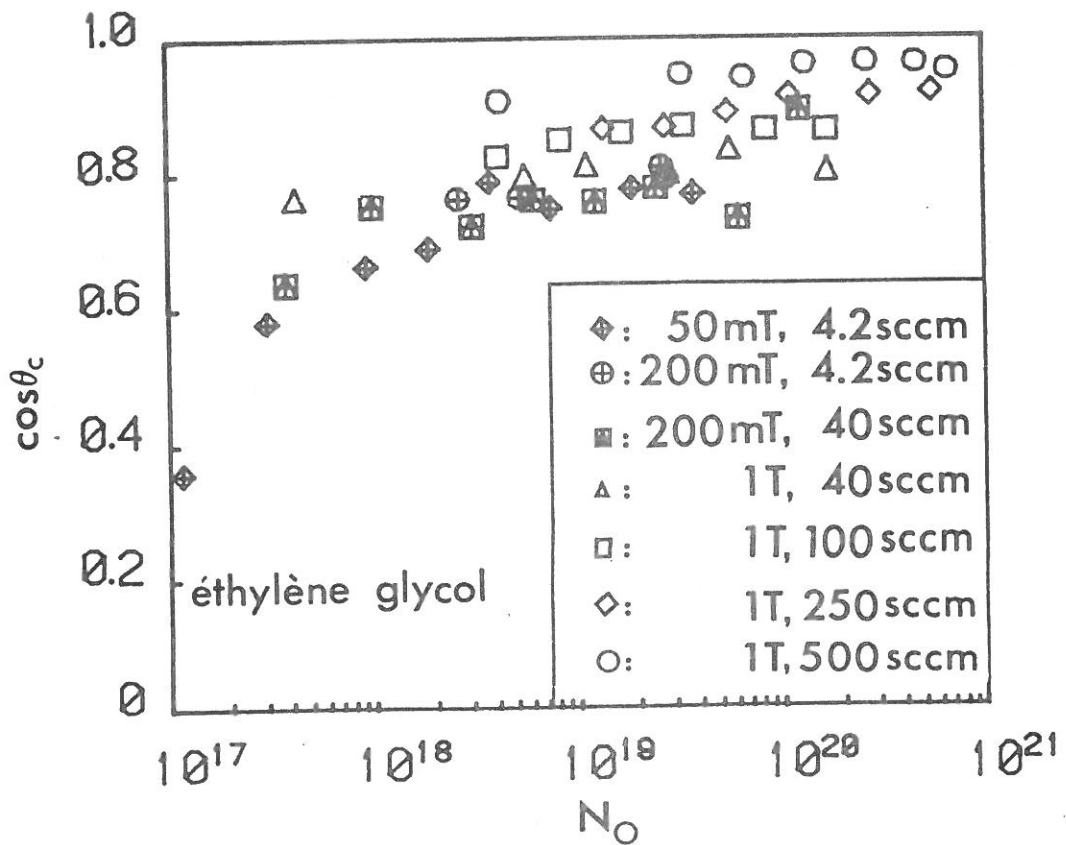
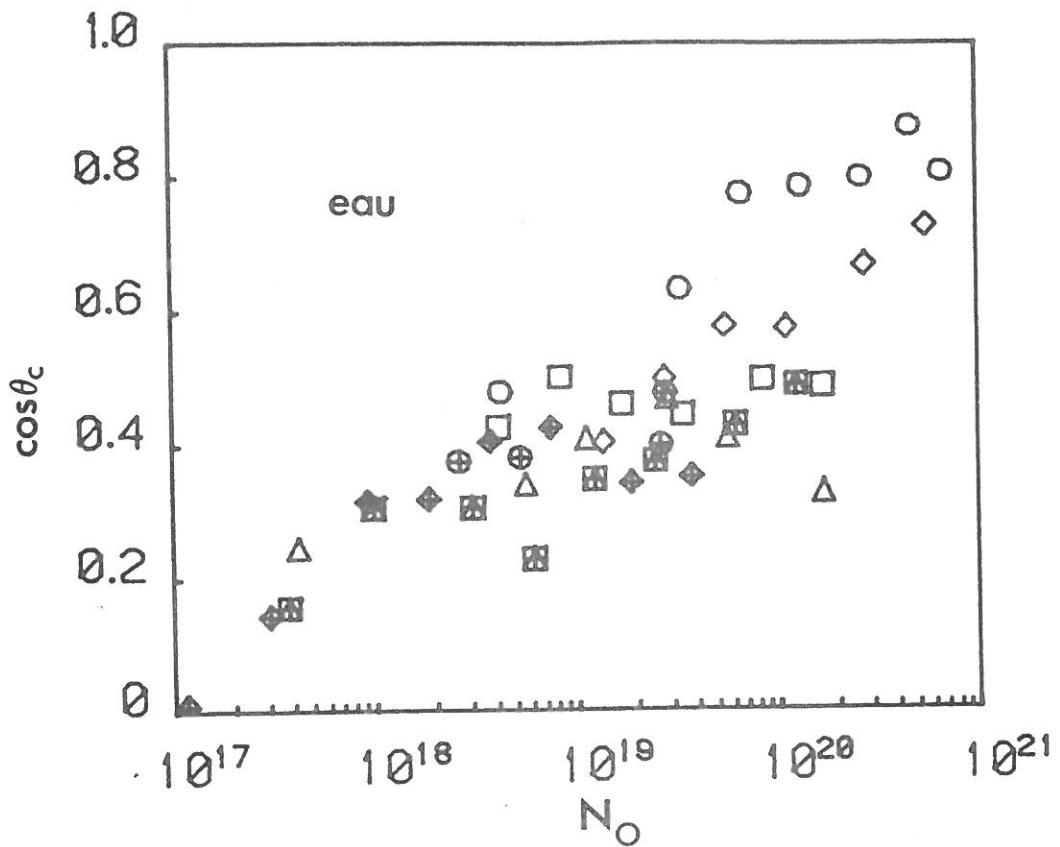


Fig. III-29 (haut) et III-30 (bas): Evolution du cosinus de l'angle de contact avec le nombre d'atomes d'oxygène O parvenus en surface. Tube 16, oxygène, 30 cm plasma - surface

où $[O]_s$ est la densité d'O en surface et v_{0s} la vitesse d'écoulement de O en surface.

