POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Spectroscopie d'émission vuv-visible provenant de plasmas basse pression : applications aux traitements de surfaces polymériques
Auteur: Author:	Alexandru C. Fozza
Date:	1999
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Fozza, A. C. (1999). Spectroscopie d'émission vuv-visible provenant de plasmas basse pression : applications aux traitements de surfaces polymériques [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/8695/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/8695/
Directeurs de recherche: Advisors:	Michael R. Wertheimer, & Ludvik Martinu
Programme: Program:	Non spécifié

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION VUV-VISIBLE PROVENANT DE PLASMAS BASSE PRESSION: APPLICATIONS AUX TRAITEMENTS DE SURFACES POLYMÉRIQUES

ALEXANDRU C. FOZZA
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE PHYSIQUE)
OCTOBRE 1999

© Alexandru C. Fozza, 1999.

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-48883-7

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION VUV-VISIBLE PROVENANT DE PLASMAS BASSE PRESSION: APPLICATIONS AUX TRAITEMENTS DE SURFACES POLYMÉRIQUES

présentée par: FOZZA Alexandru C.

en vue de l'obtention de diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. YELON Arthur., Ph.D., président

M. WERTHEIMER Michael R., D.Sc.A., membre et directeur de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et co-directeur de recherche

Mme. LACROIX Suzanne, D.Sc., membre

M. STANSFIELD Barry L., Ph.D., membre externe

REMERCIEMENTS

Je partage la réalisation de cette thèse avec tous ceux avec qui j'ai collaboré pendant le déroulement mon projet.

Je tiens à remercier mes directeurs d'études pour m'avoir accueilli au sein de leur groupe de recherche, dans lequel ils ont créé un climat propice pour le travail scientifique et pour l'apprentissage de la recherche.

J'adresse, en premier lieu, l'expression de ma profonde reconnaissance à mon directeur de recherche, le professeur Michael R. Wertheimer, pour son intérêt envers mon activité de recherche, pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour sa compréhension et pour son appui. Son aide et ses conseils ont été inestimables.

Je remercie également mon codirecteur de recherche, le professeur Ludvik Martinu, pour son soutien, pour sa disponibilité et ses nombreux conseils. Je le remercie aussi pour son enthousiasme pour tout projet scientifique et pour son apport tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie très sincèrement le professeur Michel Moisan de l'Université de Montréal, grâce à qui j'ai eu la possibilité de réaliser une importante partie de mes recherches. Je tiens notamment à souligner son aide constante et amicale, ses conseils, sa compréhension et le chaleureux accueil dans son groupe de recherche où s'est déroulé une partie de ce projet.

Je remercie les professeurs des départements de génie physique de l'École Polytechnique et de physique de l'Université de Montréal pour leur encouragement et pour leur aide

dans ma formation scientifique et particulièrement les professeurs Joseph Hubert, Suzanne Lacroix, Joëlle Margot, Eduard Sacher et Arthur Yelon pour leur disponibilité et pour les discussions techniques grandement appréciées.

Mme Jolanta Sapieha et Dr. Gregory Czeremuszkin trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur collaboration et leur soutien tout au long de ce travail. Tant pour les investigations expérimentales que pour la rédaction d'un article, leurs conseils ont été d'une aide inestimable.

Pendant ces mêmes années, j'ai côtoyé M. Jiri Czerny, à l'époque associé de recherche dans le groupe de professeurs Wertheimer et Martinu. Son aide, ses remarques pertinentes et ces conseils de tous les jours, ont été d'une grande valeur pour moi.

Je remercie particulièrement Dr. Alexander Kruse et Dr. Andreas Holländer, visiteurs scientifiques dans le groupe de recherche du professeur M.R. Wertheimer. Leur expérience a été un grand atout pour l'avancement de mon projet.

J'adresse mes remerciements également à Tom Yeh de l'Association Canadienne de Standardisation et à Paul F. Murphy and Richard Mark de Acton Research Corporation. Grâce à leur assistance technique et théorique, l'étalonnage du système optique a été rendu possible. La même étape de ma thèse a été finalisée grâce à l'aide des membres du Groupe d'optique physique de l'École Polytechnique.

Je tiens à remercier mes professeurs de l'Université de Bucarest, particulièrement Voicu Grecu et Nicolae Marinescu, qui m'ont fait découvrir et m'ont transmis leur goût pour la recherche.

Je remercie très sincèrement le professeur Arthur Yelon d'avoir accepté de présider le jury d'examen de cette thèse. Mes remerciements s'adressent tout aussi aux professeurs Suzanne Lacroix et Barry L. Stansfield pour leur participation au jury. J'exprime ainsi ma reconnaissance pour l'intérêt porté à ce travail. La présence du professeur Basil D. Favis à titre de représentant du doyen est aussi grandement appréciée.

Pendant le déroulement de ce projet j'ai eu l'occasion de collaborer avec un grand nombre de scientifiques, étudiants et techniciens de l'École Polytechnique et de l'Université de Montréal. Je tiens à remercier, pour les conseils techniques et la disponibilité: Sabine Schelz, Suzie Poulin, Norbert Schühler, Arnaud Simon, Mohamed Latreche et Konstantinos Piyakis. Une reconnaissance considérable, pour l'aide reçue pendant la réalisation de ce projet est adressée à: Gilles Jalbert, Robert Lemay, Robert Martel et François Roy. Je remercie particulièrement Alain Frapier, Sigrid Dahl, Dan Dalacu et Daniel Poitras pour leur aide à la rédaction de cette thèse. Je remercie également tous mes collègues et amis pour leur encouragement et leur sympathique soutien.

Un grand merci à tous les membres de ma famille (particulièrement à Ruxanda) pour leur patience, leur aide inestimable et leur soutien constant.

Je remercie également le Fonds pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche (FCAR) du Québec pour la bourse d'études supérieures offerte pendant trois ans.

RÉSUMÉ

L'objectif principal de cette thèse était d'apporter une contribution à l'étude spectroscopique des plasmas froids dans l'ultraviolet lointain et à la mise en évidence de l'effet de cette radiation sur les matériaux polymères. Les travaux réalisés ont touché aux aspects importants de cette problématique tels que: la caractérisation de l'émission ultraviolette lointaine (VUV) de certains plasmas dans le domaine de longueurs d'onde accessible à travers des fenêtres cristallines, l'analyse de la dépendance de cette émission sur certains paramètres externes importants, et l'étude de l'effet de la composante ultraviolette lointaine, dans le domaine accessible, sur des matériaux polymères d'intérêt pour les traitements par plasma. La radiation ultraviolette lointaine est une composante importante du plasma, autant par son apport quantitatif (nombre de photons) que par son activité (photons d'énergie plus élevée que celle de la plupart des liaisons covalentes).

Les gaz étudiés, notamment: l'hydrogène, l'oxygène et leurs mélanges avec l'argon ont été choisis, en considérant la composition des gaz employés dans les plasmas technologiques ainsi que les conditions d'irradiation que l'on voulait utiliser pour les matériaux polymères. On a utilisé deux appareils spectroscopiques: un monochromateur ultraviolet lointain (ARC VM-502) et un analyseur optique multicanal (OMA).

Afin d'estimer la distribution en longueur d'onde de la densité de puissance de la radiation électromagnétique (irradiance) issue d'un plasma, il est nécessaire de la comparer avec celle émise par des sources standards d'irradiance connue. Ceci a été réalisé pour le OMA en utilisant deux lampes standard de transfert (une lampe de deutérium et une lampe quartz - halogène avec filament hélicoïdal en tungstène) et la procédure standard d'étalonnage. Étant donné qu'on n'a pas eu accès à des sources étalonnées dans l'ultraviolet lointain et que le détecteur utilisé n'était pas un détecteur

primaire, pour le monochromateur ultraviolet lointain on a déduit la fonction de transfert du système optique par deux méthodes différentes: pour $\lambda > 200$ nm, on a utilisé l'approche « classique » d'étalonnage à l'aide des lampes standard de transfert, et pour le cas de $\lambda < 200$ nm, on a exécuté un étalonnage théorique relatif. La fonction de transfert absolue dans l'ultraviolet lointain a été déduite à partir de la fonction relative, en superposant cette dernière avec la fonction de transfert obtenue expérimentalement à l'aide des lampes standards.

On a mesuré, pour les plasmas choisis, la variation de l'intensité des raies atomiques en fonction de la pression du gaz et de la puissance. Dans le cas des plasmas de gaz purs, la variation avec la pression du gaz a été corrélée avec des changements dans la forme de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Si la pression du gaz augmente, une partie de plus en plus grande de la puissance couplée dans le gaz est dépensée dans les processus de collisions élastiques et d'excitation vibrationelle et rotationnelle. L'augmentation des intensités des raies atomiques avec la puissance est principalement le résultat de l'augmentation de la densité électronique. D'autres processus importants sont la dissociation moléculaire et la recombinaison des atomes; le dernier est particulièrement important dans le cas d'un plasma d'hydrogène

Le spectre d'émission du plasma d'argon est très sensible à la présence d'impuretés. Les plasmas des mélanges étudiés (Ar-H_2 et Ar-O_2) contiennent une concentration faible de gaz moléculaire. Ces plasmas montrent une forte émission de raies atomiques dans l'ultraviolet lointain, même plus forte que celle des gaz moléculaires purs. Ainsi, les divers plasmas étudiés peuvent être utilisés comme sources de radiation pour le traitement en surface de matériaux polymères.

Un paramètre externe déterminant pour les caractéristiques des plasmas froids est la fréquence d'excitation. Les expériences dédiées à l'étude de ce paramètre ont eu comme but

l'investigation directe de l'effet de la fréquence observé auparavant dans les expériences de gravure et de dépôt par plasma. Nous avons utilisé un plasma onde de surface, confiné dans un volume déterminé, en gardant la puissance d'excitation constante pour chaque type de gaz étudié. Le dispositif optique utilisé pour l'étude de l'effet de la fréquence, est le monochromateur VUV (ARC VM-502), utilisé auparavant pour la spectroscopie ultraviolette lointaine du plasma. L'effet de la fréquence sur l'émission du plasma a été étudié pour deux types de plasma, soit d'hydrogène pur et d'un mélange d'hydrogène (7%) / argon (93%). Les mécanismes à la base de la variation des caractéristiques spectrales avec ce paramètre sont très différents, même si cette variation pour les deux plasmas est qualitativement semblable.

Dans le cas d'un plasma d'hydrogène pur, on observe une transition abrupte en intensité à 70 MHz de la FDEE non-stationnaire vers la stationnarité. L'augmentation des intensités de raies atomiques aux fréquences supérieures à 80 MHz est causée par l'augmentation du taux de dissociation moléculaire. Pour le plasma du mélange Ar-H_2, on a montré que la fonction FDEE est stationnaire et que le taux de dissociation de molécules d'hydrogène ne varie pas avec la fréquence. Les taux d'excitation obtenus expérimentalement et ceux prédits par le modèle ont été comparés et montrent la même variation avec le seuil d'excitation de chaque raie. On a montré également une différence entre les mécanismes d'excitation des différentes raies atomiques.

L'importance des effets dans les différents processus plasma dépend du type du matériau traité. Parmi les matériaux les plus sensibles aux radiations UV provenant d'un plasma, on compte les matériaux polymériques. La radiation UV lointain joue un rôle important pendant le traitement de polymères par les procédés plasma, particulièrement dans la formation de « l'interphase » au début et durant le dépôt par plasma, quand une couche fortement réticulée d'environ 50 nm se forme en dessous de la surface. Pour l'étude des effets du rayonnement ultraviolet lointain sur les polymères on a utilisé la source basée sur le plasma micro-onde déjà caractérisée. On a optimisé la composition du mélange

gazeux afin d'obtenir différents flux de photons dans l'U.V. lointain pour les traitements photochimiques de surfaces polymères.

On a mis au point un système muni d'une microbalance à cristal de quartz ("QCM") thermo-stabilisée et on a conçu une chambre pour mesurer l'absorption de la radiation et une autre pour l'irradiation des échantillons. Ainsi, on a mesuré, séparément et en synergie, les effets de U.V. lointain et des espèces actives d'oxygène (AO). On a mis en évidence, in situ et en temps réel, la gravure de différents matériaux polymériques pour ces trois situations. Les taux de gravure mesurés par le QCM, les résultats de l'XPS et ceux d'ellipsométrie spectroscopique ont montré l'action synergique des VUV-AO. Les mesures de gravure sont corrélées avec la structure chimique du polymère, qui détermine le coefficient d'absorption dans le VUV/UV, et avec l'intensité de la distribution spectrale de la radiation VUV incidente.

ABSTRACT

The main objective of this thesis is to make a contribution to the spectroscopic study of low pressure glow discharges in the vacuum ultraviolet and to reveal the effect of this radiation on polymeric materials. The vacuum ultraviolet radiation is an important plasma component by virtue of both its quantitative contribution (number of photons) and its chemical activity (photons with energy higher than most of the covalent bonds). This research considers the following important aspects relevant to low pressure glow discharges: (i) characterization of vacuum ultraviolet (VUV) emission of several plasmas in the wavelength range available through crystalline fluoride windows, (ii) analysis of the emission dependence on several external parameters, and (iii) study of the VUV effect, in the accessible range, on polymeric materials of interest with respect to plasma treatments.

The plasmas investigated, namely, hydrogen, oxygen and their mixtures with argon, were chosen by taking into consideration the composition of the gases used in technological plasmas, and the conditions needed for polymeric material irradiation. Two separate spectrophotometric instruments, a VUV monochromator (ARC VM-502) and an optical multichannel analyzer (OMA), were used.

In order to estimate the wavelength distribution of the power density of the electromagnetic radiation (irradiance) emitted by a plasma, we need to compare this power density distribution with the one emitted by known standard sources. For the OMA, this was accomplished by using two transfer standards (a deuterium lamp and a tungsten-halogen lamp) and a standard calibration procedure. Since we did not have access to standard sources in the VUV region and the detector utilized was not a primary one, we obtained the transfer function for the VUV monochromator by two different methods. First, for $\lambda > 200$ nm, we used the "standard" calibration approach with the two

standard transfer lamps. For $\lambda < 200$ nm, we adopted a theoretical extrapolation. To obtain the absolute transfer function in the VUV region, we superimposed the relative transfer function over the experimentally obtained function in the far UV region.

For the chosen plasmas, we measured the variation of the intensity of the atomic lines for different gas pressures and absorbed power levels. In the case of pure gas plasmas, the pressure dependence of the atomic line intensities was attributed to changes in the electron energy distribution function (EEDF). With increasing pressure, a higher fraction of the power that is coupled into the gas is consumed by vibrational and rotational excitations and by elastic collision processes. The increase in atomic line intensities with rising power absorption in the plasma is mainly due to the increase in the electron density. Dissociation and recombination reactions play an important secondary role, the latter of which is particularly important for a hydrogen plasma.

The argon emission spectra are very sensitive to the presence of impurities. As such the gas mixtures studied included only a small fraction of molecular gas. The mixture plasmas we have studied (Ar-H_2 and Ar-O_2) show a strong emission of atomic lines in the VUV region, stronger than those resulting from the pure molecular gases. The above mixtures show promise as photon sources for the treatment of polymer surfaces.

An important external parameter for the characterization of glow discharges is the excitation frequency. The goal of the specific experiments was to directly investigate the frequency-dependence effect. This effect was observed earlier in plasma etch and deposition experiments. We used surface wave discharges (SWD) confined in a known volume, keeping a constant excitation power for each gas. For the investigation of the frequency-dependence effect, we used the VUV monochromator (ARC VM-502), employed earlier for the VUV spectroscopic studies.

The frequency-related effects on plasma emission were investigated for two plasmas: pure hydrogen and 7% H_2 in Ar mixture. Although the frequency dependencies of the emission intensity of the two plasmas are qualitatively similar, they are generated by quite different mechanisms. In the case of pure hydrogen, we observed a change from a non-stationary to a stationary electron energy distribution function. The increasing intensity of the atomic lines for frequencies greater than 80 MHz is due to an increasing dissociation rate. For the Ar-H_2 mixture, we have shown that the EEDF is stationary and that the dissociation rate for hydrogen molecules does not depend on frequency. The excitation rates obtained from experiments and those predicted by the models were compared and show the same dependence with the excitation threshold energy. A difference between the excitation mechanisms of different atomic lines was proven.

The significance of the different effects in the various plasma processes depends on the type of material processed . Among the most sensitive materials with respect to plasma generated UV radiation are polymers. The VUV radiation has an important role in plasma treatment of polymers, especially in the formation of the so-called interphase at the beginning of any deposition process, where a highly cross-linked layer of approximately 50 nm is formed beneath the polymer surface. For the study of the VUV effects on polymers we have used the already well-characterized microwave plasma. We have optimized the gaseous composition for various types of VUV radiation fluxes for the photochemical treatments of polymers.

We have developed a system containing a thermo-stabilized quartz crystal microbalance (QCM) and chambers for sample irradiation and gas absorption measurements. In this way we have separately measured the effects of both the active oxygen species (AO) and the VUV, as well as their synergistic actions. We observed in-situ the etching of various polymeric materials for the above three situations. The QCM determined etch rates, XPS analysis, and spectroscopic ellipsometry measurements have demonstrated the synergistic

action of VUV/AO. The etch rate measurements are correlated with the polymer chemical structure, which also determines its absorption coefficient in the VUV/UV region. The etch rate is also correlated with the intensity and the spectral distribution of the impinging VUV radiation.

TABLE DE MATIÈRES

REMERCIEMENTS....iv

RÉSUMÉ....vii

ABSTRACT....xi

TABLE DE MATIÈRES....xv

LISTE DES TABLEAUX....xx

LISTE DES FIGURES....xxi

LISTE DES SYMBOLES ET ACRONYMES....xxv

CHAPITRE 1

INTRODUCTION ET ORGANISATION DE LA THÈSE....1

1.1 Introduction....1

1.2 Contexte de travail et problématique....7

1.3 Objectifs....9

1.4 Organisation de la thèse....11

CHAPITRE 2

PLASMAS ET RADIATION ULTRAVIOLETTTE LOINTAINE. NOTIONS GÉNÉRALES....14

2.1 Les plasmas froids. Principaux types de décharges.
Réacteurs avec plasmas froids....14

2.2 Les paramètres fondamentaux pour caractériser un plasma....17

2.2.1 Les paramètres internes du plasma....19

2.3 Méthodes de diagnostic des plasmas....25

2.4 Diagnostics non perturbateurs....26

2.4.1 Spectroscopie d'émission....26

2.4.2 Actinométrie....32

2.5 Spectroscopie dans le domaine ultraviolet lointain des plasmas....34

CHAPITRE 3

SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE LOINTAINE DES PLASMAS MICRO-ONDE. L'EFFET DES PARAMÈTRES "EXTERNES"....37

3.1 Principes de la spectroscopie ultraviolette lointaine....37

3.2 Spectroscopie ultraviolette lointaine pour l'hydrogène et l'oxygène: survol de la littérature....40

3.3 Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'émission optique....43

3.4 Article I :Vacuum ultraviolet to visible emission of some pure gases and their mixtures used for plasma processing....47

3.4.1 Introduction....48

3.4.2 Experimental procedures....49

3.4.3 Results and discussion....52

3.4.3.1 Pure gases, O_2 and H_2....52

3.4.3.2 Mixtures of O_2 and H_2 with Argon....58

3.4.3.3 General discussion....61

3.4.4 Conclusions.....63
3.4.5 References.....65

CHAPITRE 4

SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE LOINTAINE - VISIBLE DES PLASMAS ONDE DE SURFACE. L'EFFET DE LA FRÉQUENCE D'EXCITATION.....67
4.1 Importance de la fréquence d'excitation.....67
4.2 Paramètres réduits. Fréquences de relaxation. Paramètre θ.....68
4.3 Plasma onde de surface.....69
4.4 Plasma onde de surface confinée entre deux réflecteurs.....70
4.5 Modélisation de l'effet de la fréquence : survol de la littérature.....72
4.5.1 Mise en évidence de l'effet de la fréquence d'excitation par spectroscopie optique : survol de la littérature.....74
4.6 Détails du système expérimental.....75
4.7 Article II : Vacuum ultraviolet to visible emission from hydrogen plasma: effect of excitation frequency.....78
4.7.1 Introduction.....80
4.7.2 Theoretical background.....83
4.7.2.1 Influence of frequency on the stationarity of EEDFs (energy transfer effect).....84
4.7.2.2 Influence of frequency on stationary or period-averaged EEDFs (momentum transfer effect).....89
4.7.2.2.1 General considerations.....89
4.7.2.2.2 The influence of ω on the power required to maintain an electron in the discharge.....90
4.7.2.2.3 Density of excited species and electrons as a function of frequency.....92
4.7.3 Experimental apparatus and methodology.....92

4.7.4 Results and discussion.....94
4.7.4.1 Pure hydrogen discharge.....96
4.7.4.2 Hydrogen/argon mixture discharge.....101
4.7.4.2.1 Experimental results.....102
4.7.4.2.2 Main lines of the explanation proposed.....105
4.7.4.2.3 Stationarity of the EEDF.....106
4.7.4.2.4 Momentum transfer frequency-effect on the EEDF.....107
4.7.4.2.5 Excitation of Ly_α through dissociation of H_2.....111
4.7.4.2.6 Examination of previous experiments demonstrating *f*-effects.....114
4.7.5 Conclusions.....116
4.7.6 References.....118

CHAPITRE 5

ÉTUDE DE L'EFFET DE L'ULTRAVIOLET LOINTAIN SUR LES POLYMÈRES.....123
5.1 Interaction U.V. lointain - polymères.....123
5.1.1 Polyéthylène (PE).....127
5.1.2 Hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$ - HTC).....130
5.1.3 Polystyrène.....130
5.1.4 Polyméthyle-methacrylate (PMMA).....132
5.2 Mesure du taux de gravure avec la microbalance à cristal en quartz.....134
5.3 Méthodologie expérimentale.....135
5.4 Article III : Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers.....138
5.4.1 Introduction.....140
5.4.2 Experimental Methodology.....141
5.4.2.1. VUV/UV Spectroscopy of Plasmas.....141

5.4.2.2 VUV/UV Irradiation of Polymers.....142
5.4.3. Results and discussion.....144
5.4.3.1 VUV/UV Characteristics of the Plasmas and the Polymers.....144
5.4.3.2 Gravimetric experiments.....148
5.4.3.2.1 Irradiation under vacuum.....148
5.4.3.2.2. Irradiation in the presence of oxygen.....151
5.4.3.2.3 Near-monochromatic (Lyα) irradiation.....155
5.4.3.3 Ellipsometric measurements.....157
5.4.3.4 Surface chemistry and topography.....157
5.4.4 General discussion and conclusions.....165
5.4.5 References.....167

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS.....172
6.1 Perspectives et recommandations.....176

RÉFÉRENCES.....179

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		*Page*
4.1	Modéles basés sur le développementde l'équation de Boltzmann	73
4.2	Études de l'effet de la fréquence avec des réacteurs conventionnels, capacitifs.	76
4.3	Threshold energies of spectral features, and their relative excitation efficiencies.	97
5.1	Énergie d'ionisation des hydrocarbures.	125
5.2	Domaines d'absorption du polyéthylène	127
5.3	Domaines d'absorption du polystyrène	131
5.4	Domaines d'absorption pour le PMMA	133
5.5	La sensibilité en masse pour les cristaux Xinix (5 MHz) pour différents matériaux	137

LISTE DES FIGURES

Figure		*Page*
1.1	Schéma de l'organisation de la thèse	11
2.1	Les composantes d'un système plasma	16
2.2	Variables importantes qui caractérisent une décharge	19
2.3	Raies émises dans une plasma d'argon en fonction de l'état du réacteur	28
2.4	Les domaines de longueurs d'onde et leurs nomenclatures dans l'ultraviolet et dans le visible	35
3.1	Apparatus for the investigation of VUV-VIS emission from MW plasma	50
3.2	Theoretical and experimental transfer functions of the VUV monochromator	51
3.3	VUV-visible oxygen spectra obtained with the two spectroscopic instruments; p = 1 Torr, P = 250 W, Φ = 100 sccm.	53
3.4	VUV-visible hydrogen spectra obtained with the two spectroscopic instruments; p = 1 Torr, P = 250 W, Φ = 100 sccm.	54
3.5	Pressure dependence of atomic oxygen lines; P = 500 W, Φ = 100 sccm.	55
3.6	Pressure dependence of atomic hydrogen lines; P = 250 W, Φ = 100 sccm.	56
3.7	Pressure dependence of atomic hydrogen lines for H_2-Ar mixture; P = 250 W, Φ = 100 sccm.	58
3.8	Pressure dependence of atomic oxygen lines for O_2-Ar mixture; P = 250 W, Φ = 100 sccm.	60
3.9	Power dependence of atomic oxygen lines; p = 1 Torr, Φ = 100 sccm.	62
3.10	Power dependence of atomic hydrogen lines; p = 1 Torr, Φ = 100 sccm.	63

Figure		*Page*
4.1	The periodic alteration of the energy distribution of electrons in H_2 plasma at a field amplitude $E_0/p_0 = 23$ V cm^{-1} Torr^{-1} and $\omega/p_0 = \pi 10^7$ s^{-1} Torr^{-1}	85
4.2	The periodic alteration of the energy distribution of electrons in H_2 plasma at a field amplitude $E_0/p_0 = 23$ V cm^{-1} Torr^{-1} and $\omega/p_0 = \pi 10^8$ s^{-1} Torr^{-1}	86
4.3	Ratio of the characteristic relaxation frequency for energy transfer to the gas number density, $\nu^e(u)/N$, in argon and hydrogen.	88
4.4	Apparatus for the investigation of VUV-UV emission from a surface-wave plasma	93
4.5	Absolute intensity of the VUV- visible emission spectrum for hydrogen and hydrogen/argon mixture plasmas.	95
4.6	Frequency dependence of the intensities of atomic hydrogen lines for hydrogen plasma (P = 50 W, p = 0.5 torr); in insert: plateau ratio of the atomic Balmer lines in the main figure compared with the ratio of H-atom concentration at 300 and 40.8 MHz as obtained from actinometric measurements by St-Onge	98
4.7	Frequency dependence, for the hydrogen plasma (P = 50 W, p = 0.5 Torr), of the intensity ratios, normalized to the values at 50 MHz	101
4.8	Frequency dependence of the total emission intensity in the investigated VUV region (100-200 nm), at constant absorbed power, for plasmas in hydrogen and hydrogen-argon mixture.	102
4.9	Frequency dependence of the intensities of atomic hydrogen lines for the hydrogen-argon mixture plasma (P=25 W, p=0.5 Torr)	103
4.10	Frequency dependence, for the hydrogen-argon mixture plasma (P=25 W, p=0.5 Torr), of the intensity of H_γ (434.1 nm) and H_β (486.1 nm) normalized to Ar (420, 427 and 430 nm) line intensities:	104

Figure		*Page*
4.11	Ratios of the densities of species produced per second $(C_kN)n$ calculated with the EEDF corresponding to the three limiting situations «A» (DC), «H» (microwaves), and «M» (Maxwellian EEDF), as a function of the process threshold energy eV_k, under constant power density conditions. The process is assumed to result from electron impact on the atom (molecule) in the ground state and the cross-section used simulates an optically allowed transition. (a) p_0R = 0.15 Torr cm, and (b) p_0R = 1 Torr cm.	109
4.12	Frequency dependence, for the hydrogen-argon mixture plasma (P=25 W, p=0.5 Torr), of the atomic hydrogen line intensities, normalized to the 50MHz intensity values	111
4.13	Ratio of the cross-section for excitation by electron impact through dissociation of H_2 to that for direct excitation on the H atoms, for Ly_α and H_β line upper levels.	112
4.14	Frequency dependence of the total emission intensity in the investigated VUV region (100-200 nm), at constant absorbed power, of the hydrogen-argon mixture plasma and of the deposition rate normalized to the absorbed power, R/P, for plasma polymerized isobutylene at "low" and "high" power, and plasma enhanced chemical vapor deposition of microcrystalline silicon (μc:Si:H)	115
5.1	(a, b) : Experimental setup. (c) : QCM orientation with respect to the VUV photon flux (hν) : parallel (∥) and perpendicular (⊥) to hν.	142
5.2	Intensity and spectral distribution of the radiation at the sample position. In insert: the radiation power density dependence on the power coupled into the plasma	144
5.3	Absorption domains for O_2 and for polymeric films, with respect to the H2 and H2/Ar plasma emission	145

Figure		*Page*
5.4	QCM response for the two sample orientations: parallel and perpendicular for: a) PE and HTC; b) PS and PE.	147
5.5	Polymer etch rate dependence on integrated VUV-UV radiation power density for samples in the perpendicular orientation	150
5.6	Polymer etch rate dependence on integrated VUV-UV radiation power density for samples in the parallel orientation	153
5.7	QCM response for (a) PE and (b) PMMA treated with the near-monochromatic radiation from a H_2/Ar mixture plasma. The inserts show the oxygen concentration at the sample surface (atomic percent), as measured by XPS.	155
5.8	Results of spectro-ellipsometric measurements for (a) PMMA and (b) PS.	158
5.9	Radiation power density dependence of the concentration of chemically bound oxygen, [O], at the hydrocarbon surfaces.	159
5.10	Radiation power density dependence of the concentration of chemically bound oxygen, [O], at the PMMA surfaces compared with those for PE.	160
5.11	C 1s XPS spectra of PE and HTC: a) untreated; b) treatment (1) and c) treatment (3).	162
5.12	High resolution C(1s) XPS spectra of samples treated with near-monochromatic VUV radiation from H2/Ar mixture plasma: (a) PE in 300 mTorr O_2, (b) PMMA in vacuum, (c) PMMA in 300 mTorr O_2.	163
5.13	C 1s XPS spectra of PMMA: a) untreated, b) treatment (1) and c) treatment (3).	164
5.14	Surface topography of PE: a) untreated, b) VUV exposed under vacuum.	165

LISTE DE NOTATIONS ET DES SYMBOLES

Acronymes

ACS	Association Canadienne de Standardisation
AFM	Microscopie à force atomique
AO	Espèces actives d'oxygène
ARC	Acton Research Corporation
CC	Courant continu
EEDF	Fonction de distribution en énergie des électrons (anglais)
E.Q.	Efficacité quantique
FDEE	Fonction de distribution en énergie des électrons (français)
FDEI	Fonction de distribution en énergie des ions (français)
HF	Haute fréquence
HTC	Hexatriacontane
IR	Domaine infrarouge
ISM	Industrielles, scientifiques, médicales (fréquences)
j-EDF	Fonction de distribution en énergie des espèces ($j = i, e$)
LEO	Orbite terrestre à basse altitude (250 - 700 km en altitude)
MALDI	Désorption / ionisation par laser assisté par la matrice
MW	Micro-ondes
OMA	Analyseur optique multicanal
PE	Polyéthylène
PS	Polystyrène
PMMA	Polyméthyle-methacrylate
QCM	Microbalance à cristal de quartz
RCE	Résonance cyclotronique électronique

RES	Résonance électronique de spin
RF	Radiofréquence
SI	Système International des Unités
SWD	Plasma onde de surface
TOFMS	Spectrométrie de masse en temps de vol
UdM	Université de Montréal
UV	Domaine ultraviolet
UV-A	Domaine dans ultraviolet $320 < \lambda < 380$ nm
UV-B	Domaine dans ultraviolet $290 < \lambda < 320$ nm
UV-C	Domaine dans ultraviolet $200 < \lambda < 290$ nm
VIS	Domaine visible
VUV	Domaine ultraviolet lointain
XPS	Spectroscopie photo-électronique par rayons-X

Symboles et abréviations

A, B	Atomes ou molécules
A*	Espèce émettrice
A_{st}	Probabilité de transition radiative
α	Degré d'ionisation
α_o	Facteur de proportionnalité
C	Conductance
C	Constante de proportionnalité
C_c	Sensibilité en masse ou constante de calibration pour le QCM
C_j	Taux d'excitation par impact électronique pour l'état j
d	Diamètre du réacteur plasma
e	Charge de l'électron
E	Vecteur champ électrique

$E(t)$	Champ électrique d'excitation externe HF
E_0	Amplitude du champ électrique d'excitation externe HF
ε_g	Permittivité relative de la paroi du réacteur plasma
ε_o	Permittivité du vide
f	Fréquence d'excitation
f_q	Fréquence du cristal de quartz sans le film polymérique
$f(u)$	Distribution en énergie des électrons
$f(\underline{v})$	Distribution en vitesse vectorielle d'un faisceau de particules (électrons)
F_0	Fonction de distribution en énergie des électrons dans un régime stationnaire
Φ	Débit du gaz
H_α	Raie Balmer alpha
H_β	Raie Balmer beta
H_γ	Raie Balmer gamma
H_δ	Raie Balmer delta
H_ε	Raie Balmer epsilon
I_A	Intensité de la raie provenant de l'actinomètre
I_{si}	Intensité de la raie λ_{si}
I_t	Intensité transmise à travers le plasma
I_X	Intensité de la raie d'émission des atomes d'intérêt
I_o	Intensité de référence
K	Exposant qui dépend du gaz et du niveau excité
K_{si}	Coefficient de réponse spectral
L	Dimension caractéristique du réacteur plasma
l_g	Largeur de la zone de charge d'espace, nommée également la largeur de la gaine.
Ly_α	Raie Lyman alpha de l'hydrogène
λ	Longueur d'onde
λ_{si}	Longueur d'onde émise par transition entre les niveaux *s* et *i*

λ_c	Longueur d'onde de coupure
λ_D	Longueur de Debye
m	Nombre azimutal
M	Valeur moyenne (macroscopique) du plasma
m_f	Masse du film polymèrique
M^*	Particule métastable
MP	Molécule polymère
$M(\underline{v})$	Variable microscopique correspondante à la valeur moyenne M
N	Densité des particules (atomes / molécules du gaz)
$n(\lambda)$	Indice de réfraction
n	Concentration des espèces absorbantes
n_{Ar}	Concentration de l'actinométre
n_j	Densité des diverses espèces ($j = i, e, n$)
n_e	Densité des électrons ($j = e$)
n_i	Densité des ions ($j = i$)
n_n	Densité des neutres ($j = n$)
n_s	Densité de l'état radiatif
n_X	Concentration des atomes d'intérêt
n_-	Densité des ions négatifs
n_+	Densité des ions positifs
N	Densité des particules (atomes / molécules)
N_0	Densité des particules (atomes / molécules du gaz) à 0°C
ν	Fréquence d'interaction ou de collision des particules
ν_i	Fréquence d'ionisation
ν_j	Fréquence d'excitation
ν_m	Fréquence de transfert pour la quantité de mouvement par collision entre les électrons et les neutres
ν^e	Fréquence de relaxation de l'énergie

ν_j^e	Fréquence effective pour la relaxation du niveau j
ν_m^e	Fréquence caractéristique pour le transfert de la quantité de mouvement
$<\nu_y>$	Fréquence moyenne pour le processus (y)
p	Pression
p_0	Pression réduite
P	Puissance
$\mathbf{P}_a$	Densité de puissance
P_{abs}	Puissance absorbée par la décharge
P_{inc}	Puissance incidente
P_{ref}	Puissance réfléchie
P_{tr}	Puissance transmise
P_{x0}	Section efficace macroscopique totale
q_v	Vitesse de pompage
Q_m	Section efficace macroscopique totale pour le transfert de la quantité de mouvement
θ_i, θ	Puissance absorbée par électron du champ d'excitation
θ_L, θ	Puissance dépensée pour maintenir un électron dans la décharge
R	Rayon du tube
ρ_q	Densité du quartz
S^*	État excité singulet
S_0	Opérateur de collisions
σ_{tx}	Section efficace microscopique totale
$\sigma_y(\underline{w})$	Section efficace microscopique totale pour le processus (y) à l'énergie $\underline{w}$
σ_m	Section efficace microscopique totale pour le transfert de la quantité de mouvement par collision entre les électrons et les neutres
σ_o^s	Section efficace d'excitation pour l'état s
T	Température
T^*	État excité triplet

T_g	Température du gaz
T_s	Température du substrat
T_e	Température des électrons ($j = e$)
T_i	Température des ions ($j = i$)
T_n	Température des neutres ($j = n$)
T_j	Température des diverses espèces ($j = i, e, n$)
T_0	Température de 0°C (273 K)
τ	Temps de relaxation
τ	Période du signal HF
u	Énergie d'une particule
u_c	Énergie moyenne transférée par le champ divisée par ν_m
u_t	Seuil d'excitation par collision électronique directe pour le niveau s
v	Vitesse d'une particule
V	Tension ou différence de potentiel
V_b	Potentiel du substrat
V_f	Potentiel négatif de l'élément isolé, nommé également le potentiel flottant
V_g	Potentiel de la gaine
V_p	Potentiel plasma
ω	Fréquence angulaire du champ HF
[X]	Concentration des atomes dans l'état fondamental
Z	Impédance acoustique
Z_g	Impédance du plasma
Z_i	Impédance d'entrée du plasma
Z_0	Impédance du circuit ligne de transmission - générateur

CHAPITRE 1
INTRODUCTION ET ORGANISATION DE LA THÈSE

1.1 Introduction

Les technologies de modification de surface ont remarquablement évolué au cours des trente dernières années, notamment dans les industries de pointe, comme la micro-électronique et l'optoélectronique. Cette évolution a été favorisée par le contexte de réduction de la taille des composantes et de la quantité des matériaux utilisés, tout en améliorant les propriétés du produit final. La quête de produits récupérables et réutilisables a été, aussi, un point d'appui dans le développement des technologies de modification en surface, surtout chez les industriels qui proposent un produit final de faible coût, mais produit en quantités impressionnantes, telle l'industrie d'emballage.

La raison d'un tel développement est que les méthodes de modification de la surface permettent d'obtenir des caractéristiques souhaitées à la surface du matériau, tout en laissant les propriétés dans le volume inchangées. Cette modification peut être faite par l'ajout d'une faible couche d'un matériau qui présente les propriétés en surface voulues ; ceci permet, par exemple, l'utilisation de matériaux légers et de faibles coûts, comme les polymères, par le

dépôt d'une couche inorganique (d'oxyde ou de nitrure de silicium) dans des applications qui nécessitent une surface dure ou résistante à l'abrasion. La modification peut se faire, aussi, sans ajout d'un autre type de matériau, par une modification chimique de la surface ; par exemple, en créant à la surface d'un polymère des groupements spécifiques, on peut le rendre hydrophile ou hydrophobe.

Parmi toutes ces méthodes, une place importante est occupée par les traitements aux plasmas « froids », à basse pression (0.1 - 10 Torr). Dans un plasma « froid », les particules lourdes (les molécules et les atomes du gaz, les ions) ont en moyenne une énergie proche de la température de la pièce (~ 0.025 eV), tandis que les électrons ont suffisamment d'énergie cinétique (de l'ordre de plusieurs eV) pour causer l'ionisation (nécessaire pour entretenir la décharge) et briser les liaisons covalentes dans les gaz moléculaires. Les espèces réactives créées dans le plasma vont participer, à l'écart des réactions chimiques « homogènes » dans la phase gazeuse, à des réactions « hétérogènes » avec les surfaces qui sont exposées au plasma. Ces dernières sont les réactions utiles pour les traitements en surface.

Puisque les traitements par plasma ont lieu à des températures proches de celle de la chambre, ils sont, pour les modifications en surface, des matériaux d'une sensibilité thermique considérable, comme les semi-conducteurs et les polymères. Les principaux champs d'application des plasmas froids sont : la micro-électronique (gravure, dépôts physiques en phase vapeur), le traitement des surfaces métalliques (cémentation et nitruration) ou polymères (collage-adhésivité, mouillabilité, biocompatibilité, etc.), le dépôt de couches minces (avec applications électriques, optiques, mécaniques), etc.