C - Conclusion

Les figures III.27 à III.30 montrent que $\cos \theta_c$ augmente avec N_0 et $N_{O_2(1 \Delta)}$. Cependant on peut distinguer les paliers de saturation observés sur $\cos \theta_c = f(t_t)$. Ceci semble indiquer que N_0 ou $N_{O_2(1 \Delta)}$ n'est pas le seul paramètre influençant $\cos \theta_c$ mais que la vitesse des particules joue également un rôle. L'effet de la vitesse pourrait être de modifier la zone de turbulence au niveau de la surface, le brassage de cette "gaine" favorisant l'accès à la surface pour les particules actives. On peut aussi imaginer que les particules actives voient leur capacité de pénétration de cette "gaine" augmentée par l'accroissement de leur énergie cinétique. Ces hypothèses restent à vérifier.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

La caractérisation expérimentale du réacteur de traitement de surface par plasma microonde en écoulement dans l'oxygène à 433 MHz, nous a permis de mettre en évidence le rôle des espèces actives, O et O₂ (¹Δ), dans les modifications de la mouillabilité du polypropylène.

L'étude de la décharge microonde dans une large gamme de pressions (0.1 à 2 T), de diamètre de tube (8 à 76 mm) et de puissance tant en argon, qu'en oxygène et dans les mélanges, nous a permis :

- Premièrement de caractériser du point de vue énergétique la décharge. A partir de la mesure du profil de densité électronique on a pu déduire les caractéristiques de maintien de la décharge en fonction de la pression et du rayon du tube uniquement.

Nous avons montré que la décharge d'oxygène était beaucoup plus difficile à maintenir que celle d'argon, c'est-à-dire que θ et E_{eff} augmentent avec la teneur en oxygène. Nous avons vu également que les processus dominants pour les pertes d'électrons étaient la diffusion ambipolaire en argon et la dissociation en oxygène.

Nous avons retrouvé expérimentalement les lois de similitude $\nu/p(\text{pa})$ et $\theta/p(\text{pa})$ de Ferreira en argon pour les faibles diamètres (8 et 16 mm) et observé un écart à ces lois pour les gros diamètres (52 et 76 mm), écart qui n'est pas encore expliqué. Nous avons établi expérimentalement en oxygène l'existence de lois de similitude.

Ces lois de variation de ν et θ en fonction de la pression p , du diamètre de plasma $2a$ et de la teneur en oxygène dans l'argon, permettent le calcul du profil longitudinal de densité électronique quelles que soient les conditions d'expérience ($p = 0.1$ à 2 T, $a = 4$ à 38 mm, % O₂/Ar = 0 à 100).

- Dans un second temps, nous avons caractérisé les espèces actives dans la décharge et l'écoulement, en oxygène, dans un tube de 16 mm de

diamètre. On observe :

* un rapport $[O_2(^1\Delta)]/[O_2(^3\Sigma)]$ constant et égal à 0.1 quelles que soient les conditions expérimentales (pression 0.1 à 2 Torr, puissance 20 à 160 W)

* une augmentation de la densité d'oxygène atomique O avec la pression, la puissance et le flux, et une décroissance lorsqu'on augmente la distance au bout de plasma. La densité de O en bout de décharge est de quelques pourcents de celle de $O_2(^3\Sigma)$ (10^{12} à 10^{15} cm⁻³ à 1 Torr).

Des modèles cinétiques simples rendent bien compte de ces comportements. On montre que le principal terme de perte est dû aux parois.

Au niveau du matériau, l'évolution de la mouillabilité, suivie par mesure de l'angle de contact θ_c a pu être attribuée à la création en surface de liaisons polaires C - O et C = O, révélées par l'analyse A.T.R. et l'ESCA.

L'évolution de θ_c en fonction du temps de traitement semble obéir à une compétition entre les processus de fixation et de décrochage d'oxygène en surface. Des expériences, à différents débits et différentes pressions dans le tube 16, indiquent que l'énergie d'adhésion augmente avec le nombre total d'atomes d'oxygène et de molécules $O_2(^1\Delta)$ qui atteignent la surface.

La prolongation de cette étude devrait avoir 2 directions :

- Au niveau de la source d'espèces et de l'écoulement : mesure de l'évolution de la densité de $O_2(^1\Delta)$ dans l'écoulement en fonction de la pression, du débit, de la puissance et de la distance au bout de plasma; mesure des densités d'O et $O_2(^1\Delta)$ au niveau de la surface traitée; étude à 2450 MHz de la source en ce qui concerne les densités d'espèces actives afin d'optimiser le réacteur.

- Au niveau du traitement de surface : augmentation de la gamme de distances plasma-surface pour tenter de faire apparaître le rôle de l'oxygène atomique de façon plus nette. Diagnostic de surface *in situ* en temps réel (ellipsométrie) et analyse de surface sans passage dans l'air (réacteur couplé à l'ESCA par un sas, mesure de l'angle de contact *in situ* sous atmosphère inerte, analyse A.T.R. sous balayage de gaz inerte).

A N N E X E A

EQUATIONS DE CONTINUITE DES CHAMPS

La relation F4 du paragraphe II.2.1.B. possède une solution analytique dans le diélectrique (ϵ_v) et dans l'air ($\epsilon_e = 1$). Elle s'écrit :

. Dans le diélectrique :

$$Ez_v(r) = E J_0(k_v \cdot r) + F H_0^{(1)}(k_v \cdot r)$$

$$\text{avec } k_v^2 = k_0^2 \epsilon_v + \gamma^2$$

. A l'extérieur :

$$Ez_e(r) = C \left[H_0^{(1)}(k_e \cdot d) \cdot J_0(k_e \cdot r) - J_0(k_e \cdot d) H_0^{(1)}(k_e \cdot r) \right]$$

$$\text{avec } k_e^2 = k_0^2 + \gamma^2$$

On écrit ensuite l'égalité de E_z et H_ϕ en $r=a$ dans le plasma et dans le diélectrique, en $r=b$ dans le diélectrique et à l'extérieur soit le système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} A \frac{Ez_p(a)}{Ez_p(0)} - E J_0(k_v a) - F H_0^{(1)}(k_v a) = 0 \\ E J_0(k_v b) + F H_0^{(1)}(k_v b) - C \left[H_0^{(1)}(k_e d) J_0(k_e b) - J_0(k_e d) H_0^{(1)}(k_e b) \right] = 0 \\ A \frac{\epsilon_p(a)}{k_p^2(a)} \frac{(dE_{zp}/dr)_{r=a}}{Ez_p(0)} + E \frac{\epsilon_v}{k_v} J_1(k_v a) + F \frac{\epsilon_v}{k_v} H_1^{(1)}(k_v a) = 0 \\ E \frac{\epsilon_v}{k_v} J_1(k_v b) + F \frac{\epsilon_v}{k_v} H_1^{(1)}(k_v b) - C \frac{\epsilon_e}{k_e} \left[H_0^{(1)}(k_e d) J_1(k_e d) - J_0(k_e d) H_1^{(1)}(k_e d) \right] = 0 \end{array} \right.$$

Ce système ne possède de solution non triviale que si son déterminant s'annule. Cette condition impose un couple (ϵ_p, γ) pour un \bar{n}_e , on décrit la courbe de dispersion.

ANNEXE B

COEFFICIENTS D'EXCITATION ET D'IONISATION PAR

IMPACT ELECTRONIQUE DANS L'ARGON

1P_1
 C_0 Excitation du niveau résonnant 1P_1 par impact électronique

| kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($cm^3 s^{-1}$) | kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($cm^3 s^{-1}$) |
|----------------|---|----------------|---|
| 1.00 | .156E-13 | 5.60 | .830E-09 |
| 1.10 | .486 -13 | 5.70 | .871 -09 |
| 1.20 | .126 -12 | 5.80 | .912 -09 |
| 1.30 | .283 -12 | 5.90 | .954 -09 |
| 1.40 | .569 -12 | 6.00 | .997 -09 |
| 1.50 | .104 -11 | 6.10 | .104 -08 |
| 1.60 | .179 -11 | 6.20 | .108 -08 |
| 1.70 | .288 -11 | 6.30 | .113 -08 |
| 1.80 | .441 -11 | 6.40 | .117 -08 |
| 1.90 | .647 -11 | 6.50 | .122 -08 |
| 2.00 | .915 -11 | 6.60 | .126 -08 |
| 2.10 | .125 -10 | 6.70 | .131 -08 |
| 2.20 | .167 -10 | 6.80 | .135 -08 |
| 2.30 | .218 -10 | 6.90 | .140 -08 |
| 2.40 | .279 -10 | 7.00 | .145 -08 |
| 2.50 | .349 -10 | 7.10 | .149 -08 |
| 2.60 | .431 -10 | 7.20 | .154 -08 |
| 2.70 | .524 -10 | 7.30 | .159 -08 |
| 2.80 | .629 -10 | 7.40 | .164 -08 |
| 2.90 | .746 -10 | 7.50 | .168 -08 |
| 3.00 | .875 -10 | 7.60 | .173 -08 |
| 3.10 | .101 -09 | 7.70 | .178 -08 |
| 3.20 | .117 -09 | 7.80 | .183 -08 |
| 3.30 | .134 -09 | 7.90 | .188 -08 |
| 3.40 | .152 -09 | 8.00 | .192 -08 |
| 3.50 | .171 -09 | 8.10 | .197 -08 |
| 3.60 | .192 -09 | 8.20 | .202 -08 |
| 3.70 | .213 -09 | 8.30 | .207 -08 |
| 3.80 | .236 -09 | 8.40 | .212 -08 |
| 3.90 | .261 -09 | 8.50 | .217 -08 |
| 4.00 | .286 -09 | 8.60 | .222 -08 |
| 4.10 | .313 -09 | 8.70 | .227 -08 |
| 4.20 | .340 -09 | 8.80 | .232 -08 |
| 4.30 | .369 -09 | 8.90 | .237 -08 |
| 4.40 | .399 -09 | 9.00 | .241 -08 |
| 4.50 | .430 -09 | 9.10 | .246 -08 |
| 4.60 | .462 -09 | 9.20 | .251 -08 |
| 4.70 | .495 -09 | 9.30 | .256 -08 |
| 4.80 | .529 -09 | 9.40 | .261 -08 |
| 4.90 | .564 -09 | 9.50 | .266 -08 |
| 5.00 | .599 -09 | 9.60 | .271 -08 |
| 5.10 | .636 -09 | 9.70 | .276 -08 |
| 5.20 | .673 -09 | 9.80 | .281 -08 |
| 5.30 | .711 -09 | 9.90 | .285 -08 |
| 5.40 | .750 -09 | 10.00 | .290 -08 |
| 5.50 | .790 -09 | | |