La radiation électromagnétique constitue, avec les ions, électrons et neutres, l'une des composantes importantes du milieu plasma. Des plasmas froids aux pression et mélange optimisés représentent, également, des sources de rayonnement électromagnétique pour l'émission dans un domaine de longueur d'onde déterminé. La radiation électromagnétique

est aussi une riche source d'information sur le milieu plasma duquel elle provient. Dès les premières expériences sur les plasmas, une technique « spectroscopique » des plus simples parmi les méthodes de diagnostic a été employée : la couleur du plasma (McTaggart, 1967). Depuis, des études approfondies ont été entreprises, surtout dans les domaines spectraux plus accessibles du point de vue technologique, à savoir le proche infrarouge, le visible et l'ultraviolet proche.

Le dispositif optique couramment utilisé dans l'analyse spectrale est composé d'un système de collimation de la lumière, d'un spectromètre ou spectrographe avec un élément dispersif (réseau de diffraction ou prisme) et d'un détecteur de radiations. Des méthodes optiques ont été mises au point et largement utilisées afin de déterminer les différents paramètres du plasma (voir chapitre 2) : densité d'espèces (par actinométrie), la température des électrons (Felts, 1988 ; Ricard, 1996b), le degré d'ionisation (Junck, 1991 ; Lopata, 1988) ou les énergies moyennes des neutres, à partir de températures rotationelles (Chelouah, 1994 ; Porter, 1979 ; Ricard, 1996b ; Sahli, 1993).

Alors que les recherches mentionnées ci-dessus ont grandement contribué au développement d'outils de contrôle des procédés plasmas froids (Harshbarger, 1978 ; Ricard, 1996a et 1996b), elles ont découragé, par la même occasion, les études dans d'autres domaines de longueurs d'onde. À cause de son accessibilité difficile et du manque d'information immédiate sur les paramètres du plasma, le rayonnement ultraviolet lointain (VUV, $\lambda < 200$nm) a rarement été l'objet d'études systématiques dans le cas des plasmas technologiques. Ce manque d'attention est d'autant plus étonnant, que les rayonnements VUV possèdent des énergies assez élevées (au moins deux fois plus grandes que la plupart des liaisons covalentes) pour briser les liaisons chimiques de covalence et ainsi agir sur les surfaces traitées par plasma. La spectroscopie VUV est, de ce point de vue, un outil qui donne une information plus « directe » que celle offerte par la connaissance des paramètres internes du plasma.

Dans la littérature sur les interactions plasma-solide on trouve aussi surtout des études sur l'effet des ions, des électrons et des espèces neutres, mais peu d'ouvrages sur l'effet de la radiation VUV. Hormis certains travaux novateurs, l'influence de la radiation ultraviolette lointaine dans les traitements par plasma a été étudiée seulement dans les dix dernières années, et, dans la grande majorité des cas, pour des substrats polymères.

Récemment, les lampes excimères, qui constituent de nouvelles sources d'efficacité élevée dans l'ultraviolet lointain, ont été développées. Ces lampes émettent un flux de photons très élevé pour la longueur d'onde propre aux complexe excimère, sans que la radiation ait les propriétés des lasers. Grâce à leur développement, des processus technologiques basés sur la photochimie dans l'ultraviolet ou l'ultraviolet lointain ont pu être mis au point. Toutefois, pour des raisons économiques, dans la plupart de ces processus les matériaux optiques utilisés (le corps de la lampe, les fenêtres) sont faits de quartz. Le domaine de longueurs d'onde utiles est donc limité à $\lambda > \sim 170$ nm, soit la longueur d'onde à partir de laquelle le quartz commence à absorber fortement la radiation électromagnétique. Une telle lampe est très différente d'un plasma technologique : à part la limitation en longueur d'onde, la radiation dans le domaine étroit d'émission du complexe excimère est plusieurs ordres de grandeur plus intense que celle d'un plasma basse pression. Les lampes excimères ne peuvent pas être utilisées pour simuler l'effet sur un substrat polymère de la radiation ultraviolette issue d'un plasma basse pression, cependant les résultats obtenus avec ces lampes peuvent servir de référence.

L'étude des radiations VUV provenant des plasmas technologiques (plasmas « contaminés » par les produits gazeux de réaction) présente certains inconvénients. Un des inconvénients majeurs est l'altération rapide de la transparence de la fenêtre à travers laquelle l'observation est faite (par des dépôts sur la fenêtre ou par la détérioration de la surface exposée au plasma). Cette altération se traduit par un changement dans la transparence de la fenêtre, différent pour des longueurs d'onde différentes, qui aura pour effet une corrélation douteuse entre les domaines spectraux variés. La difficulté d'imposer au plasma les mêmes paramètres externes

d'une expérience à l'autre constitue un autre inconvénient. Par exemple, le fait même d'un dépôt sur les parois du réacteur plasma peut changer l'impédance de celui-ci. Ce fait peut causer de fortes variations dans l'émission d'un dépôt à l'autre.

Afin d'éviter ces inconvénients, des gaz purs non réactifs dont les mélanges sont contrôlés peuvent être utilisés. Ceci est l'approche qu'on a préférée pour l'étude de l'influence des paramètres externes (comme la puissance, la pression, la fréquence d'excitation) sur les spectres d'émission. Le choix des gaz utilisés a été fait en considération de la composition des gaz employés dans les plasmas technologiques, ainsi que les conditions d'irradiation qu'on voulait utiliser pour les matériaux polymères.

Le plasma d'oxygène est souvent utilisé pour l'oxydation en surface des polymères, pour la gravure des résines, le nettoyage des contaminations organiques, etc. Une fraction importante des plasmas utilisés dans les processus de dépôt comporte, parmi les gaz employés, un ou plusieurs qui contiennent de l'hydrogène : le méthane dans les dépôts simili-diamant ou diamant, le silane pour les dépôts de silicium amorphe ou cristallin, etc. Par dissociation de ces gaz, une quantité importante d'hydrogène est libérée pour causer une important émission dans l'ultraviolet lointain. Les plasmas d'oxygène et d'hydrogène ont donc été choisis pour étudier l'influence des paramètres externes sur l'émission. L'émission de leurs mélanges avec de l'argon est le choix fait pour représenter les traitements avec de fortes dilutions des gaz réactifs dans de gaz nobles, ou les traitements de polymères avec des gaz nobles. Ces plasmas ont été étudiés aussi à fin d'obtenir des raies intenses dans l'ultraviolet lointain.

L'influence d'un paramètre externe sur l'émission du plasma implique la condition de constance de tous les autres paramètres. Cette condition rend l'étude de l'effet de la fréquence d'excitation particulièrement difficile pour un réacteur plasma classique, à cause des modifications du volume du plasma et de la puissance absorbée. Les plasmas onde de surface sont, à notre connaissance, les seuls plasmas qui permettent dans une configuration

particulière (en ondes stationnaires) de garder ces paramètres constants pour des fréquences très différentes. On les a choisi pour l'étude de l'effet de la fréquence aussi à cause de leur modélisation et caractérisation avancées, ce qui nous a permis de mieux interpréter nos résultats.

Pendant le séjour dans l'orbite terrestre de basse altitude, ainsi que pendant les traitements par plasma (sans dépôt) des matériaux polymères, il y a une importante perte de masse de la part du polymère. Plusieurs mécanismes proposés pour l'interaction de la radiation ultraviolette avec les polymères suggèrent une perte de masse. Ceci nous a incité à mesurer *in situ* la perte de masse de certains polymères pendant l'irradiation avec VUV en utilisant une microbalance avec cristal en quartz (QCM), actuellement l'instrument de mesure gravimétrique le plus sensible (< 20 ng).

Cette thèse présente nos travaux expérimentaux sur les sujets intimement reliés à l'émission ultraviolette lointaine des plasmas et les traitements de surface des matériaux polymères. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des corrélations entre les variations des intensités des raies atomiques, et de l'émission totale dans le VUV avec les changements dans les paramètres internes du plasma. Par la variation de la perte de masse en fonction de la dose d'irradiation, nous avons également contribué à la confirmation des mécanismes proposés pour l'interaction de la radiation ultraviolette lointaine avec les matériaux polymères.

1.2 Contexte de travail et problématique

L'étude de l'interaction entre deux systèmes complexes comme les plasmas et les polymères nécessite un travail concerté auquel participent, parfois en étroite collaboration, plus d'une équipe de recherche.

En travaillant dans le cadre du groupe de recherche des Professeurs Michael R. Wertheimer et Ludvik Martinu et de la chaire industrielle - Procédés Plasma, je me suis d'abord familiarisé avec les défis de traitements par plasma, surtout en ce qui a trait à la modification en surface des matériaux polymères. Une combinaison soigneuse d'analyses de surface, de mesures *in situ* durant le traitement, de caractérisations *ex situ* et de travaux de modélisation est nécessaire pour bien comprendre un procédé de traitement, les modifications subies et « l'altération » du milieu plasma par le substrat. Tout au long du développement des techniques VUV, j'ai eu l'appui de tous les membres du groupe et de leurs vastes connaissances, surtout en ce qui concerne la technologie plasma, la technique du vide et l'analyse et la caractérisation des matériaux.

L'intérêt que le groupe de recherche dont je fais partie a porté au sujet et à l'évolution de ma thèse a favorisé mes contacts avec d'autres groupes renommés dans mes domaines d'activité, comme : Groupe de Plasma de l'Université de Montréal, Groupe de Couches Minces, Association canadienne de standardisation, Fraunhofer-Institute, Agence spatiale canadienne, NASA Lewis Research Centre et Conseil National de Recherche. En particulier l'étalonnage du système optique a été rendu possible grâce à l'assistance théorique et technique de l'Association canadienne de standardisation. La même étape de ma thèse a été finalisée grâce à l'aide des membres du Groupe d'optique physique de l'École Polytechnique.

La mise au point du système plasma onde de surface en régime d'onde stationnaire a été réalisée pendant un séjour au sein du Groupe de Plasma de l'Université de Montréal, sous la

coordination du Professeur Michel Moisan. Dans ce groupe de recherche, j'ai approfondi mes connaissances en caractérisation plasma, notamment les plasmas onde de surface. Dans le cadre de ce groupe, j'ai également participé à un nombre de projets qui m'ont aidé à mieux comprendre l'environnement plasma, par exemple : mesure de température rotationnelle, mesure de température électronique par la technique de la sonde, mise au point des systèmes optiques, etc.

Les radiations que j'ai étudiées et utilisées pendant mes travaux de recherche à l'École Polytechnique de Montréal et à l'Institut de Recherche en Électrotechnique - Bucarest (par exemple : électrons, ions, UV lointain, oxygène atomique et radiation gamma) sont parmi les plus importantes composantes de l'environnement dans l'espace, notamment dans l'orbite terrestre à basse altitude (LEO, 250 - 700 km en altitude). Toutes ces radiations causent des réactions qui génèrent une modification irréversible de la structure et/ou l'érosion des matériaux qui leur sont exposés. Par exemple, même les radiations apparemment moins nocives ayant une faible longueur d'onde, spécialement dans le domaine UV lointain - UV, ont suffisamment d'énergie pour causer des réactions photochimiques dans une mince couche près de la surface d'un polymère donné.

Les recherches entreprises dans le cadre du travail de doctorat ont contribué à la compréhension des effets de la radiation sur les matériaux exposés dans l'espace et à la mise au point du pré-traitement de surfaces polymères pour les dépôts des couches optiques. Le système expérimental conçu pendant ma thèse sert de source VUV dans le cadre de plusieurs projets, comme ceux susmentionnés. Je crois que toutes ces collaborations ont été fructueuses et bénéfiques pour tous les intervenants.

1.3 Objectifs

Les travaux présentés dans cette thèse représentent une contribution à un domaine de recherche très large : l'étude des plasmas froids et de leur interaction avec les polymères. Deux objectifs majeurs sont poursuivis dans ce travail :

(a) L'étude de l'émission ultraviolette lointaine provenant des plasmas d'hydrogène, d'oxygène et de leurs mélanges avec un gaz noble (argon) dans le domaine de longueurs d'onde accessible à travers des fenêtres cristallines.

(b) L'étude de l'effet de la composante ultraviolette lointaine dans le domaine étudié sur des matériaux polymères.

Pour ce faire, nous avons choisi des objectifs spécifiques pour chacun des deux objectifs majeurs. Comme nous l'avons déjà mentionné, la poursuite des objectifs majeurs requiert un déroulement séquentiel des étapes de conception et de réalisation du système expérimental (collecte et analyse de données). Chacun des sous-objectifs aborde un aspect particulier de notre travail.

L'objectif (a), notamment l'étude de l'émission ultraviolette lointaine, contient les sous-objectifs suivants :

(a.1) conception d'un système plasma micro-onde « propre » pour assurer une bonne reproductibilité des caractéristiques spectrales des plasmas ;

(a.2) conception d'un système plasma onde de surface en régime d'ondes stationnaires, approprié à l'étude de l'effet de la fréquence d'excitation dans les mêmes conditions de propreté ;

(a.3) étalonnage du système optique et modification du système de vide du monochromateur VUV afin de garder constante la fonction de transfert obtenue ;

(a.4) caractérisation de l'émission des plasmas dans l'ultraviolet lointain.

Pour l'objectif (b), qui se réfère à l'effet de la radiation ultraviolette lointaine sur les matériaux polymères, les principaux sous-objectifs sont :

(b.1) conception d'une cellule d'absorption pour la caractérisation de la distribution de la radiation en longueurs d'onde, et énergie pour l'irradiation dans une atmosphère gazeuse ;

(b.2) conception d'un système de mesure avec le QCM dépourvu d'artefacts ;

(b.3) réalisation de dépôts des matériaux polymères en couche mince sur les cristaux du QCM ;

(b.4) irradiation des échantillons, mesure *in situ* du changement de la masse ;

(b.5) caractérisation des modifications en surface par spectroscopie photo-électronique par rayons-X (XPS), ellipsométrie, microscopie à force atomique (AFM) ;

1.4 Organisation de la thèse

Cette thèse est consacrée à la caractérisation de l'émission ultraviolette lointaine provenant des plasmas et à l'interaction de cette radiation avec les polymères. Généralement, la présentation de la thèse suit les objectifs décrits dans la section 1.3. L'organisation de la thèse est présentée schématiquement à la figure 1.1.

Le deuxième chapitre contient les notions fondamentales de la théorie du plasma, les types de plasmas froids, les paramètres fondamentaux utilisés à la caractérisation d'un plasma, les méthodes de diagnostics plasma et, parmi ceux-ci, les diagnostics non perturbateurs dont font partie la spectroscopie d'émission optique et l'actinométrie. Par la suite, on présente une

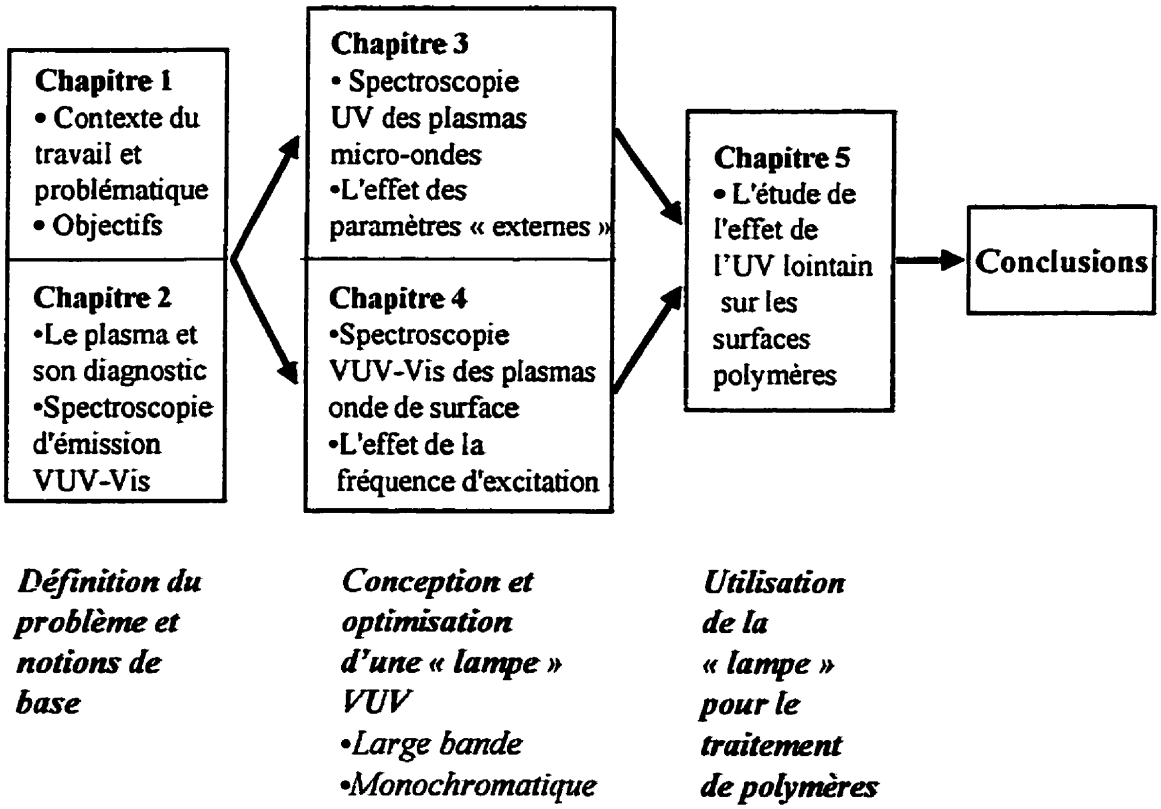


Figure 1.1 Schéma de l'organisation de la thèse

définition détaillée du domaine de la radiation ultraviolette lointaine (*vacuum ultraviolet*, VUV).

Chacun des chapitres qui décrivent les résultats obtenus, continent un article publié ou soumis à des revues avec comité de lecture. Afin d'assurer la clarté de l'ouvrage et pour faciliter sa lecture, on présente, au début de chaque chapitre concerné, les travaux à jour reliés aux principaux sujets couverts dans cette thèse : spectroscopie VUV des plasmas, l'étude de l'effet de la fréquence d'excitation, et l'interaction de la radiation VUV et/ou des espèces actives d'oxygène générées par cette radiation avec les matériaux polymères.

Dans le troisième chapitre, on présente les caractéristiques de la spectroscopie de la radiation ultraviolette lointaine, une étude bibliographique et l'évolution historique de ces techniques. Par la suite, on décrit les appareillages utilisés lors de nos expériences et les détails de l'étalonnage de nos spectromètres. L'étude spectroscopique des plasmas de gaz moléculaires, O_2 et H_2, et de leurs mélanges avec Ar est présentée dans l'article attaché à ce chapitre. Les résultats obtenus sont liés à l'évolution des paramètres internes décrits dans le deuxième chapitre.

Le quatrième chapitre continent un bref aperçu théorique des paramètres utiles pour la comparaison des différents plasmas, notamment ceux qui servent à la description des plasmas onde de surface. Ensuite, on présente brièvement les modèles théoriques et numériques utilisés dans la prédiction de l'effet de la fréquence. Étant donné le nombre d'approches et de configurations de systèmes plasma existants, cette revue de la littérature est inévitablement non exhaustive. Cependant, elle reflète l'approche qu'on a privilégiée dans le traitement de ce sujet. Les résultats des modèles ont été liés aux effets observés qui ont fait suite aux études spectroscopiques. On poursuit avec la présentation de plusieurs détails expérimentaux.

Dans le cinquième chapitre, on donne un aperçu théorique des modalités d'interaction entre la radiation U.V. lointaine et les polymères. Séparément, sont présentées les réactions possibles pour les polymères étudiés en présence ou en absence de l'oxygène, et l'identification des espèces les plus réactives dans le dernier cas. Le système expérimental utilisé afin de déterminer la distribution spectrale et l'irradiance dans la position de l'échantillon est également décrit. Le principe de fonctionnement de la microbalance avec cristal de quartz, ainsi que les détails expérimentaux des mesures de perte de masse, sont présentés par la suite.

Finalement, on conclut cette thèse par la présentation de la synthèse des principaux résultats de nos travaux. Ce dernier chapitre contient également une analyse critique de nos résultats dans le contexte technologique actuel, et une liste de recommandations pour la poursuite des travaux dans ce domaine.

CHAPITRE 2
PLASMA ET RADIATION ULTRAVIOLETTE LOINTAINE. NOTIONS GÉNÉRALES

2.1 Les plasmas froids. Principaux types de décharges. Réacteurs avec plasmas froids

Au cours des trente dernières années, les technologies de la modification de surface ont été témoins d'un remarquable développement. Des méthodes offrent maintenant la possibilité d'obtenir des caractéristiques souhaitées à la surface du matériau, tout en laissant inchangées les propriétés dans le volume. Dans toutes ces méthodes, une place importante est occupée par les traitements aux plasmas froids.

Un plasma est un milieu macroscopiquement neutre, à comportement collectif, composé d'électrons, d'ions, d'atomes, de molécules, de radicaux et de photons, qui sont tous libres de se mouvoir. Un cas particulier de plasma est celui du plasma froid, caractérisé par un équilibre thermodynamique partiel (pas d'équilibre thermique entre les particules d'espèces différentes) et une agitation thermique faible. De plus, les plasmas froids sont en général créés et entretenus par l'énergie électrique appliquée au gaz, qu'elle soit en courant continu (CC), radiofréquence (RF) ou micro-ondes (MW).

La méthode la plus simple de créer un plasma dans un gaz à basse pression est d'appliquer une tension V aux bornes des deux électrodes dans une enceinte diélectrique sous vide ; on réalise de cette façon une décharge CC. Les électrons, présents initialement dans le gaz ou provenant d'une excitation extérieure, sont accélérés par le champ électrique et gagnent continuellement de l'énergie jusqu'à ce qu'ils entrent en collision avec un autre électron ou avec un atome (molécule). Dans le cas d'une collision inélastique avec un atome, et si son énergie est suffisante, l'électron peut exciter ou ioniser l'atome. Par ce dernier processus, une nouvelle paire électron-ion est créée. L'état stationnaire est atteint quand l'étape transitoire de croissance de la densité des particules chargées est complétée.

Dans les décharges à haute fréquence, l'énergie d'un champ alternatif est transférée au gaz par les électrons qui entrent en collision avec les particules. Un système haute-fréquence contient les éléments suivants : la source ou le générateur, un système d'adaptation d'impédance et de protection de la source, ainsi que le réacteur.

Les composantes d'un système plasma sont schématiquement représentées dans la figure 2.1 (Ferreira, 1992 ; Wertheimer, 1997) ; l'applicateur de champs peut être situé à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur plasma. Le circuit d'accord permet que la puissance HF, provenant du générateur à travers une ligne de transmission, soit délivrée entièrement à la décharge. Le rôle du circuit d'accord est « d'adapter » l'impédance du circuit ligne de transmission - générateur, Zo, avec celle du plasma, Zg. Avec la dernière, il constitue l'impédance d'entrée du plasma, Z_L. L'impédance d'entrée du plasma reçoit une puissance maximale, correspondante à la puissance réfléchie égale à zéro, quand le circuit d'accord est ajusté de tel sort que $Z_L = Zo$.

Les générateurs et la structure d'excitation, constituée par le système d'accord d'impédance et l'applicateur de champ, sont généralement conçus pour une fréquence déterminée ou pour un domaine étroit de fréquences. Les équipements plasma sont

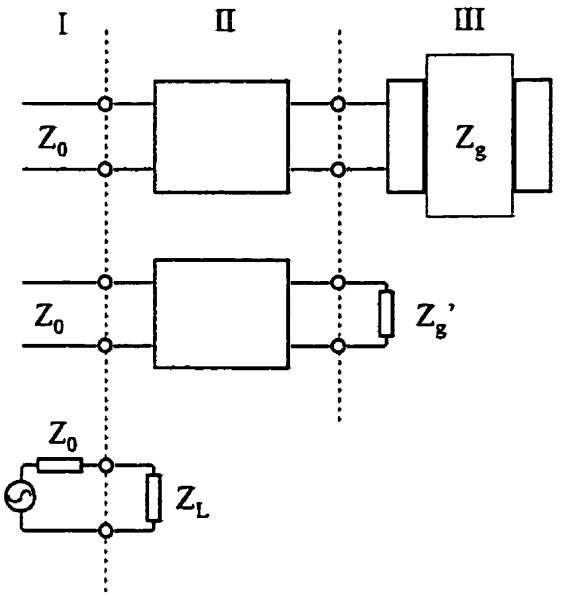


Figure 2.1 Les composantes d'un système plasma.

conçus pour être utilisés à une ou plusieurs fréquences ISM (industrielles, scientifiques et médicales), approuvées par International Telecommunication Union, par exemple : 13,56, 40,68 , 915 MHz ou 2,45 GHz.

Depuis le début de l'étude des décharges RF, on a généralement employé deux méthodes afin de coupler l'énergie RF à un plasma, soit :

- le couplage inductif : le réacteur est placé dans l'axe d'un solénoïde et les variations du courant alternatif dans la bobine créent un champ électrique excitateur ;
- le couplage capacitif : l'énergie électrique est transmise aux électrons par un champ électrique alternatif perpendiculaire aux plaques d'un condensateur en contact (diodes planaires) ou non (réacteur *barrel*, avec transfert des espèces actives) avec le gaz.

Un fort degré d'ionisation est obtenu dans les sources plasma en mode hélicon. Les réacteurs hélicon fonctionnent par propagation d'ondes dans une colonne de plasma de diamètre fini, magnétisé dans la direction axiale.

Les plasmas micro-onde (MW) sont soutenus par des générateurs opérant aux fréquences ISM de 915 MHz ou 2,45 GHz. Les ions sont pour ainsi dire « gelés » dans l'espace, si bien que les plasmas deviennent plus difficiles à créer aux faibles pressions. L'énergie micro-onde est couplée à la zone de décharge à partir d'un guide standard rectiligne ou circulaire, d'une cavité résonante ou d'un applicateur coaxial. Hormis l'applicateur coaxial, un applicateur MW doit être séparé du plasma par une paroi diélectrique, caractérisée par une faible absorption de micro-ondes. Parmi les types de décharge micro-ondes les plus efficaces, mentionnons les plasmas avec résonance cyclotronique électronique (RCE) - où l'on superpose un champ magnétique statique au champ MW - et les décharges par ondes électromagnétiques de surface.

Les plasmas onde de surface font partie d'une classe à part de celle des plasmas haute-fréquence. Ils sont basés sur la propagation d'ondes de surface (avec une fréquence qui peut être choisie dans le domaine de 10 MHz à 10 GHz) à l'interface de séparation plasma-paroi diélectrique. Dans une structure cylindrique, ce type de plasma a l'avantage de conserver la même configuration de la décharge pour une large gamme de valeurs de fréquence d'excitation (HF) en propageant un seul mode (azimutal). Les plasmas onde de surface sont décrits plus en détail dans le chapitre 4.

2.2 Les paramètres fondamentaux pour caractériser un plasma

Un plasma est un gaz partiellement ionisé contenant différentes espèces telles que : des électrons (en concentration, n_e), des ions positifs (en concentration, n_+) et négatifs (en concentration, n_-) et des espèces neutres, avec $n_e + n_- = n_+$. Comme généralement $n_- << n_+$, on notera, par la suite, la concentration des ions $n_i = n_+ - n_- \cong n_+$ exception faite des gaz électronégatifs. Le plasma est maintenu avec un apport permanent d'énergie, afin d'assurer un taux d'ionisation qui compense les pertes de porteurs de charge et d'énergie lesquelles résultent des recombinaisons en surface et en volume, et les pertes par émission de photons et par

chaleur.

On peut classer les différentes variables qui caractérisent une décharge selon la facilité qu'elles ont d'être modifiées par l'opérateur :

a) variables définies par la conception du réacteur :

- géométrie ;
- dimensions, L ;
- nature et caractéristiques des matériaux ;
- type d'électrodes et de porte-substrat ;
- fréquence d'excitation, f ;
- distribution des gaz et pompage des effluents : - conductance, C ;
  - vitesse de pompage, (q_v).

b) variables contrôlables et modifiables lors d'une expérience :

- pression, p ;
- type de gaz ;
- débit du gaz, Φ ;
- puissance, P ;
- température du substrat, T_s ;
- potentiel du substrat, V_b.

c) variables « internes » : Dépendant des valeurs imposées aux variables externes, la décharge présente certaines caractéristiques, telles que :

- densité des diverses espèces, n_j $(j = i, e, n)$;
- température des espèces, T_j $(j = i, e, n)$;
- fonction de distribution en énergie des espèces, j-EDF $(j = i, e)$; etc.

où les indices représentent : i = ions, e = électrons, n = particules neutres.

Les paramètres internes sont décrits plus en détail dans la section 2.3.1. La relation entre les trois types de paramètres est présentée de façon très schématique dans la figure 2.2, tirée de Kay (1980). Les variables définies par la construction (L, f) et les paramètres contrôlables par l'opérateur (p, P, Φ) influencent, de façon plus ou moins sensible, les variables internes (n_j, T_j, FDEE, FDEI).

2.2.1 Les paramètres internes du plasma

Les caractéristiques physiques du plasma, établies comme suite aux conditions imposées de l'extérieur (variables géométriques et variables contrôlables), sont appelées paramètres internes du plasma. Ces paramètres sont responsables de la génération des espèces actives, de

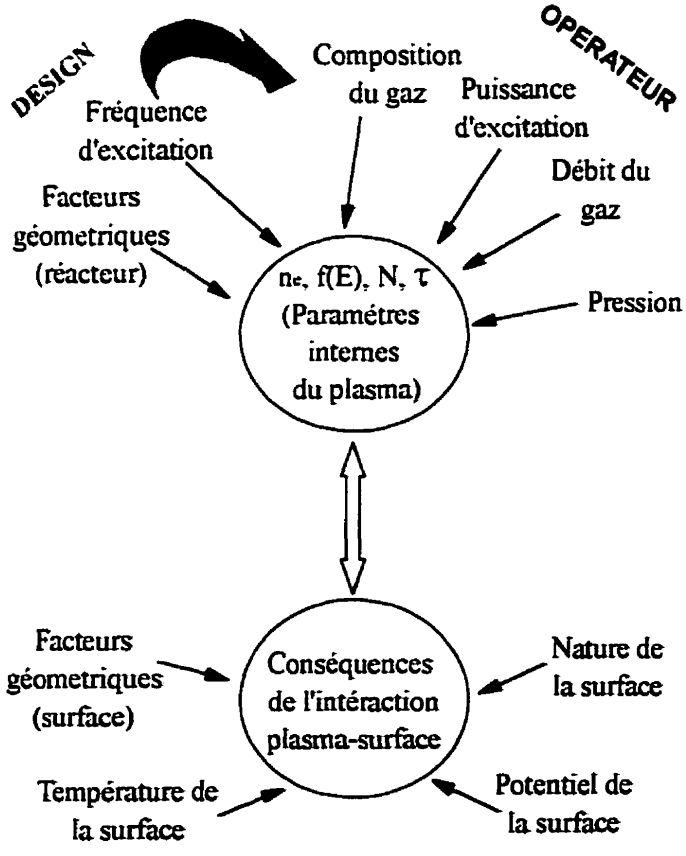


Figure 2.2 Variables importantes qui caractérisent une décharge (d'après Kay, 1980)

l'amplitude du potentiel plasma, de l'énergie transportée vers les surfaces, etc. On présente ici les plus importants paramètres, mesurés dans des réacteurs munis d'instruments de diagnostic. Ces réacteurs sont décrits à la section 2.4.

Le **degré d'ionisation** représente la concentration relative des ions (ou électrons) dans le plasma et peut être défini à partir de n_e comme suit :

$$\alpha_i = \frac{n_e}{N} \tag{2.1}$$

où N est la densité des molécules de gaz avant la décharge.

Les relations suivantes sont équivalentes, sauf pour les gaz électronégatifs :

$$\alpha_i = \frac{n_i}{n_i + n_n} = \frac{n_e}{n_e + n_n} \tag{2.2}$$

Les processus de collision au sein du plasma conduisent à une répartition particulière de l'énergie des électrons entre eux qu'on exprime avec l'aide de la **fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE)**. Dans le cas où $\alpha_i > 10^{-4}$, la FDEE est une fonction maxwellienne (Ferriera et Moisan, 1993 ; Sa, 1992). Lorsque le dégré d'ionisation diminue, la FDEE peut avoir différentes formes, en fonction des sections efficaces qui caractérisent les collisions élastiques et inélastiques des électrons.

L'importance d'un certain processus dans le plasma est exprimée par la probabilité relative que ce processus se réalise par rapport aux autres ; une mesure de cette probabilité est la fréquence de réalisation du processus donné. Elle est reliée à la notion de section efficace qui caractérise le taux de réalisation de toute interaction binaire : transfert de charge, excitation, désexcitation collisionnelle, etc. Dans ce qui suit, on va considérer que les processus les plus importants sont induits par collision électronique directe ; on va donc utiliser la moyenne de la section efficace en cause sur la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE).

On fait appel à la **fréquence d'interaction** (ou de collision), v, comme étant le nombre d'interactions par seconde qu'une particule incidente, à la vitesse v, a avec une population de particules cibles :

$$v = p_0 \cdot P_{x0} \cdot v = N \sigma_{tx} \cdot v \qquad (2.3\ a)$$

où p_0 est la pression réduite, N le nombre de particules - cibles par cm^3, P_{x0} et σ_{tx}, - respectivement, sont les sections efficaces macroscopique totale en cm^{-1} (par convention, à 0°C et 1 torr) et microscopique totale en cm^{-2} pour la vitesse v de la particule incidente.

La **pression réduite,** p_0, peut être définie comme étant le rapport entre le nombre de particules - cibles par cm^3 à la pression p [torr] et à la température T [°C], N, et la densité des cibles à la pression de 1 torr et à la température de 0 °C, N_0. En recourant à la loi des gaz parfaits, p_0 est donnée par la relation :

$$p_0 = \frac{p[torr] \cdot T_0}{1[torr] \cdot (T_0 + T)} \qquad (2.3\ b)$$

où T_0 est 273 K.

La pression réduite est une quantité sans unité. Toutefois, à cause de sa valeur identique avec la pression, exprimée en torr, exercée à 0 °C par le même nombre de particule que celui d'un gaz à la pression p et à la température T, le terme « pression réduite » est fréquemment employé dans ce sens.

En général, les sections efficaces, quelles que soient les interactions qu'elle représentent, varient beaucoup en fonction de l'énergie des particules incidentes. Pour un faisceau de particules incidentes qui n'est pas monocinétique, mais plutôt réparti suivant une distribution f(v) de vitesses vectorielles v dites microscopiques, avec une section efficace totale microscopique $\sigma_y(\underline{v})$ qui varie avec v, la fréquence moyenne pour le processus (y) est donnée par :

$$< v_y >= \frac{N \cdot \int_0^\infty f(\underline{v}) \cdot \sigma y(\underline{v}) \cdot v \cdot d^3 v}{\int_0^\infty f(\underline{v}) \cdot d^3 v} \qquad (2.4)$$

et dépend aussi du nombre de particules cibles, N. Dans la formule utilisée, les variables d'intégration appartiennent à l'espace des vitesses puisque même l'intégrale sur l'énergie est réduite à toute fin pratique à une intégrale dans l'espace de module des vitesses.

On peut définir la répartition en énergie des ions, d'une façon semblable à la FDEE, avec l'aide de la **fonction de distribution en énergie des ions (FDEI)**.

Une valeur moyenne (macroscopique), M, du plasma se calcule par l'intégration de la variable microscopique correspondante, $M(\underline{v})$, sur la fonction de distribution en vitesse (ou en énergie) des particules participantes. Bien entendu, la variable microscopique doit être exprimée selon une forme appropriée en fonction de la variable sur laquelle se fait l'intégration :

$$< M >= \frac{\int_0^\infty f(\underline{v}) \cdot M(\underline{v}) \cdot d^3 v}{\int_0^\infty f(\underline{v}) \cdot d^3 v} \qquad (2.5)$$

La **température, T_e, des électrons** est liée à leur énergie moyenne <u> par :

$$<u> = 3/2\ k_B\ T_e \qquad (2.6)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Comme on l'a dit auparavant, T_e détermine complètement FDEE (maxwellienne), F(u), pour $\alpha_i > 10^{-4}$, puisqu'on a alors la relation maxwellienne :

$$F(u)du = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{u^{1/2}}{\langle u \rangle^{3/2}} \cdot exp\left(-\frac{u}{\langle u \rangle}\right) \cdot du \qquad (2.7)$$

On peut calculer, de la même façon, la **température des ions,** T_i, à partir de la FDEI :

$$\langle u_i \rangle_{FDEI} = 3/2\ k_B\ T_i \qquad (2.8)$$

Parce que la fonction de distribution en énergie des neutres est difficile à calculer, les températures des neutres sont estimées, surtout pour les gaz moléculaires, à partir des températures rotationnelles obtenues à partir de spectres moléculaires.

Dans les décharges luminescentes, dont les plasmas qu'on a étudiés font partie, ces diverses températures sont très différentes les unes des autres : $T_e \approx 1$ - 10 eV (1 eV = 11600 K), $T_n \approx$ 300 - 1000 K et $T_i \approx 5000$ K. Dans les plasmas en régime d'arc électrique (dits plasmas thermiques) les températures des espèces sont rapprochées : $T_e \approx T_i \approx T_n \approx 0{,}5$ - 1 eV, c'est à dire, le plasma est en quasi-équilibre thermodynamique. Puisque les décharges luminescentes, au contraire, sont loin de cet état d'équilibre et que les neutres sont près de la température ambiante, on les qualifie de plasmas «froids». Comme nous le verrons plus loin, cette caractéristique est très importante lorsqu'on utilise ce type de plasma pour le traitement de matériaux thermosensibles (polymères, semi-conducteurs).

La longueur de Debye est le rayon caractéristique de la sphère d'influence d'un ion, c'est-à-dire la longueur minimale au-delà de laquelle on a la neutralité électrostatique. Elle est corrélée avec T_e et n_e selon la formule :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_o k_B T_e}{e^2 n_e}} \qquad (2.9)$$

où e est la charge électronique et ε_o est la permittivité du vide. Afin de respecter la condition de neutralité du plasma ($n_e = n_i$), les dimensions (L) caractéristiques du réacteur doivent obéir à la condition $L >> \lambda_D$.

Les paramètres décrits antérieurement caractérisent surtout la région du plasma soumise à la condition de neutralité. Mis à part ces paramètres, on utilise également ceux qui caractérisent

la « gaine » dans les ouvrages consacrés aux traitements de surface par plasma. Voici l'origine de la « gaine », mince couche de charge d'espace à proximité de toute surface solide en contacte avec le plasma.

Les électrons ont une mobilité plus grande que les ions à cause de leur faible masse ; donc, ils sont facilement accélérés par le champ électrique appliqué, de telle sorte que $T_e >> T_i$. Les parois du réacteur, comme tout objet isolé électriquement plongé dans le plasma, recevront initialement (au moment de l'amorce de la décharge) un flux plus grand d'électrons, donc un potentiel négatif. Par conséquent, le potentiel de la paroi est toujours négatif par rapport au plasma. Ce potentiel repoussera ensuite les électrons et déterminera l'apparition d'une charge locale positive, d'où un champ E dirigé vers la paroi. À l'état stationnaire, les flux d'ions et d'électrons deviennent égaux, mais dans le voisinage de la paroi il reste une région où il n'y a pas de neutralité de charge. Cette région s'appelle **la gaine**. Les principales caractéristiques de la gaine sont les suivantes :

- le potentiel plasma V_p,
- le potentiel négatif de l'élément isolé, nommé également le potentiel flottant V_f.
- la largeur de la zone de charge d'espace, nommée également la largeur de la gaine l_g.

La partie inférieure de la figure 2.2 représente l'interaction à l'interface entre le plasma et une surface solide, par exemple celle d'un matériel à être traité. On remarque parmi les paramètres importants la température et le potentiel de la surface, paramètres qui peuvent être contrôlés par l'opérateur. Si l'on n'applique pas de l'extérieur un potentiel dit « de polarisation » au porte-substrat, la différence de potentiel entre la surface et le plasma sera $V_g = V_f - V_p$.

2.3 Méthodes de diagnostic des plasmas

Le nombre de variables qui interviennent dans l'équilibre entre les divers processus chimiques et physiques dans un plasma est si grand, qu'on ne peut pas espérer trouver les conditions optimales, pour un réacteur, par échantillonnage, en faisant varier seulement les paramètres externes. On a besoin de techniques de diagnostic fiables qui peuvent fournir des informations essentielles à la compréhension des phénomènes qui ont lieu dans le plasma, afin de le contrôler et de l'optimiser selon les objectifs particuliers de l'expérience (d'Agostino, 1997 ; Auciello, 1989).

On peut classer les méthodes de diagnostic en trois catégories, à savoir : *ex situ*, *in situ* non perturbateurs et *in situ* perturbateurs ; le terme « perturbateur », bien entendu, signifie que l'action de la mesure modifie sensiblement les caractéristiques du plasma : ceci est manifestement indésirable. L'appartenance de certaines techniques à une catégorie ou à une autre n'est pas très nette, car elle dépend de la façon dont on applique chaque technique, comme nous le décrirons ci-dessous (Auciello, 1989 ; Huddlestone, 1965 ; Lochte-Holtgreven, 1968).

Les techniques de diagnostic les moins perturbatrices sont celles qui utilisent les photons comme moyen de collecte et de transmission de l'information, par exemple : l'analyse de l'émission optique, la spectroscopie d'absorption et les techniques laser. L'analyse de l'émission optique est traitée en détail à la section 2.4.1.

La spectroscopie d'absorption, probablement la seule méthode de mesure directe de la concentration des espèces réactives, consiste à mesurer l'intensité transmise à travers le plasma (I_t), après le passage dans le plasma de raies appropriées issues d'une source spectrale de référence d'intensité I_o. On peut déduire la concentration des espèces absorbantes (n) d'après la loi de Beer-Lambert (Booth, 1991 ; Auciello, 1989 ; Donnelly, 1990).

Une autre technique optique, de plus en plus utilisée dans la caractérisation du plasma, est la fluorescence laser (Donnelly, 1990).

La technique *in situ* perturbatrice la plus utilisée est la technique des sondes électrostatiques, dites de Langmuir (Godyak, 1990). De celle-ci on peut, en principe, déduire la température électronique, T_e, la densité électronique, n_e, la distribution en énergie des électrons et le potentiel du plasma.

Dans les techniques *ex situ*, un échantillon provenant du réacteur est analysé dans une autre région que celle du plasma proprement dit. Le désavantage de cette catégorie de méthodes est l'incertitude de garder intacte l'identité des particules dans leur parcours vers la zone d'analyse. Les techniques *ex situ* les plus connues sont la spectrométrie de masse et la chimiluminescence.

En général, pour obtenir une caractérisation fiable du plasma et pour compenser des inconvénients spécifiques de chaque méthode, on utilise simultanément deux ou plusieurs méthodes parmi celles énumérées.

2.4 Diagnostics non perturbateurs

2.4.1 Spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission permet d'identifier certaines espèces dans le plasma, à savoir celles qui sont associées à l'émission de photons, de caractériser le milieu ionisé et en particulier d'en déterminer les températures. L'équipement standard en spectroscopie d'émission, en plus du réacteur, est composé d'un système optique de guidage et de collimation de l'émission lumineuse, d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur, d'un amplificateur de courant et d'un système d'acquisition des données.

Le domaine spectral étudié se situe habituellement entre 200 nm et 900 nm. Les études publiées hors de ce domaine sont généralement rares, à cause de complications techniques qui sont impliquées (par exemple l'absorption UV, la nécessité de refroidir le détecteur dans IR) ; la spectroscopie dans l'ultraviolet lointain (vacuum ultraviolet, VUV, $\lambda < 200$ nm) fait partie de ces techniques plus difficiles. Dans ce chapitre, on fait une présentation succincte de la spectroscopie classique, car la plupart des principes de base sont encore valables dans la spectroscopie UV lointaine, décrite plus en détail dans le chapitre 3.

Dans le cas des plasmas « inhomogènes », du point de vue optique, les différentes zones du plasma ont des émissions optiques qui contribuent à l'intensité observée. Dans le cas d'une symétrie cylindrique ou sphérique de la source de radiation, on peut obtenir la distribution radiale de l'intensité à l'intérieur du plasma à partir d'intensités projetées de l'émission, mesurées de façon séquentielle le long de la section transversale (circulaire), et en appliquant une inversion en transformée de Fourier, dite d'Abel (Beale, 1994 ; Rhoades et Gorbatkin, 1994).

L'identification des espèces excitées est la technique la plus utilisée et la plus rapide pour permettre le contrôle d'un procédé plasma. Le spectre est en général complexe et comprend la superposition de plusieurs raies atomiques et de bandes moléculaires (y compris celles dues aux impuretés, si on n'a pas délibérément introduit des gaz moléculaires dans la décharge). La présence d'impuretés est très importante dans la spectroscopie VUV, comme nous le verrons plus loin. Par exemple, les gaz nobles ont la capacité d'exciter la plupart des impuretés présentes dans le réacteur. À la figure 2.3a, on peut voir les raies émises par C, O, N et H dans un réacteur neuf en quartz pendant le nettoyage avec un plasma d'argon. Dans notre procédure de nettoyage, après l'attaque avec acide fluorhydrique et rinçage avec alcool isopropylique, on utilise un plasma d'argon pendant 15 à 20 min., suivi d'un plasma d'oxygène pour une durée de 30 min. Le spectre d'Ar (figure 2.3c), après le nettoyage avec le plasma d'oxygène (fig. 2.3b), est sensiblement différent du spectre initial.

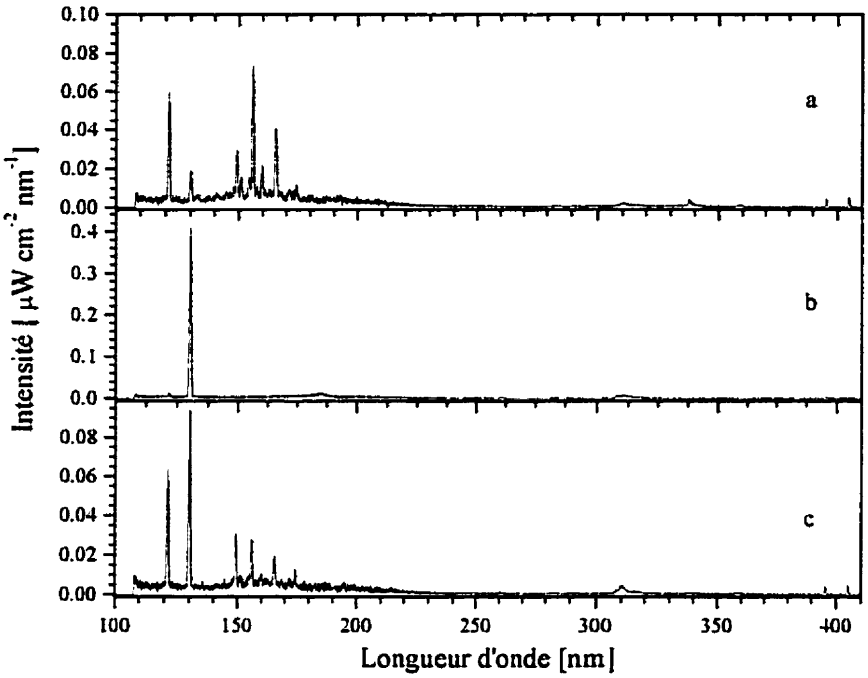


Figure 2.3 Raies émises dans une plasma d'argon en fonction de l'état du réacteur.

Les intensités relatives des bandes et des raies dépendent, entre autres, du type et des dimensions du réacteur utilisé, des différents paramètres de la décharge (pression, fréquence, puissance), du rapport relatif des constituants du mélange gazeux, etc. L'émission optique à l'intérieur du plasma est induite principalement par les processus suivants:

- excitation par collision électronique :

$$A + e \rightarrow A^* + e \qquad (2.10)$$

- dissociation par collision électronique :

$$AB + e \rightarrow A^* + B + e \qquad (2.11)$$

- transfert excitatif (par des particules métastables M^*) :

$$M^* + A_2 \rightarrow M + A_2^* \qquad (2.12)$$

$$M^* + A_2 \rightarrow M + A^* + A \qquad (2.13)$$

$$M^* + A_2 \rightarrow MA^* + A \qquad (2.14)$$

où A et B sont des atomes ou des molécules et (*) indique l'espèce émettrice.

Les équations (2.10) à (2.14) ne décrivent que quelques-uns des mécanismes les plus fréquents dans un plasma. On doit tenir compte du fait que ces réactions sont en équilibre avec d'autres processus importants dans le plasma comme l'ionisation, la neutralisation, la recombinaison, les réactions chimiques, etc.

À l'équilibre entre la production d'espèces excitées par collisions électroniques directes et les pertes par émission, de probabilité de transition radiative A_{si}, les intensités des raies spectrales émises par les niveaux radiatifs (Auciello, 1989 ; Gottscho, 1984 ; Ricard, 1988) sont données par :

$$I_{si} = K_{si}\, n_s\, A_{si} = n_n \left[K_{si}\, n_e \left\langle \sigma_0^s v_e \right\rangle \frac{A_{si}}{A_{si(i<s)}} \right] \qquad (2.15)$$

$$I_{si} = \alpha_o\, n_n$$

$$\langle \sigma_0^s v_e \rangle = \int_{u_t}^{\infty} \left(\frac{2e}{m_e}\right)^{1/2} \sigma_0^s(u)\, u f(u)\, du \qquad (2.16)$$

où :

K_{si} est un coefficient qui dépend de la réponse spectrale du monochromateur utilisé et de la longueur d'onde émise λ_{si} ;

u_t est le « seuil d'excitation » ;

n_e est la densité des électrons ;

n_n est la densité des neutres ;

A_{si} est la fréquence radiative de s ;

n_s est la densité de l'état radiatif ;

σ_o^s est la section efficace d'excitation pour l'état s ;

$f(u)$ est la distribution en énergie des électrons ;

α_o est le facteur entre les parenthèses dans (2.15).

Le terme α_o peut être considéré constant, si :

(a) - la pression et la densité des électrons sont faibles ;
- les excitations se réalisent par des réactions du type (2.10) ;

(b) - $\sigma_o^s(u)$ dépend faiblement de u ;

(c) - $f(u)$ ne dépend pas de façon significative des modifications de la composition du plasma.

Si les conditions (a) - (c) sont remplies, sur la base des réactions d'équilibre énumérées, on peut arriver à une modélisation relativement simple des processus dans le plasma. On peut vérifier cette modélisation par l'étude d'émission optique, si toutes les émissions impliquées sont soumises à la condition (b). Avec un tel modèle, Mogab et al. (1978) ont corrélé le taux de gravure (R) du Si, dans un plasma CF_4-O_2, avec la concentration de F, dans le système mesurée par l'intensité d'émission (I_F) à 703.7 nm. Afin d'identifier les espèces actives, ils ont, par la même occasion, procédé à des mesures de spectroscopie de masse et le titrage d'atomes de F en phase gazeuse.

D'Agostino et al. (1981a) ont vérifié la condition (c) pour les mélanges de CF_4-O_2 par l'étude de la variation de l'émission des différentes espèces trouvées dans ce plasma, dont l'énergie d'excitation se situe entre 8 et 20 eV (N_2, F, O, CO et CO_2), et ceci en fonction de la concentration d'O_2.

L'emploi de l'émission optique s'avère très utile dans la caractérisation des processus plasmas les plus divers. On donne ici quelques exemples. Par la corrélation de l'émission N_2 et Ti dans un plasma Ar-H_2-N_2 avec une cible de Ti utilisée pour déposer du TiN, on a pu établir l'effet de nitruration de la source de Ti aux grandes concentrations de N_2 (Ricard, 1985). L'analyse de la variation temporelle de l'émission est possible grâce aux détecteurs multicanaux avec barrettes ou matrices des photodiodes ; par exemple, on a pu obtenir le profil temporel d'émission d'un plasma de basse fréquence CH_4-H_2. À l'aide de ce profil, on a déterminé la

variation avec la pression du champ électrique local et l'importance du rôle de la vitesse de dérive des ions dans la structure de la décharge (Kokubo, 1989).

L'émission d'impuretés est souvent détectée par la spectroscopie d'émission ; par exemple, le radical OH et le radical CN sont trouvés dans les décharges d'argon (Ceccavoli, 1986). Les atomes métastables de gaz rares (He, Ar), très abondants dans les décharges à très haute fréquence, effectuent de manière très efficace des transferts d'énergie aux impuretés moléculaires, ce qui explique les fortes émissions provenant de ces dernières et de leurs produits de dissociation. Ce phénomène est fréquemment observé dans l'ultraviolet lointain, où se trouvent la plupart des niveaux atomiques ainsi créés.

Les changements qualitatifs de l'émission optique provenant du plasma peuvent être utilisés comme méthode de contrôle de certains processus technologiques, par exemple en gravure et en dépôt assisté par plasma (Harshbarger, 1977 ; Ricard, 1996a) :

- détermination du point d'arrêt (*end point*) dans le cas de la gravure d'une photorésine (déposée sur Si) par un plasma de O_2 (Griffiths, 1977);
  (par exemple, les raies de O augmentent considérablement en intensité lorsque ces atomes attaquent la surface du Si et celles du CO diminuent) ;
- détermination des espèces indésirables (par exemple, dans le cas de la gravure d'une photorésine en présence de O^+) ;
- contrôle automatique du processus (par exemple, dans un processus de gravure, pour un mélange CHF_3-O_2, le rapport $[F]/[O_2]$ est maintenu dans un domaine limité de valeurs en gardant constante l'émission de F à 703.5 nm).

2.4.2 Actinométrie

Afin de résoudre le problème de la variabilité du coefficient α_o dans l'équation (4), Coburn et Chen ont présenté en 1980 les bases d'une méthode, dite « actinométrie ». Pour éliminer l'influence de la densité électronique et de la FDEE, et afin de relier directement l'intensité de l'émission à la concentration des atomes, ils ont ajouté un gaz (dit actinomètre) dans le gaz ou le mélange des gaz à étudier. L'actinomètre est un gaz inerte, en général de l'hélium ou de l'argon. Ils ont comparé ensuite l'intensité d'une raie d'émission des atomes d'intérêt (I_X) avec celle d'une raie provenant de l'actinomètre (I_A). Ceci leur a permit de relier, à une constante près, la concentration des atomes à l'état fondamental [X] au rapport des intensités I_X / I_A. Cette corrélation n'est valable que si :

(I) l'excitation des atomes est le résultat d'une collision électronique directe sur l'atome à l'état fondamental ;

(II) la désexcitation se fait principalement par l'émission d'un photon ;

(III) les sections efficaces d'excitation de ces atomes (X et A) possèdent des seuils d'excitation et des formes très semblables ;

(IV) l'actinomètre est chimiquement inerte ;

(V) l'intensité de la raie de l'actinomètre est proportionnelle à la fraction de l'actinomètre dans le mélange de gaz, jusqu'au point où l'accroissement de la concentration d'actinomètre commence à perturber les caractéristiques de la décharge (particulièrement n_e).

Pour satisfaire la condition (V), il faut que l'état excité ne soit pas résonant ; donc, cette méthode, amplement utilisée dans la spectroscopie UV-visible des plasmas, s'applique rarement à la spectroscopie VUV. D'ailleurs, l'introduction d'ajouts gazeux n'est même pas souhaitable dans ce dernier cas, puisque l'émission dans ce domaine de longueurs d'onde est très sensible aux impuretés, comme nous l'avons déjà mentionné

Si les conditions de (I) à (V) sont au moins partiellement satisfaites, on peut écrire le rapport des concentrations des espèces :

$$\frac{n_X}{n_A} = \mathbf{C}\frac{I_X}{I_A} \qquad (2.14)$$

L'actinométrie ne s'applique pas quand les espèces, dans leur état fondamental, ont un temps de vie trop court ou quand ils sont en trop faible concentration. On peut remarquer la similitude entre la technique de l'actinométrie et celle de l'étalon interne, utilisée dans la spectroscopie atomique.

Des travaux de référence, autant pour leur clarté que pour les développements théoriques, ont été faites par d'Agostino et al. (1981a, 1981b, 1984, 1985), qui ont étudié en profondeur les possibilités offertes par l'actinométrie. Les changements relatifs dans les concentrations de F, O, CO, et CO_2 ont été évalués par la normalisation de l'émission par rapport aux émissions de N_2 et Ar. Une méthode similaire a été utilisée pour un plasma de SF_6-O_2, ensemble avec le titrage de F avec Cl dans la post décharge. On a trouvé une bonne corrélation entre ces deux méthodes.

Une variante de cette méthode, applicable aux mélanges avec une composante gaz noble (argon) importante, a été développée par Rousseau (1992) et Thomas (1997). Elle a été appliquée à l'étude de l'évolution de la concentration de l'hydrogène atomique dans les mélanges H_2 / Ar. Dans ce cas particulier, les conditions III et IV sont remplacées par la condition sur le niveau excité utilisé pour l'atome d'hydrogène : il doit être suffisamment élevé pour que la contribution de l'excitation dissociative soit négligeable (Rousseau, 1993). Tel que démontrée par Thomas (1997), la formule (2.14) est valable pour la densité relative des atomes d'hydrogène. À la même valeur de puissance couplée dans le plasma, **C** reste une constante pour une grande série de valeurs de T_e et n_e. On utilise cette méthode dans l'article présenté au chapitre 4, afin d'étudier l'évolution de la densité d'hydrogène atomique en fonction de la fréquence pour un plasma mélange H_2 / Ar donné.

2.5 Spectroscopie dans le domaine ultraviolet lointain des plasmas

La spectroscopie dans le domaine ultraviolet lointain fait partie d'un groupe de diagnostics « exotiques » à cause des difficultés expérimentales (spectrométrie sous vide, optique très sensible, possibilité restreinte de focalisation, etc.), de coûts élevés d'appareillage et de maintenance, et d'informations subtiles et indirectes qu'elles fournissent. La fenêtre des longueurs d'onde comprises entre 185 nm et 125 nm a été ouverte à la spectroscopie il y a un siècle, par les travaux originaux de Victor Schumann, qui a apporté trois améliorations expérimentales essentielles : d'abord, l'utilisation de l'optique en fluorite (CaF_2) à la place du quartz ; ensuite, la construction des spectrographes sous vide ; et finalement, l'invention de la plaque photographique qui porte son nom dans les cas de radiations de très courtes longueurs d'onde (Groth, 1974). Il a réalisé le premier spectrographe UV - lointain en 1893 (Price, 1961). Il a ainsi pu démontrer que l'air, et surtout l'oxygène, était responsable de l'absorption sous le seuil de 200 nm. Étant donné la nécessité d'évacuer l'air de l'intérieur du spectromètre tout en évitant cette absorption, les régions de l'UV lointain et extrême sont appelées en anglais *Vacuum Ultraviolet*, exprimées par le sigle « VUV ».

Bien que l'intervalle d'énergie couvert par le domaine spectral VUV (de 6,2 eV pour λ = 200 nm à 310 eV pour λ = 4 nm) soit plus large que ceux de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet mis ensemble, aucun ouvrage d'envergure ne lui a été consacré avant les années 1920, quand le Pr Theodore Lyman a écrit la première monographie (Lyman, 1928) sur ce sujet. Il a fait les premières mesures exactes dans ce domaine spectral en utilisant un spectromètre sous vide équipé d'un réseau de diffraction concave.

La figure 2.4 indique les domaines de longueurs d'onde et leurs nomenclatures dans l'ultraviolet et le visible. On y montre aussi, par la même occasion, l'ancienne subdivision, c'est-à-dire celle utilisée maintenant et celle utilisée en parallèle en photobiologie.

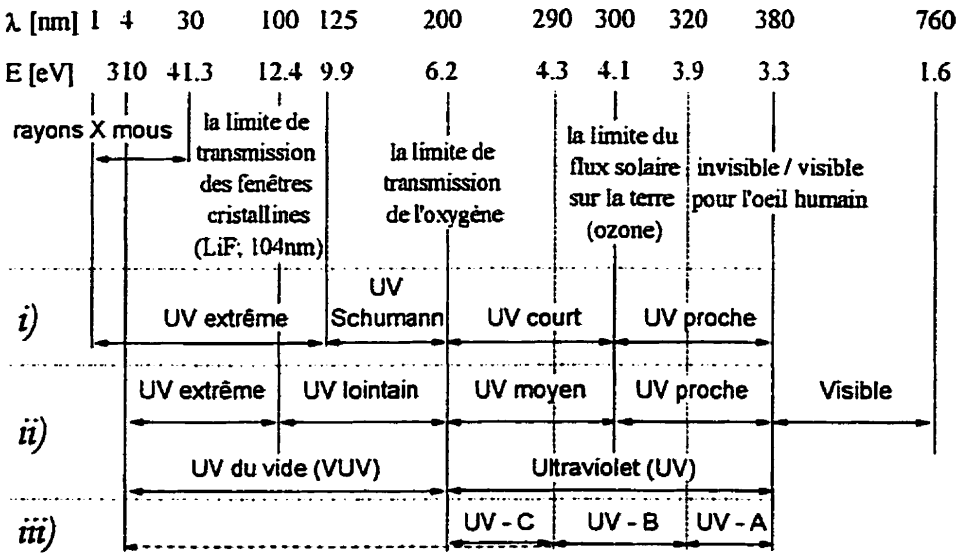


Figure 2.4 Les domaines de longueurs d'onde et leurs nomenclatures dans l'ultraviolet et dans le visible

L'ancienne nomenclature (figure 2.4*i*) a été partagée entre l'UV Schumann et l'UV extrême qui contient également les rayons X-mous. La séparation entre les deux domaines a été fixée à 125 nm, soit la longueur d'onde de coupure pour la fluorite (CaF_2), matériau dont le prisme du spectromètre de Victor Schumann était fabriqué (Samson, 1967).

Dans la nomenclature utilisée maintenant, (figure 2.4*ii*) (Kolb, 1988), l'ultraviolet extrême commence à une plus faible longueur d'onde que celle de la limite de transmission de la fenêtre cristalline (104 nm pour LiF). L'absorption d'oxygène sous le seuil de 200 nm délimite l'UV lointain. On a défini une région séparée, 200 nm < λ < 300 nm, qu'on nomme UV moyen, à cause de l'absorption par l'ozone de la lumière avec λ < 290 nm. La région de l'UV proche, quant à elle, s'arrête à λ = 380 nm, c'est-à-dire là où commence la perception de la lumière par l'oeil humain.

En photobiologie, l'apparition de l'érythème (congestion cutanée), quand la peau est exposée aux rayonnements entre 290 nm et 320 nm, a engendré la subdivision de

l'ultraviolet en UV-A, UV-B et UV-C. Dans certaines publications plus anciennes, le UV-C est étendue aux régions UV lointain et extrême (Bauer, 1965).

Au début, l'étude du VUV a permis l'acquisition de connaissances approfondies sur la structure atomique et moléculaire (Boyce, 1941 ; Lyman, 1928). Une seconde période très active a eu lieu dans les années 1960, grâce à l'intérêt croissant pour l'atmosphère terrestre aux hautes altitudes et pour le domaine spatial. D'immenses progrès ont été réalisés pendant ces années, surtout dans les techniques de mesure et d'appareillage. Cette période effervescente à permis l'accumulation d'un grand nombre de résultats qui sont restés des références jusqu'à nos jours (Samson, 1967). À cause de difficultés technologiques et d'interprétation des résultats, la spectroscopie VUV n'a pas été employée pour le diagnostic des plasmas, d'autant plus que des méthodes plus directes et moins difficiles à mettre en oeuvre (voir section 2.1) étaient disponibles. Ainsi, pendant une période de presque vingt ans, l'intérêt pour le domaine VUV a été restreint à la science de l'atmosphère et à l'astrophysique.

Depuis une dizaine d'années, on a pu remarquer un intérêt croissant pour la lithographie de haute résolution (Allen, 1997 ; Kudo, 1992) et pour l'évolution de l'appareillage d'irradiation vers de moindres longueurs d'onde. En conséquence, les spectromètres VUV ont été de plus en plus utilisés afin de caractériser les sources d'irradiation (Gellert, 1991 ; Weiser, 1997 ; Yu, 1990) et même, de séparer des faisceaux monochromatiques provenant d'une source large-bande (Ferincz, 1997). Simultanément à ces développements, les traitements en surface par plasma trouvent une utilité croissante dans l'industrie de pointe. La radiation VUV étant une des composantes importantes du milieu plasma, sa distribution et son importance relative (Hollander, 1994a ; Kudo, 1990 ; Liston, 1989 et 1993), autant que ses effets sur les différents matériaux, sont de plus en plus étudiés (Holländer, 1994b ; Liston, 1993 ; Shard, 1991 ; Takacs, 1993).

CHAPITRE 3
SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE LOINTAINE DES PLASMAS MICRO-ONDE L'EFFET DES PARAMÈTRES « EXTERNES »

3.1 Principes de la spectroscopie ultraviolette lointaine

La technique de la spectroscopie ultraviolette lointaine a un certain nombre de particularités causées par le comportement des matériaux et de gaz dans ce domaine de radiations de haute énergie.

Les meilleures fenêtres de quartz ont une longueur d'onde de coupure (longueur d'onde inférieure à celle que le matériau absorbe fortement) autour de λ_c = 170 nm, donc leur utilité dans le domaine VUV est très limitée. Les matériaux utilisés pour les fenêtres dans le domaine VUV sont les cristaux d'halogénures métalliques comme LiF (λ_c = 104 nm), MgF_2 (λ_c = 112 nm), CaF_2 (λ_c = 122 nm), SrF_2 (λ_c = 128 nm), BaF_2 (λ_c = 134 nm) et le saphir Al_2O_3 (λ_c = 141 nm). Le LiF est hydrophile et sa transmittance est affectée par l'humidité, si le matériau est exposé à l'air ambiant (Patterson, 1963); soumis à l'irradiation avec des longueurs d'onde appartenant à son domaine d'absorption

fondamental, $\lambda \in (90, 105)$ nm, il forme des centres de couleur qui, à leur tour, font décroître la transmission (Reif, 1989 ; Warnek, 1965).

Il est ainsi préférable d'éviter l'emploi du LiF comme matériau pour les fenêtres, même si sa longueur d'onde de coupure est la plus basse. Pour mesurer une raie dans le domaine VUV comme, par exemple, Lyman α de l'hydrogène atomique (λ = 121.5 nm), le choix du matériau à utiliser est le florure de magnésium, MgF_2, (Reif, 1989). En effet tous les matériaux ayant $\lambda_c > 120$ nm sont généralement utilisés comme filtres (Liston, 1993).

Le fluorure de magnésium est caractérisé par une très basse solubilité dans l'eau, le rendant ainsi presque insensible à l'humidité. Dans l'éventualité d'un dépôt de silice, une fenêtre en MgF_2 peut être nettoyée avec une solution acide (10%) de HF. Ce traitement n'a que très peu d'influence sur la transmission même si, dans le pire de cas, on peut envisager une augmentation de sa rugosité en surface: il a été démontré qu'une augmentation de 50% de la rugosité rms ne modifie pas de façon significative la transmission à 121.5 nm (Herzig, 1992).

En revanche, dans la spectroscopie VUV par rapport aux systèmes de spectroscopie optique dans le visible, on note l'absence d'un système de collimation et de focalisation de la lumière dans les cas d'expériences qui nécessitent de larges domaines de longueurs d'onde. Le MgF_2, comme d'ailleurs tous les autres matériaux transparents, présente une forte dispersion (variation de l'indice de réfraction avec λ, $n(\lambda)$) dans le VUV. Ce fait a comme résultat d'importantes différences entre les positions des points focaux, même pour le cas de longueurs d'onde relativement rapprochées; ceci rend impossible l'utilisation de lentilles de focalisation pour les études couvrant un large domaine de λ.

Tel que mentionnée auparavant, la forte absorption de l'oxygène dans l'ultraviolet lointain rend nécessaire la présence d'un vide absolu dans le monochromateur pendant les

expériences. Pour maintenir les composantes optiques dans un bon état, il faut en plus les protéger contre la vapeur d'huile qui se dégage des pompes à vide (Gatti, 1997 ; Kerr, 1971 ; Samson, 1967).

Les réseaux de diffraction sont couverts de films métalliques dont l'aluminium, pour $\lambda >$ 100 nm, et l'iridium ou le platine, pour $\lambda <$ 100 nm (Watanabe, 1953). Afin d'éviter la dégradation causée par l'oxydation du film d'aluminium, activée par le rayonnement VUV, on recouvre également le réseau d'une couche protectrice de fluorure de magnésium (Collier, 1997). Certains détecteurs couramment utilisés dans le domaine visible ou ultraviolet proche peuvent aussi être utilisés pour la détection du VUV si on couvre leur fenêtre avec un scintillateur. Pour obtenir un bon transfert du signal, il faut que le domaine de fluorescence du scintillateur coïncide bien avec la région de réponse quasi-constante du photomultiplicateur. Le scintillateur le plus utilisé pour le domaine 100-200 nm est le salicylate de sodium en poudre, en raison de son efficacité de fluorescence élevée et relativement constante sur tout ce domaine, de sa préparation facile et de sa stabilité sous vide (Allison, 1964a ; Knapp, 1964 ; Nygaard, 1964 ; Zurro, 1995). Son spectre de fluorescence ressemble à une gaussienne entre 350 et 550 nm, et son temps de relaxation est d'environ 10 ns (Allison, 1964b ; Zurro, 1995).

Afin d'estimer et de comparer des intensités provenant de différentes raies, il faut connaître la réponse de l'analyseur optique en fonction de la longueur d'onde. Cette réponse est caractérisée par la « fonction de transfert spectrale », nommée aussi « réponse spectrale du système », afin d'éviter toute confusion avec la « fonction de transfert optique » (Ajello, 1988 ; Bauer, 1965 ; Boreman, 1995 ; Murphy, 1988 ; Tegeler, 1990). Dans ce travail, nous utiliserons le nom « fonction de transfert » car la référence à la sensibilité spectrale du radiomètre est évidente.

Dans le domaine spectral entre 225 et 2400 nm, il existe de nombreuses sources radiométriques basées sur la loi de Planck et sur la mesure exacte de la température d'une cavité à corps noir; par exemple, des lampes à halogène avec filament en fil de tungstène qui peuvent être calibrées pour l'irradiance spectrale (W cm^{-2} nm^{-1}). La limite inférieure de la longueur d'onde pour ces lampes est déterminée par la décroissance rapide de la puissance de radiation émise avec une longueur d'onde décroissante (Bauer, 1965). En ce qui concerne les longueurs d'onde entre 50 et 350 nm, les standards primaires et secondaires de radiance spectrale dans l'ultraviolet (Kühne, 1985 ; Tegeler, 1990), avec une incertitude inférieure à 10 %, sont les suivantes: le synchrotron (Key, 1977 ; Kühne, 1985), les plasmas d'arc stabilisés aux parois (Ajello,1988 ; Key, 1977), la lampe de deutérium (Key, 1980 ; Saunders, 1978), les plasmas « mini-arc » stabilisés aux parois (Bridges, 1977), les plasmas à cathode creuse (Hollandt, 1994), les sources fonctionnant par impact électronique (Ajello, 1988).

Dans l'ultraviolet lointain, la détermination de la fonction de transfert de systèmes optiques est particulièrement difficile. Mise à part la nécessité d'assurer un trajet optique sous vide ou (pour les longueurs d'onde au-dessus de 180 nm) dans une atmosphère d'azote, il existe une pénurie de sources standard (Kühne, 1985). Pour le cas de longueurs d'onde inférieures à 170 nm, de telles sources ne sont pas disponibles sur le marché.

3.2 Spectroscopie ultraviolette lointaine pour l'hydrogène et l'oxygène: survol de la littérature

Dès les premières études sur l'ultraviolet lointain, une grande variété de plasmas a été utilisée comme sources de radiation. On présente ici les cas qui nous intéressent le plus: les plasmas d'hydrogène et d'oxygène et leurs mélanges avec les gaz nobles.

L'un des premiers continua étudiés est celui de l'hydrogène (Coolidge, 1944). Les structures de bandes moléculaires et les raies atomiques ont été étudiées, au début et pour la plupart des gaz, en utilisant les colonnes positives de décharges en courant continu (Herzberg, 1959 ; Rosen, 1952). Okabe (1964) a étudié les plasmas micro-ondes de gaz rares excités dans des réacteurs tubulaires, scellés en Pyrex, et la possibilité d'utiliser des mélanges argon-gaz moléculaire à basse pression (1 torr) dans le but d'obtenir des raies résonnantes intenses:

- 10% H_2 en Ar pour Lyα (121.5 nm) et
- 5% O_2 en Ar pour le groupe résonnant de l'oxygène (130,2 - 130,6 nm).

Les intensité absolues ont été estimées à l'aide d'une chambre de photolyse à basse pression de CO_2 en tenant compte de la réflectivité du réseau. Les mélanges H_2-He de différentes concentrations ont été étudiés (Samson, 1967), la meilleure « monochromaticité » étant obtenue pour 2% H_2. Davis et Brown (Davis, 1968) ont aussi observé des sources de raies atomiques dans des plasmas micro-ondes de He avec un faible contenu de gaz moléculaire, à savoir:

- λ = 121,57 nm (2% H_2 dans He),
- λ = 130,4 nm (10% O_2 dans He), etc.

Dans tous ces ouvrages, on présente seulement le rapport optimal des gaz qui permet d'obtenir une raie très intense de l'espèce diluée; cependant, on ne présente ni une étude exhaustive ni une discussion des mécanismes en jeu possibles. Une importante difficulté survient quand on veut discuter des principaux mécanismes: le manque de données sur les sections efficaces d'excitation des niveaux radiatifs par impact électronique. On a besoin de ces sections efficaces pour estimer l'émission VUV à partir de EEDF ainsi que pour effectuer des comparaisons qualitatives d'évolutions de raies atomiques en changeant certains paramètres externes du plasma (Ajello, 1982 et 1991 ; Long, 1968 ; Mumma,

1971 ; Stone, 1971a et 1971b). En raison d'un manque de sections efficaces exactes aux basses énergies, certaines équipes de chercheurs ont estimé les populations excitées présentes dans leurs décharges à partir de calculs qui ignorent la forme exacte de la fonction de distribution en énergie des électrons (Myneni, 1988).

Les émissions VUV-UV de plasmas basse pression d'hydrogène en courant continu et micro-onde (2.45 GHz) ont été étudiées, sans utiliser de système dispersif (Kudo, 1990), mais plutôt avec l'aide de filtres optiques (MgF_2 avec une longueur d'onde de coupure λ_c = 112 nm, CaF_2 avec λ_c = 125 nm, et SiO_2 avec λ_c = 170 nm) placés entre le plasma et un photomultiplicateur (Hamamatsu Photonics Co R1080, sensible dans le domaine spectral 115 nm - 300 nm). Les auteurs ont calculé les densités de puissance dans trois domaines spectraux (λ_I = 115 nm - 125 nm, λ_{II} = 125 nm - 170 nm, λ_{III} = 170 nm - 300 nm) en considérant l'efficacité quantique du photomultiplicateur et la transmission des filtres optiques. Ces résultats sont très utiles pour l'évaluation de l'efficacité de la lithographie VUV, mais en ce qui a trait aux études optiques, ils présentent un désavantage majeur: on ne connaît pas l'évolution de la distribution spectrale dans chaque intervalle, renseignement essentiel dans des domaines où se manifestent les émissions provenant de différentes espèces.

Holländer et Wertheimer ont étudié les émissions dans l'ultraviolet lointain et moyen (100 nm - 300 nm) provenant des plasmas de O_2, H_2, He et leurs mélanges (Holländer, 1994a). Ils ont étudié l'influence de la concentration d'hydrogène dans les plasmas de ses mélanges avec He et O_2. Une concentration de 90% H_2 dans le mélange H_2/O_2 à 3 torr a permis d'obtenir une émission qui se superpose bien avec le spectre d'absorption de l'oxygène moléculaire.

3.3 Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'émission optique

Pour les études spectroscopiques dans l'ultraviolet lointain, on a utilisé un monochromateur (M dans la figure 3.1) *Acton Research Corporation VM 502*, configuration à fentes multiples, ayant une distance focale de 0,2 m. Ce monochromateur a été conçu pour des réseaux holographiques qui sont corrigés pour les aberrations optiques. Pour $\lambda > 100$ nm, on se sert de la configuration en Z avec un réseau en aluminium couvert d'une couche en fluorure de magnésium (ARC#1200, Al + MgF_2). La bande passante, avec des fentes de 100 μm et un réseau avec 1200 traits / mm, est de 0,42 nm à 121,5 nm (Lyman α).

L'ensemble de détection (ARC, DA-780-VUV), sensible dans le domaine de longueurs d'onde 30 nm - 600 nm, est composé d'un photomultiplicateur avec entrée latérale (EMI 9781B) devant laquelle est placée une fenêtre en MgF_2 couverte d'une couche de salicylate de sodium et d'un couvercle de protection, le tout dans un montage étanche et sous un vide absolu. La tension d'alimentation du photomultiplicateur, V, peut varier entre 700 V et 1400 V, mais dans nos expériences nous avons toujours maintenu $V <$ 1200 V en raison de sa linéarité. Le vide est maintenu en permanence à l'intérieur du monochromateur à l'aide d'un système comprenant une pompe mécanique (Leybold Trivac D16B), un piège à huile avec Zeolite, et une pompe turbo-moléculaire refroidie à l'eau, (Leybold Heraeus Turbovac 150), la pression étant mesurée en tout temps à l'aide d'une jauge à membrane (Rommel, 1995).

Afin d'estimer la densité de puissance de radiation électromagnétique (irradiance) issue d'un plasma, il est nécessaire de la comparer avec celle émise par des sources standards d'irradiance connue. Étant donné l'inaccessibilité à des sources étalonnées dans l'ultraviolet lointain et puisque notre détecteur n'est pas parmi les détecteurs primaires,

on a déduit la fonction de transfert du système optique à l'aide de deux méthodes différentes.

Pour $\lambda > 200$ nm, nous avons utilisée l'approche « classique » d'étalonnage assistée d'une lampe standard (Bauer, 1965). Deux lampes standards de transfert, propriétés de l'Association Canadienne de Standardisation, ont été utilisées: pour $200 < \lambda < 400$ nm, une lampe de deutérium de 40 W (modèle UV-40 Optronic Laboratories) et pour $250 < \lambda < 500$ nm, une lampe quartz - halogène de 1000 W avec filament hélicoïdal en tungstène (modèle OL200C, Optronic Laboratories). La procédure d'étalonnage est celle décrite dans le standard interne de l'A.C.S. No. 49-10-6214 et 41-00-6893 (Optronic Laboratories, 1989; Optronic Laboratories, 1995).

Pour le cas de $\lambda < 200$ nm, nous avons exécuté un étalonnage théorique relatif: la fonction de transfert optique d'un système est estimée à partir des courbes de réponse de chaque composante optique (Bauer 1965 ; Cismaru, 1999 ; Murphy, 1988). L'efficacité absolue du réseau et la réflectivité du mirroir nous ont été gracieusement fournie par le manufacturier. Nous avons supposé que le miroir et le réseau n'ont pas été contaminé ou endommagé lors de l'utilisation antérieure du monochromateur, car les courbes de réponse correspond à des composantes neuves du même type.

La fonction de transfert théorique à été établie par une convolution multiplicative de toutes les fonctions susmentionnées, le pas d'intégration utilisé étant l'intervalle en longueur d'onde entre deux mesures. La fonction de transfert absolue dans l'ultraviolet lointain a été déduite à partir de la fonction relative en superposant cette dernière à la fonction de transfert obtenue expérimentalement à l'aide des lampes standards. Le facteur de conversion a été choisi de façon à minimiser l'écart pour les points $199 < \lambda < 201$ nm, longueurs d'onde auxquelles on a le plus haut degré de confiance.