$^3P_0 + ^3P_2$ Excitation des niveaux métastables par impact électronique

| kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) | kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) |
|----------------|---|----------------|---|
| 1.00 | .360E-13 | 5.60 | .123E-08 |
| 1.10 | .109 -12 | 5.70 | .128 -08 |
| 1.20 | .277 -12 | 5.80 | .133 -08 |
| 1.30 | .613 -12 | 5.90 | .138 -08 |
| 1.40 | .122 -11 | 6.00 | .143 -08 |
| 1.50 | .221 -11 | 6.10 | .148 -08 |
| 1.60 | .374 -11 | 6.20 | .153 -08 |
| 1.70 | .597 -11 | 6.30 | .158 -08 |
| 1.80 | .907 -11 | 6.40 | .163 -08 |
| 1.90 | .132 -10 | 6.50 | .168 -08 |
| 2.00 | .185 -10 | 6.60 | .172 -08 |
| 2.10 | .252 -10 | 6.70 | .177 -08 |
| 2.20 | .334 -10 | 6.80 | .182 -08 |
| 2.30 | .433 -10 | 6.90 | .186 -08 |
| 2.40 | .548 -10 | 7.00 | .191 -08 |
| 2.50 | .682 -10 | 7.10 | .196 -08 |
| 2.60 | .835 -10 | 7.20 | .200 -08 |
| 2.70 | .101 -09 | 7.30 | .205 -08 |
| 2.80 | .120 -09 | 7.40 | .209 -08 |
| 2.90 | .141 -09 | 7.50 | .214 -08 |
| 3.00 | .164 -09 | 7.60 | .218 -08 |
| 3.10 | .189 -09 | 7.70 | .222 -08 |
| 3.20 | .216 -09 | 7.80 | .226 -08 |
| 3.30 | .245 -09 | 7.90 | .231 -08 |
| 3.40 | .275 -09 | 8.00 | .235 -08 |
| 3.50 | .307 -09 | 8.10 | .239 -08 |
| 3.60 | .341 -09 | 8.20 | .243 -08 |
| 3.70 | .377 -09 | 8.30 | .247 -08 |
| 3.80 | .414 -09 | 8.40 | .251 -08 |
| 3.90 | .452 -09 | 8.50 | .254 -08 |
| 4.00 | .492 -09 | 8.60 | .258 -08 |
| 4.10 | .533 -09 | 8.70 | .262 -08 |
| 4.20 | .575 -09 | 8.80 | .266 -08 |
| 4.30 | .618 -09 | 8.90 | .269 -08 |
| 4.40 | .662 -09 | 9.00 | .273 -08 |
| 4.50 | .707 -09 | 9.10 | .276 -08 |
| 4.60 | .753 -09 | 9.20 | .280 -08 |
| 4.70 | .799 -09 | 9.30 | .283 -08 |
| 4.80 | .846 -09 | 9.40 | .287 -08 |
| 4.90 | .894 -09 | 9.50 | .290 -08 |
| 5.00 | .942 -09 | 9.60 | .293 -08 |
| 5.10 | .990 -09 | 9.70 | .296 -08 |
| 5.20 | .104 -08 | 9.80 | .299 -08 |
| 5.30 | .109 -08 | 9.90 | .302 -08 |
| 5.40 | .114 -08 | 10.00 | .305 -08 |
| 5.50 | .119 -08 | | |

3P_1
C. O. Excitation du niveau résonnant 3P_1 par impact électronique

| kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) | kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) |
|----------------|---|----------------|---|
| 1.00 | .447E-14 | 5.60 | .201E-09 |
| 1.10 | .136 -13 | 5.70 | .211 -09 |
| 1.20 | .348 -13 | 5.80 | .221 -09 |
| 1.30 | .773 -13 | 5.90 | .231 -09 |
| 1.40 | .154 -12 | 6.00 | .241 -09 |
| 1.50 | .280 -12 | 6.10 | .251 -09 |
| 1.60 | .471 -12 | 6.20 | .261 -09 |
| 1.70 | .759 -12 | 6.30 | .271 -09 |
| 1.80 | .115 -11 | 6.40 | .282 -09 |
| 1.90 | .168 -11 | 6.50 | .293 -09 |
| 2.00 | .237 -11 | 6.60 | .304 -09 |
| 2.10 | .324 -11 | 6.70 | .314 -09 |
| 2.20 | .430 -11 | 6.80 | .325 -09 |
| 2.30 | .559 -11 | 6.90 | .336 -09 |
| 2.40 | .711 -11 | 7.00 | .347 -09 |
| 2.50 | .888 -11 | 7.10 | .358 -09 |
| 2.60 | .109 -10 | 7.20 | .370 -09 |
| 2.70 | .132 -10 | 7.30 | .381 -09 |
| 2.80 | .158 -10 | 7.40 | .392 -09 |
| 2.90 | .187 -10 | 7.50 | .403 -09 |
| 3.00 | .219 -10 | 7.60 | .414 -09 |
| 3.10 | .254 -10 | 7.70 | .426 -09 |
| 3.20 | .292 -10 | 7.80 | .437 -09 |
| 3.30 | .333 -10 | 7.90 | .448 -09 |
| 3.40 | .378 -10 | 8.00 | .460 -09 |
| 3.50 | .425 -10 | 8.10 | .471 -09 |
| 3.60 | .475 -10 | 8.20 | .483 -09 |
| 3.70 | .528 -10 | 8.30 | .494 -09 |
| 3.80 | .584 -10 | 8.40 | .506 -09 |
| 3.90 | .643 -10 | 8.50 | .517 -09 |
| 4.00 | .705 -10 | 8.60 | .529 -09 |
| 4.10 | .770 -10 | 8.70 | .540 -09 |
| 4.20 | .837 -10 | 8.80 | .551 -09 |
| 4.30 | .906 -10 | 8.90 | .563 -09 |
| 4.40 | .979 -10 | 9.00 | .574 -09 |
| 4.50 | .105 -09 | 9.10 | .586 -09 |
| 4.60 | .113 -09 | 9.20 | .597 -09 |
| 4.70 | .121 -09 | 9.30 | .609 -09 |
| 4.80 | .129 -09 | 9.40 | .620 -09 |
| 4.90 | .137 -09 | 9.50 | .631 -09 |
| 5.00 | .146 -09 | 9.60 | .643 -09 |
| 5.10 | .155 -09 | 9.70 | .654 -09 |
| 5.20 | .164 -09 | 9.80 | .666 -09 |
| 5.30 | .173 -09 | 9.90 | .677 -09 |
| 5.40 | .182 -09 | 10.00 | .688 -09 |
| 5.50 | .191 -09 | | |