Nous avons pu comparer les spectres ainsi obtenus pour le même plasma avec différentes tensions du photomultiplicateur. Comme l'incertitude d'un spectre est d'environ 15 %, l'erreur théorique sur leur rapport, et donc également pour les courbes de transmission, est d'environ 30 %. Dans tous les cas, la superposition des spectres, maintenant étalonnés en unités absolues, se trouve dans la limite des erreurs expérimentales.

Il y a plusieurs moyens de vérification de la courbe d'étalonnage, soit: la comparaison des spectres obtenus pour le même plasma avec différentes tensions du photomultiplicateur, le traçage des courbes de transmission de filtres connus, telles celles de fenêtres en MgF_2 ou en quartz, d'un filtre neutre (position 2 sur la roue à filtre), et le trassage de la courbe d'absorption dans O_2. La dernière méthode peut être également employé en utilisant la même tension d'alimentation et différentes pressions d'oxygène afin de vérifier la linéarité du photomultiplicateur.

L'émission plasma dans le domaine UV moyen - IR proche a été étudiée en même temps que celle dans le domaine UV lointain en utilisant un spectromètre à réseau SPEX MINIMATE-2 1681 C muni d'un détecteur multicanal Princeton Instruments ST 120 avec barrette de photodiodes IRY-700. La lumière émise par le plasma est acheminée au spectromètre à l'aide d'une fibre optique en quartz. Une illumination uniforme de la fente d'entrée est obtenue avec un miroir et une lentille placées dans un montage « périscope » avant la fente.

Pour l'acquisition des données dans tout le domaine des longueurs d'onde accessible, on a partagé le domaine spectral en sept intervalles correspondant aux sept différentes positions du compteur de longueurs d'ondes, soit : 90, 110, 130, 150, 170, 190 et 210. Pour chaque positionnement du réseau, on a fait l'étalonnage des longueurs d'onde, en utilisant des lampes Hg/Ar et Ne; l'étalonnage a été vérifié et amélioré en utilisant des

plasmas d'argon et hélium. Les portions centrales de chaque spectre zonal sont additionnées. On obtient ainsi le spectre brut entre 250 nm et 880 nm.

Pour le domaine UV-A, visible et IR proche, l'étalonnage se fait de façon directe, en rapportant le spectre - étalon (théorique) au spectre mesuré de la lampe de transfert (Bauer, 1965 ; Saunders, 1978). Les deux lampes, tungstène et deutérium, donnent des spectres très différents; pourtant, les courbes d'étalonnage sont très proches. L'étalonnage effectué n'est valable que pour les paramètres (temps d'exposition, nombre de spectres additionnes, etc.) utilisés dans notre démarche, appelés paramètres d'étalonnage.

3.4 Vacuum ultraviolet to visible emission of some pure gases and their mixtures used for plasma processing.

A.C. Fozza and M.R. Wertheimer
Groupe des Couches Minces and Department of Engineering Physics,
École Polytechnique, Box 6079, Station Centre-Ville, Montreal, QC H3C 3A7, Canada
A. Kruse
Fraunhofer - Institute for Applied Materials Research, D-28717 Bremen, Germany
A. Holländer
Fraunhofer - Institute for Applied Polymer Research, D-14513 Teltow, Germany
A. Ricard
Centre de Physique Atomique de Toulouse, Université Paul Sabatier,
118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

Article publié dans le :

Journal of Vacuum Science and Technology A, vol. 16, no. 1, pp. 72 - 77 (1998).

Soumis le 26 janvier 1996, accepté le 24 octobre 1997

Abstract

The vacuum ultraviolet (VUV) to near infrared (IR) emission ($112 \leq \lambda \leq 880$ nm) from molecular gases (H_2, O_2) and molecular gas - noble gas mixtures (H_2-Ar, O_2-Ar) have been investigated with two separate spectrophotometric instruments. We report the influence of plasma parameters such as gas composition, pressure and microwave power upon the plasma emission. In the case of mixtures with noble gases, we selected a range of plasma parameters so as to obtain very intense VUV emissions, which can be useful for the photochemical treatment of polymer surfaces. Some kinetics mechanisms involved are discussed.

3.4.1. Introduction

Low pressure glow-discharge plasmas are increasingly used as an effective method for the surface modification of polymers (to increase the adhesive strength, the wettability, etc.) without affecting the bulk properties of the material. However, because of the complexity of chemical reactions both in the gas phase and at the polymer surface, the mechanisms underlying such plasma treatments are not yet well understood.

Low pressure plasmas comprise a complex mixture of charged particles (electrons, ions) and neutrals (ground- and excited-state molecules, free radicals) but they can also be efficient sources of electromagnetic radiation [1]; the radiation in the vacuum ultraviolet (VUV, $\lambda <$ 200 nm) corresponds to photon energies at least twice the covalent bond strength of most molecules, and it plays a vital role in the initiation of photochemical processes, both at the polymer surface and in the gas phase.

The literature on plasma-solid interactions deals mostly with the effects of ions, electrons and neutral species, and only a few studies have focused on the effects of UV/VUV radiation. Gas discharge ultraviolet light sources were proposed from the early sixties [2-4], but an extensive study of the VUV-emission dependence on the plasma parameters was not published. However, before investigating the influence of VUV radiation from "real" plasmas, those including gaseous reaction products, one must know the influence of the plasma parameters such as the power, pressure and flow rate on the emission spectra from pure gases or controlled gas mixtures. In this paper we have chosen to discuss the cases of plasma in oxygen and argon/oxygen mixtures, because of the synergistic effects of VUV and atomic oxygen on polymer surfaces, known from space flight experience [5], and in hydrogen and hydrogen/argon mixtures, since these are very suitable for studying the VUV photochemistry of saturated polymers [6].

3.4.2. Experimental Procedures

The experimental system used, shown schematically in Fig. 3.1, currently comprises four major parts, in line-of-sight arrangement: the plasma source, the sample chamber, the VUV-spectrophotometer, and the optical multichannel analyser (OMA). We have used a microwave (MW) resonant cavity with a 2.45 GHz power supply as the plasma source, the plasma being excited in a quartz tube with an internal diameter of 13.5 mm and a length of 400 mm. The gas flow and pressure are controlled with electronic mass flow controllers and a capacitive pressure gauge (all MKS Instruments), and UHP gases (Canadian Liquid Air Ltd.) have been used without additional purification. The 0.2 m VUV/visible spectrophotometer ($30 \leq \lambda \leq 500$ nm, Acton Research Corp. VM 502, with a nominal resolution of 0.4 nm), is separated from the plasma reactor by a calibrated MgF_2 window (cut-off wavelength $\lambda_C = 112$ nm, item (6) in Fig. 3.1); entrance and exit slit widths of 250 μm and 100 μm have been used, respectively; the sample chamber and monochromator are pumped independently of the plasma reactor by a turbomolecular pump, to less than 5×10^{-4} Torr. The spectrophotometer, in the "z" configuration, uses a photomultiplier with a sodium salicylate-coated window as the detector. A photomultiplier voltage of 1.1 kV has been used. Special care was taken for the monochromator to be kept under high vacuum, free of oil vapours; a zeolite oil trap was therefore used before the turbopump.

These precautions were taken in order to maintain a constant quantum efficiency of the sodium salicylate [7,8] and, generally, a clean optical system. The grating movement and the data acquisition are computer controlled [9]. The OMA (Princeton Instruments, model ST120-IRY700, spectrograph model SPEX 1681) has been used in the range $250 \leq \lambda \leq 900$ nm, the optical emission being transmitted to the entrance slit of the instrument via a quartz optical fiber.

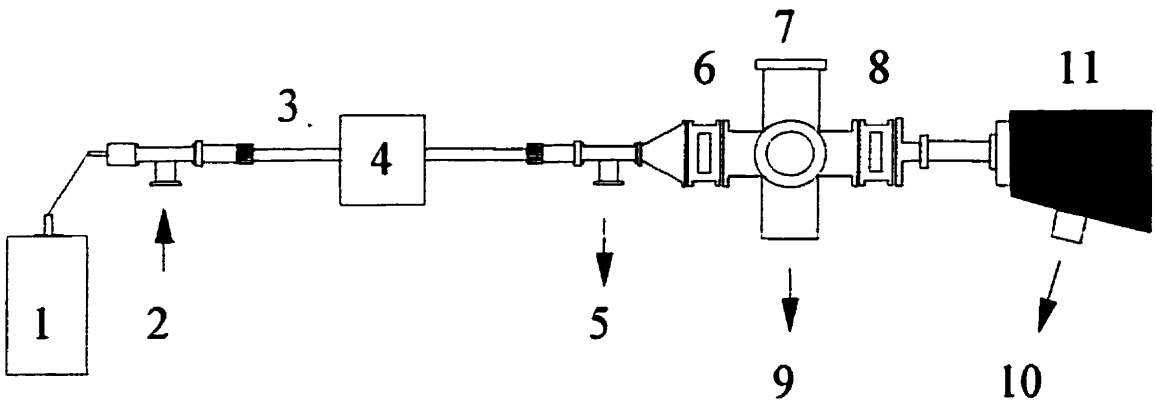


Figure 3.1 Apparatus for the investigation of VUV-VIS emission from MW plasma: 1-Visible monochromator with OMA detection; 2-gas inlet; 3-quartz tube; 4-MW cavity; 5-mechanical pumping unit; 6,8-window supports for MgF_2 filters; 7-sample chamber; 9,10-to turbomolecular pumping unit; 11-VUV monochromator.

The absolute intensity calibration of the optical systems with wavelength was obtained in the 200 to 850 nm range, using two transfer standards of spectral irradiance: a 40 Watt deuterium arc lamp (Model UV-40, Optronic Laboratories), and a 1000 Watt quartz-halogen tungsten coiled filament lamp (OL 200C, Optronic Laboratories). The linearity of the measured response was verified in the near-UV to visible region with the aid of neutral density filters. The calibration of the spectrometers relative to one another was verified, in the range of their overlap, using Ar and N_2 plasmas. The calibration was extrapolated into the vacuum ultraviolet region by way of theoretical calculations, by convoluting the response of each of the optical components of the VUV monochromator, and by fixing the absolute value of the theoretical response curve at a particular experimentally determined value, namely that at 200 nm. The overlap of the theoretical and experimental transfer functions between 200 and 220 nm was found to be excellent, better than 5 %, as it is shown in Fig. 3.2. In the VUV region the calibration was verified both by using well-characterised filters (MgF_2, quartz), and by measuring VUV spectra of H_2 and N_2 plasmas with different photomultiplier voltages.

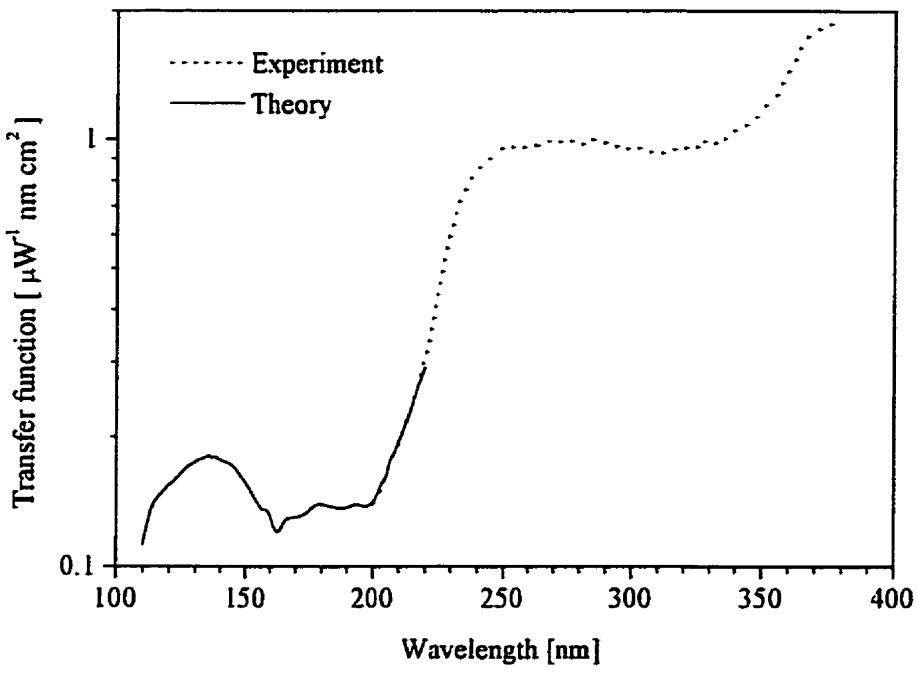


Figure 3.2 Theoretical and experimental transfer functions of the VUV monochromator (the effect of the MgF_2 window and sodium salicylate quantum efficiency are taken into account; photomultiplier voltage - 0.9 kV).

The dependence of VUV to visible emission spectra on the pressure ($0.5 \leq p \leq 10$ Torr) and power ($50 \leq P \leq 500$ W) can help one to interpret the chemistry of plasma treatment of polymers, especially the role of the VUV radiation. Pressures lower than 0.5 Torr were not investigated here, since the microwave applicator (resonant cavity) led to unstable plasmas; however, we are currently pursuing a study of excitation frequency dependence, using a surface wave plasma source, in which a broader pressure range is being investigated. Results of this work will be reported elsewhere. In the current work, the plasma was first allowed to stabilize for 15 minutes before measurements were started; following this, VUV spectra were recorded five times in the range $100 < \lambda \leq 500$ nm with a sweep rate of 0.5 nm/s, and then averaged. All spectra are background corrected.

3.4.3. Results and Discussion

3.4.3.1. Pure gases, O_2 and H_2

In the case of pure gases, the excitation of the molecules by electron collisions, the dominant mechanism in low-pressure plasma, depends upon the particular excitation cross-sections and the electron energy distribution function (EEDF). For energy thresholds above 10 eV (most of the atomic excitation processes), the excitation is produced by the high-energy electrons in the tail of the EEDF [10].

In Figs. 3.3 and 3.4, the VUV to visible spectra of hydrogen and oxygen plasmas are shown, respectively, as recorded by the two spectrographic instruments; the good overlap in the spectral features in the region $250 < \lambda < 500$ nm is particularly noteworthy. For oxygen, beside the atomic lines, the O_2^+ negative system is observed, superposed with less intense Herzberg and Schumann-Runge systems [11]. The presence of OH bands is due to the formation of the electronically excited OH via the reaction of $H(^2P)$ with O_2 [12]

$$H(^2P) + O_2(^3\Sigma) \rightarrow OH(^3\Sigma) + O(^3P) \qquad (3.1)$$

or by the reaction of metastable atomic oxygen $O(^1D)$ with residual H_2O molecules and hydrogen atoms [10]. Electron impact excitation occurs via three main processes with thresholds at 4.5, 8.0 and 9.7 eV [13], the latter two of which lead to dissociation; in addition, photochemical reactions can generate atomic oxygen in different energetic states by resonance absorption [14].

Hydrogen plasma (Fig. 3.4) shows the lines of the Balmer series, the molecular continuum and, below 170 nm, an intense emission due to the Werner and Lyman bands, and the Lyman α line [11, 15].

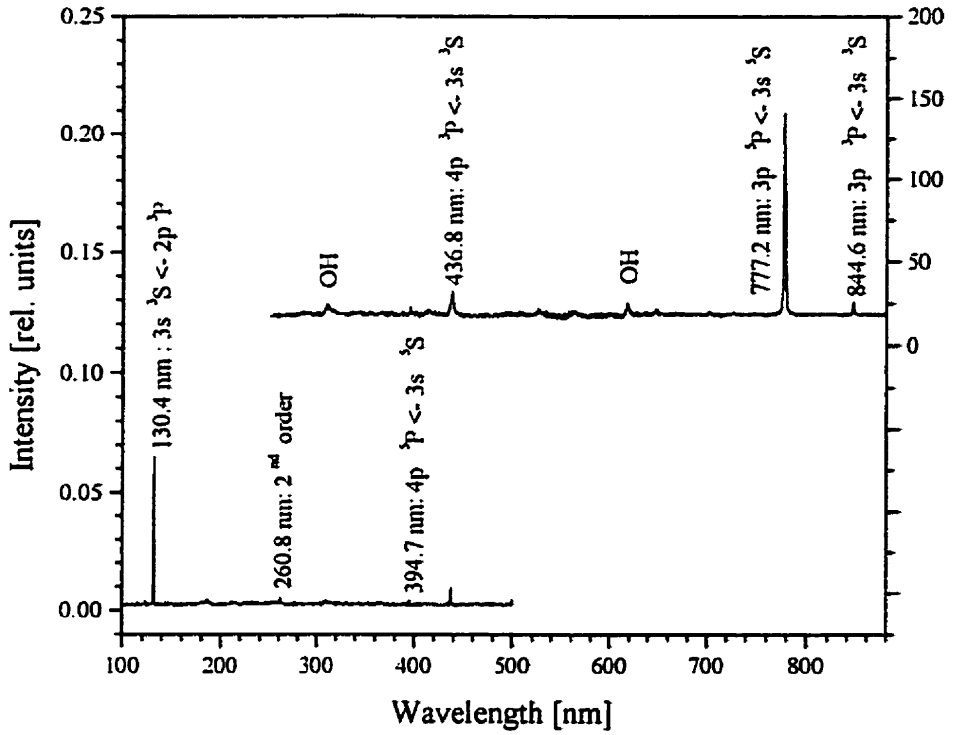


Figure 3.3 VUV-visible oxygen spectra obtained with the two spectroscopic instruments; p = 1 Torr, P = 250 W, Φ = 100 sccm.

The pressure dependence of the atomic line intensities (see Figs. 3.5 and 3.6) can be attributed to a change in the EEDF: with increasing pressure, a higher fraction of the power that is coupled into the gas is consumed by vibrational and rotational excitation, and by elastic collision processes [10]. Competing phenomena are the recombination of atoms in the gas phase and at the reactor walls. For oxygen, Fig. 3.5, the electron impact cross-section for the 844.7 nm line is very similar to that of the 130.4 nm line [16], so one may expect a close correlation between the behaviours of these two lines. The observed steeper decay of the 130.4 nm line for pressures above 2 Torr, we believe, results from self-absorption, as discussed further in section 3.4.3.3. The following calculation has the objective to evaluate the effects of self-absorption in H_2 and O_2 plasmas under the experimental conditions used here, aided by data from the literature.

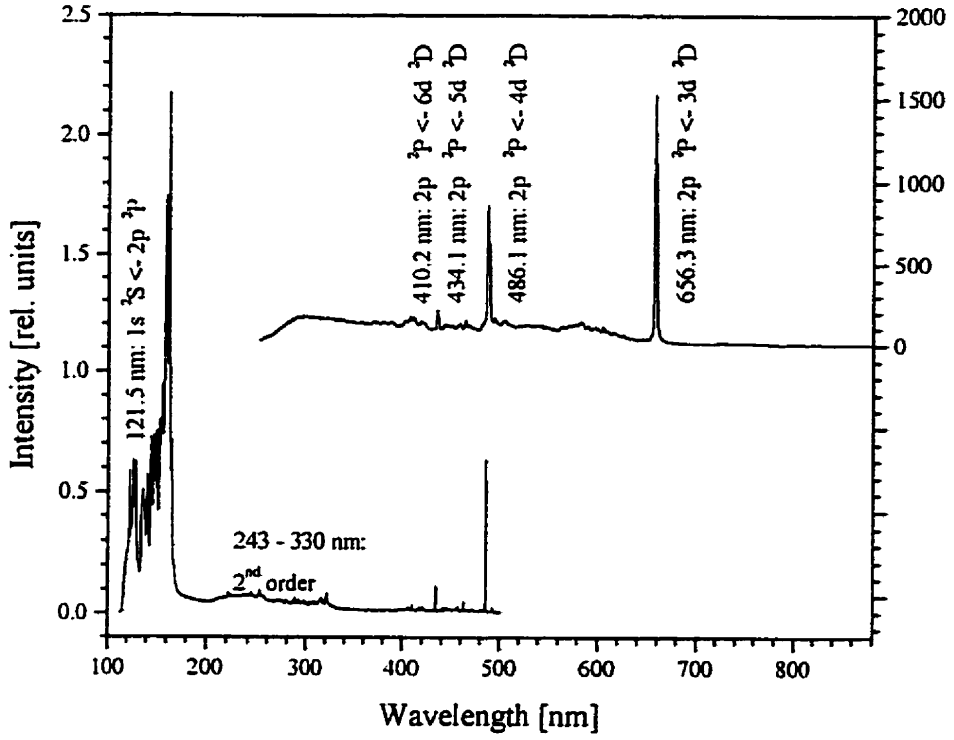


Figure 3.4 VUV-visible hydrogen spectra obtained with the two spectroscopic instruments; p = 1 Torr, P = 250 W, Φ = 100 sccm.

Self-absorption is an important process for resonance lines such as the 130.4 nm oxygen line, or the 121.5 nm Lyman α line of hydrogen. In the case of Doppler broadening, the principal source of broadening in the present microwave glow discharges, the self-absorbed intensity in the line center, $I_{\sigma_0}^{s.a.}$ (σ_0 is the wave-number of the spectral line center), is related to the non-absorbed line intensity, $I_{\sigma_0}^{0}$, by the following equation [17]

$$\frac{I_{\sigma_0}^{s.a.}}{I_{\sigma_0}^{0}} = \frac{1 - \exp\left(- k_{\sigma_0} L\right)}{k_{\sigma_0} L} \qquad (3.2)$$

where $k_{\sigma 0}$ is the absorption coefficient (in cm^{-1}) and L is the absorbing path length (in cm).

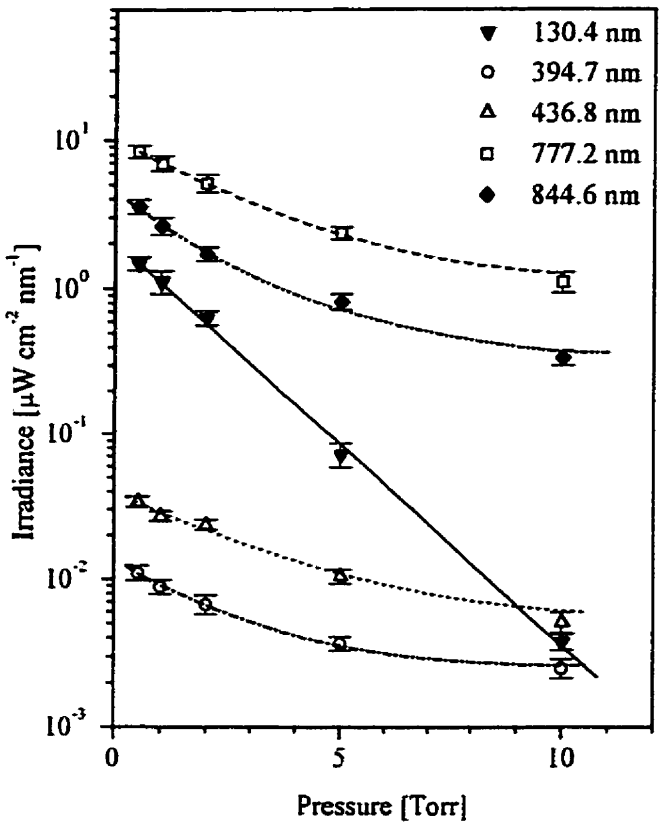


Figure 3.5 Pressure dependence of atomic oxygen lines; P = 500 W, Φ = 100 sccm.

The numerical expression for $k_{\sigma 0}$ is given by [17]

$$k_{\sigma 0} = 8.25 \times 10^{-13} \frac{f\, n_0}{\delta^D_{\sigma 1/2}} \qquad (3.3)$$

where f is the oscillator strength of the resonant transition, n_0 is the number density of ground-state atoms (in cm^{-3}), and $\delta^D_{\sigma 1/2}$ is the FWHM of the Doppler-broadened line (in cm^{-1}). The Doppler broadening can be calculated with the following numerical equation:

$$\delta^D_{\sigma 1/2} = 7.16 \times 10^{-7} \sigma_0 \left(T/M\right)^{1/2} \qquad (3.4)$$

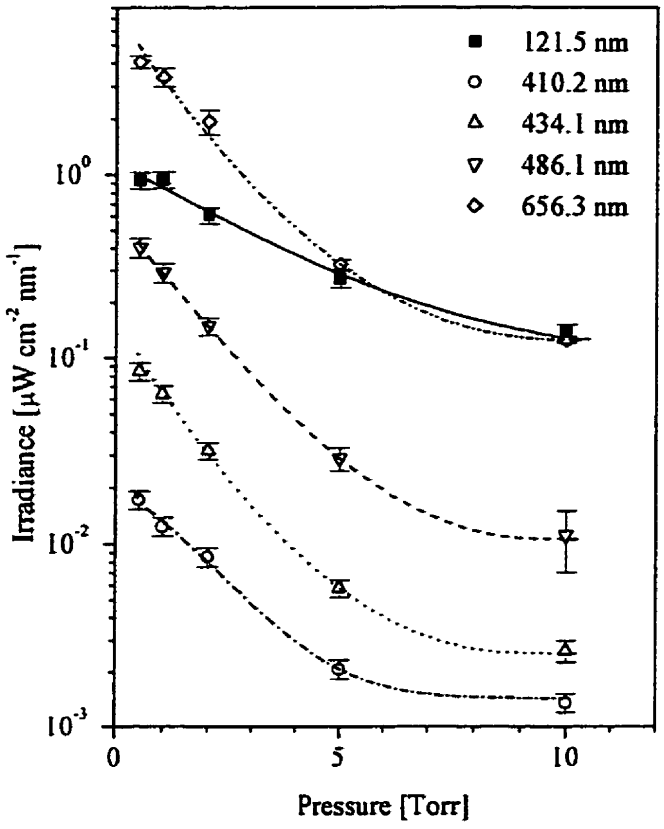


Figure 3.6 Pressure dependence of atomic hydrogen lines: P = 250 W, Φ = 100 sccm.

where T and M are the gas temperature (in K) and the molecular weight, respectively. Taking a mean value of T = 1000 K for the microwave discharges in H_2 and O_2 [18-20], we find $\delta^{D}_{\sigma 1/2}$ (121.5 nm) = 1.86 cm^{-1} and $\delta^{D}_{\sigma 1/2}$ (130.4 nm) = 0.43 cm^{-1}. Then $k_{\sigma 0}$(121.5 nm) = 1.8×10^{-13} [H] and $k_{\sigma 0}$(130.4 nm) = 5.9×10^{-14} [O], where [H] and [O] are the number densities of hydrogen and oxygen atoms, respectively. The absorbing path length of plasma for VUV detection along the axis (see Fig. 3.1) is estimated to be L ~ 10 cm. Taking [H] ~ [O] ~ $10^{15} cm^{-3}$, as measured in microwave discharges [18, 21], one can calculate:

$$\left(k_{\sigma 0} L\right)_{121.5} = 1.8\times10^{3}, \quad \left(\frac{I^{s.a.}_{\sigma 0}}{I^{0}_{\sigma 0}}\right)_{121.5} = 5.5\times10^{-4}$$

and

$$(k_{\sigma_0} L)_{130.4} = 5.9\times10^{2}, \quad \left(\frac{I^{s.a.}_{\sigma_0}}{I^{0}_{\sigma_0}}\right)_{130.4} = 1.7\times10^{-3}$$

A further contribution to resonance line broadening comes from self-absorption; the FWHM, $\delta^{s.a.}_{\sigma_{1/2}}$, can be expressed as follows [17]:

$$\frac{\delta^{s.a.}_{\sigma_{1/2}}}{\delta^{0}_{\sigma_{1/2}}} = \left\{ \frac{1}{\log 2} \log \left[\frac{k_{\sigma_0} L}{\log\left(\frac{2}{1+\exp(-k_{\sigma_0} L)}\right)} \right] \right\}^{1/2} \qquad (3.5)$$

For $(k_{\sigma_0} L) > 10$, equation (3.5) reduces to

$$\frac{\delta^{s.a}_{\sigma_{1/2}}}{\delta^{0}_{\sigma_{1/2}}} = \left\{ \frac{1}{\log 2} \log \left[\frac{k_{\sigma_0} L}{\log 2} \right] \right\}^{1/2} \qquad (3.6)$$

With $(k_{\sigma_0} L)_{121.5} = 1.8 \times 10^{3}$, $(\delta^{s.a.}_{\sigma_{1/2}} / \delta^{0}_{\sigma_{1/2}})_{121.5} = 3.4$, and with $(k_{\sigma_0} L)_{121.5} = 5.9 \times 10^{2}$, $(\delta^{s.a.}_{\sigma_{1/2}} / \delta^{0}_{\sigma_{1/2}})_{130.4} = 3.1$. For comparison, absorption of the 130.4 nm line due to molecular oxygen is a factor of 10^{3} lower [14].

Using the numerical data calculated above, we can now evaluate the total line intensities $I^{s.a.}_{\sigma_0} \times \delta^{s.a.}_{\sigma_{1/2}}$, and we find that for L = 10 cm they are reduced by 1.9×10^{-3} and 5.3×10^{-3} for H and O, respectively. The implications of these results are discussed in section 3.4.3.3.

3.4.3.2 Mixtures of O_2 and H_2 with Argon

For H_2-Ar and O_2-Ar mixtures, in which the molecular gas content is maintained below 5%, the EEDF of the noble gas is mildly perturbed but still close to Maxwellian, and it has a richer high energy tail than the EEDFs of the pure molecular gas plasmas [22]. Under the present experimental conditions, argon metastables $^3P_2$ (11.55 eV) and $^3P_0$ (11.72 eV) [10] play a very important role in the overall excitation mechanism. In the case of H_2-Ar mixture, we observe the most intense Lyman α emission at 1% H_2 in Ar (Fig. 3.7).

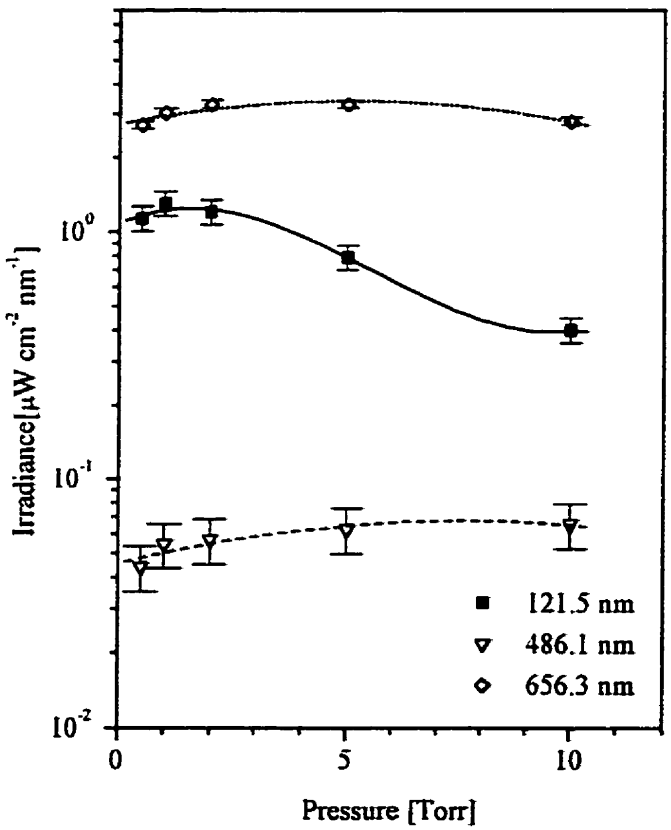


Figure 3.7 Pressure dependence of atomic hydrogen lines for H_2-Ar mixture; P = 250 W, Φ = 100 sccm.

The metastables increase the ground state H atom concentration by collisional dissociation of H_2 molecules (Penning transfer) through low-lying repulsive states like $b^3\Sigma_u^+$ via the following reaction

$$Ar(^3P_2) + H_2 \begin{cases} \nearrow Ar + H + H \\ \searrow ArH^* + H \end{cases} \qquad (3.7\text{-a})$$

with $k_a = 6.6 \times 10^{-11}$ cm^3 s^{-1} [23], following which the H atoms are excited by electron collision. Moreover, the Lyman α radiation is enhanced by the following energy transfer mechanism:

$$\left.\begin{aligned} Ar(^3P_2) + H &\rightarrow ArH^* \rightarrow Ar + H_{n=2} \\ H_{n=2} &\rightarrow H_{n=1} + h\nu(121.5\ \text{nm}) \end{aligned}\right\} \qquad (3.7\text{-b})$$

with $k_b = 2.4 \times 10^{-10}$ cm^3 s^{-1} [24]. An enhancement of the Balmer α (656.3 nm) emission has also been attributed [25] to the excitation transfer (3.7-b). The Ar^+ ions can also contribute to the dissociation of H_2, via the following very efficient reaction [10]:

$$Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H \qquad (3.8)$$

with $k_8 = 10^{-9}$ cm^3 s^{-1}. For pressures above 1 Torr, the intensity increase of the atomic lines is less pronounced, presumably due to a decrease in the metastable population resulting from the lower electron excitation rate.

A similar behaviour is observed for O_2-Ar mixtures, for which the atomic line intensity maximum occurs near 2.5% O_2 in Ar (Fig. 3.8). Here, the following reactions with $Ar(^3P_2)$ are known to take place:

$$Ar(^3P_2) + O_2 \rightarrow Ar + O(^1S,\ ^1D) + O \qquad (3.9)$$

with $k_9 = 2.1 \times 10^{-10}$ cm^3 s^{-1} [23], following which the O atoms are excited by electron collisions with electrons, or by Ar($^3P_2$) metastables:

$$Ar(^3P_2) + O \rightarrow ArO^* \rightarrow Ar + O(3^3P) \qquad (3.10)$$

with $k_{10} = 7.6 \times 10^{-11}$ cm^3 s^{-1} [26]. Following reaction (10), the O(3^3P) excited state can decay by the radiative cascade emission: O(3^3P) $\rightarrow$ O(3^3S) + hν (844.6 nm) and O(3^3S) $\rightarrow$ O(2^3P) + hν (130.4 nm).

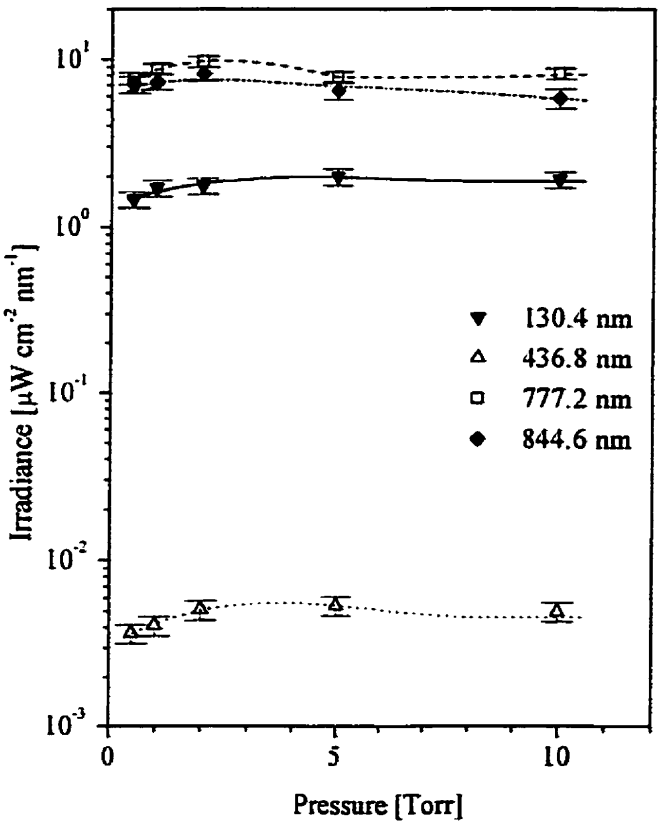


Figure 3.8 Pressure dependence of atomic oxygen lines for O_2-Ar mixture; P = 250 W, Φ = 100 sccm.

For pressure values above 1 Torr, the emission intensities of H and O lines are seen to saturate (Figs. 3.7 and 3.8), presumably due to a previously reported decrease of Ar metastable population [27].

3.4.3.3 General Discussion

The irradiance values (peak areas), plotted in Figs. 3.5 to 3.10 as functions of pressure, p, and power, P, for the various plasma gases, reflect the relative concentrations of H and O atoms in the discharges. An obvious characteristic in all these figures is that the various spectral lines (for example, the Lyman α and the Balmer series of hydrogen) generally display very similar dependences on p and P; a noteworthy exception, the 130.4 nm O line in Fig. 3.5, is discussed further below. In section 3.4.3.1 we have already attributed the p dependence (Figs. 3.5 and 3.6) to changes in the EEDF. Since the cross-sections for the various atomic lines are *a priori* quite different, a change in EEDF should generally affect each of them in a different way. While similar behaviour might be expected for the transitions occurring from the higher levels, attained mainly by step excitation processes [28], the observed overall similarity is therefore surprising.

A rise in atomic line intensities is expected with increasing power absorption in the plasma, due to the resulting rise in electron density and in the rate of the dissociation reactions [29]. This is indeed observed for the case of oxygen (Fig. 3.9), while in hydrogen plasma the emission intensity levels off above 250 W (Fig. 3.10). This may be explained by a rapid increase in the recombination rate with increasing reactor wall temperature [22].

From the calculations presented in section 3.4.3.1, we may surmise that self-absorption of the resonance lines (130.4 nm and 121.5 nm for oxygen and hydrogen, respectively) should play an important role under the present experimental conditions. Using the same microwave cavity, cylindrical reactor geometry, and discharge parameters ($P = 250$ W, $p = 8$ Torr), NO_2

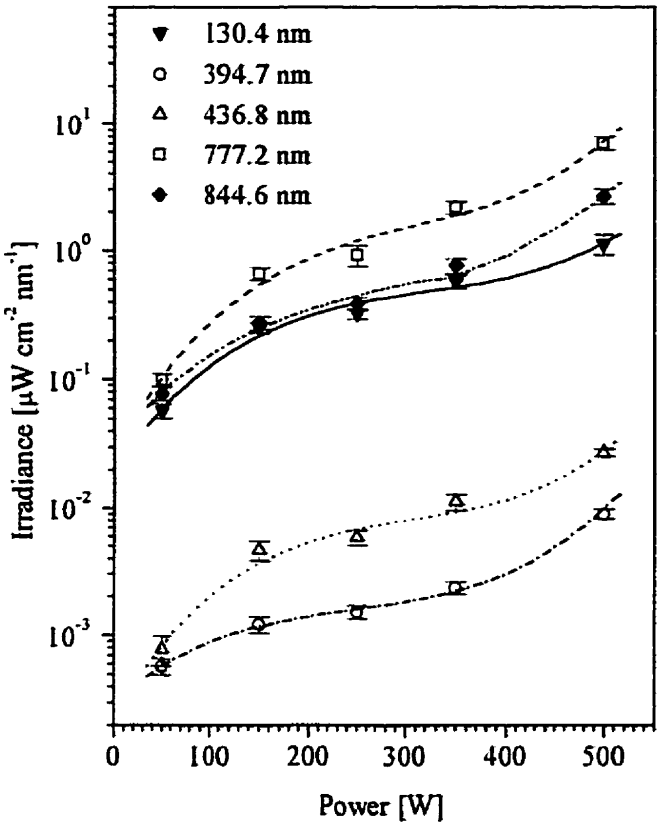


Figure 3.9 Power dependence of atomic oxygen lines; p = 1 Torr, Φ = 100 sccm.

titration experiments yielded [O] = 4×10^{15} cm^{-3} [21], a result which validates the numerical calculations in section 3.4.3.1. As pointed out above, the intensity of the 130.4 nm O line in Fig. 3.5 drops much more rapidly with rising p than those of any of the other atomic oxygen lines, an observation we can therefore attribute to self-absorption. A similar statement cannot be made for the case of the 121.5 nm Lyman α line in Fig. 3.6, which evolves with rising p in a very similar way as the Balmer emission lines. This behaviour can be explained in terms of [H] and [O] values in the flowing post-discharges of the H_2 and O_2 plasmas: indeed, a substantial [H] decrease [19] and an [O] increase [20] have been reported in the post-discharge gas with rising pressure. Consequently, the resonance line auto-absorption should be enhanced for the case of O atoms, but not for H atoms, as we have noted above for increasing

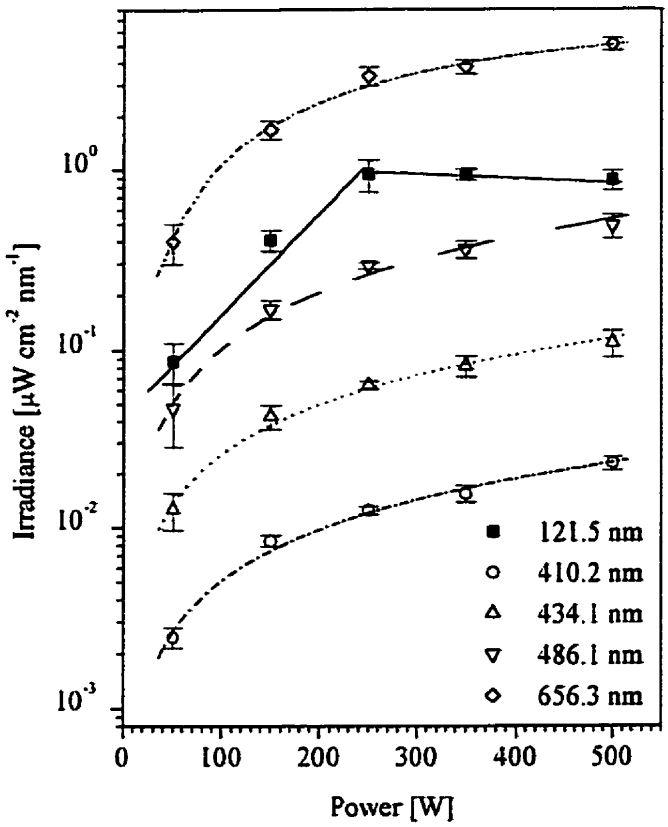


Figure 3.10 Power dependence of atomic hydrogen lines; p = 1 Torr, Φ = 100 sccm.

pressure values (Figs. 3.5 and 3.6). The 130.4 nm line intensity is very high in the Ar-2.5% O_2 discharge (Fig. 3.9), largely as a result of the efficient energy transfer from long-lived Ar metastable atoms (reaction 3.10).

3.4.4. Conclusions

Optical emission spectroscopy from plasmas of pure gases and gas mixtures has revealed intense emissions in the VUV spectral region. The pressure- and power-dependence can be correlated with changes in the EEDF, and with the rates of wall- and volume- recombination.

The known sensitivity of Ar plasma emissions towards the presence of impurities can be put to use in generating very intense atomic emissions, stronger even than those resulting from plasmas in the pure molecular gases. This can be attributed to efficient collisional energy transfer from metastable Ar atoms. The mixtures that we have investigated can therefore be used as powerful light sources, for example, for the VUV treatment of polymer surfaces, an important objective in our current and future research [30]. In our plasma system, the VUV emission can be well correlated with the OMA measurements in the region of overlap ($250 \leq \lambda \leq 500$ nm); in view of the similar behaviours of spectral features in the VUV and at longer wavelengths we have reported here, the far more convenient OMA can therefore be used as an overall monitor.

Acknowledgements

The authors would like to thank J. Cerny and G. Jalbert for their skillful technical support. We are grateful to GaSonics International, San José CA, for providing the VUV monochromator, to the Canadian Standards Association (C.S.A.), especially to Mr. T. Yeh, and to A. Simon (Ecole Polytechnique) for their help with the calibration experiments. Mr. P.F. Murphy and R. Mark of Acton Research Corporation (A.R.C.) are kindly thanked for their assistance in providing technical data about the VM 502 spectrophotometer, and Drs. R. Chou, G. Czeremuszkin, J.A. Dever, S. Lacroix, I. Lek, L. Martinu and M. Moisan for their advice and valuable discussions.

This work has been supported by research grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and from the Fonds "Formation de Chercheurs et Aide à la Recherche" (FCAR) of Quebec. We also gratefully acknowledge a post-doctoral fellowship from the Fraunhofer-Gesellschaft (A. K.), an NSERC International Fellowship (A.H.), and an FCAR post-graduate scholarship (A.F.).

3.4.5 References

[1] M. Hudis, in J.R. Hollahan and A.T. Bell (eds.), *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1974, Chap. 3.

[2] J.A.R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley & Sons, N.Y., 1967

[3] D.Davies and W. Brown, Appl. Optics 7 2071 (1968)

[4] R.F. Huffman, J. Opt. Soc. Am. **52**, 851 (1962).

[5] S. Koontz, L. Leger, K. Albyn, and J. Cross, J. Spacecraft **27**, 346 (1990).

[6] A. Holländer, FhG-IAP, VUV-SCAN Software (1993).
A. Holländer and M.R. Wertheimer, J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 879 (1994).

[7] J.A.R. Samson, J. Opt. Soc. Am. **54**, 6 (1964)

[8] R. Allison, J. Burns , and A.J Tuzzolino, J. Opt. Soc. Am. **54**, 747 (1964).

[9] A. Holländer, J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer, Macromolecules **27**, 2893 (1994).

[10] A. Ricard, in O. Auciello et al. (eds.), *Plasma Surface Interactions and Processing of Materials*, NATO ASI Series E: Applied Science, **Vol. 176**, 1990, p. 24.

[11] R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman & Hall, New York, 1976.

[12] T.S. Wauchop and L.F. Phillips, J. Chem. Phys. **51**, 1167 (1969).

[13] H.V. Boenig, *Plasma Science and Technology*, Cornell Univ. Press, London, 1982, Chap. 3, p. 50.

[14] H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley-Interscience, New York, 1978, p. 179.

[15] J.M. Ajello, S.K. Srivastava, and Y.L. Yung, Phys. Rev. **A25**, 2485 (1982).

[16] G.M. Lawrence, Phys. Rev. **A2**, 397 (1970)

[17] A. Mitchell and M.W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge Univ. press, Cambridge, 1977

[18] A. Russeau, A. Granier, G. Gousset, and P. Leprince, J. Phys. D **27**, 1412 (1994)

[19] J. Deson, F. Haloua, C. Lalo, A. Rousseau, and V. Veniard, J. Phys. D **27**, 2320 (1994)

[20] A. Granier, S. Pasquiers, C. Boisse-Laporte, R. Darchicourt, P. Leprince, and J. Marec, J. Phys. D **22**, 1487 (1989)

[21] R.G. Bosisio, C.F. Weissfloch, and M.R. Wertheimer, J. Microwave Power 7, 325 (1972)

[22] L. St-Onge and M. Moisan, Plasma Chem. and Plasma Proc. **14**, 87 (1994).

[23] L.G. Piper, J.C. Velazco, and D.W. Setser, J. Chem. Phys. **59**, 3323 (1973)

[24] M.A.A. Clyne, P.B.Monkhouse, and D.W. Setser, Chem. Phys. **28**, 447 (1978)

[25] O. Krogh, T. Wicker, and B. Chapman, J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 1796 (1986).

[26] L.G. Piper, M.A.A. Clyne, P.B. Monkhouse, Report SR-118 (Woburn, Mass:Physical Sciences Laboratories).

[27] M. Moisan and A. Ricard, Can. J. Phys. **55**, 1010 (1977)

[28] C. Karolis and E. Harting, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **11**, 357, (1978)

[29] A.M. Mearns and A.J. Morris, Nature **225**, 59 (1970).

[30] A.C. Fozza, J. Roch, J.E. Klemberg-Sapieha, A. Kruse, A. Holländer and M.R. Wertheimer, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. **131** 205 (1997)

CHAPITRE 4
SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE LOINTAINE - VISIBLE DES PLASMAS ONDE DE SURFACE. L'EFFET DE LA FRÉQUENCE D'EXCITATION

4.1 Importance de la fréquence d'excitation

Suivant les besoins de l'industrie, les plasmas à basse pression continuent de mobiliser utilisateurs et chercheurs dans la quête de dispositifs les plus adaptés possible aux exigences diverses des procédés par plasmas (Liston, 1993 ; Moisan, 1999 ; Wertheimer, 1985, 1997).

Un paramètre essentiel, qui a une forte influence sur les mécanismes intervenant dans les procédés plasmas, est la fréquence d'excitation. A vrai dire, plusieurs parmi les principaux mécanismes de production des espèces réactives sont régis par les collisions électron-molécule; les coefficients décrivant ces mécanismes dépendent de la forme de la FDEE, d'une même façon que dans la relation 2.4, et finalement de la fréquence du champ HF (Ferreira, 1983a, 1983b, 1984, 1986). Ce paramètre est parmi les premiers choisis dans la

conception d'un système plasma, à cause de besoins spécifiques du processus ou de l'étape de fabrication.

4.2 Paramètres réduits. Fréquences de relaxation. Paramètre θ.

Avec l'avancement des études dans le domaine plasmas, afin de pouvoir corréler les résultats expérimentaux, il s'avérait utile de réduire le nombre de variables en utilisant leurs combinaisons, soigneusement choisies (Moisan, 1986). Ces combinaisons de variables (par exemple : $p \cdot R$, ν_m / ω, etc.), reliés aux concepts de similarités dans les décharges, s'appellent paramètres réduits.

Le paramètre ν_m est la fréquence de transfert pour la quantité de mouvement par collisions entre les électrons et les neutres ; il est l'inverse du temps de relaxation, τ_m, pour ce processus. On peut le définir à partir de l'équation 2.4 dans laquelle σ_ν est remplacé par σ_m, la section efficace de transfert pour la quantité de mouvement. Afin de discuter l'effet de la fréquence d'excitation sur les propriétés des plasmas collisionnels, il faut comparer cette fréquence avec les fréquences de réalisation des principaux processus de transfert de quantité de mouvement et d'énergie subis par les électrons dans un plasma, puisque tous ces processus affectent la FDEE (Ferreira, 1993 ; Moisan, 1991).

Le bilan énergétique dans la décharge se fait entre la puissance du champ d'excitation absorbée par un électron, θ_A, et la puissance dépensée pour maintenir un électron dans la décharge, θ_L. En effet, la puissance moyenne absorbée au champ d'excitation, $n \cdot \theta_A$, va rigoureusement compenser la puissance moyenne perdue dans des collisions avec les molécules du gaz, $n \cdot \theta_L$.

$$\theta_A = \theta_L \qquad (4.1)$$

On peut montrer que θ_L est donné par :

$$\theta_L = \frac{2m}{M}\langle \nu_m(u)u \rangle + \sum_j \langle \nu_j(u) \rangle \cdot eV_j + \langle \nu_I(u) \rangle \cdot eV_I \qquad (4.2)$$

où les termes à droite représentent, en ordre, la puissance moyenne perdue par collisions élastiques, par l'excitation de tous les états atomiques et moléculaires, j, et par ionisation. Le bilan énergétique est contrôlé par les mécanismes de perte de charges. Le contrôle est fait à travers θ_A : θ_L s'ajuste de façon à compenser les pertes (Ferreira, 1988).

Le paramètre clé pour caractériser les décharges est θ et non pas l'intensité du champ électrique. Des lois de similarité comme θ/p en fonction de p·R ont été prédites par Ferreira (1983a) et vérifiées expérimentalement par Chaker (1985, 1986) et Ferreira (1988), dans le cas de plasmas onde de surface. À partir de l'evolution de θ, on peut tirer de conclusions valables pour la plupart des systèmes HF à partir d'expériences effectuées sur des systèmes bien caractérisés, comme par exemple le plasma onde de surface.

4.3 Plasma onde de surface

Le plasma onde de surface est un cas particulier de plasmas entretenus par une onde électromagnétique progressive (Trivelpiece, 1959). L'onde se propage à l'interface du plasma et d'un tube diélectrique; le plasma est à la fois créé par l'onde de surface et le support même pour la propagation de cette onde (Tuma, 1970). Le développement et l'utilisation de ce type de plasma sont relativement récents. Le premier système adapté pour l'excitation de ce type d'onde dans un mode choisi a été conçu, il y a un quart de siècle (Moisan, 1974). La nature de l'onde et ses caractéristiques de dispersion et d'atténuation, ont été établies par Zakrzewzki et al. (1977). Depuis, ces excitateurs ont été continuellement améliorés; leur utilisation amène aux plasmas stables et reproductibles avec des pertes négligeables (Borges, 1996 ; Bounasri, 1995 ; Hubert, 1996 ; Margot, 1991 ; Mérel, 1998).

Une conséquence de la convivialité onde-plasma est que la résolution exacte des équations qui régissent la décharge forme un problème autocohérent ("self-consistent"). Un équilibre local de la puissance se fait en tout point de la décharge.

Le mode de propagation de l'onde de surface est un mode TM, dit de symétrie azimutale (m=0) si la fréquence d'excitation et le diamètre du tube (2R) se plient à la restriction suivante (Margot-Chaker, 1989) :

$$f \cdot R < 2\ GHz \cdot cm \qquad (4.3)$$

Cette condition est respectée tout au long de notre expérience en fréquence, en vue d'obtenir un plasma le plus homogène possible (Claude, 1990 ; Margot-Chaker, 1989). Le mode m=0 a la modélisation la plus complète (Ferreira, 1981 ; Sá, 1991) et il est le plus étudié expérimentalement (Moisan, 1979 ; Moisan, 1986 ; Moisan, 1991).

4.4 Plasma onde de surface confinée entre deux réflecteurs

Pour un plasma entretenu par une onde de surface progressive, le gradient axial de la densité électronique, $d\bar{n}/dz$, et la densité en fin de colonne, $n_e(0)$, augmentent avec la fréquence HF (Chaker, 1985, 1986 ; Granier, 1987). En conséquence, la longueur de la colonne et implicitement le volume du plasma change. Afin d'obtenir une densité de puissance constante, tout en gardant le volume de plasma constant, on a recours aux réflecteurs multiples de l'onde sur deux plans réflecteurs (Rakem, 1990, 1992). Cette configuration s'approche le plus des expériences antérieures de dépôt par plasma (Claude, 1990 ; Moisan, 1991) avec lesquelles nous voulons comparer nos résultats. Si l'onde est réfléchie plusieurs fois d'un plan à l'autre, la puissance HF est distribuée uniformément entre les deux plans réflecteurs métalliques. Le gradient axial de densité électronique devient pratiquement nul.

Les travaux de Rakem ont été effectués dans le cas d'un plasma micro-onde, fréquence 2,45 GHz. Le régime en réflexions multiples a été obtenu pour un large domaine des paramètres externes pour l'argon pur; par exemple, pour un diamètre et une longueur du réacteur de 1 cm et respectivement 21 cm, et une pression de 0,5 torr, des ondes stationnaires sont obtenues pour une puissance incidente de 50 W et plus (Rakem, 1990). À partir des valeurs de Rakem, on peut évaluer la puissance nécessaire afin d'obtenir des ondes stationnaires à d'autres fréquences. Pour une fréquence de 200 MHz, un diamètre du réacteur de 2,6 cm et une distance 2 fois plus courte entre la structure excitatrice et le court-circuit, on devrait obtenir des ondes stationnaires en régime multiple pour des puissances considérablement plus basses, environ 8 W. Dans les expériences décrites ici, les puissances absorbées utilisées sont supérieures à 25 W.

Pour les plasmas d'argon à relativement haute pression, à partir de Chaker et al. (1986), on peut estimer que pour une onde confinée entre plans réflecteurs, après deux réflexions, la densité électronique devient presque uniforme au long de l'axe

Une autre confirmation pour notre estimation se trouve dans l'ouvrage de R. Claude (Claude, 1990), en particulier dans l'étude de la polymérisation par plasma de l'isobutylène diluée dans l'argon (Ar + 23% C_4H_8). Ces expériences ont été effectuées dans un réacteur de section cylindrique constante - diamètre interne 2R = 6,1 cm. La réflexion multiple se fait entre la tête de la microbalance et l'excitateur, sur une longueur de 25 cm. Le maximum du taux de dépôt, obtenu dans le régime en réflexion, est obtenu pour une puissance d'environ 10 W aux fréquences de 150 et 200 MHz. Une puissance double était nécessaire pour obtenir le plus grand taux de dépôt à 400 MHz, tandis que plus de 70 W sont nécessaires pour une fréquence d'excitation de 915 MHz dans une configuration en croix, à une pression de 50 mtorr.

4.5 Modélisation de l'effet de la fréquence : survol de la littérature

Différents modèles sont utilisés pour étudier les effets engendrés sur les propriétés du plasma par la fréquence, f.

Le champ d'excitation externe HF est supposé de type :

$$E(t) = E_0 \cdot cos(\omega t) \qquad (4.4)$$

où E_0 et $\omega = 2\pi f$ sont respectivement l'amplitude et la fréquence angulaire du champ.

La phénoménologie de l'effet fréquence peut être décrite d'une manière très succincte (Allis ,1956; Brown, 1956; Winkler, 1985, 1993) en rapportant la fréquence angulaire, ω, à la fréquence de relaxation de l'énergie, ν^e, comme suit. Pour $\omega << \nu^e$ (cas A), les collisions électron-neutre sont, à chaque instant de la période d'oscillation, suffisamment nombreuses pour dissiper l'énergie acquise du champ. La FDEE se trouve à chaque instant dans un équilibre quasi stationnaire, oscillant avec le champ HF. Quand ω augmente en s'approchant de ν^e (cas B), les collisions n'arrivent plus à maintenir l'équilibre : avant que les électrons aient pu dissiper par collisions toute l'énergie acquise à un certain instant, il y a de nouveau une absorption d'énergie. Ce comportement amène à un déphasage dans l'évolution de la FDEE par rapport au champ HF et à une réduction de l'amplitude de son oscillation, d'autant plus importants que la fréquence d'excitation est élevée. Pour des fréquences très hautes, $\omega >> \nu^e$ (cas C), l'oscillation de la FDEE devient négligeable et elle "devient stationnaire", mais continue à dépendre de f à cause de la variation de l'énergie moyenne transférée par collision. Évidemment, plus la pression est élevée, plus il y a de collisions dissipatrices et donc l'oscillation de la FDEE persiste à des hautes fréquences.

Abstraction faite de la grande variété des schémas numériques employés pour résoudre les équations, les principaux modèles utilisés pour décrire les plasmas sont basés sur : le

circuit équivalent (Goto, 1991), le comportement des particules dans leur champ auto-consistant avec collisions (Birdsall, 1991) ou la résolution de l'équation de Boltzmann (stationnaire ou dépendante du temps).

Nous considérons dans notre travail surtout la dernière approche, celle utilisant la résolution de l'équation de Boltzmann. Certains modèles sont présentés dans le tableau 4.1. Les différences entre ces modèles se trouvent essentiellement dans les approximations faites sur :

- les mécanismes de création et de diffusion des particules;
- la dépendance en temps du champ électrique;
- la fonction de distribution en énergie ou en vitesse des électrons.

Tableau 4.1 Modèles basés sur le développement de l'équation de Boltzmann

Nom	*Application*	*Auteur*	*Remarques*
modèle statistique équation Boltzmann (quasi-) stationnaire (du champ effectif)	hydrogène hélium	Holstein (1946) Brown (1956)	- notion du champ effectif (E_{eff}) - ν_m indépendante de u
	argon	Ferreira et Loureiro (1983, 1984)	- ν_m dépendante de u
		Sà (1992)	- ionisations par étape
	oxygène hélium	Ferreira (1991)	
	argon avec faible ajout d'autre gaz	Moisan (1991, 1993)	- FDEE de l'argon supposée non-perturbée par la ajout de gaz
modèle statistique équation Boltzmann non-stationnaire	hydrogène	Winkler (1985, 1993)	
		Loureiro (1993)	
	néon	Winkler (1985)	
	monoxyde de carbone	Winkler (1986)	
	argon	Sà (1994)	

Généralement, la fonction de distribution des électrons est développée en harmoniques sphériques dans l'espace des vitesses et en série Fourier dans le temps - développement Margeneau-Hartman (Hartman, 1948 ; Margenau, 1948 a, b et c).

4.5.1 Mise en évidence de l'effet de la fréquence d'excitation par spectroscopie optique : survol de la littérature

La méthode de diagnostic utilisée dans cette thèse est l'étude de l'émission optique du plasma. En conséquence, l'accent est mis sur les études spectroscopiques de la décharge, malgré le fait que la plupart des travaux concernant l'influence de la fréquence se soit concentrée jusqu'à sur l'application des plasmas : dépôt des couches minces, gravure, traitements de surface, etc.

Avant 1980, la plupart des expérimentateurs dans le domaine plasma considéraient que la fréquence d'excitation n'était pas un paramètre de choix pour étude, à cause du manque de données expérimentales et de modèles appropriés (Havens, 1976). Cependant le chercheur russe A.P. Motornenko (Motornenko, 1964 et 1965) et ses collaborateurs ont été parmi les premiers à considérer la fréquence d'excitation comme paramètre contrôlable de la décharge. Ils ont suggéré que les différences dans les spectres d'émission sont causées par un changement dans la FDEE déterminée par la relation entre la fréquence d'excitation (ω) et la fréquence de collisions des électrons avec les atomes du gaz.

On doit souligner que les chercheurs montréalais ont été parmi les premiers à entreprendre des travaux confirmant qu'il est important de tenir compte de ce paramètre (Claude, 1987 ; Sauvé, 1988 ; Wertheimer et Moisan, 1985 ; Wrobel, 1988). Des études spectroscopiques (Margot, 1991) ont été poursuivies afin de déterminer l'influence de certaines fréquences HF dans la gamme 200-900 MHz, pression du gaz (0,05-1,0 torr) et

densité de puissance sur la densité radiale d'atomes excités dans des décharges HF cylindriques dans l'argon. Pour le rendement radiatif en fonction de la fréquence, l'équipe de l'Université de Montréal a trouvé une fréquence optimale autour de 200 MHz. Pour le cas de réflexions multiples, Margot et al. (1991) ont trouvé que les profils plus plats, déjà rapportés dans la littérature (Moisan, 1982), sont le résultat de la diffusion thermique des électrons. La divergence entre ces résultats et ceux de Beneking et Anderer (1992), présentés dans la section 4.6, est causée par le choix de différentes raies : l'étude de Beneking et Anderer à été faite sur des raies résonnantes, tandis que Margot et al. ont choisi des raies optiquement minces.

L'effet de la fréquence d'excitation dans le cas des réacteurs conventionnels a été étudié en détail par plusieurs groupes de recherche. La plupart de ces réacteurs utilisent un couplage capacitif (électrodes parallèles), puisque les réacteurs avec couplage inductif sont difficilement adaptables pour une large gamme des fréquences (Uyama, 1995). Quelques-unes de ces études sont identifiées dans le tableau 4.2. Les résultats obtenus pour les différentes fréquences ne peuvent être comparés que d'une manière qualitative, car les conditions pour saisir l'effet de la fréquence, énumérées dans la section 4.6, sont difficiles à respecter dans une telle configuration.

4.6 Détails du système expérimental

Le dispositif expérimental que nous utiliserons a les composantes principales suivantes : le système de pompage, le système de détection et le réacteur plasma. Les parties pompage et détection sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 3, que nous avons utilisées pour le diagnostic plasma.

Le réacteur plasma est cylindrique, en silice fondue, avec diamètres intérieur et extérieur de 26 mm et 29 mm, respectivement, et une longueur d'environ 30 cm.

Tableau 4.2 Études de l'effet de la fréquence
avec des réacteurs conventionnels, capacitifs

Auteurs	**Domaine de fréquence**	**Gaz**	**Raies**	**Observations**
Finger (1992) Howling (1992)	13.56 MHz - 200 MHz	SiH_4	288 nm (Si*) 414 nm (SiH*) 612 nm (H_2*) 656 nm (H*)	- les intensités des raies augmentent avec f - l'émission de SiH* est bien corrélée avec f et le taux de dépôt
Kakuta (1993, 1994) Okigawa (1997) Katajima (1998)	25 kHz - 100 MHz	Ar H_2	419,8 nm (Ar) 434,8 nm (Ar^+) 656,2 (H_α) 486,1 nm (H_β)	- technique : spectroscopie résolue dans le temps - montrent les effets de la gaine sur les électrons - les pertes des particules chargées sont plus importantes aux basses fréquences - le taux net d'excitation augment avec la fréquence d'excitation.
Oda (1990, 1993)	13.56 MHz, 144 MHz, 13,56 MHz - 200 MHz	N_2 / He	587.6 nm (He) 501.6 nm (He) 427.8 nm (N_2) 423.7 nm (N_2) 419.9 nm (N_2) 391.4 nm (N_2)	- l'intensité des raies de He avec des seuils d'excitations élevés augmentent avec f - la FDEE tend vers une Maxwellienne pour le plasma VHF (144 MHz).
		SiH_4 / H_2	656,2 (H_α) 612 nm (H_2*) 414 nm (SiH*)	- les intensités des émissions de SiH* et H_2* augmentent avec f
Uyama (1995)	10 kHz - 100 MHz	Ar	696.5 nm 706.7 nm	- pour $n_e \approx$ constante, les intensités augmentent avec f - la puissance, donc θ, diminue avec f

La structure excitatrice est un Ro-box (Moisan, 1986 ; Claude, 1990 ; Wertheimer, 1997) avec coupleur et piston d'accord court-circuit.

Pour mesurer avec précision la puissance transmise au plasma, on utilise une ligne bidirectionnelle qui permet de connaître la puissance incidente (qui vient du générateur) et la puissance réfléchie par la source de plasma.

Pour les deux voies, la ligne bidirectionnelle, les atténuateurs et les câbles coaxiaux ont été préalablement étalonnés à l'aide d'un analyseur de réseau. La puissance transmise, P_{tr}, est la différence entre la puissance incidente, P_{inc}, et réfléchie, P_{ref} :

$$P_{tr} = P_{inc} - P_{ref} \tag{4.5}$$

Si P_{ref} est trop élevée, des ondes stationnaires peuvent se former dans la ligne de transmission : la puissance mesurée dans un nœud est plus faible que celle mesurée dans un ventre et les mesures de puissance ainsi obtenues peuvent être fausses. Afin d'éviter des telles erreurs, on ne prend pas en compte les données qui correspondent à :
$P_{ref} > 0{,}2\ P_{inc}$.

Claude (1990) a pu montrer que, pour un bon accord d'impédance plasma-générateur :

$$P_{abs} \approx P_{tr} \tag{4.6}$$

où P_{abs} est la puissance absorbée par la décharge. Nous avons fait la même constatation en mesurant la puissance rayonnée vers l'environnement pour plusieurs fréquences à l'aide d'un détecteur de rayonnement HF, avant l'installation de la cage Faraday.

Le Ro-box est centré au milieu du réacteur, pour une plus grande facilité d'allumage du plasma et à un meilleur couplage dans cette position. Le réacteur tubulaire est placé entre deux plaques réfléchissantes montées aux bouts du tube. Les plaques réfléchissantes et le manteau extérieur du Ro-box, qui est mis à la terre, sont reliés à une cage de Faraday en grille métallique. Dans cette configuration, l'onde sortant du Ro-box est réfléchie par la plaque métallique à une distance d'environ 10 cm.

4.7 Vacuum ultraviolet to visible emission from hydrogen plasma: effect of excitation frequency

A.C. Fozza and M.R. Wertheimer

Groupe des Couches Minces and Department of Engineering Physics, and Materials Engineering, École Polytechnique, C.P. 6079, Succursale Centre-ville, Montréal QC H3C 3A7, Canada.

M. Moisan

Groupe de Physique des plasmas, Département de Physique, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-ville, Montréal H3C 3J7, Québec.

Article sous presse dans le :

Journal of Applied Physics

Soumis le 10 juin 1999, accepté le 18 août 1999

Abstract

The expanding use of low pressure ($p \leq 10$ Torr), high frequency (HF) plasmas in various domains (for example, microelectronics, polymer processing) is demanding increased operating efficiency. In order to optimize a particular plasma process, the operator can vary several «external» (operator-set) parameters, among which the excitation frequency, f, has received relatively little attention in the literature over the years, probably due to the difficulties encountered in designing meaningful frequency-dependent experiments. These difficulties can be avoided by the use of surface wave discharges (SWDs), which possess great flexibility: a very broad (continuous) range of excitation frequencies, and

wide ranges of operating pressures and plasma densities, under non-critical, almost perfect impedance matching with the power source. In earlier experiments in these laboratories, we have examined *f*-dependence of plasma deposition and etching experiments; the present experiments have been designed to investigate *f*-dependence more «directly», by studying optical emission from the plasma. The vacuum ultraviolet (VUV) to visible emission from SWD plasmas in pure hydrogen or 7 % H_2 in Ar mixture has been investigated over a broad range of excitation frequency ($50 \leq f \leq 200$ MHz) using a spectrophotometer with a known (calibrated) transfer function. The observed *f*-dependence of emission intensity (atomic lines and molecular bands) as f is increased is interpreted in the case of the pure H_2 discharge in terms of changes from a non-stationary to a stationary electron energy distribution function (EEDF) while, in the 7%H_2/Ar mixture, it is related to changes in the form of the stationary EEDF.

4.7.1 Introduction

Low pressure ($p \leq 10$ Torr) high frequency (HF) plasmas have been used for many years in various processing steps (e.g. deposition, etching) in very-large scale integration (VLSI) manufacturing of integrated circuits,[1, 2] and they are now increasingly used as an efficient method for surface modification of polymers.[3]

In order to optimize a particular plasma process, the operator can vary such «external» (operator-set) parameters as the HF power, P, pressure, p, feed gas composition, c, excitation frequency, f, reactor geometry, etc. In a previous article,[4] we reported the effects of varying the first three parameters (P, p, and c) on UV light emission from H_2-based, HF-sustained plasmas. In the present study, we are mainly concerned with the effect of f, a parameter which has received relatively little attention in the literature over the years. Most of the earlier papers relating to frequency effects reported experimental results in the low frequency and radio frequency range,[5 - 8] but more recent articles increasingly address the regime of higher frequencies which include microwave frequencies ($\geq$ 300 MHz).[9 - 12]

Controversies related to the observed frequency effects are generally based on differences in experimental procedures, for example:

- changing the excitation frequency in most cases calls for a change in configuration and dimensions of the reactor and/or the power applicator, thus leading to a change of the plasma volume and HF field conditions;
- working either at constant electron density, n, or at constant HF power density, $\mathbf{P}_A$, has not been an important concern to most of the investigators, although not doing so prevents one from achieving a true frequency experiment.

The most important challenge in an experiment designed to investigate the role of f is indeed to maintain constant all operating parameters except the excitation frequency. Although this criterion is increasingly being taken into account,[9 - 14] it is difficult to satisfy in "conventional" (e.g. capacitively coupled) plasmas, especially when different HF field applicators have to be used to span the frequency range. However, it can quite readily be satisfied through the use of surface wave discharges (SWDs): [15-18] in SWD technology, a specifically-designed HF field applicator is used to launch an electromagnetic wave along the dielectric surface of a tubular plasma reactor; the vessel wall and the plasma column thus created, jointly become the propagating medium for the electromagnetic surface wave, which loses power as it travels away from the launcher.[19]

In the past, these laboratories have reported frequency-dependent plasma-chemical experiments using SWDs in the range 10 MHz $\leq f \leq$ 2450 MHz, in particular, plasma polymerization of hydrocarbons and fluorocarbons,[20] and etching of polyimide.[21] The pressure was chosen such that the energy-averaged electron-neutral collision frequency for momentum transfer, ν, is comparable to the angular excitation frequency, $\omega = 2\pi f$, since frequency-related effects were primarily thought to occur as ν/ω goes from larger than unity ($\nu/\omega > 1$) to less than unity ($\nu/\omega < 1$) as ω is increased (so-called momentum transfer f-effect, see below). The plasma polymerization experiments were carried out in gas mixtures comprising mostly argon, with only a few percent of the reactive "monomer" gases admixed. The rationale of this approach was that the theoretically relatively well-understood [22] frequency dependence of the electron energy distribution function (EEDF) in pure Ar would presumably be only mildly perturbed by the presence of highly-diluted "monomer" additive, and that observed frequency-dependent effects could therefore be interpreted on the approximate basis of a "pure" Ar discharge. The major changes in reaction kinetics observed in previous experiments in the region 40 MHz $\leq f \leq$ 150 MHz [20, 21] were attributed to changes in the stationary EEDF (see below). It is noteworthy that experiments relating to deposition of amorphous , a-Si:H,[10, 23] and

microcristalline silicon, μc-Si:H [11], also displayed "anomalous" rises in reaction rates in this *f* regime. However, all the above-mentioned etching and deposition experiments manifest *f*-dependent behavior of the plasma only in a rather indirect manner, i.e. by their effects observed on a substrate; it is presumably more instructive to probe physico-chemical effects directly in the plasma itself, for example through an appropriate diagnostic technique such as emission spectroscopy.

Spectroscopic experiments in the visible domain have already been performed, at Université de Montréal, at several frequency values for pure argon, both in the line of sight, at the end of the plasma column,[24] and in transverse cross sections across the axis, for tomographical two-dimensional spatial deconvolution, at given axial distances from the end of the plasma column.[25] High frequency (40 - 2450 MHz) hydrogen plasmas have also been studied in order to optimize the efficiency of the atomic hydrogen production;[26, 27] in the lower frequency range, the experimental conditions were similar to the ones used in the work we report here.

UV *f*-dependent spectroscopic experiments were performed by Beneking and Anderer; [28] they studied the radiation efficiency of Hg-Ar low-pressure (fluorescence lamp mixture at 0.4 and 4.6 Torr) SWDs over a broad range of excitation frequencies. A surfatron, placed at one end of a sealed quartz tube reactor, was used as the HF power coupling structure; the evolution with frequency of the axial emission profile for the most intense Hg resonance lines (184.9 nm and 253.7 nm) was investigated. As the objective was to measure the UV radiation power density as a function of electron density, n, care was taken to have only a damped SW travelling in one direction, without initiating standing waves, since then n(z) increases smoothly with the axial position z from the end of the plasma column. Those authors found no significant effect of the excitation frequency in the range between 200 and 1000 MHz, neither in the 254 nm / 185 nm intensity ratio, nor in their absolute values at a given Ar pressure.

Some authors have suggested that the effect of frequency on the electron temperature or the distribution function are only of secondary importance, and that the observed f effect can be explained mainly in terms of plasma sheath phenomena.[29] In our opinion, without intending to diminish the importance of sheaths, the entire plasma should be regarded as a system that is continuously readjusting itself to externally imposed conditions, including frequency. Optical emission spectroscopy provides a reliable "fingerprint" of the plasma bulk.

The objective of the present study has therefore been to examine VUV-to-visible emission from H_2 and H_2/Ar plasmas, excited over the frequency range (40 MHz $\leq f \leq$ 200 MHz), where changes in reaction kinetics for the earlier-mentioned etching and deposition experiments have been observed.[20, 21]

4.7.2 Theoretical background

The influence of the field frequency f on plasma parameters can be related to various phenomena, namely: 1) the penetration depth of the high frequency (HF) field in a lossy or overdense plasma, which decreases with increasing f. This can strongly affect the spatial distribution of the uncharged (including excited) species in the discharge; 2) the variation of plasma density when varying f; for example, in some cases, there exists a minimum electron density for the discharge to be sustained, which increases with f;[30] 3) at low enough f values, the electron energy distribution function (EEDF) varies with time, closely following the HF field intensity through its period; 4) the power transfer from the HF field to the electrons can vary when ν/ω is swept across unity as f is varied: this has the effect of inducing a dependence of the stationary (or time averaged) EEDF on f.

The EEDF, solution of the Boltzmann equation, quantifies the relative density of electrons in a given interval of energies.

In our experiment, the influence of the skin depth effect (item 1. above) on the spatial distribution of excited species is minimized by the fact that the emission intensity is measured essentially end-on along the axis of the cylindrical discharge tube. The problem connected with an increasing minimum plasma density with increasing f (item 2.) is circumvented by operating at constant power density. This requires the surface wave to be under standing wave conditions at the lower frequencies, in order to achieve the high electron densities encountered at higher f under traveling wave conditions.

We shall concentrate on the two remaining cases of the influence of f on the EEDF (items 3. and 4.) to understand and explain the frequency-driven experiments described further below; more detailed theoretical information can be found elsewhere.[14 - 22, , 24, 25, 31 - 39]

4.7.2.1 Influence of frequency on the stationarity of EEDFs (energy transfer effect)

At low enough f values, the shape of the EEDF varies considerably as a function of time within the HF field period, τ. Figure 4.1 shows an example of such a situation, calculated for an H_2 discharge,[31, 32] from which one notes that during part of the period, the number density at and above 10 eV is strongly depleted. This means that the excitation of atomic and molecular states with threshold energies above this value is not really possible during this time interval. One may notice that the minimum value of the EEDF tail population is attained near 0.275 τ, not at 0.25 τ or 0.75 τ, the reason for this time lag being the reactive nature of power transfer from the HF field.[31 - 34]

As frequency is increased, the EEDF first becomes stationary for the low energy electrons (the bulk of the EEDF), then gradually, stationarity extends toward higher energy electrons, as shown in Fig. 4.2.

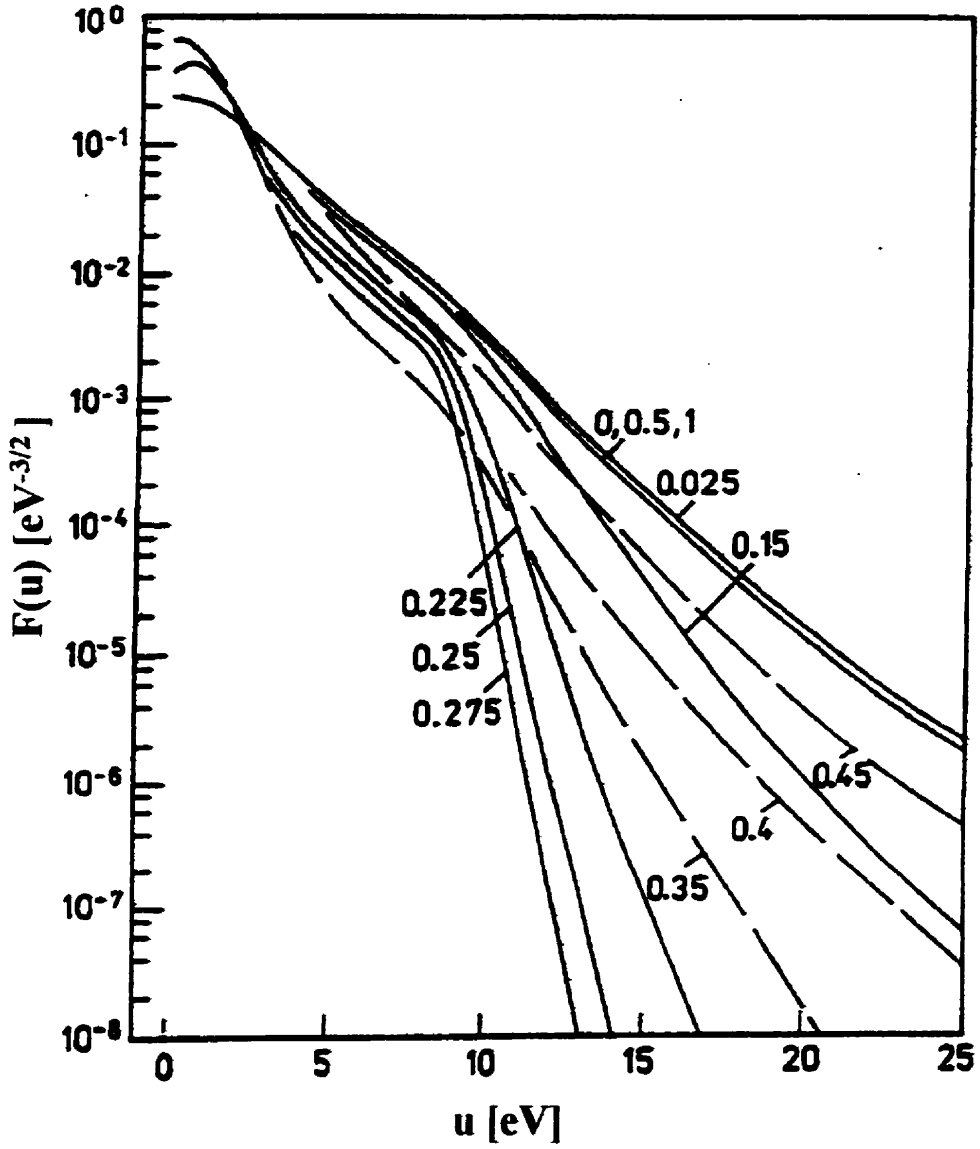


Figure 4.1 The periodic alteration of the energy distribution of electrons in H_2 plasma at a field amplitude $E_0/p_0 = 23$ V cm^{-1} Torr^{-1} and $\omega/p_0 = \pi\, 10^7$ s^{-1} Torr^{-1} (After Winkler et al.,[31,32] with permission).