C_o^{4P} Excitation des niveaux 4p par impact électronique

| kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($cm^3 s^{-1}$) | kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($cm^3 s^{-1}$) |
|----------------|---|----------------|---|
| 1.00 | .126E-13 | 5.60 | .146E-08 |
| 1.10 | .436 -13 | 5.70 | .153 -08 |
| 1.20 | .123 -12 | 5.80 | .160 -08 |
| 1.30 | .299 -12 | 5.90 | .167 -08 |
| 1.40 | .642 -12 | 6.00 | .174 -08 |
| 1.50 | .125 -11 | 6.10 | .181 -08 |
| 1.60 | .225 -11 | 6.20 | .189 -08 |
| 1.70 | .376 -11 | 6.30 | .196 -08 |
| 1.80 | .597 -11 | 6.40 | .203 -08 |
| 1.90 | .905 -11 | 6.50 | .210 -08 |
| 2.00 | .132 -10 | 6.60 | .218 -08 |
| 2.10 | .185 -10 | 6.70 | .225 -08 |
| 2.20 | .253 -10 | 6.80 | .233 -08 |
| 2.30 | .337 -10 | 6.90 | .240 -08 |
| 2.40 | .437 -10 | 7.00 | .247 -08 |
| 2.50 | .557 -10 | 7.10 | .255 -08 |
| 2.60 | .697 -10 | 7.20 | .262 -08 |
| 2.70 | .858 -10 | 7.30 | .270 -08 |
| 2.80 | .104 -09 | 7.40 | .277 -08 |
| 2.90 | .125 -09 | 7.50 | .284 -08 |
| 3.00 | .147 -09 | 7.80 | .292 -08 |
| 3.10 | .173 -09 | 7.70 | .299 -08 |
| 3.20 | .200 -09 | 7.80 | .307 -08 |
| 3.30 | .230 -09 | 7.90 | .314 -08 |
| 3.40 | .263 -09 | 8.00 | .321 -08 |
| 3.50 | .298 -09 | 8.10 | .328 -08 |
| 3.60 | .335 -09 | 8.20 | .336 -08 |
| 3.70 | .374 -09 | 8.30 | .343 -08 |
| 3.80 | .416 -09 | 8.40 | .350 -08 |
| 3.90 | .460 -09 | 8.50 | .357 -08 |
| 4.00 | .506 -09 | 8.60 | .364 -08 |
| 4.10 | .553 -09 | 8.70 | .371 -08 |
| 4.20 | .603 -09 | 8.80 | .378 -08 |
| 4.30 | .655 -09 | 8.90 | .385 -08 |
| 4.40 | .709 -09 | 9.00 | .392 -08 |
| 4.50 | .764 -09 | 9.10 | .399 -08 |
| 4.60 | .821 -09 | 9.20 | .406 -08 |
| 4.70 | .879 -09 | 9.30 | .413 -08 |
| 4.80 | .939 -09 | 9.40 | .420 -08 |
| 4.90 | .100 -08 | 9.50 | .427 -08 |
| 5.00 | .106 -08 | 9.60 | .433 -08 |
| 5.10 | .112 -08 | 9.70 | .440 -08 |
| 5.20 | .119 -08 | 9.80 | .446 -08 |
| 5.30 | .126 -08 | 9.90 | .453 -08 |
| 5.40 | .132 -08 | 10.00 | .459 -08 |
| 5.50 | .139 -08 | | |

C_0^+ Ionisation par impact électronique à partir du niveau fondamental

| kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($cm^3 s^{-1}$) | kT_e (eV) | $\langle \sigma \cdot W_e \rangle$ ($cm^3 s^{-1}$) |
|----------------|---|----------------|---|
| 1.00 | .314E-14 | 5.60 | .379E-08 |
| 1.10 | .139 -13 | 5.70 | .402 -08 |
| 1.20 | .484 -13 | 5.80 | .426 -08 |
| 1.30 | .139 -12 | 5.90 | .451 -08 |
| 1.40 | .347 -12 | 6.00 | .476 -08 |
| 1.50 | .766 -12 | 6.10 | .502 -08 |
| 1.60 | .154 -11 | 6.20 | .528 -08 |
| 1.70 | .285 -11 | 6.30 | .555 -08 |
| 1.80 | .494 -11 | 6.40 | .582 -08 |
| 1.90 | .809 -11 | 6.50 | .610 -08 |
| 2.00 | .126 -10 | 6.60 | .639 -08 |
| 2.10 | .190 -10 | 6.70 | .668 -08 |
| 2.20 | .275 -10 | 6.80 | .697 -08 |
| 2.30 | .386 -10 | 6.90 | .727 -08 |
| 2.40 | .527 -10 | 7.00 | .757 -08 |
| 2.50 | .703 -10 | 7.10 | .788 -08 |
| 2.60 | .919 -10 | 7.20 | .819 -08 |
| 2.70 | .118 -09 | 7.30 | .851 -08 |
| 2.80 | .148 -09 | 7.40 | .883 -08 |
| 2.90 | .184 -09 | 7.50 | .915 -08 |
| 3.00 | .225 -09 | 7.60 | .948 -08 |
| 3.10 | .272 -09 | 7.70 | .981 -08 |
| 3.20 | .326 -09 | 7.80 | .101 -07 |
| 3.30 | .386 -09 | 7.90 | .105 -07 |
| 3.40 | .452 -09 | 8.00 | .108 -07 |
| 3.50 | .526 -09 | 8.10 | .111 -07 |
| 3.60 | .606 -09 | 8.20 | .115 -07 |
| 3.70 | .694 -09 | 8.30 | .118 -07 |
| 3.80 | .789 -09 | 8.40 | .122 -07 |
| 3.90 | .892 -09 | 8.50 | .125 -07 |
| 4.00 | .100 -08 | 8.60 | .129 -07 |
| 4.10 | .112 -08 | 8.70 | .133 -07 |
| 4.20 | .124 -08 | 8.80 | .136 -07 |
| 4.30 | .138 -08 | 8.90 | .140 -07 |
| 4.40 | .152 -08 | 9.00 | .143 -07 |
| 4.50 | .167 -08 | 9.10 | .147 -07 |
| 4.60 | .182 -08 | 9.20 | .151 -07 |
| 4.70 | .199 -08 | 9.30 | .155 -07 |
| 4.80 | .216 -08 | 9.40 | .158 -07 |
| 4.90 | .234 -08 | 9.50 | .162 -07 |
| 5.00 | .252 -08 | 9.60 | .166 -07 |
| 5.10 | .272 -08 | 9.70 | .169 -07 |
| 5.20 | .292 -08 | 9.80 | .173 -07 |
| 5.30 | .313 -08 | 9.90 | .177 -07 |
| 5.40 | .334 -08 | 10.00 | .181 -07 |
| 5.50 | .356 -08 | | |

A N N E X E C

NATURE DES FORCES INTERMOLECULAIRES

C.1. FORCES DE DISPERSION

Elles sont dues au fait que deux molécules placées à une distance r l'une de l'autre possèdent une fonction potentielle d'attraction du type Lennard-Jones :

$$U = - \frac{A}{r^6} \quad (C.1)$$

Dans le cas de deux molécules non polaires a et b, la molécule a se trouvant, à un instant donné, dans une configuration électronique donnée possède un moment dipolaire instantané bien que son moment dipolaire permanent soit nul. Le moment dipolaire induit dans la molécule b entraîne une force d'attraction entre les deux molécules. La force de dispersion résultante est la moyenne de chaque force instantanée correspondant à l'ensemble des configurations électroniques de la molécule a. Le terme de "dispersion" provient de ce que la fréquence naturelle ν_0 de l'oscillateur représentant le nuage électronique de l'atome, qui intervient dans le calcul de la constante A, est déterminée expérimentalement par la dispersion de l'indice avec la fréquence.

C. 2. INTERACTION DIPOLE-DIPOLE ET DIPOLE-DIPOLE INDUIT

le caractère très souvent partiellement ionique des liaisons covalentes confère aux molécules un moment dipolaire électrique μ . Deux molécules possédant un moment dipolaire exercent entre elles une attraction électrique dont l'énergie s'exprime par :

$$U_{d-d} = - \frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 k T r^6} \quad (C.2)$$

où μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des molécules, k la

constante de Boltzmann, T la température et r la distance entre les 2 molécules.

Une molécule n'ayant pas de moment dipolaire, peut en acquérir un lorsqu'elle est placée dans le champ électrique d'une molécule polaire. L'énergie d'interaction dipôle-dipôle induit est donnée par :

$$U = - \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6} \quad (C.3)$$

avec μ_1 moment dipolaire de la molécule polaire et α_2 polarisabilité de la molécule non polaire.

Lorsque les 2 molécules sont polaires, l'expression (C.3) devient :

$$U = - \frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{r^6}$$

REFERENCES

1. Bondt, Deimann, P. Van Troostwyk and Lauwenburg.
Ann. Chim. 21(48), (1796), 58.
2. H.V. Boenig
Advances in Low Temperature Plasma Chemistry, Technology, Applications.
The Research Institute of Plasma Chemistry and Technology.
Carlsbad, California, Vol. 1, P1-10.
3. J.E. Sundgren
6ème Coll. Intern. sur les Plasmas et la Pulvérisation Cathodique.
Antibes, 1-5 juin 1987, p23-27.
4. T. Sugano
Appln. of Pol. Processes to VLSI Technology.
John Wiley and Sons, (1985).
5. M. Bowker
Surf. Sci. 155, L 276-280, (1985)
6. J.L. Vossen
J. Phys. E., 12, (1979), 159-167.
7. M. Kogoma and G. Turban
Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 6, 4, (1986) 349-380.
8. T.D. Mantei and T.E. Wicker
Proc. Electrochem. Soc. (1983), 83-10.
9. K. Suzuki, Sh. Nishimatsu, K. Ninomiya, S. Okudaira.
Proc. Int. Ion Eng. Cong. (1983), 3, 1645-56.
Ed. by T. Takagi. Int. Ion. Eng. Cong., Kyoto, Japan.
10. R. Claude, M. Moisan and M.R. Wertheimer
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 68, (1986), p 85-91.