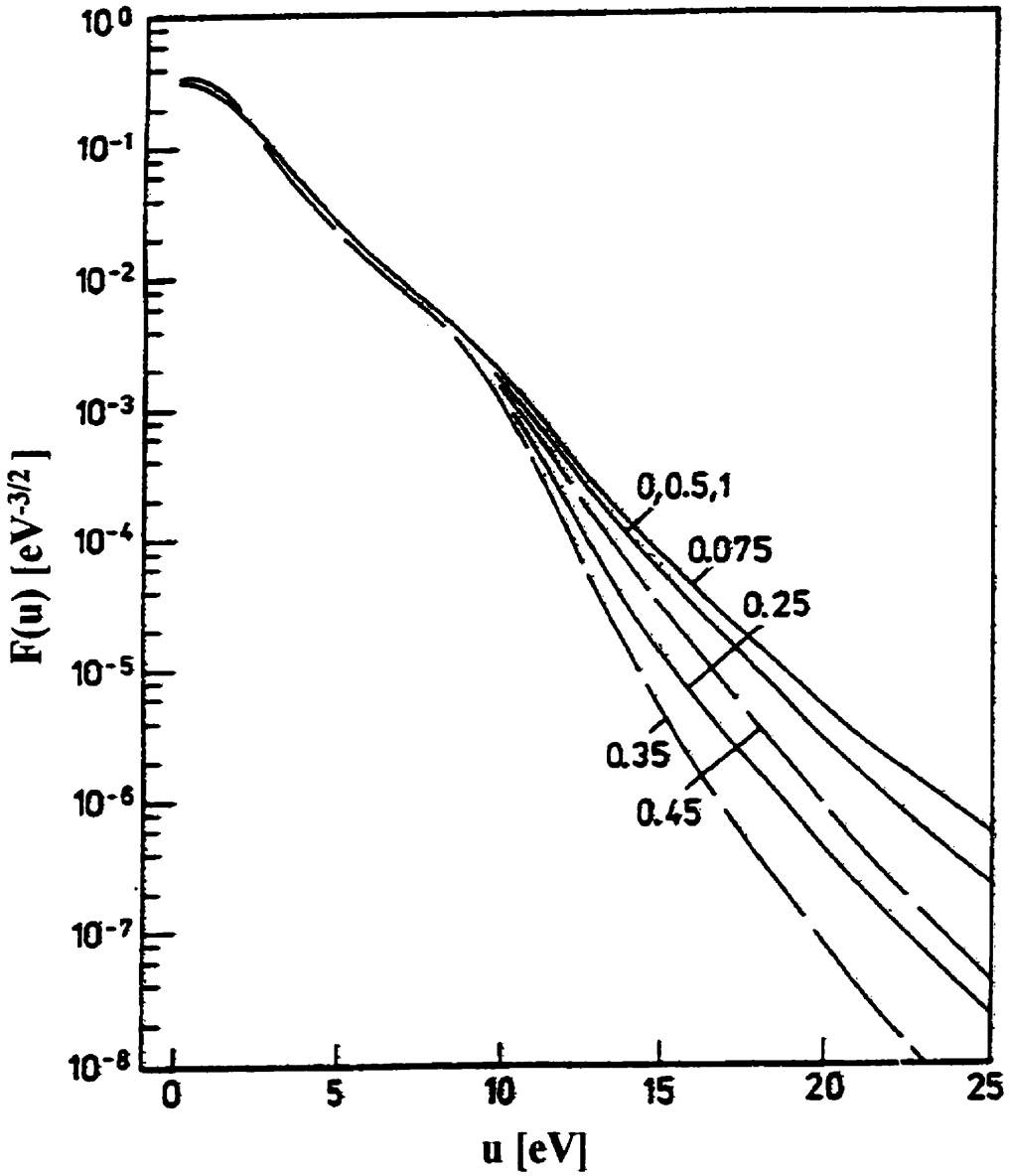


Figure 4.2 The periodic alteration of the energy distribution of electrons in H_2 plasma at a field amplitude $E_0/p_0 = 23$ V cm^{-1} Torr^{-1} and $\omega/p_0 = \pi\, 10^8$ s^{-1} Torr^{-1} (After Winkler et al.,[31, 32] with permission).

The EEDF is actually non-stationary as long as $\nu^e(u) > \omega$, where $\nu^e(u)$, the characteristic relaxation frequency for energy transfer from electrons of energy u to heavy particles, is defined by:[21, 32, 39]

$$\nu^e(u) = \frac{2m}{M}\nu_m(u) + \sum_j \nu_j(u) \quad , \qquad (4.7)$$

where m / M is the electron to atom (or molecule) mass ratio, and $\nu_m(u)$ and $\nu_j(u)$ are the corresponding electron collision frequencies for momentum transfer to heavy particles and for excitation of atoms or molecules (including ionization), respectively. Clearly, when $\nu^e(u) >> \omega$, the total number of collisions (including elastic and inelastic ones) is so large during an HF period τ, that energy transfer from the electric field to the electrons is occurring almost at every instant of τ; it is therefore not surprising then that the EEDF follows accordingly. As shown by Loureiro and coworkers,[37 - 39] another important parameter for discussing the evolution towards stationarity is the effective frequency ν_j^e for the relaxation of the j^{th} state, which includes all the collisional and radiative processes that determine the population, N_j, in this state. Taking into account the most important among these processes [37] and considering a steady-state situation, the rate balance equation for the j^{th} state per unit volume can be written symbolically as:

$$\nu_j^e N_j = n N C_j \quad , \qquad (4.8)$$

where N is the density of atoms (molecules) in the ground state and C_j is the rate coefficient for excitation by direct electron impact, which is obtained from the solution to the Boltzmann equation.[37, 38]

The temporal behavior of the EEDF and the populations in the different levels may satisfactorily be predicted by using the above characteristic relaxation frequencies, as summarized by Sá et al:[38]

(i) in the case $\omega \leq \nu_j^e$, the harmonic field produces a large modulation in the population of the j^{th} level;

(ii) for frequencies in the range $\nu_j^e << \omega << \nu^e$, the EEDF and the electron rate

coefficients C_j for excitation are strongly modulated, although the populations of the states might be practically constant;

(iii) for frequencies such that $\nu^e << \omega$, the field frequency is large enough to produce an EEDF with practically no time-modulation;

Figure 4.3 compares the energy characteristic frequency for H_2 and Ar as a function of energy, u. There is a clear difference in behavior between a molecular and an atomic gas discharge, because of the existence of ro-vibrational levels. One thus expects stationarity of the EEDF to occur at a higher frequency for a molecular gas, under otherwise identical operating parameters.

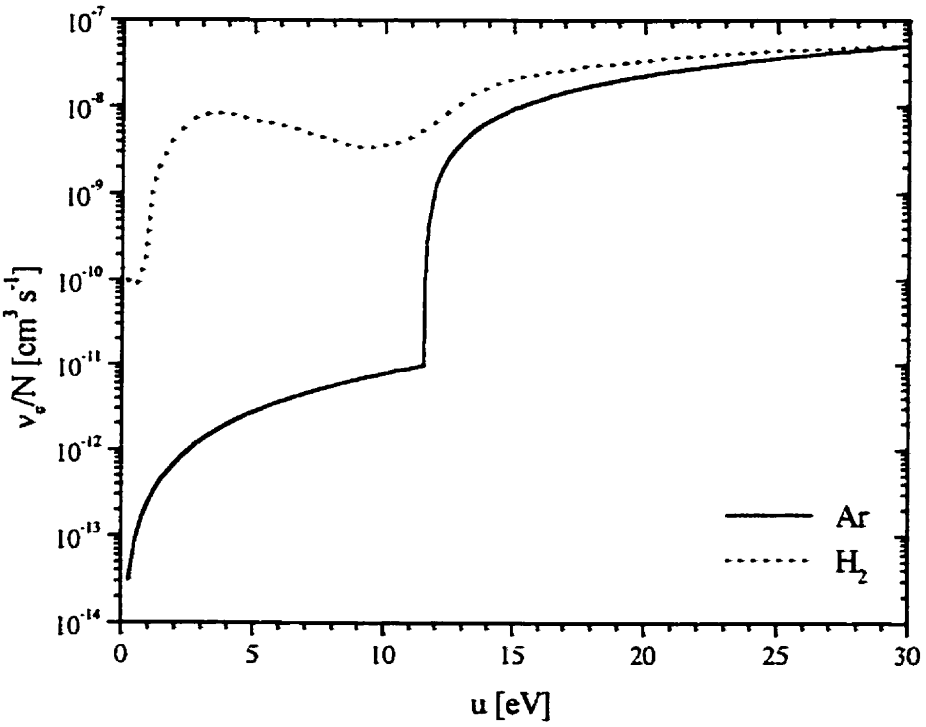


Figure 4.3 Ratio of the characteristic relaxation frequency for energy transfer to the gas number density, $\nu^e(u)/N$, in argon (——) and hydrogen (·····).[31, 32, 37 - 39]

4.7.2.2 Influence of frequency on stationary or period-averaged EEDFs (momentum transfer effect)

4.7.2.2.1 General considerations

In the preceding section, we have examined the properties of non-stationary EEDFs and have seen that the degree of non-stationarity depends on the ratio $\nu^c(u)/\omega$, the characteristic frequency for energy transfer to the angular excitation frequency; we now turn to the influence on the shape of the stationary EEDF, or on its time-average when not stationary, of the characteristic frequency for momentum transfer related to electron impacts on heavy particles. As discussed by Ferreira,[40] this characteristic frequency essentially reduces to the collision frequency $\nu_m(u)$ for momentum transfer at electron energy u through elastic collisions, the inelastic contribution being negligible. Here again, it is the ratio $\nu_m(u)/\omega$, which is the relevant parameter.

We shall be looking for EEDFs under steady-state conditions. For simplicity, we consider the homogeneous (independent of spatial position) form of the Boltzman equation, which can be written as:[22]

$$-\frac{2}{3}\frac{d}{du}\left[u^{\frac{3}{2}}\nu_m(u)u_c\frac{dF_0(u)}{du}\right]=S_0(F_0) \quad , \qquad (4.9)$$

where u is the energy in eV; the factor

$$\nu_m u_c=\frac{eE_{rms}^2}{m}\frac{\nu_m(u)}{\nu_m^2(u)+\omega^2} \quad , \qquad (4.10)$$

represents the mean power transferred from the HF field to electrons initially possessing a random energy u. One notes that this factor goes through a maximum for $\nu_m(u) = \omega$; that is, the energy transfer from the HF field to the electrons is maximum at a particular value of u, which varies with ω and also with the cross-section for momentum transfer of the

gas considered. E_{rms} is the steady-state, root-mean-square electric field intensity within the plasma, the so-called discharge maintenance field; $S_0(u)$ is the collisional operator which, in general, accounts for electron-neutral collisions (both elastic and inelastic), as well as for electron-electron collisions.

The conditions for a frequency effect on the steady-state EEDF are:
(i) the degree of ionization is low enough, typically less than 10^{-4} (argon), for electron-neutral collisions to dominate over electron-electron collisions; when the EEDF is fully a Maxwellian distribution, there is no frequency effect;
(ii) the electron-neutral collision cross-section for momentum transfer, $Q_m(u)$, which is a component of $\nu_m(u)$, needs to vary significantly with u. This is the case in argon, because of the Ramsauer effect,[41-43] but not in helium and hydrogen, where Q_m depends little on energy;[38]
(iii) the gas pressure is not too high; when increasing ω, it is then possible for $\nu_m(u)/\omega$ to vary from > 1 to <1, hence for $u_c(u)$, see equation (4.10), to vary significantly.
In what follows, as a first approximation for estimation and discussion purposes, we shall replace $\nu_m(u)$ in eq. (4.10) by ν, the value obtained from averaging over energy assuming a Maxwellian EEDF.

4.7.2.2.2 The influence of ω on the power required to maintain an electron in the discharge

The power θ required to maintain an electron in the discharge is a basic parameter of HF discharges. For given discharge conditions (shape and dimensions of the discharge vessel, nature and pressure of the gas, and frequency of the HF field), it has been shown that the value of θ is the same in all HF discharges, irrespective of the way the HF field is applied to the discharge.[16-22] Therefore, θ can be considered a unifying parameter when modeling HF discharges, and when assessing their power efficiency, since:

$$\mathbf{P_A} = n\,\theta \qquad (4.11)$$

where $\mathbf{P_A}$ is the density of HF power absorbed per unit volume, and n is the electron density. Varying the frequency f can affect the value of θ, because the latter depends on the EEDF.

To date, most of the studies done on the parameter θ concern argon discharges. Ferreira and collaborators[22] have calculated the EEDF in an HF argon discharge for the ambipolar diffusion regime (electrons and ions diffusing at the same rate toward the discharge vessel wall), by coupling hydrodynamic equations (continuity and momentum transfer) for ions and electrons, with electromagnetic field equations (so-called self-consistent calculations). To prepare the ground for interpreting our experimental results, it suffices to consider only three limiting situations:

- case «A»: low enough field frequency ($\nu/\omega \rightarrow \infty$), where ω is either zero or nonetheless large enough for the EEDF to be stationary (otherwise, period-averaged EEDFs have to be considered), and electron-neutral collisions dominate over electron-electron collisions; this is the so-called «DC» case;
- case «H»: high frequency ($\nu/\omega \rightarrow 0$), and dominating electron-neutral collisions; this is the so-called «microwave» (MW) case;
- case «M»: dominating electron-electron collisions, hence a Maxwellian EEDF; consequently, f has no influence.

From the curves of θ vs p_0R (p_0 being the reduced pressure at 0°C, and R the reactor tube inner radius) obtained by Ferreira and Loureiro for argon,[16] one can conclude that for a given $\mathbf{P_A}$ value, for $0.1 \leq p_0R \leq 1$ Torr·cm, and for an ionization degree $< 10^{-4}$, the MW discharge is the most efficient source of electron/ion pairs, since it has the lowest value of θ. For the case of a maxwellian EEDF (case «M»), the efficiency of the plasma source is independent of ω (or f).

4.7.2.2.3 Density of excited species and electrons as a function of frequency

To describe the influence of f (through ω) on the density of excited atomic and molecular species «k» created per second, dn_k/dt, we make the simplifying assumption that the excited and ionized species are created by single electron impact on atoms or molecules in the ground state, hence:

$$\frac{dn_k}{dt} = \langle \nu_k \rangle n = C_k N n \quad , \qquad (4.12)$$

where $\langle \nu_k \rangle$ and C_k are the excitation frequency (averaged over the EEDF) and excitation rate of the particular species «k».

Since we shall consider the constant power density condition,[18] with $\mathbf{P}_A = n\theta$, dn_k/dt can then be expressed by:

$$\frac{dn_k}{dt} = C_k N \frac{\mathbf{P}_A}{\theta} \quad , \qquad (4.13)$$

where both C_k of the reactive species and θ of the carrier gas vary with f. With argon as the carrier gas, for constant $\mathbf{P}_A$ and $0.1 < p_0 R < 1$ Torr·cm, it transpires that the lowest and highest dn_k/dt values occur for cases «A» and «M», respectively. These results are considered valid for the case of a small concentration of reagent gas in argon, which is assumed not to modify the argon discharge properties appreciably.

4.7.3 Experimental apparatus and methodology

The experimental system used, shown schematically in Fig. 4.4, comprises the plasma source and the VUV spectrophotometer in a line-of-sight arrangement.

The surface wave launcher used was a Ro-Box with a plunger and a capacitive coupler as matching elements (see [19] for more details); the power supply was a HP 3200B VHF oscillator with an amplifier, or an MCL 150225-6048 power oscillator. The frequency

was measured using a HP 5246C frequency counter. The measuring circuit for incident and reflected power was composed of a directional line and attenuators to further reduce the power level in the secondary arm before connecting to a thermistor detector (power meter). The directional line and the attenuators were calibrated using a HP 8753C network analyzer over the entire frequency range of interest. Because of the limited directivity of the directional line, an excessive level of standing waves along it impaired measurements under certain conditions; we therefore took into consideration only results where the reflected power was less than 20 %. The plasma was excited in a tubular reactor of fused silica with an internal radius, R, of 13 mm, and a length of 320 mm; in order to confine the surface wave plasma to a known volume and electron density, we placed conducting reflective planes at the ends of the tubular reactor, as shown in Fig. 4.4.[45, 46] The gas flow and pressure were regulated with electronic mass flow controllers and an absolute (capacitive) pressure gauge, respectively (all MKS Instruments), and UHP gases (Air Liquide Canada) were used, without additional purification.

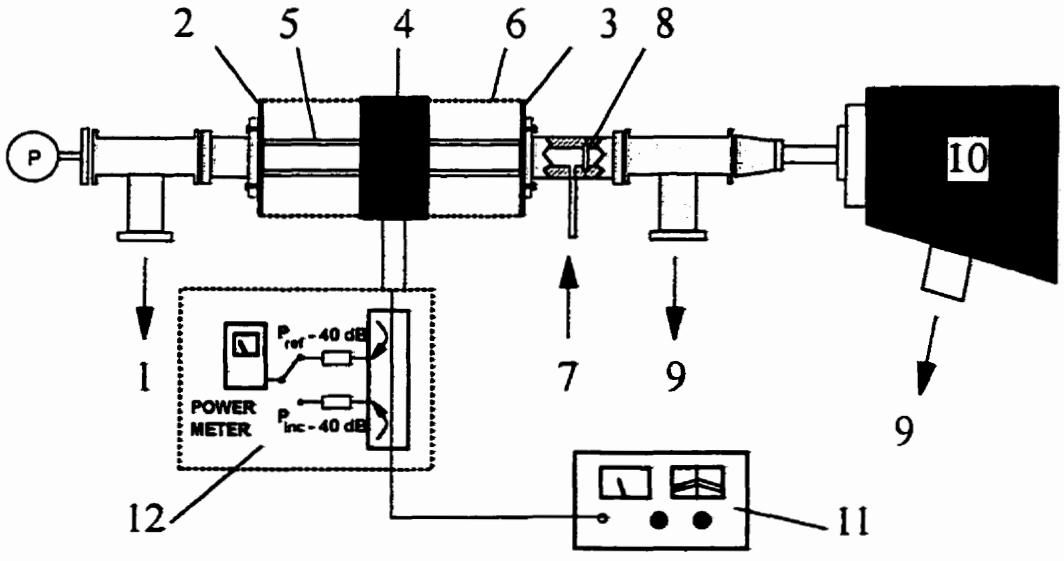


Figure 4.4 Apparatus for the investigation of VUV-UV emission from a surface-wave plasma: 1 - mechanical pump; 2, 3 - metal plates (wave reflectors); 4 - surface wave launcher (Ro-Box); 5 - quartz tube; 6 - Faraday cage; 7 - gas inlet; 8 - MgF_2 window; 9 - turbomolecular pump; 10 - VUV monochromator; 11 - variable frequency power generator; 12 - power-detection circuit.

The VUV-visible spectrophotometer ($30 \leq \lambda \leq 500$ nm, 0.2 m focal length, Acton Research VM 502, with a nominal resolution of 0.4 nm) was separated from the plasma reactor by a spectrally calibrated MgF_2 window (cut-off wavelength $\lambda_c = 112$ nm, item (8) in Fig. 4.4); the monochromator was pumped independently of the plasma reactor by a turbomolecular pump, to less then $5x10^{-4}$ Torr (0.07 Pa). Since the window holder comprised a 5 cm long collimation region with an internal diameter of 6 mm, most of the measured signal was collected from the central (near-axis) portion of the reactor. Details about the monochromator setup and calibration were reported elsewhere.[4]

For the case of H_2 plasmas, we used a gas flow of 10 sccm and a constant absorbed power of $P = 50$ W, while for the H_2/Ar mixture the gas flow was 15 sccm (gas flow ratio, $\Phi_{H2} : \Phi_{Ar} = 1 : 14$) and the power delivered to the plasma, $P = 25$ W; the pressure, $p = 0.5$ Torr, was kept constant in all experiments.

The plasma was first allowed to stabilize for 15 minutes before measurements commenced; following this, VUV spectra were recorded five times in the range of $100 \leq \lambda \leq 500$ nm with a sweep rate of 0.5 nm/s, and then averaged. All spectra are background corrected.

4.7.4 Results and discussion

The VUV to visible spectra observed in hydrogen and hydrogen-argon mixture plasmas with our experimental arrangement are shown in Fig. 4.5. In order of decreasing wavelength, there are several lines of the Balmer series, some molecular continuum, followed, below 170 nm, by an intense emission due to the Lyman ($B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) and Werner ($C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) molecular bands, and, finally, the Lyman α (Ly_α) atomic line.[4,47,48]

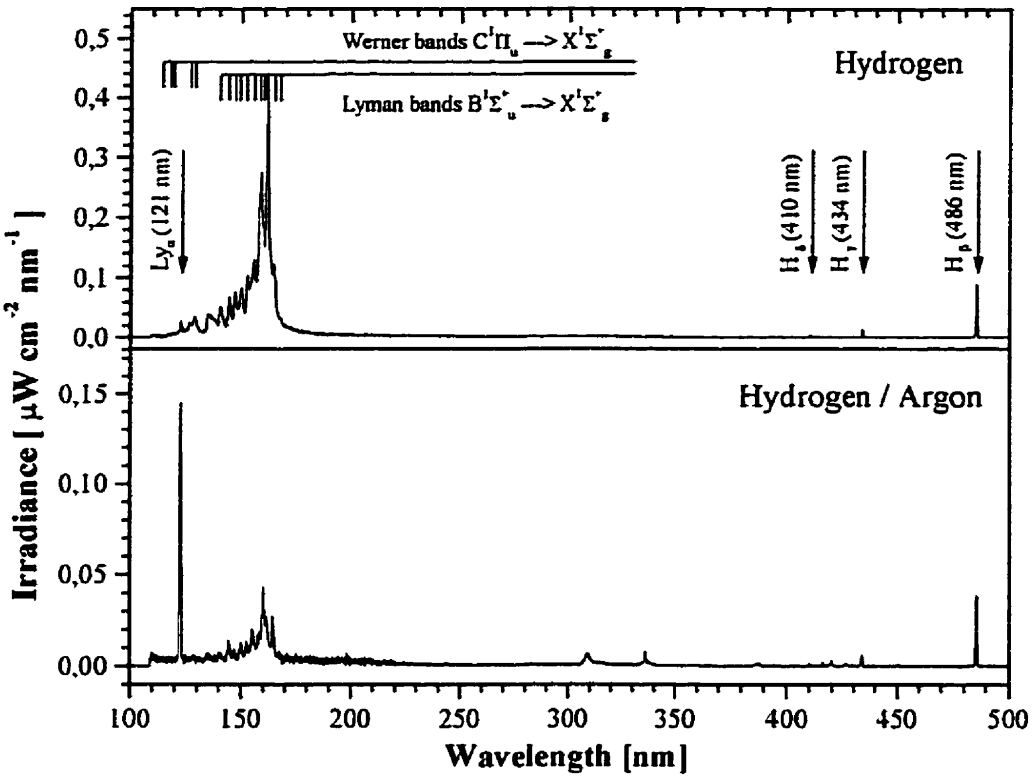


Figure 4.5 Absolute intensity of the VUV- visible emission spectrum for hydrogen and hydrogen/argon mixture plasmas.

As we can see in the figure, the molecular bands displayed by the H_2/Ar mixture are less intense, most of them belonging to the Lyman system ($B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$; P(1), R(1), P(3)). This may arise from the fact that there are fewer electrons with enough energy to excite the $C^1\Pi_u$ state compared to the $B^1\Sigma_u^+$ state, since the former has a higher excitation threshold energy. Furthermore, it is found that the upper vibrational state v = 3 of the $B^1\Sigma_u^+$ state is very nearly equal to the excitation energy of the metastable ^3P states of argon.[49] These metastable atoms can thus be very efficiently quenched by H_2 molecules;[50, 51] as a result of the principle of resonance in collisions of the second kind, the v = 3 level of the $B^1\Sigma_u^+$ state of H_2 is therefore preferentially excited.

The atomic emissions arise by direct electron impact on ground state hydrogen atoms,[48, 52-54] and also from the dissociative excitation of hydrogen molecules through electron impact,[52-54] as a result of a Franck-Condon transition

$$H_2 + e \rightarrow H + H^* \quad , \qquad (4.14)$$

where the asterisk refers to a hydrogen atom in an excited state. The energy thresholds for exciting the particular atomic lines are presented in Table 4.3. Note, for instance for the Ly_α line, that the threshold electron energy for exciting the upper level of the atomic transition through dissociation is higher (14.67 eV) than that for its direct excitation from the ground state of the atom (10.20 eV). The latter is more probable for most EEDFs, since it results from two successive electron impacts of lower energy, than the single high-energy impact required for dissociative excitation.

4.7.4.1 Pure hydrogen discharge

Figure 4.6 shows the absolute emission intensities for the Ly_α line, and for the Balmer H_β, H_γ and H_δ lines. With increasing f under a constant P_A value, these main features of the spectra show a sharp increase in intensity between 60 and 80 MHz, but above and below this frequency interval their intensity is approximately constant; in other words, within the 50-200 MHz frequency range considered, the emission intensity of each line rises from a lower to a higher plateau value. The known high level of self-absorption of the Ly_α line[4] explains why its intensity is lower than that of H_β, although the threshold energy of its upper level is lower than that of H_β (Table 4.3); the mean free path for absorption of the Ly_α line is approximately 250 μm at 50 MHz and 90 μm at 80 MHz, while that of H_β (the next most strongly absorbed line) is much longer: over the entire length of the discharge tube, we calculate for it a 10% reduction only in the emitted intensity.[59] The intensity values plotted in Fig. 4.6 for the Balmer lines are thus representative of the population density of the corresponding excited atoms, but this is not the case for Ly_α.

Table 4.3
Threshold energies of spectral features, and their relative excitation efficiencies.

Spectral Feature	*Excitation Energy Threshold, eV_t*		*Excitation Efficiency Gain*			
	Direct Excitation from Ground State	Dissociative Excitation from H_2	Theoretical[a] A→M scenario p_o·R = 1 Torr·cm	0.15 Torr·cm	Theoretical[b] A→M scenario p_o·R = 0.35 Torr·cm	Experimental p_o·R = 0.35 Torr·cm
Molecular Lyman	11.37[c]		2.3	1.6	1.7	1.9
H_β	12.74[d]	(17.23)[f]	4.3	2.2	2.5	2.3
H_γ	13.05[d]	(17.54)[f]	5.3	3.3	3.6	2.5
Ly_α	(10.20)[c]	14.67[e]	(1.6) 170	(1.3) 7.1	5.6	3.0

[a] This evaluation assumes that the atomic excited state is created by direct electron impact for the Balmer lines; the dissociative excitation from H_2 was taken into account for the Ly_α line, for which the values obtained for the direct electron impact are between parenthesis.

[b] Extrapolation for p_o·R = 0.35 Torr·cm from the values presented in Ref. 21 for p_o·R = 1 Torr·cm and p_o·R = 0.15 Torr·cm

[c] See Ref. 55

[d] See Ref. 56

[e] See Ref. 48

[f] See Ref. 49, 57, 58

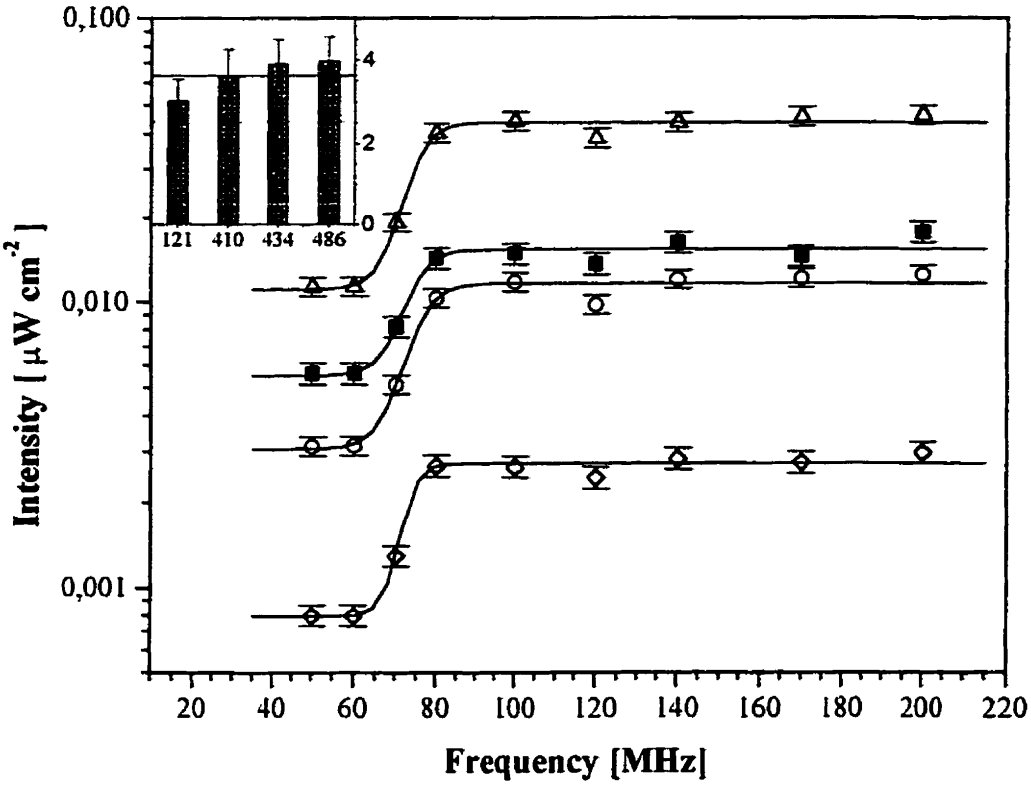


Figure 4.6 Frequency dependence of the intensities of atomic hydrogen lines for hydrogen plasma (P = 50 W, p = 0.5 torr): ■ Ly_α (121.5 nm), ◇ H_δ (410.2 nm), ○ H_γ (434.1 nm), △ H_β (486.1 nm); in insert: plateau ratio of the atomic Balmer lines in the main figure (▬), compared with the ratio of H-atom concentration at 300 and 40.8 MHz (——), as obtained from actinometric measurements by St-Onge (after Ref. 26)

The insert in Fig. 4.6 represents the emission intensity ratio of the two plateaus in the main figure, compared with a full horizontal line at 3.7, where the latter comes from actinometric measurements. [26] The actinometer was argon and the H-atom line probed was the H_γ line; the emission intensity ratio of this line to that of the Ar I 750.4 nm line was determined for operating conditions similar to those reported here. It transpires that the upper level population density of the H_γ transition at f = 300 MHz is 3.7 times larger than that at f = 40 MHz. This, in turn, strongly suggests that the observed higher

emission intensity of the upper plateau in Fig. 4.6 results from a corresponding increase in the number of emitting atoms. This increase in population density stems, as we show in the next paragraph, from an increase in the dissociation rate of the H_2 molecules; the degree of dissociation is estimated to be higher than 1.5 % above 80 MHz.[26, 60]

The increase in the population density of H-atoms with rising f can be interpreted on the basis of a transition from a non-stationary to a stationary EEDF, as discussed in Section 4.7.2.1. According to this model, under the present conditions at $f < 60$ MHz, the number density of electrons in the tail of the EEDF oscillates with τ, the period of the HF field: during some fraction of τ, there are a small number of electrons at and above the dissociation and excitation threshold energies, while for $f > 80$ MHz the EEDF is stationary in that energy range, with a higher population density. Winkler et al.'s calculations for H_2 discharges predict stationarity of the EEDF to be almost complete at $\omega/p_0 \cong (2/5)\ \pi \times 10^9\ s^{-1}\ Torr^{-1}$.[31, 32] Considering the gas temperature $T_g \cong 480 \pm 10\%$ K over the frequency range investigated,[26, 27] a "reduced gas pressure" $p_0 = 0.3$ is found for $p = 0.5$ Torr (measured outside the discharge), which means that stationarity should be attained at $f = 62$ MHz (or 100 MHz, when taking $p_0 = 0.5$ Torr). The experimental data in Fig. 4.6 show that stationarity is reached at or slightly before 80 MHz, indicating a relatively good agreement between theory and experiment.

The constant intensity of the upper plateau with rising f in Fig. 4.6 suggests that there is no frequency effect once the EEDF is stationary (see Section 4.7.2.2.1.). We recall that, for the momentum transfer f-effect to be significant, three conditions are required: the EEDF is not Maxwellian, the value of ν/ω changes from $>>1$ to <1 as f is varied, and the cross-section for momentum transfer, $Q_m(u)$, varies appreciably with f (Section 4.7.2.2.1.). Evaluating ν/ω by assuming, for the sake of the estimation, a Maxwellian EEDF within the von Engel ambipolar diffusion model, we can determine the electron temperature ($T_e \approx 2.1$ eV), and using the corresponding cross-section for momentum

transfer, we find, roughly, $4.6 \geq \nu/\omega \geq 1.2$ for 50 MHz $\leq f \leq$ 200 MHz ($\nu/\omega = 1$ occurs for f = 230 MHz). Nonetheless, there is no frequency effect, because the necessary third condition, regarding $Q_m(u)$, is not met; that is, $Q_m(u)$ in H_2 discharges varies very little with u,[44] in contrast, for example, to the case of argon considered in the next section. The constant intensity of the upper plateau with f implies that n is not varying; therefore, since P_A is constant, θ is constant in this discharge (see eq. 4.11).

The relative contribution of dissociative excitation of H_2 to the atomic spectra cannot be separated here, on the basis of our spectral observations, from that of direct excitation of the ground state atoms. As far as thermal dissociation of H_2 under the present operating conditions is concerned, it is surely negligible compared to electron impact dissociation, since $T_g \approx 480$ K << 1500 K.[26, 61] Finally, recombination of H-atoms on the discharge vessel wall, which depends on the temperature of the latter, does not come into play here, since T_g is constant because n is constant (T_g increases linearly with n in the present discharge[26, 27]), the experiments being conducted at constant P_A.

Figure 4.7 shows ratios of emission line intensities for the various spectral features observed here, normalized to their 50 MHz values. Note that the increases in atomic line intensities above 80 MHz (upper plateau in Fig. 4.6) occur at the expense of the molecular spectra, which simply reflects the increased dissociation rate for above 80 MHz. Possible slight increases in the H_β to H_δ line intensity ratio (although the error bars are large) and, not shown, in the H_γ to H_δ line intensity ratio might suggest a slight "cooling"of the H-atoms for $f \geq$ 80 MHz.

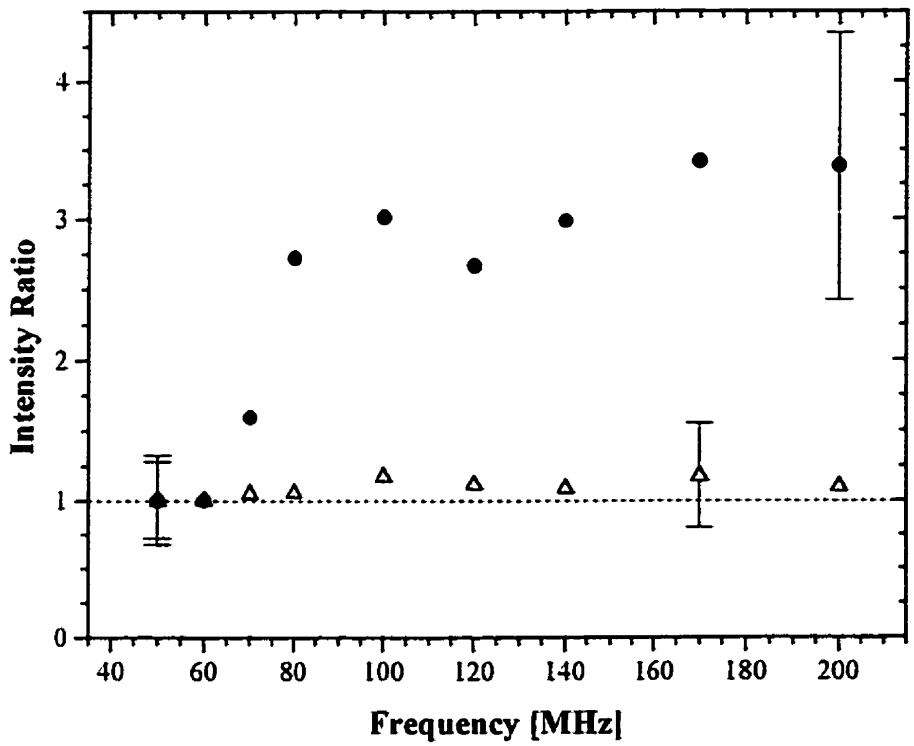


Figure 4.7 Frequency dependence, for the hydrogen plasma (P = 50 W, p = 0.5 Torr), of the intensity ratios, normalized to the values at 50 MHz, for : ● H_β to molecular bands, Δ H_β to H_δ.

4.7.4.2 Hydrogen/argon mixture discharge

The influence of the discharge frequency on the VUV emission intensity in this mixture calls, as we shall show, for mechanisms that are qualitatively different from those for the pure H_2 discharge, under otherwise similar operating conditions. We first examine the experimental facts and then propose our explanations.

4.7.4.2.1 Experimental results

Figure 4.8 compares the total emission intensity in the 100-200 nm region (H_2 molecular spectra and Ly_α line) coming from the H_2(7%)/Ar discharge with that of the pure H_2 discharge. The intensity variation with f is clearly different, in that the transition in frequency from the lower to the higher plateau extends over a much wider f interval for the same spectral region in the H_2/Ar discharge.