11. H. Jullien et Renato G. Bosisio
J. of Microwave Power, 18 (4), (1983).
12. N. Inagaki, S. Kondo, M. Hirata et H. Urushibata
J. Appl. Pol. Sc., Vol 30, (1985), P 3385-3395
13. Ashok K. Sharma, F. Millich and Eckard W. Hellmuth
J. Appl. Pol. Sc., Vol 26, (1981), p 2197-2204.
14. F. Epailard
Etude de la polymérisation induite par plasma froid.
Thèse, Univ. du Maine, 21 juillet 1987.
15. D.K. Owens
J. Appl. Pol. Sc., Vol 19, (1975), p 265-271.
16. C.Y. Kim, J. Evans and D.A.I. Goring
J. Appl. Pol. Sc., Vol. 15 (1971), p 1365-1375.
17. J.R. Hall, C.A.L. Werterdahl, A.T. Devine and M.J. Bodner.
J. Appl. Pol. Sc., Vol. 13, (1969), P 2085-2096.
18. Kurt Rossmann
J. Pol. Sc., Vol. XIX, (1956), p 141-144.
19. A.R. Blythe, D. Briggs, C.R. Kendall, D.G. Rance and V.J.I. Zichy.
Pol., Vol. 19, (1978), p 1273-1278.
20. Jan F. Rabek
Singlet O₂, Vol. IV, Polymers and biomolecules. Chapter I, p 3-9.
Ed. Aryeh A. Frimer. C.R.C Press, Inc. Boca Raton, Florida.
21. R.J. Cvetanovic
Can. J. Chem. Vol. 36 (1958) p 623-634.
22. R.J. Cvetanovic
The J. Chem. Phys. Vol. 30, (1959) p 19-27.

23. R.J. Cvetanovic
The J. Chem. Phys. Vol. 23, (1955) p 1375-1381
24. G. Boocock and R.J. Cvetanovic
Can. J. Chem. Vol. 39 (1961) p 2436-2443.
25. S. Sato and R.J. Cvetanovic
Can. J. Chem. Vol. 37 (1959) p 953-965.
26. O. Demuth
Thèse Univ. P et M Curie (84) Paris VI, p 107.
27. B. Ranby and J.F. Rabek
Photodegradation, photoxydation and photostabilization of polymers.
Wiley Intersciences Publication (1975).
28. Handbook of Chemistry and Physics
Ed Robert C. Weast. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
29. R.E. Cohen, R.F. Baddour, G.A. Corbin
Advances in low temp. plasma chem., technology, application.
H.V. Boenig Carlsbad, California, Vol. 1, p 317-321.
30. H. Yasuda
J. of Macromol. Sci-chem., A10(3), (1976) p 383-420.
31. Y. Kato, D.J. Carlson, D.M. Wiles
J. of Appl. Pol. Sci., Vol 13, (1969) 1447-1458.
32. J.M.S. Jarvie and R.J. Cvetanovic
Can. J. Chem. Vol. 37 (1959) p 529-540.
33. M. Moisan, C. Beaudry, P. Leprince
IEEE Trans. Plasma Science, PS-3, 55 (1975).
34. P. Nghiem, M. Chaker, E. Bloyet, P. Leprince, J. Marec
J. Appl. Phys. 53 (1981) 2920-2922.

35. C. Boisse-Laporte, A. Granier, E. Dervisevic, P. Leprince, J. Marec
J. Phys. D : Appl. Phys., 20 (1987) 197-203.
36. R. Darchicourt, S. Pasquiers, C. Boisse-Laporte,
P. Leprince, J. Marec.
J. Phys. D : Appl. Phys., 21 (1988) 293-300.
37. F. Bowman
Introduction to Bessel functions.
Dover Publications Inc., New York (1958).
38. P. Nghiem, M. Chaker, E. Bloyet, P. Leprince and J. Marec
J. Appl. Phys. 53 (1982) 2920.
39. W.P. Allis, S.J. Buchsbaum and A. Bers
Waves in anisotropic plasmas
Massachusetts : MIT Press (1963).
40. A.W. Trivelpiece
Slow wave propagation in plasma waveguides.
San Francisco Press, Inc. (1967), 63-69.
41. C.M. Ferreira
J. Phys. D : Appl. Phys. 14 (1981) 1811-1830.
42. C.M. Ferreira
J. Phys. D : Appl. Phys. 16 (1983) 1673-1685.
43. S. Pasquiers
Décharge créée par une onde progressive en présence d'un champ
magnétique externe.
Thèse, Univ. Paris-Sud, Orsay (1987).
44. M. Chaker, P. Nghiem, E. Bloyet, P. Leprince et J. Marec
Rapport L.P. N° 190, Mai 1981, Univ. Paris-Sud, Orsay.
45. C. Boisse-Laporte, P. Leprince, R. Darchicourt, J. Marec, S. Pasquiers.
39th Gaseous Electronics Conference. Madison. USA (Oct. 1986), 136.

46. C. Boisse-Laporte, P. Leprince, J. Marec
ISPC-7 Eindhoven (juillet 1985), 1371.
47. S. Pasquiers, A.B. Sa, C. Boisse-Laporte, C.M. Ferreira, J. Loureiro,
P. Leprince, J. Marec, A. Granier, R. Darchicourt, S. Piret
Rapport interne L.P. 221 (juin 1987), LPGP Orsay.
48. R. Darchicourt, E. Bloyet, C. Boisse-Laporte, A. Granier,
P. Leprince, J. Marec
ISPC Tokyo (sept. 1987)
49. C. Boisse-Laporte, E. Bloyet, E. Dervisevic, A. Laye-Granier,
P. Leprince, J. Marec, Z. Rakem, S. Saada
Rapport LP n° 205, LPGP Orsay (1984).
50. L.S. Frost et A.W. Phelps
Physical Reviews, Vol. 136, N° 6A (1964) 1538-1545.
51. G. Fournier
Réactivité dans les plasmas.
Ed. de Phys., (1983) p 297-372.
52. G. Fournier
Réactivité dans les plasmas.
Ecole d'été (1983). Les Editions de Physique
53. J. Jolly
Rapport interne LP 165 (Sept. 1977), LPGP (Orsay).
54. B. Eliasson
Electrical discharge in oxygen.
Brown Bovepi CH-5405 Daden (1983).
55. M. Mazek
Czech. J. Phys. B 28 (1978) 1330-1331.
56. C. Boisse-Laporte, A. Granier, E. Bloyet, P. Leprince, J. Marec
J. Appl. Phys. 61 (1987) 1740-1746.