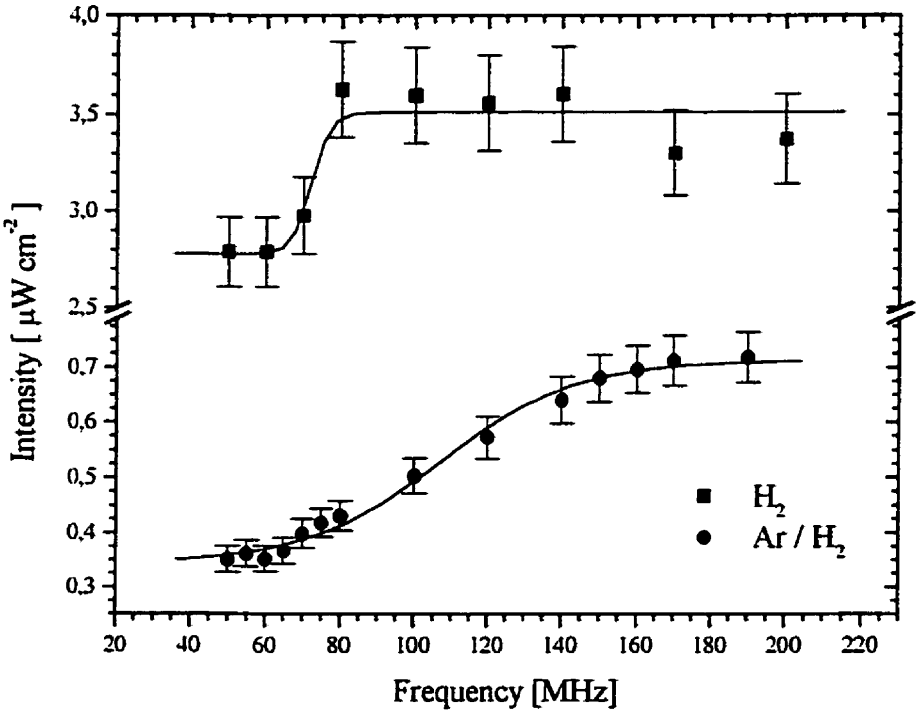


Figure 4.8 Frequency dependence of the total emission intensity in the investigated VUV region (100-200 nm), at constant absorbed power, for plasmas in hydrogen (■) and hydrogen-argon mixture (●).

Figure 4.9 presents the emission intensity of the Ly_α line and those of the H_β and H_γ lines in the H_2/Ar discharge. The increase in intensity of the Ly_α line with f seems to extend over a much larger f-interval. The emission intensities of the mixture lines go on

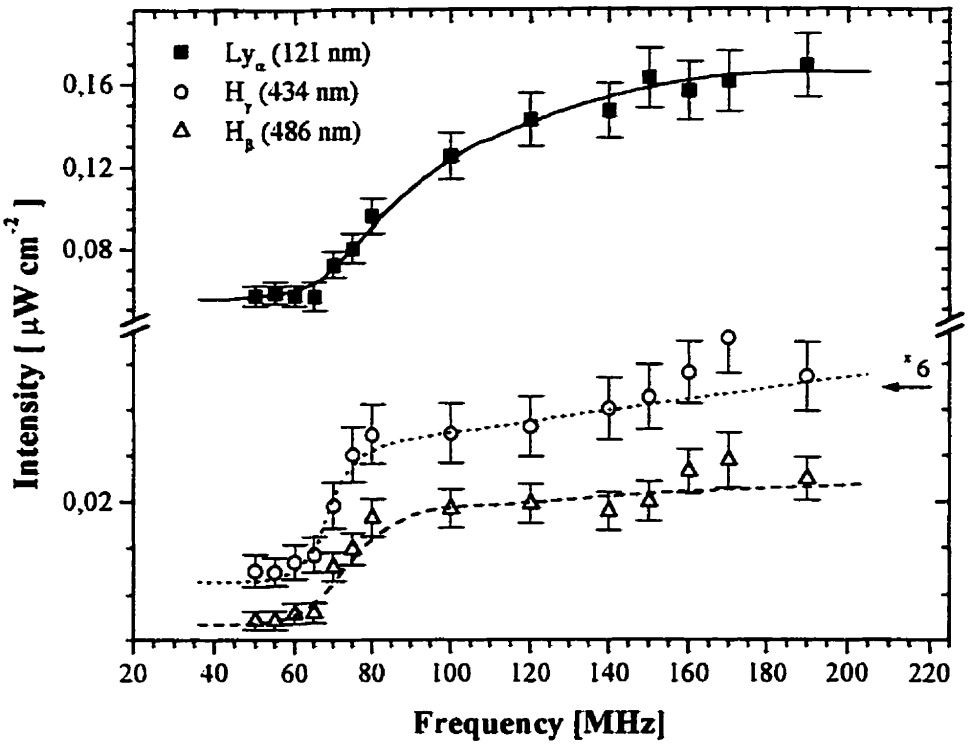


Figure 4.9 Frequency dependence of the intensities of atomic hydrogen lines for the hydrogen-argon mixture plasma (P=25 W, p=0.5 Torr): ■ Ly$_\alpha$ (121.5 nm), ○ H$_\gamma$ (434.1 nm), Δ H$_\beta$ (486.1 nm). The intensity of the H$_\gamma$ line has been multiplied by a factor of 6.

increasing with f over the whole frequency range investigated whereas, in the pure H_2 discharge, there is a clear constant upper plateau (Figs. 4.6 and 4.7). Also, the Ly$_\alpha$ line intensity in the mixture is stronger than that of the Balmer lines, because its self-absorption is then much smaller than in the pure hydrogen discharge. This can be confirmed by extrapolating the H_2 dissociation values in H_2/Ar mixtures of Thomas et al., [54] from which we obtain a maximum value of the H-atom concentration of 9.7×10^{12} cm^{-3} (1.5 % dissociation). Even with the overestimated "excitation" temperature of 1.5 eV (we believe it is closer to 0.3 eV), self-absorption of the Ly$_\alpha$ line is much weaker –the optical thickness at the center of the line is a factor of 15 less - than in the pure H_2 plasma. However, the true Ly$_\alpha$ line intensity cannot be evaluated using the simple

method developed by Pianarosa et al;[59] as for the Balmer lines, again, the correction for self-absorption is less than 10 %.[59]

Figure 4.10 shows that, within the error bars, the H-atom concentration is constant as a function of frequency, and, therefore, that the H_2 dissociation rate does not change significantly with f when keeping the other operating parameters constant (P and discharge conditions: p and gas composition, tube configuration and dimensions).

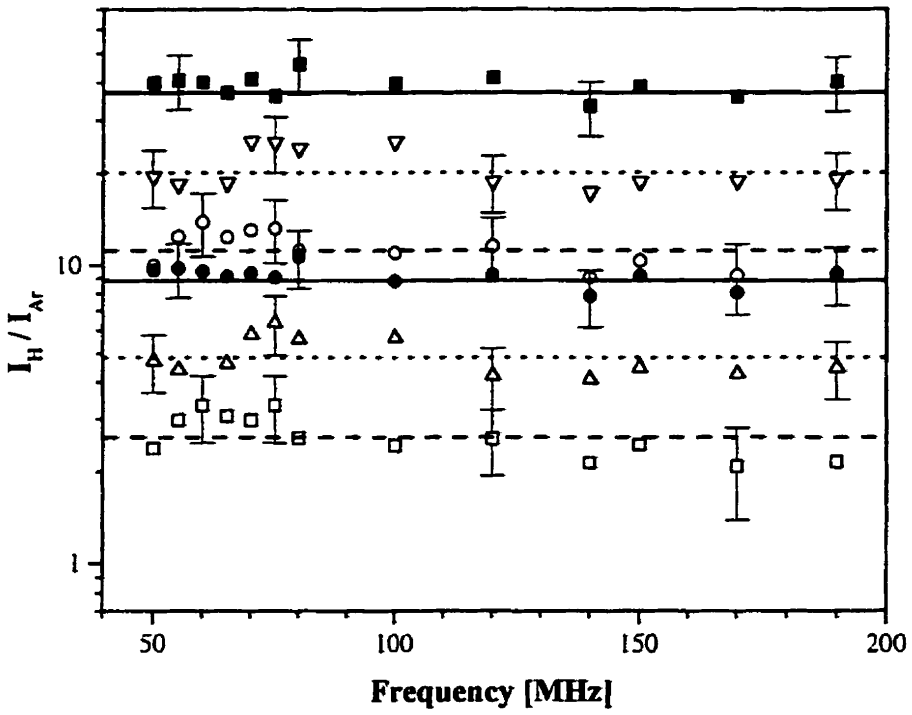


Figure 4.10 Frequency dependence, for the hydrogen-argon mixture plasma (P=25 W, p=0.5 Torr), of the intensity of H_γ (434.1 nm) and H_β (486.1 nm) normalized to Ar (420, 427 and 430 nm) line intensities:

□ H - 434 nm , Ar - 420 nm ; ○ H - 486 nm , Ar - 420 nm; △ H - 434 nm , Ar - 427 nm ; ▽ H - 486 nm , Ar - 427 nm ; ● H - 434 nm , Ar - 430 nm ; ■ H - 486 nm , Ar - 430 nm

This result is obtained by using the "extended" actinometry method described by Thomas et al., [54] and by Rousseau et al.[62, 63] based on the intensity ratio determinations of atomic Balmer lines to that of several Ar lines. The later are: 420 nm [54, 62, 63] (corresponding to the $4s[1^1/_2]^0 - 5p[2^1/_2]$ transition), 427 nm ($4s[1^1/_2]^0 - 5p[1^1/_2]$ transition), and 430 nm ($4s[1^1/_2]^0 - 5p[2^1/_2]$ transition). Therefore, in contrast to the case of the pure H_2 discharge, there is no increase of the H-atom concentration with *f* on which to call for the observed *f*-effect. It also transpires that one cannot invoke variations in self-absorption to account for the observed *f*-dependence of the Ly_α line, since the corresponding concentration of the absorbing atoms appears to remain roughly constant. We thus have to look for other explanations.

4.7.4.2.2 Main lines of the explanation proposed

To the best of our knowledge, there is no published theoretical study dealing with the influence of the applied field frequency on the EEDF in HF discharges sustained in hydrogen-argon mixtures. Our explanation is constructed along the following lines, which we detail further below: 1) in the *f* range investigated (50-200 MHz), the EEDF is stationary at energies at least up to the threshold for H_2 dissociation (8.9 eV); 2) the observed *f*-increase in emission intensity is related to a change in the form of the EEDF, which ultimately tends toward a Maxwellian EEDF with increasing *f* because of the decrease of the ν/ω ratio (momentum transfer effect due to the Ramsauer resonance in argon) and of the corresponding increase in n under constant power density (θ decreases with increasing *f*), resulting in an increase in the electron-electron collision frequency. As will be explicited below, the consequences stemming from these two points are : i) the dissociation rate of H_2 does not vary with *f*, as in the pure H_2 discharge, not only since the EEDF is already stationary at the dissociation energy threshold, but because this energy range is not affected by the changes in the EEDF with *f*; ii) at energy values higher than approximately 10 eV, the density of excited atoms increases with electron energy

and with f; iii) the intensity of the Ly_α line goes on increasing with f because the upper level of this transition is partially, but significantly, populated by dissociative excitation of H_2 molecules rather than almost exclusively by direct excitation of the H atoms, as seems to be the case with the Balmer lines. This effect stems from the properties of the corresponding Ly_α excitation cross-sections,[64-67] further taking into account that the EEDF tends progressively toward a Maxwell-Boltzmann distribution as f is increased. We now turn to the detailed consideration of the above points.

4.7.4.2.3 Stationarity of the EEDF

According to Fig. 4.6, the EEDF in the pure hydrogen discharge is experimentally fully stationary above 80 MHz for both the Ly_α line and the Balmer lines examined. Considering, as a very rough approximation, that the partial pressure of H_2 in the mixture is only 7% and ignoring the contribution of argon to the energy relaxation frequency, the corresponding frequency for stationarity at the same total pressure should be less than 10 MHz.

A closer evaluation of the EEDF stationarity can be arrived at in two steps:

1) we consider the plot of $\nu^e(u)$ for argon from Sà et al,[38] assuming that the presence of H_2 in the discharge has no influence on the EEDF of the pure Ar discharge: we find that the population density of the upper level of the H_β and H_γ transitions is stationary ($\nu^e(u)=\omega$) around 5.1 MHz and 6.5 MHz, respectively, while for the Ly_α line excited through H_2 dissociation, stationarity is achieved at approximately 14 MHz;

2) if we assume the energy relaxation frequency for admixture of H_2 with Ar to be proportional to the partial pressures, the so-called "summing model", the values calculated for the transition to stationarity for these pure gases, [38, 39] are slightly higher, namely 6, 7.2 and 15 MHz for the H_β, H_γ, and Ly_α lines, respectively; with the same calculation, we obtain that at f=50 MHz the EEDF is stationary for $u \leq 19$ eV.

We can therefore conclude that the observed transition in the emitted intensity in the range 60-80 MHz (60-90 MHz for Ly_α) cannot be related, as in pure hydrogen, to a transition from non stationarity to stationarity of the EEDF.

4.7.4.2.4 Momentum transfer frequency-effect on the EEDF

The $Q_m(u)$ Ramsauer resonance in argon can, in principle, induce a strong momentum-transfer frequency effect. Based on the arguments presented in Sec. II.B, we therefore propose the following explanation for the observed *f*-dependent experimental results for the H_2/Ar mixture: as *f* is increased over the range of values investigated, the EEDF gradually and asymptotically evolves from the «A» case ($\nu/\omega > 1$) to the «M» (Maxwellian EEDF) case. Actually, the situation is more complex, in that the "DC" EEDF («A» case) probably first progressively changes into a "microwave" EEDF («H» case) with rising *f*, because ν/ω then decreases from >1 to <1. However, as this takes place, θ decreases; under constant P_A, this means that n increases, and with it the electron-electron collision frequency. This, in turn, ultimately leads to a Maxwellian EEDF (case «M»).

For our experimental conditions, namely relatively low values of *P* and $p = 0.5$ Torr, the estimated gas temperature is around 500 K.[68] From Ref. 21, we can then evaluate n to be no more than 5×10^{11} cm^{-3}. In a different way, the similarity law dependence $\theta/p_0 = f(p_0R)$, using the experimental data of Chaker et al. [69, 70] and Granier et al.[68] in argon, gives a similar value for n, therefore yielding an ionization degree, n/N, close to 5×10^{-5}. Considering initially a low degree of ionization, as n and, thus, electron-electron collisions are increased, Maxwellisation of the EEDF starts with the bulk of electrons and then extends progressively toward the higher energy electrons in the tail; the action of electron-electron collisions in Maxwellizing the EEDF is stronger on a microwave EEDF than on a DC EEDF, and begins at ionization degrees as low as 10^{-5} .[15, 37] The end result

seems to be, in our case, a sharp transition from the «A» to, asymptotically, the «M» case («A» to «M» scenario). Calculations supporting this suggested scenario are not available.

To calculate the exact ν/ω values, we would need the actual EEDFs, which, to the best of our knowledge, are not available. Therefore, to a first approximation, we assume a Maxwellian distribution and use the Von Engel ambipolar diffusion model to get the average electron energy in the form of the electron temperature T_e. We find it to be 1.7 eV in pure argon. Then, using the cross-section values for momentum transfer in argon and hydrogen weighted according to their partial pressure, we obtain ν/ω(50 MHz)=1.5, ν/ω(72 MHz)=1 and ν/ω(190 MHz)=0.4. To assess the error made in determining T_e when assuming a pure argon discharge although it is a H_2/Ar mixture, we have instead assumed a pure hydrogen discharge, which yields T_e=2.1 eV; then, accounting for the partial pressure in the mixture, we find ν/ω=1 at 92 MHz, instead of 72 MHz with T_e=1.7 eV, thereby delimiting the possible *f* interval for ν/ω=1.

Considering the calculated variation of θ as a function of ν/ω in argon,[15] one finds that the decrease of θ with increasing f slows down as ν/ω decreases and approaches unity; one can consider that θ has almost become constant at ν/ω values slightly smaller than unity. The end of the sharp transition in Fig. 4.9 can therefore be considered as corresponding approximately to ν/ω = 1. In the case of the Balmer lines in Fig. 4.9, we have $f \approx 80$ MHz, which is consistent with the above estimated interval of 72-92 MHz. The frequency of the upper end of the sharp transition is however slightly higher for the Ly_α line (see Fig. 4.12), for reasons to be discussed below.

Figure 4.11 shows the ratio of the density of species k produced per second, $dn_k/dt = (C_kN)n$, eq. (4.12), calculated with the EEDF corresponding to the three limiting situations described in Sec. II.B, namely DC (curve «A»), microwaves (curve «H») and

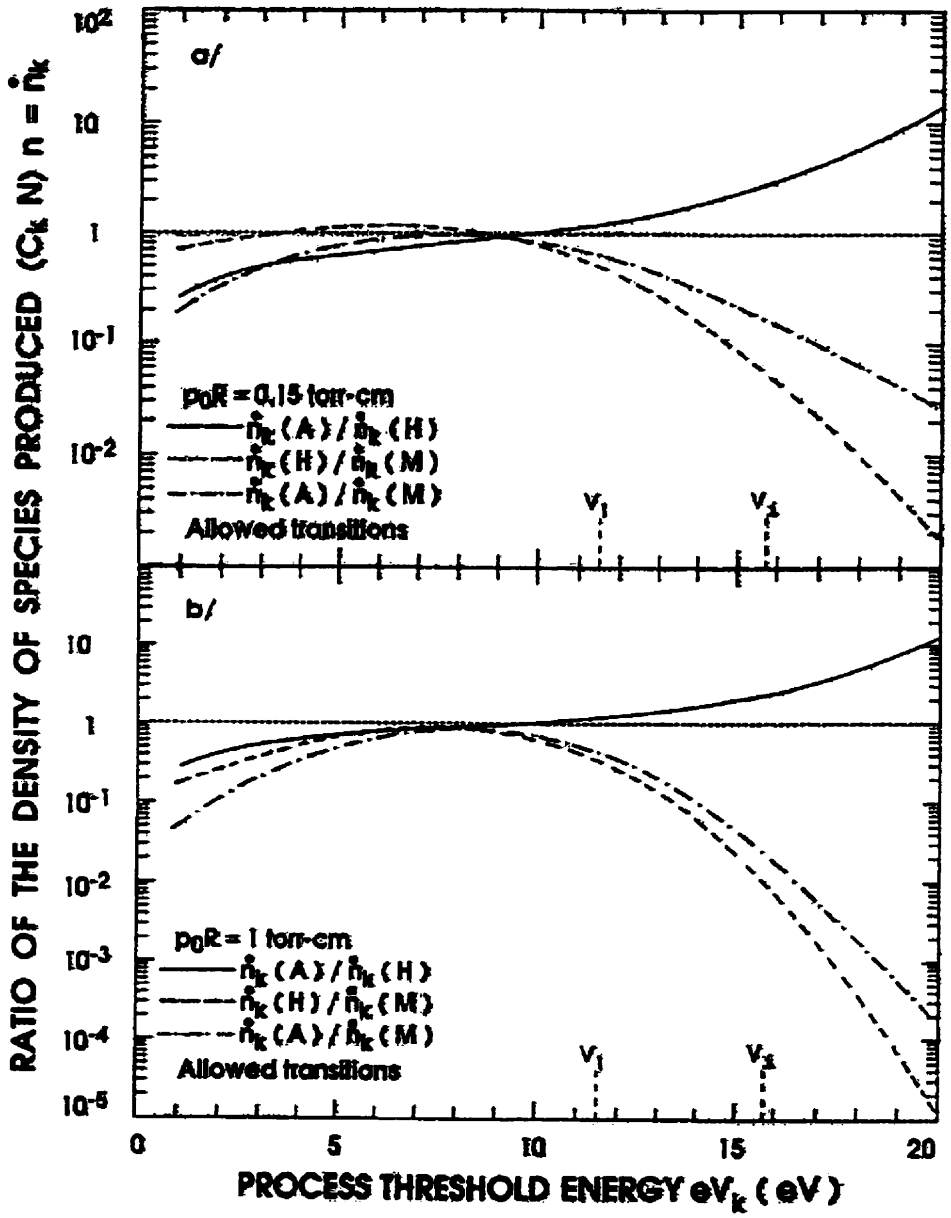


Figure 4.11 Ratios of the densities of species produced per second (C_kN)n calculated with the EEDF corresponding to the three limiting situations «A» (DC), «H» (microwaves), and «M» (Maxwellian EEDF), as a function of the process threshold energy eV_k, under constant power density conditions. The process is assumed to result from electron impact on the atom (molecule) in the ground state and the cross-section used simulates an optically allowed transition. (a) p_0R = 0.15 Torr cm, and (b) p_0R = 1 Torr cm (after Ref. 21).

Maxwellian (curve «M»), as a function of the process threshold energy eV_k, under constant power density. The main gas is argon; if "impurities" are present, they are assumed not to disturb the argon discharge properties. Excitation results from electron impact on the atom (molecule) in the ground state; electron-electron collisions are not taken into account for curves «A» and «H». We see that the production rate is not much affected by changes in the EEDF in the energy interval 7-9.5 eV. This explains why the dissociation rate of H_2 (8.9 eV) does not change with f.

Figure 4.11 further predicts that the higher the electron energy above 10 eV, the more the production rate dn_k/dt is enhanced when switching from case «A» to «M», essentially because of the relatively larger number of energetic electrons in a Maxwellian EEDF. Table 4.3 shows that the experimental ratio of a given emission line intensity taken at each end of the f interval investigated, termed the excitation efficiency gain, actually increases with increasing energy of the upper level of the transition. These experimental results are compared quantitatively with those obtained from Fig. 4.11, considering that the upper level of the Ly_α line is populated approximately for one third through dissociation of H_2 (see below), the rest being by direct excitation on the H-atom. Since the calculations in Fig. 4.11 were conducted for p_0 R = 0.15 and 1 Torr-cm, we had to extrapolate them to our operating conditions of p_0 R= 0.35 Torr-cm. The experimental "gain" increases with energy as predicted; however, the difference between the calculated and the experimental values grows with increasing energy, which we believe to result from an incompletely Maxwellised EEDF tail; also, recall that the calculations were made for added impurities in argon, which is not fully the case when there is 7% H_2 in the mixture.

4.7.4.2.5 Excitation of Ly_α through dissociation of H_2

Figure 4.12 shows the emitted intensity from the H_β, H_γ and Ly_α lines in the mixture, normalized to their value at 50 MHz. Straight lines have been drawn to evidence the existence of a sharp transition in intensity as a function of *f*. We see that this transition extends to a slightly higher frequency for the Lyman line (90 MHz) compared to the Balmer lines (75 MHz); at frequencies higher than this sharp transition, the intensity ratio and the corresponding slope are the highest for the Ly_α line. Such a behavior led us to believe that the contribution to the excitation of the upper level of the Ly_α line through dissociation of H_2 could be significant.

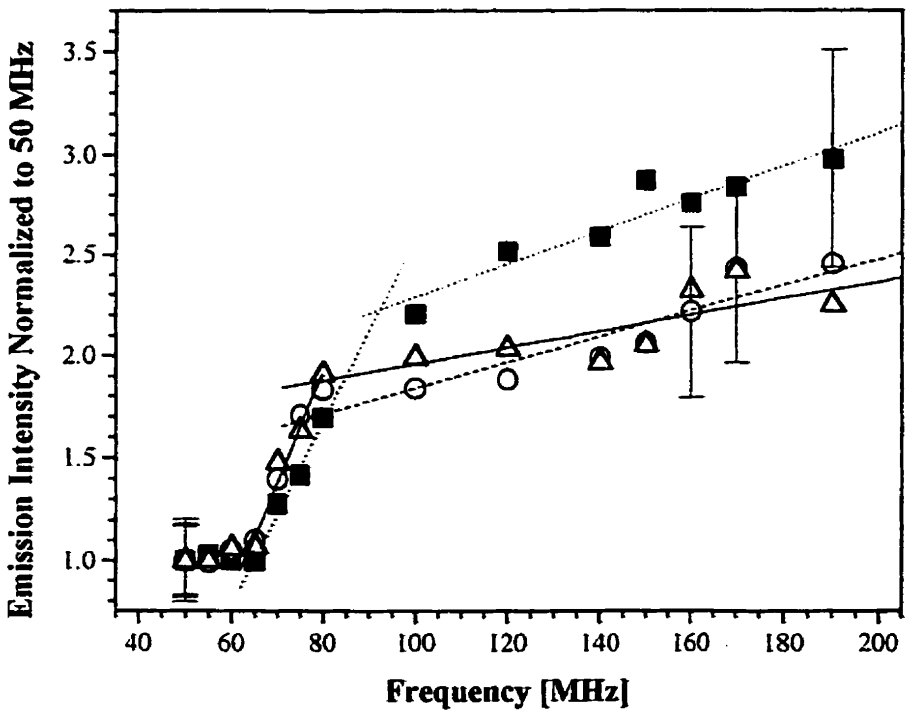


Figure 4.12 Frequency dependence, for the hydrogen-argon mixture plasma (P=25 W, p=0.5 Torr), of the atomic hydrogen line intensities, normalized to the 50MHz intensity values: ■ Ly_α (121.5 nm), ○ H_γ (434.1 nm), Δ H_β (486.1 nm).

To examine this assumption, we first refer to Fig. 4.13, where we have plotted the ratio of the cross-section for excitation by electron impact through dissociation of H_2 to that for excitation directly on the H atoms, for both the Ly_α and H_β line upper levels. [58, 64-67, 71, 72] We observe that: 1) this ratio for the Ly_α line is at least twice that of the H_β line; 2) excitation through dissociation of the H_β line does not contribute for $u \leq 17.2$ eV while, for the Ly_α line, it starts at $u \geq 14.7$ eV. Recall that the estimated average electron energy being less than 3 eV,[60] these processes definitely concern the tail of the EEDF and, therefore, that the electron population density decreases approximately exponentially with increasing u.

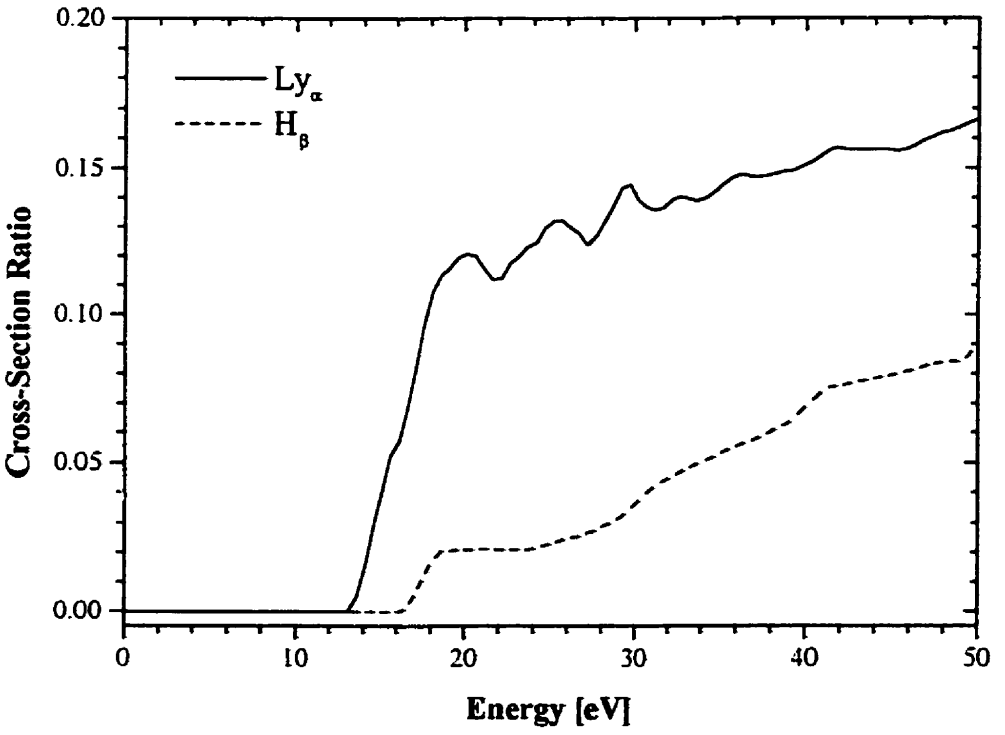


Figure 4.13 Ratio of the cross-section for excitation by electron impact through dissociation of H_2 to that for direct excitation on the H atoms, for Ly_α (—) and H_β (····) line upper levels (see Ref. 58, 64-67, 71, 72).

To determine $C_k(u)$, we need to account for the "targets", namely the H_2 molecules in the case of dissociative excitation, and H atoms for direct excitation. Considering a gas temperature of 500 K and a (ambient) gas pressure of 0.5 Torr, we find a concentration ratio $[H_2]/[H] \cong 100$. To determine dn_k/dt (eq. 4.12), we need to multiply C_k by the density of electrons at the energy u, as provided by the EEDF. If we do this for u=16 eV, and assuming a Maxwellian EEDF with T_e= 1.7 eV, we find a ratio of 0.35 for the population density of the Ly_α line upper level produced by dissociation over that created by direct excitation. In other words, dissociation contributes only about one third to the total emission intensity of Ly_α radiation. At 16 eV, there is clearly no contribution to the H_β line from H_2 dissociation. When carrying out the same calculation at u=18 eV, we find that the dissociative excitation of the Ly_α line compared to the dissociative excitation of the H_β line is approximately 7 times larger; therefore, dissociative excitation of the H_β line can be ignored. Although our calculations are only approximate, since they do not involve averages over the actual EEDF, they nevertheless demonstrate that the dissociative excitation of the upper level of the Ly_α line is significant in contrast to the case of Balmer lines. The fact that the intensity ratio in Fig. 4.12 goes on increasing past the sharp transition implies that the Maxwellisation of the EEDF is still in progress as *f* is increased, and that its effect on emission intensity is stronger the higher the electron energy in the tail. Ly_α emission could also be enhanced by various other energy transfer mechanisms [4, 73] involving metastable argon atoms, the concentration of which has been shown to rise with increasing *f*. [50]

Although dissociative excitation increases the concentration of H atoms, this contribution appears to be negligible since, as mentioned previously, the dissociation degree of H_2 in the mixture is constant with *f*. This is confirmed by comparing the cross-sections for dissociative excitation of the Ly_α line and for dissociation of H_2 by direct electron impact.

4.7.4.2.6 Examination of previous experiments demonstrating *f*-effects

It is a fact that most reports describing frequency effects in HF sustained discharges, which pertain to processes such as etching and deposition, show variations occurring within the range 10-200 MHz. However, determining whether the observed effect is related to the parameter ν^e/ω or ν/ω is a difficult task. The situation is complicated by the absence, for many molecules, of calculations that would help us predict at what frequency the EEDF becomes stationary. In addition, in some cases, the presence of a high concentration of molecules in atomic carrier gas makes it questionable to assume that the molecules have little effect on the main gas discharge properties. Finally, the possibility of a combination of the energy relaxation and momentum transfer *f*-effects further complicates the situation.

Figure 4.14 compares two previously reported *f*-effect deposition experiments with the total emission intensity in the range 100-200 nm in the 7% H_2 + Ar mixture. All technically-important low-pressure plasmas emit VUV radiation [74, 75]. If gases that contain hydrogen in their molecular structure are used, the Werner and Lyman bands, and all the H atomic lines, will be present in the emission spectra; in the case of mixtures of such gases with noble gases (e.g. Ar), the Ly_α line will tend to be very intense.[4] Due to its high energy relative to the covalent bond strengths of most molecules, VUV radiation can play a vital role in the initiation of photochemical processes, for example, both at polymer surfaces and in the gas phase. [76-78]

A noteworthy example is the work of Finger et al [11]: using a capacitive discharge reactor, they observed the deposition rate of μc-Si:H from SiH_4/H_2 plasma to rise sharply in the range $50 \leq f \leq 100$ MHz, as shown in Fig. 4.14, which they also explained in terms of a change in the EEDF. The frequency dependence of the μc-Si:H deposition rate compared with the VUV emission intensity in the H_2/Ar mixture would tend to suggest a ν_m/ω

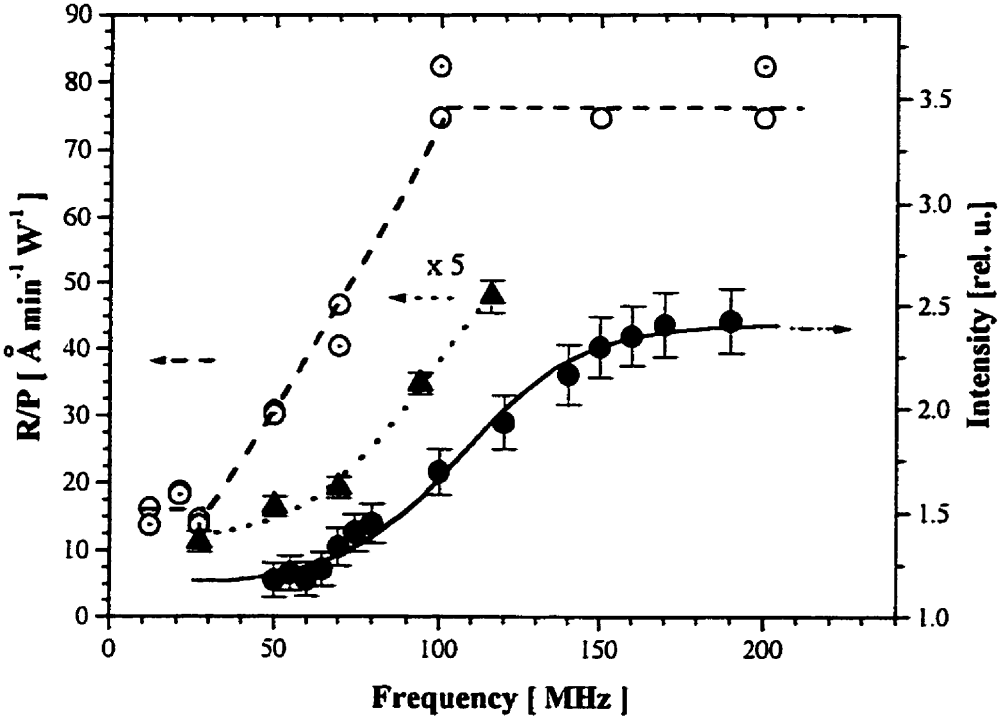


Figure 4.14 Frequency dependence of the total emission intensity in the investigated VUV region (100-200 nm), at constant absorbed power, of the hydrogen-argon mixture plasma (●) and of the deposition rate normalized to the absorbed power, R/P, for: ⊙ , ○, plasma polymerized isobutylene at "low" and "high" power, respectively (after Ref. 21), and ▲ plasma enhanced chemical vapor deposition of microcrystalline silicon (μc:Si:H ; after Ref. 11)

effect on the EEDF; however, since their discharge is sustained exclusively in molecular gases, it is likely that stationarity of the EEDF for the electron energy involved in the process is achieved in the frequency domain where the *f*-effect is observed.

Our present results may be used to reexamine the *f*-dependence of the deposition rate for plasma polymerized isobutylene (from a mixture of 23% C_4H_8 + Ar), [20, 21] also shown in Fig. 4.14: since there is a clear constant upper plateau, as in Fig. 4.6, one could think *a priori* that it results from a ν^c/ω effect. However, because the main constituent gas is

argon and because the energy relaxation frequency of the diluted molecule is accordingly reduced to approximately ¼ of its stand-alone value, we maintain our earlier explanation, i.e. a ν/ω effect. It is, nonetheless, clear that this explanation would need to be supported, for example, by a calculation similar to that made for the H_2/Ar mixture, but to our knowledge $\nu^c(u)$ values for C_4H_8 are not available in the literature.

Our hesitation as to the nature of the EEDF changes involved in the above deposition experiments demonstrates the interest for more "direct" experiments, such as the one we just presented, based on emission spectroscopy.

4.7.5 Conclusions

Optical emission spectroscopy from plasmas of pure hydrogen and 0.07 hydrogen / 0.93 argon mixture has revealed clear variations in spectral intensities with varying plasma excitation frequency, f, in the range 50 MHz $\leq f \leq$ 200 MHz. Although the frequency dependence of the emission intensities of these two plasmas is qualitatively similar, these emissions are generated by quite different mechanisms:

- in the case of pure hydrogen, the observed f-effect is the result of the transition from a non-stationary to a stationary EEDF;
- in the case of the H_2/Ar mixture, the f-effect is related to a transition from a low-frequency (case «A») to a Maxwellian (case «M») EEDF («A» → «M» scenario [21]).

In the first case, the H-atom concentration grows with f, whereas, in the case of the mixture, it does not. This feature clearly shows that we are dealing with two different plasma maintenance mechanisms, which strongly supports our explanation based on two different types of EEDF changes with f. Indeed, only experiments which directly probe the plasma properties, as is the case when using emission spectroscopy analysis, can unambiguously identify the origin of the EEDF changes.

Beneking and Anderer [28] showed that for SWDs of Hg-Ar mixtures in a cylindrical reactor with 1.15 cm internal diameter, changes in UV radiation intensity with f are not appreciable for $f > 200$MHz; they used p = 0.4 Torr and 4.6 Torr and a broad range of Hg partial pressures (1 - 100 mtorr). This would agree with the present data, for, as one can see from Table 4.3, the evolution in intensities between 40 MHz and 200 MHz accounts for most of the increase predicted by the A $\rightarrow$ M scenario when p_o R = 0.35 Torr cm. [14]

Since experimental difficulties prevented him from maintaining constant power density, P_A, Motornenko [79, 80] was unable to observe any significant change with frequency in his emission spectra of hydrogen plasmas at 20 Torr.

With the above-mentioned results in mind, the present experiments help one to understand excitation frequency effects observed in various plasma processes, for example differences between experiments carried out at the 13.56 MHz and 2450 MHz ISM frequencies. When interpreting results from 'indirect' experiments, one must, however, bear in mind that the energy acquired by ions in the plasma sheath for 13.56 MHz reactors is higher than in those operated at 2450 MHz. Our direct experiment reported here is concerned with the bulk of the plasma.

Acknowledgments

The authors would like to thank S. Schelz for valuable assistance during the first stages of the experiment, and J. Cerny, G. Jalbert, R. Lemay, R. Martel and F. Roy for their skillful technical support. We are grateful to GaSonics International, San Jose, CA for providing the VUV monochromator, to the Canadian Standards Association (CSA), especially to T. Yeh for his help with the calibration experiments. B.R. Chan, G. Czeremuszkin, A. Halil, K.F. Lin, E.M. Liston, J. Margot, L. Martinu, P.F. Murphy, P.

Mark and O. Zabeida are thanked for their advice, and for valuable discussions. This work has been supported by research grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and from the Fonds «Formation de Chercheurs et Aide à la Recherche» (FCAR) of Québec; the latter organization also awarded one of us (A.C.F.) a post-graduate scholarship.

4.7.6 References

[1] D.M. Manos and D.L. Flamm, Eds., *Plasma Etching - An Introduction*, Academic Press, Boston (1989)

[2] S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo and W.D. Westwood, Eds., *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes Publications, Park Ridge (1990)

[3] R. d'Agostino, P. Favia, and F. Fracassi, Eds., *Plasma Processing of Polymers*, NATO-ASI Series E: Applied Science, **346**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997)

[4] A.C. Fozza, A. Kruse, A. Holländer, A. Ricard, and M.R. Wertheimer, J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 72 (1998)

[5] V.M. Donnelly, D.L. Flamm, and R.H. Bruce J. Appl. Phys. **58**, 2135 (1985)

[6] D.L. Flamm and V.M. Donnelly, J. Appl. Phys. **59**, 1052 (1986)

[7] K. Köhler, D.E. Horne, and J.W. Coburn, J. Appl. Phys. **58**, 3350 (1985)

[8] S. Kakuta, T. Makabe, and F. Tochikubo, J. Appl. Phys. **74**, 4907 (1993)

[9] S. Oda, J. Noda, and M. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1889 (1990)

[10] F. Finger, U. Kroll, V. Viret, A. Shah, W. Berger, X.-M. Tang, J. Weber, A. Howling, and Ch. Hollenstein, J. Appl. Phys. **71**, 5665 (1992)

[11] F. Finger, P. Hapke, M. Luysberg, R. Carius, H. Wagner, and M. Scheib, Appl. Phys. Lett. **65**, 2588 (1994)

[12] T. Tzolov, F. Finger, R. Carius, and P. Hapke, J. Appl. Phys. **81**, 7376 (1997)

[13] M.V. Malyshev, V.M. Donnelly, and S. Samukawa, J. Appl. Phys. **84**, 1222 (1998)

[14] T. Kitajima, Y. Takeo, N. Nakano, and T. Makabe, J. Appl. Phys. **84**, 5928 (1998)

[15] M. Moisan and J. Pelletier, Eds., *Microwave Excited Plasmas*, Elsevier, Amsterdam (1992)

[16] C.M. Ferreira and M. Moisan, Eds., Microwave Discharges: Fundamentals and Applications, NATO-ASI Series B: Physics, **302**, Plenum Press, New York (1993)

[17] M. Moisan, C.M. Ferreira, J. Hubert, J. Margot and Z. Zakrzewski Proc. XXII Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, K.H. Becker, W. Carr, and E. Kunhardt, Eds., AIP Conf. Proc. **363**, Woodbury NY (1995)

[18] M.R. Wertheimer, L. Martinu, and M. Moisan in Ref. 3, p 101

[19] M. Moisan and Z. Zakrzewski, chap. 5 in Ref. 15

[20] R. Claude, M. Moisan, M.R. Wertheimer, and Z. Zakrzewski, Plasma Chem. Plasma Process. 7, 451 (1987)

[21] M. Moisan, C. Barbeau, R. Claude, C.M. Ferreira, J. Margot, J. Paraszczak, A.B. Sá, G. Sauvé, and M.R. Wertheimer, J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 8 (1991)

[22] C.M. Ferreira and M. Moisan, chap. 3 in Ref. 15.