57. P. Panafieu
Etude d'une décharge luminescente d'oxygène par spectroscopie V.U.V.
Thèse 3ème cycle, Univ. Paris-Sud, Orsay (1986).
58. G. Gousset, P. Panafieu, M. Touzeau, M. Vialle
Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 7, n° 4 (1987), 409-427.
59. H. Sabadil et S. Pfau
Plasma Chem. and Plasma Processing, Vol. 5. n° 1 (1985) 67-79.
60. M.L. Brake and G.L. Kerber
Plasma chem. and Plasma Processing, Vol. 3, n° 1 (1983) 79-95.
61. J.E. Morgan et H.I. Schiff
Can. J. of Chem., Vol 42, (1964) 2302.
62. Robert S. Yolles et Henry Wise
J. of Chem. Phys. Vol 48, n° 11 (1968) 5109-5113.
63. J.P. Delcroix
Physique des Plasmas, T1 (1963) DUNOD Paris, p 198.
64. Catherine Prost
Influence des paramètres moléculaires sur le comportement en filage
du polypropylène.
Thèse de 3ème cycle. Univ. Claude Bernard, Lyon (1984).
65. Catherine Prost
Influence des caractéristiques moléculaires sur l'aptitude au filage
du polypropylène, les caractéristiques morphologiques des fils et
leurs propriétés mécaniques.
Thèse Doctorat, Univ. Claude Bernard, Lyon (1987).
66. R.G. Snyder et J.H. Schachtschneider
Spectr. Chem. Acta 20, (1964), p 853.
67. T. Young
Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 95 (1805) 65.

68. Yoshinobu Takahashi, Kenji Fukuta and Takaoki Kaneko
SAE Technical Paper Series. International Congress and Exposition.
Detroit, Michigan. February 25-March 1, (1985), 65-72.

69. G.W. Poling
J. Electrochem. Soc., Vol. 117 (1970) p520-524.

70. J. Sarlaboux
Thèse Univ. P. Sabatier (1983) Toulouse.

Régis DARCHICOURT

TRAITEMENT DE SURFACE DU POLYPROPYLENE PAR
PLASMA MICROONDE ARGON/OXYGENE

Ce travail présente l'étude d'un réacteur de traitement de surface du polypropylène dans l'écoulement d'une décharge microonde en mélange argon-oxygène à 433MHz. Le but de ce traitement est l'amélioration de la mouillabilité du matériau. L'échantillon étant placé hors du plasma, les modifications de surface ne sont imputables qu'aux espèces neutres réactives à longue durée de vie, oxygène singulet et atomique, créées dans la décharge et transportées par le flux.

Tout d'abord, une étude bibliographique permet de comparer le réacteur utilisé aux dispositifs couramment employés pour l'étude des interactions plasma-surface.

Puis la décharge, source d'espèces, et la post-décharge, zone de traitement, sont étudiées en fonction des paramètres: pression (0.1 à 1 Torr), puissance microonde (0 à 60 Watts), diamètre du plasma (16 et 76 mm), flux (10 à 500 sccm) et nature du gaz (argon, oxygène et mélanges argon-oxygène). Les densités d'oxygène singulet et atomique sont mesurées par spectrométrie d'absorption V.U.V.

Ensuite, les modifications de surface du polypropylène sont analysées par mesure d'angle de contact (mouillabilité), microscopie électronique à balayage, absorption infrarouge (A.T.R.) et spectroscopie de photons X (ESCA). L'évolution très rapide de la mouillabilité du matériau (quelques minutes) est liée à la création de C-O et C=O.

Enfin, on essaie de corréliser les modifications de surface avec les paramètres de fonctionnement du réacteur et on donne les indications nécessaires à la construction de réacteurs.

MOTS CLES : TRAITEMENT DE SURFACE

POLYPROPYLENE

DECHARGE MICROONDE

OXYGENE

Régis DARCHICOURT

TRAITEMENT DE SURFACE DU POLYPROPYLENE PAR
PLASMA MICROONDE ARGON/OXYGENE

Ce travail présente l'étude d'un réacteur de traitement de surface du polypropylène dans l'écoulement d'une décharge microonde en mélange argon-oxygène à 433MHz. Le but de ce traitement est l'amélioration de la mouillabilité du matériau. L'échantillon étant placé hors du plasma, les modifications de surface ne sont imputables qu'aux espèces neutres réactives à longue durée de vie, oxygène singulet et atomique, créées dans la décharge et transportées par le flux.

Tout d'abord, une étude bibliographique permet de comparer le réacteur utilisé aux dispositifs couramment employés pour l'étude des interactions plasma-surface.

Puis la décharge, source d'espèces, et la post-décharge, zone de traitement, sont étudiées en fonction des paramètres: pression (0.1 à 1 Torr), puissance microonde (0 à 60 Watts), diamètre du plasma (16 et 76 mm), flux (10 à 500 sccm) et nature du gaz (argon, oxygène et mélanges argon-oxygène). Les densités d'oxygène singulet et atomique sont mesurées par spectrométrie d'absorption V.U.V.

Ensuite, les modifications de surface du polypropylène sont analysées par mesure d'angle de contact (mouillabilité), microscopie électronique à balayage, absorption infrarouge (A.T.R.) et spectroscopie de photons X (ESCA). L'évolution très rapide de la mouillabilité du matériau (quelques minutes) est liée à la création de C-O et C=O.

Enfin, on essaie de corréliser les modifications de surface avec les paramètres de fonctionnement du réacteur et on donne les indications nécessaires à la construction de réacteurs.

MOTS CLES : TRAITEMENT DE SURFACE

POLYPROPYLENE

DECHARGE MICROONDE

OXYGENE