[23] S. Oda, Plasma Sources Sci. Technol. **2**, 26 (1993)

[24] M. Moisan, R. Pantel, A. Ricard, V.M.M. Glaude, P. Leprince, and W.P. Allis, Rev. Phys. Appl. **15**, 1383, (1980)

[25] J. Margot, M. Moisan, and A. Ricard, Appl. Spectrosc. **45**, 260 (1991)

[26] L. St-Onge, Mémoire M.Sc., Université de Montréal (1992)

[27] L. St-Onge and M. Moisan, Plasma Chem. Plasma Process. **14**, 87 (1994)

[28] C. Beneking and P. Anderer, J. Phys. D: Appl. Phys. **25**, 1470 (1992)

[29] W. Schwarzenbach, A.A. Howling, M. Fivaz, S. Brunner, and Ch. Hollenstein, J. Vac. Sci. Technol. **A14**, 132 (1996)

[30] Z. Zakrzewski and M. Moisan, Plasma Sources Sci. Technol. **4**, 379 (1995)

[31] R. Winkler, J. Wilhelm and A. Hess, Ann. Physik **42**, 537 (1985)

[32] R. Winkler in Ref. 16, p. 339

[33] G.L. Braglia, G.L. Ricci, J. Wilhelm and R. Winkler, Nuovo Cimento **D13**, 1235 (1991)

[34] H.-D. Voigt, J. Wilhelm, R. Winkler, Contrib. Plasma Phys. **31**, 309 (1991)

[35] K. Maeda and T. Makabe, Physica Scripta **T53**, 61 (1994)

[36] N. Goto and T. Makabe, J. Phys. D: Appl. Phys. **23**, 686 (1990)

[37] P.A. Sá, J. Loureiro, and C.M. Ferreira, J. Phys. D: Appl. Phys. **25**, 960 (1992)

[38] P.A. Sá, J. Loureiro, and C.M. Ferreira, J. Phys. D: Appl. Phys. **27**, 1171 (1994)

[39] J. Loureiro, Phys. Rev. E **47**, 1262 (1993)

[40] C.M. Ferreira, J. Phys. D: Appl. Phys. **14**, 1811 (1981)

[41] L.S. Frost and A.V. Phelps, Phys. Rev. **136**, A1538 (1964)

[42] A. Mozumder, J. Chem. Phys. **72**, 1657 (1980)

[43] A. Mozumder, J. Chem. Phys. **72**, 6289 (1980)

[44] S.C. Brown, *Basic Data of Plasma Physics*, Technol. Press MIT and John Wiley and Sons, N.Y. (1959), pp. 17

[45] J. Rogers and J. Asmussen, IEEE Trans. Plasma Sci. **PS10**, 11 (1982)

[46] Z. Rakem, P. Leprince and J. Marec, Rev. Phys. Appl. **25**, 125 (1990)

[47] R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, New York (1976)

[48] J.M. Ajello, S.K. Srivastava and Y.L. Yung, Phys. Rev. **A25**, 2485 (1982)

[49] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton N.J. (1950)

[50] M. Moisan and A Ricard, Can. J. Phys **55**, 1010 (1977)

[51] B. Ceccaroli, and A. Ricard, Revue Phys. Appl. **21**, 197 (1986)

[52] M. Capitelli, and E. Molinari, Top. Curr. Chem. 90, 59 (1980)

[53] A. Rousseau, A. Granier, G. Gousset, and P. Leprince, J. Phys. D: Appl. Phys. 27, 1412 (1994)

[54] L. Thomas, J.L. Jauberteau, I. Jauberteau, J. Aubreton, and A. Catherinot, Plasma Chem. Plasma Process. 17, 193 (1997)

[55] A. von Engel, *Ionized Gases*, Oxford University Press, London and New York (1965)

[56] W.L. Wise, M.W. Smith and B.W. Glennon, *Atomic Transition Probabilities II*,

National Bureau of Standards Publication No. NSRDS-BS 22 (1969)

[57] T. Kokubo, F. Tochikubo, and T. Makabe, J. Phys. D : Appl. Phys. **22**, 1281 (1989)

[58] C. Karolis and E. Harting, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **11**, 357 (1978)

[59] P. Pianarosa, J.M. Gagne, G. Larin, and J.P. Saint-Dizier, J. Opt. Soc. Am. (JOSA) Lett. **72**, 392 (1982)

[60] V. Schulz-von der Gathen, and H.F. Döbele, Plasma Chem. Plasma Process. **16**, 461 (1996)

[61] K. Kurihara, K. Sasaki, and M. Kawarda, Fujitsu Sci. Tech. J. **25**, 44 (1989)

[62] A. Rousseau, E. Bluem, A. Granier, P. Leprince, and J. Marek, Proc. Escampig 92, St. Petersburg, Russia, August 25-28, 1992, European Physical Society, 97 (1992)

[63] A. Rousseau, E. Bluem, A. Granier, C. Boisse-Laporte, G. Gousset, and P. Leprince, Proc. 11th Int Symp. on Plasma Chem. (ISPC), Loughborough, UK (IUPAC) p. 234 (1993)

[64] R.L. Long, Jr., D.M. Cox and S.J. Smith, J. Res. Nat. Bur. Stand. A. Phys. Chem. **72A**, 521 (1968)

[65] M.J. Mumma and E.C. Zipf, J. Chem. Phys. **55**, 1661 (1971)

[66] A.V. Phelps et al., JILA Home Page, JILA, University of Colorado Boulder and NIST, http://jilawww.colorado.edu/www/research/colldata.html

[67] J.M. Ajello, D.E. Shemansky and G.K. James, Astrophys. J. **371**, 422 (1991)

[68] A. Granier, C. Boisse-Laporte, P. Leprince, J. Marek, and P. Nghiem, J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 204 (1989)

[69] M. Chaker, and M. Moisan, J. Appl. Phys. **57**, 91 (1985)

[70] M. Chaker, M. Moisan, and Z. Zakrzewski, Plasma Chem. Plasma Process. **6**, 79 (1986)

[71] J.D. Walker and R.M. St. John, J. Chem. Phys. **61**, 2394 (1974)

[72] J.P. Boeuf, L.C. Pitchford and Kinema Research & Software - "The Siglo Data Base", CPAT (Toulouse) and Kinema Software, http://www.sni.net/siglo/

[73] B.P. Lavrov, A.S. Melnikov, M. Käning, J. Röpcke, Phys. Rev. **E59**, 3526-3543 (1999).

[74] J.I. McOmber, J.T. Davies, J.C. Howden, and E.M. Liston, Proc. 9th Int. Plasma Processing Symp., The Electrochemical Society, PV92-18, p. 104 (1992)

[75] E.M. Liston, Proc. Int. Symp. on Plasma Chemistry-ISPC 7, Eindhoven, NL, July 1985, paper number P-10-8.

[76] A.C. Fozza, J. Roch, J.E. Klemberg-Sapieha, A. Kruse, A. Holländer, and M.R. Wertheimer, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. **B 131**, 205 (1997)

[77] A. Holländer, J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. **33**, 2073 (1995)

[78] M.R. Wertheimer, A.C. Fozza, A. and Holländer, Nucl. Instrum. and Methods B (in press).

[79] A.P. Motornenko and P. Tulnin, Opt. Spektrosk. **8**, 586 (1964)

[80] A.P. Motornenko, Opt. Spektrosk. **9**, 1078 (1965)

CHAPITRE V
ÉTUDE DE L'EFFET DE L'ULTRAVIOLET LOINTAIN SUR LES POLYMÈRES

5.1 Interaction U.V. lointain - polymères.

Comme on l'a montré dans les chapitres précédants, l'U.V. lointain est une composante importante du plasma, autant par son apport quantitatif (nombre de photons) que par son activité (photons d'énergie plus élevée que la plupart des liaisons covalentes). Évidement, l'importance de ses effets dans les différents processus plasma dépend du type du matériau traité. Le traitement des matériaux polymères, comptés parmi les matériaux les plus sensibles couramment modifiés par plasma, fait le sujet de plusieurs applications industrielles auxquelles notre groupe de recherche s'intéresse. Les polymères, qui comportent des liaisons covalentes dans une structure linéaire, sont susceptibles de subir d'importants changements sous l'action des photons énergétiques.

L'étude spectroscopique présentée dans le chapitre III caractérise l'émission plasma dans le domaine spectral 115 - 500 nm. On utilise ces résultats pour préciser l'intensité et la distribution spectrale du flux de radiation arrivant sur les échantillons irradiés.

Pour que les réactions photochimiques prennent place, une des principales conditions est que le matériau absorbe la radiation de la longueur d'onde en question de façon significative (Cowan, 1976 ; Gilbert, 1992). Pour les polymères et le VUV, cette condition est généralement satisfaite.

Présentement il existe une connaissance approfondie de la photochimie des << petites >> molécules - ayant une structure relativement simple et un nombre total d'atomes ne dépassent pas une dizaine (Hatano, 1999 ; Okabe, 1978). Pour les molécules plus grandes, la situation est plus complexe : pour de molécules de 10 - 15 atomes on observe encore une structure vibrationnelle distincte dans les spectres d'absorption; plus la molécule est grande, plus l'interprétation des données spectroscopiques est difficile.

La présente étude concerne la radiation ultraviolette lointaine, avec des longueurs d'onde supérieures à 112 nm (λ_c pour MgF_2) et des énergies inférieures à 11 eV. Comme les énergies de dissociation pour la plupart des liaisons chimiques dans les molécules organiques se trouvent dans le domaine 3 - 10 eV (Okabe, 1978 ; Poncin-Epaillard, 1996), on s'attend que le principal moyen de dissiper l'énergie pendant l'irradiation VUV soit la dissociation. Il faut, toutefois, estimer l'importance des autres processus susceptibles d'être engendrés par ces photons énergétiques comme, par exemple, la fluorescence et la photoionisation. Le potentiel d'ionisation se situe entre 10 et 11 eV pour les polymères étudiés ici; il est donc proche de la limite supérieure d'énergie qui nous est accessible (Ausloos et Lias, 1974 ; Schoen, 1962). Dans l'intervalle d'énergies à la limite du potentiel d'ionisation, l'efficacité quantique (E.Q.) pour la photoionisation par rapport à la photodissociation est relativement petite (par exemple l'E.Q. tend vers 1 pour des énergies supérieures à 16 eV, valeur largement en dehors de notre spectre d'énergie). À titre d'exemple, on présente quelques valeurs du seuil d'ionisation dans le tableau 5.1. Comme Ausloos et Lias (1974) et Okabe (1978) l'ont montré, pour des radiations provenant de lampes avec des fenêtres en MgF_2, on peut considérer que la

photoionisation ne joue pas un rôle principal dans l'ensemble de réactions subites par le substrat pour le cas de composés saturés.

Tableau 5.1 Énergie d'ionisation des hydrocarbures.

Substance	Energie d'ionisation	Référence
éthane	11.56 eV	Sandorfy (1974)
benzène	~ 9.25 eV	Demeo (1970)
alcool éthylique	10.5 eV	Ausloos et Lias (1974)

Mis à part la superposition des plusieurs processus concurrents, une autre difficulté d'interprétation des résultats de la spectroscopie dans le domaine l'ultraviolet lointain réside dans le manque de précision dans les courbes d'absorption de différents polymères, dû, par exemple, à la dégradation du polymère pendant la mesure même dans les expériences directes d'absorption ou dans les expériences de perte d'énergie par les électrons.

Une revue de la littérature sur les effets du VUV dans le cadre des procédées plasma est faite dans l'article "Industrial processing of polymers by low pressure plasmas: the role of VUV radiation" de Wertheimer et al. (1999), dont je suis coauteur. On ne répétera pas les informations qui s'y trouvent, mais on y fera référence. Toutefois, pour chaque polymère étudié, on présente dans ce qui suit des aspects complémentaires, afin d'aider la compréhension des articles cités, dont: des études photochimiques monochromatiques et celles utilisant une irradiation de large bande (émissions de plasmas ou de lampes de deutérium, par exemple).

Les études photochimiques sur des polymères ont commencé de façon plus systématique dans les années 70 (Gorodetskii, 1976 ; Hudis, 1972). Les chercheurs russes ont fait des études photochimiques sur des polymères d'hydrocarbures en utilisant des lampes

résonnantes de xénon (147 nm ; 8.4 eV) et krypton (123.6 nm ; 10 eV). Ils ont utilisé les techniques de spectrométrie de masse, d'absorption VUV-UV, XPS, RES et les mesures de fractions de gel afin de mettre en évidence les produits de "décomposition photochimique" de leurs polymères. Dans la grande majorité des travaux, les résultats de la photolyse ont été comparés avec ceux de l'irradiation par rayonnement γ (radiolyse). Les mécanismes de photolyse, avec des photons d'énergie plus élevée que le seuil d'ionisation du polymère (123.6 nm), s'approchent des mécanismes de radiolyse, qui sont étudiés depuis longtemps et donc mieux connus (Charlesby, 1960 ; Dole, 1972, 1973).

Un schéma général des processus primaires pour la photolyse VUV et pour la radiolyse des polymères (*MP*) comporte, d'après Skurat et Doroféev (1994), des réactions de formation de paires de charges, (5.1), de charges libres, (5.2), et d'états excités singulet, (5.3), et triplet (5.4) :

$$MP + \mathrm{E}(h\nu;\gamma)\begin{cases} \rightarrow (MP^+ + e^-)_S & (5.1) \\ \rightarrow MP^+ + e^- & (5.2) \\ \rightarrow MP(S^*) & (5.3) \\ \rightarrow MP(T^*) & (5.4) \end{cases}$$

La réaction (5.1) est suivie par la relaxation du spin dans la paire de charges, ce qui conduit à des états excités singulet, (5.5), et triplet, (5.6), :

$$(MP^+ + e^-)_S \rightarrow \begin{cases} \rightarrow MP(S^*) & (5.5) \\ \rightarrow (MP^+ + e^-)_T \rightarrow MP(T^*) & (5.6) \end{cases}$$

Les particularités de ce schéma sont présentées pour chaque polymère dans les sous-sections suivantes.

5.1.1 Polyéthylène (PE)

Les domaines d'absorption les plus importantes (George, 1972 ; Holländer, 1995a, 1995b et 1998 ; Painter, 1980 ; Partridge, 1966a et 1966b ; Skurat et Dorofeev, 1994) sont décrites dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 Domaines d'absorption de la polyéthylène

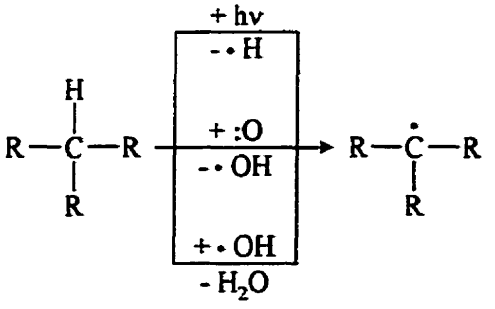
Longueur d'onde	**Cause**	**Commentaires**
$\lambda < 170$ nm	la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$	absorption caractéristique aux liaisons C-C et C-H
180 nm $< \lambda <$ 190 nm	doubles liaisons de type vinylidene ou trans-vinylene	
200 nm $< \lambda <$ 300 nm	doubles liaisons conjuguées ou produits d'oxydation	l'absorption dans ce domaine n'apparaisse d'habitude qu'après le traitement.

Les études photochimiques ont montré que le plus important produit de la photolyse du polyéthylène est l'hydrogène avec E.Q. = 0,3 ± 0,1 (Gorodetskii, 1976). Dans le cas des alcanes, les états excités singulet (S^*) se décomposent préférentiellement avec la libération d'une molécule H_2 tandis que les états triplet (T^*) forment, avec une plus grande probabilité, de l'hydrogène atomique. Gorodetskii et al (1977) ont montré qu'il faut considérer la photo-ionisation dans les mécanismes de photo-dégradation, et ce surtout pour des photons dont l'énergie excède 9,5 eV. Le mécanisme de réaction pour la raie de 123,6 nm s'approche de celui de la réaction radicalaire, connu de la radiolyse. La présence des ramifications de la chaîne polymère (Dorofeev et Skurat, 1978) et des doubles liaisons (Dorofeev et Skurat 1979 et 1994) augmente la probabilité de la rupture

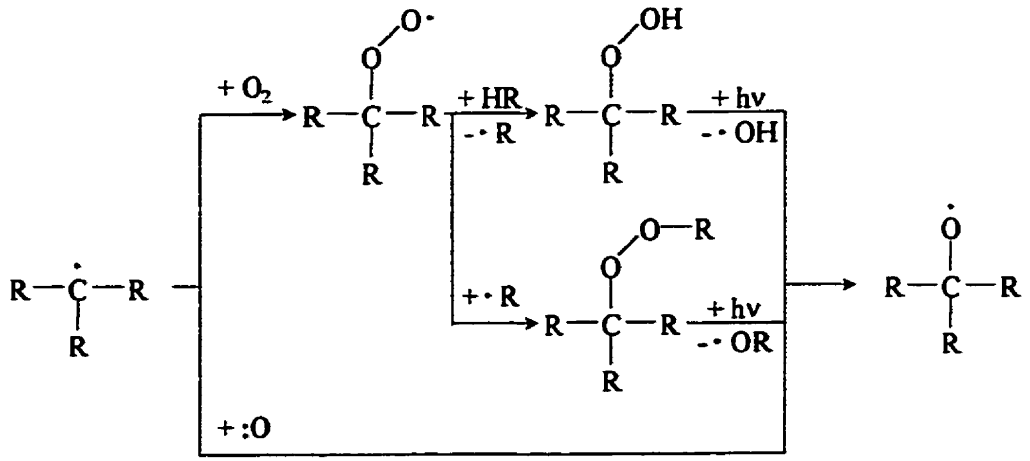
de la chaîne principale et de la réticulation.

Le polyéthylène, étant le polymère dont la structure est la plus simple, a été parmi les premiers étudiés (Hudis, 1972 ; Vasilets, 1981). En même temps que notre article sur la gravure des matériaux polymères (Fozza, 1997), des études de perte de masse pour des polymères irradiés par VUV ont été publiées par le groupe allemand de Teltow (Holländer, 1997 ; 1998). La perte de masse a été mise en évidence par des techniques de spectroscopie de masse. À part l'hydrogène, des ions alkyle carbenium et alkenyle carbenium ayant jusqu'à sept atomes de carbone ont été mis en évidence (Holländer, 1998). Leur contribution, qui peut être estimée à ~10 % de la perte totale de masse, reste constante pendant les 10 minutes d'irradiation.

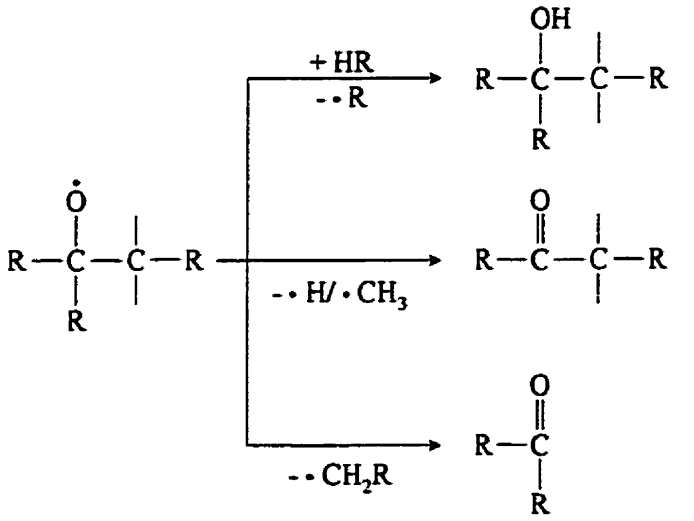
Des études détaillées sur la photo-oxydation du polyéthylène ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration entre le groupe de Montréal et le groupe allemand (Holländer, 1994b, 1995a, 1995b, 1997). La vaste base de données ainsi obtenue a permis aux auteurs de proposer un mécanisme de photo-oxydation basé sur la formation des radicaux alkyle et alkoxy et des produits volatils tel que montré par les équations (5.7 – 5.9) :



(5.7)



(5.8)



(5.9)

5.1.2 Hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$ - HTC)

Le hexatriacontane est un alcane - C_{36} - linéaire, utilisé pendant les dernières années comme une substance modèle pour le polyéthylène dans les expériences de modification en surface par plasma (Clouet, 1994; Normand, 1995; Shi, 1993; Tserepi, 1997). L'absorption pour cet alcane est proche de celle pour polyéthylène (George, 1972 ; Lombos, 1967 ; Partridge, 1966 b). Ayant la même unité structurale que le polyéthylène, le HTC doit subir les mêmes mécanismes de dégradation sous l'action du rayonnement U.V. lointain, mis à part certaines particularités imposées par sa chaîne : abstraction de l'hydrogène avec la création de doubles liaisons, bris des chaînes avec une désorption plus facile des produits, et donc une probabilité réduite de réticulation, etc.

Les mesures par spectrométrie de masse en temps de vol avec désorption / ionisation par laser assisté par la matrice (MALDI-TOFMS) ont confirmé le bris dans la chaîne principale (Fozza, 1997) et l'apparition de doubles liaisons dans les hydrocarbures saturés (Kühn, 1997 ; Skurat et Dorofeev, 1994 ; Weidner, 1997). Évidement, seules les molécules qui n'ont pas désorbé pendant l'irradiation VUV ont été mises en évidence par la technique MALDI-TOFMS.

5.1.3 Polystyrène

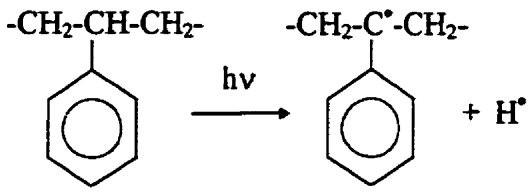
Le polystyrène est un des polymères réticulables, connu pour sa résistance à la dégradation par irradiation sous vide (Chan, 1996 ; Kudo, 1992 ; Parkinson, 1973). Les différentes études sur l'absorption dans ce polymère ont révélé, en dessous de 20 eV, quatre bandes d'absorption importantes avec plusieurs structures fines (Cherkasov, 1970 ; Inagaki, 1977 ; Partridge, 1967 ; Ritsko, 1978 ; Sorokin, 1970), présentées dans le tableau 5.3. Le spectre dépend de la configuration des chaînes isotactiques ou syndiotactiques (Onari, 1969 ; Rabek, 1987).

Tableau 5.3 Domaines d'absorption du polystyrène

Longueur d'onde	**Energie**	**Cause**	**Commentaires**
260 nm	4,8 eV	excitations des électrons π	participent les électrons de l'anneau benzénique
215 nm	5,8 eV		
195 nm	6,4 eV		
< 170 nm	> 7,3 eV	photo-ionisation et excitations moléculaires	participent les électrons de l'anneau benzénique et de la chaîne principale

Pour le polystyrène, un mécanisme important est la migration d'énergie qui peut se faire par le transfert de charge ou, plus souvent, par transfert d'excitation (Parkinson, 1973 ; Partridge, 1972 ; Rabek, 1987).

Le mécanisme de photolyse du polystyrène est semblable à celui de radiolyse (Parkinson, 1973). La plupart des scénarios proposent le radical benzyl di-substitué comme étant le point de départ dans la photochimie du polystyrène (Chan, 1996 ; Parkinson, 1973 ; Torikai, 1994) :



(5.10)

Les radicaux interagissent, formant la structure tridimensionnelle de gel.

La réticulation et le transfert d'excitation donnent une stabilité accrue au polystyrène envers la photo - dégradation. D'autres réactions se réalisent avec des probabilités plus

faibles : la création des non-saturations dans la chaîne principale (Rabek, 1987), la destruction de l'aromaticité (Parkinson, 1973), l'ionisation (Parkinson, 1973 ; Partridge, 1972 ; Sorokin, 1970).

Pendant l'irradiation dans une atmosphère oxydante, la réaction entre l'oxygène et les radicaux induits par irradiation amène à une grosse variété de produits d'oxydation (Rabek, 1987, 1996 ; Torikai, 1994). Les produits intermédiaires vont évoluer conformément aux processus d'oxydation Norrish de type I et II (Chan, 1996 ; Gilbert, 1992 ; Rabek, 1987, 1996 ; Torikai, 1994) ; les produits volatils finaux sont : l'eau, le dioxyde de carbone, la benzaldehyde et l'acetophenone (Rabek, 1987).

D'après Wells (1993) la photo-oxydation à la pression atmosphérique avec des lampes Hg-Xe avec un filtre en quartz (λ_c > 180 nm) doit être plus oxydante pour la surface du polystyrène que le plasma d'oxygène. Le CO_2 a été trouvé comme produit principal de cette photo-oxydation.

5.1.4 Polyméthyle-methacrylate (PMMA)

Le polyméthyle-methacrylate est un exemple typique de polymère dégradable (non - réticulable), pour lequel le réseau tridimensionnel des liaisons intermoléculaires ne se forme pas aisément pendant l'irradiation, même si des radicaux libres s'y forment (Chan, 1996 ; Dole, 1973). Le PMMA a une température de transition vitreuse élevée (~ 160 ° C), largement au-dessus de la température de la pièce. Les mouvements de la chaîne principale sont limités et les radicaux libres formés ont une longue durée de vie sous vide (Dole, 1973).

Tableau 5.4 Domaines d'absorption pour le PMMA

Longueur d'onde	**Énergies**	**Causes**	**Commentaires**
210 nm	5,9 eV	transitions $n \rightarrow \pi$	transitions caractéristiques pour le groupement chromophore carbonyle
150 nm	8,4 eV	transition $\pi \rightarrow \pi^*$ singulet	transition dans l'unité élémentaire du PMMA
< 150 nm	> 8,4 eV	transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$	caractéristiques aux polymères avec chaîne principale hydrocarbonée.

Le PMMA est utilisé comme une résine pour la lithographie U.V., rayons X et avec faisceau d'électrons (Mimura, 1978 ; Ueno, 1986) ; dans les dernières années on a vu augmenter l'intérêt pour son utilisation dans des techniques de lithographie et d'imagerie U.V. lointain (Ferincz, 1997 ; Kudo, 1990, 1992 ; Ueno, 1988).

Pour l'irradiation ultraviolette, les principaux produits de dégradation correspondent aux scissions initiales dans les chaînes latérales (Rabek, 1987). Les réactions principales pour la dégradation lorsque $\lambda > 180$ nm sont (Rabek, 1987 ; Ueno, 1989) la réaction Norrish de type I et la photolyse au groupe latéral ester, qui, en présence de l'oxygène, amènent à la formation du dioxyde de carbone.

Pour l'irradiation avec U.V. lointain, Ueno et al (1989) ont conclu qu'une bonne fraction parmi les produits de dégradation correspond aux scissions dans la chaîne principale. Skurat et Dorofeev (1994), dans ses études photochimiques utilisant les lampes résonnantes avec Xe et Kr, identifient les mêmes produits principaux de photolyse pour le PMMA : l'aldéhyde formique, CO_2, CO, le formiate de méthyle, le méthane, le H_2, le

méthanol et, pour des flux élevés, le methacrylate de méthyle; comme pour le polyéthylène, ils proposent surtout des mécanismes d'élimination/décomposition moléculaires. Skurat et Dorofeev ont mis en évidence la formation des doubles liaisons pendant l'irradiation du PMMA avec l'ultraviolet lointain; pour ce polymère, la radiation de courte longueur d'onde (123,6 nm) est plus efficace pour la création de doubles liaisons et pour l'élimination de l'hydrogène.

5.2 Mesure du taux de gravure avec la microbalance à cristal en quartz.

À cause de sa taille réduite et de son excellente sensibilité, la microbalance à cristal de quartz (QCM) satisfait tous les critères d'un bon instrument pour les mesures de faible masse dans une plage limitée en température (Lu et Czanderna, 1984).

En supposant que les mesures en fréquence ou en temps sont suffisamment précises, l'exactitude de la microbalance est déterminée par la justesse de la formule utilisée pour convertir les mesures de fréquence en changements de masse. Comme dans le cas ici décrit on obtient des valeurs très faibles pour la masse ajoutée, m_f, le modèle linéaire de Sauerbrey (Lu, 1975, 1984) est toujours valable. Dans cette approximation, le décalage Δf de la fréquence de résonance de l'oscillateur est proportionnel à la masse m_f :

$$\Delta f = -C_c m_f \qquad (5.11)$$

où:

$$C_c = \frac{2 f_q^2}{\rho_q v_q} \qquad (5.12)$$

est la sensibilité en masse ou la constante de calibration pour le QCM. ρ_q et f_q sont la densité et la fréquence du cristal sans le film, respectivement, et v_q est la vitesse de l'onde de cisaillement. Pour les cristaux de taille AT, $v_q = 3340\ m{\cdot}s^{-1}$ et $\rho_q = 2650\ kg{\cdot}m^{-3}$, en utilisant la formule (5.34) la constante C_c d'un résonateur de 5 MHz est de

5,65 $MHz \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$; avec la formule (5.33) on trouve qu'une masse de 17,7 $ng \cdot cm^{-2}$ produit une variation de 1 Hz.

Comme outils de recherche les QCM sont de plus en plus employées pour des études de haute précision, impliquant des masses faibles (Levenson, 1984), comme par exemple les études de contamination (Wallance, 1988) et d'adsorption (Narine, 1999). Moins habituelle est la mesure de perte de masse pour des dépôts réalisés préalablement sur les cristaux en quartz. (Bourdon, 1992 ; Fracassi, 1988). Une expérience plus intéressante pour nous est celle de Lazare et Granier (1989) qui ont utilisé le QCM pour l'étude de l'ablation par laser excimère (193, 248 et 351 nm) de différents polymères. Les valeurs les plus basses du flux de radiation utilisé ont été de l'ordre de 100 mJ/cm^2. La calibration gravimétrique a donné une valeur de 17 ng/Hz cm^2 pour la sensibilité du cristal. Cette valeur est proche de celle qu'on a obtenue pour les cristaux de Xinix.

Wilken et al. (1998) ont comparé les taux de gravure, mesurés par la QCM, et la variation de l'absorption vibrationelle CH pour des polymères hydrocarbonés soumis à l'action d'un plasma d'hydrogène et à la radiation U.V. lointaine provenant d'un tel plasma, issue à travers une fenêtre en MgF_2. Le seul point faible de cette expérience est l'extrapolation des résultats spectrométriques pour un plasma d'hydrogène obtenus dans un réacteur cylindrique en quartz pour un réacteur métallique avec un diamètre intérieur plus grand. Toutefois, l'utilisation du salicylate de sodium pour l'estimation du flux total de radiation est une solution satisfaisante pour le flux intégral.

5.3 Méthodologie expérimentale

Afin de connaître la distribution en intensité et en longueur d'onde de la radiation au niveau de l'échantillon (cristal de la microbalance), on a mesuré le spectre d'absorption d'une couche d'oxygène dont l'épaisseur correspond à la distance entre la fenêtre en MgF_2

du réacteur et l'échantillon. Cette couche est bornée par les deux fenêtres en MgF_2 d'une cellule d'absorption qui possède les mêmes dimensions, mis à part la longueur, que la chambre de réaction.

Pendant les essais préliminaires, des faibles variations dans la fréquence de résonance du cristal de la microbalance, observées en dehors de la période de traitement, ont été reliées à la variation de la température ou à l'apparition des tensions mécaniques dans la tête de la QCM (Roch, 1995). Pour éviter les artefacts causés par les variations en température il faut maintenir la tête de la microbalance à une température constante (25 - 30 °C) à l'aide de son refroidisseur. Pour réaliser cela, la tête de la microbalance a été connectée avec un système de stabilisation thermique; dans l'air, la température de la tête de la QCM varie à ± 0.1 K au tour de celle choisie par l'opérateur. L'échauffement sous vide facilite la désorption des produits volatils (eau, solvant du polymère, etc.) sans affecter l'intégrité de la couche polymère. Aussi, l'échauffement et le refroidissement du cristal aident la relaxation de ses contraintes mécaniques (Narrine, 1999).

La précision du cristal peut être calculée directement en connaissant la fréquence de résonance et les propriétés intrinsèques du cristal si la masse du dépôt couvre entièrement la surface active (ou au moins toute la zone centrale de haute sensibilité) et, évidement, ne dépend pas du dépôt.

On utilise des cristaux Xynix de 5 MHz avec une surface de vibration de 1,09 cm^2. La calibration de la microbalance a été vérifiée expérimentalement avec des dépôts de masse connue. Les impédances acoustiques (Z) peuvent conditionner la linéarité de la réponse du QCM pour des dépôts qui ne respectent pas le critère de Sauerbrey ; en choisissant les matériaux on a essayé de couvrir une plage large pour Z. On a utilisé des dépôts de : hexatriacontane ($Z \cong 3$ $kg \cdot s^{-1} m^{-2}$) en couche épaisse déposé par évaporation, cuivre (Z_{Cu} = 20,3 $kg \cdot s^{-1} m^{-2}$) déposé par plasma magnétron, et SiO_x et SiN_x (Z_{SiO2} = 8,28 $kg \cdot s^{-1} m^{-2}$)

déposés par plasma. Les mesures de masse ont été prises à l'aide d'une microbalance de haute précision pour le dépôt de hexatriacontane, et à l'aide de la microbalance et à partir de l'épaisseur mesurée avec un profilomètre pour les dépôts de cuivre, de SiO_x et de SiN_x. On trouve, comme montré dans le Tableau 5.5, qu'un changement de 1 Hz dans la fréquence de résonance est produit par un ajout de masse de 19 ng, avec une erreur relative de 10 %. Il faut noter que le cristal 201 est à la limite permise par le critère de Sauerbrey.

Tableau 5.5 La sensibilité en masse pour les cristaux Xinix (5 MHz) pour différents matériaux

Dépôt (cristal)	Masse du dépôt Δ m (μg)	Variation en fréquence Δf [Hz]	Δm / Δf [ng/Hz]	Sensibilité en masse [MHz m^2 kg^{-1}]
$C_{36}H_{74}$ (36)	17	890	19,2	5,67
$C_{36}H_{74}$ (48)	150	7903	19	5,73
Cu (53)	90	4504	20	5,45
SiO_x (200)	250	13380	18,7	5,82
SiN_x (201)	450	25035	18	6,05

La concordance entre la valeur théorique obtenue à l'aide du modèle unidimensionnel et la valeur expérimentale obtenue (17,43 mg·cm^{-2} pour 1 Hz) pour le cristal circulaire est assez bonne.

5.4 Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers

A.C. Fozza, J.E. Klemberg-Sapieha and M.R. Wertheimer *

Groupe des Couches Minces and Department of Engineering Physics and Materials Engineering, École Polytechnique, Montréal, Qc H3C 3A7, CANADA

Article sous presse dans le :

Plasmas and Polymers.

Soumis le 16 septembre 1999, accepté le 28 octobre 1999

Abstract

The interest in incoherent sources for wavelength-selective photochemistry has increased lately, but little is still known about the behavior of polymers when exposed to far UV and vacuum UV (VUV) radiation. The same dearth of information exists regarding UV (VUV) radiation emitted by low-pressure plasmas during polymer treatment. In order to study VUV-UV effects on several polymers (polyethylene - PE, polystyrene - PS, hexatriacontane - HTC, and poly(methyl methacrylate) - PMMA), we have used the well-characterized emissions from hydrogen (broad-band emission) and hydrogen/argon mixture (near-monochromatic radiation) plasmas as light sources. During irradiation, samples were kept under vacuum or in a flow of pure oxygen at low pressure; in both cases the radiation fluxes at the sample position have been precisely determined by careful spectroscopic calibration experiments. We have employed a quartz crystal microbalance

* To whom correspondence should be addressed. e-mail: mwertheimer@mailserv.polymtl.ca

(QCM) to measure in-situ any possible mass change of the various polymers. Following irradiation, samples were analysed by ellipsometry (for thickness and refractive index), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, to evaluate the near-surface composition and content of various functional groups), and atomic force microscopy (AFM, for surface topography and roughness measurements).

5.4.1 Introduction

Materials processing with ultraviolet (UV) or vacuum ultraviolet (VUV) radiation has become important in several "high-tech" industries, for example in microelectronics, for high-resolution lithography (devices with dimensions below 0.25 μm), dry removal (etching) of organic material with minimal substrate damage (e.g. wafer cleaning), thin film growth, for example gate oxides, and other applications.[1, 2] Since low processing temperature is usually an important attribute, photochemical effects are preferred to photothermal ones; this can be ascertained via the use of gas discharge light sources rather than of lasers, particularly of dielectric barrier discharge (DBD) lamps, as recently reviewed by Kogelschatz et al.[3, 4]

Although the surface treatment of polymers by VUV irradiation has only gained prominence in recent years, plasma-induced modification of polymer surfaces has already been studied and used for a long time.[5 - 7] The concept that a plasma reactor may also serve as a light source, like a VUV-UV lamp, to study photochemistry of polymers, goes back to the pioneering work of Hudis[8 - 10], but it has been revived only quite recently.[11 - 15] Over the years, many workers have reported VUV-UV radiation-induced effects on polymers,[16 - 21] as we have done in this laboratory.[13, 14, 22- 25] Nevertheless, even to this day there does not appear to exist unanimity on this subject, for some workers claim that VUV-radiation effects are not significant.[26]

In this article, we extend the results of our preliminary work, published earlier,[14] in which we use radiation from a hydrogen plasma and *in situ* gravimetry (with a quartz crystal microbalance, QCM) to study VUV irradiation effects on various polymers, in vacuum and in low-pressure oxygen atmosphere. This research is important, not only to investigate possible synergy between photons and reactive species from a plasma, but also to explain the behavior of polymeric materials in low Earth orbital (LEO) space

environment, where similar conditions prevail. In addition to *in-situ* gravimetric measurements, we also report ex-situ investigations on the irradiated polymer surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), spectroscopic ellipsometry, and atomic force microscopy (AFM).

5.4.2 Experimental Methodology

5.4.2.1 VUV/UV Spectroscopy of Plasmas

The experimental system used, shown schematically in Fig. 5.1, comprises four major parts in line-of-sight arrangement, namely the plasma source, the sample chamber or the absorption cell, the VUV-spectrophotometer, and the optical multichannel analyzer (OMA). We use a microwave (MW) resonant cavity with a 2.45 GHz power supply as the plasma source, the plasma being excited in a quartz tube with an internal diameter of 13.5 mm and a length of 400 mm. An absorption cell with two calibrated MgF_2 windows (cutoff wavelength λ_c =112 nm) is placed between the 0.2 m VUV/visible spectrophotometer ($30 \leq \lambda \leq 500$ nm, Acton Research Corp. VM 502, nominal resolution 0.4 nm) and the plasma reactor. The plasma reactor and the VUV monochromator have been described elsewhere.[14, 15, 27]

Spectra were recorded five times in the range $100 \leq \lambda \leq 500$ nm, with a sweep rate of 0.5 nm/s, and then averaged. We used a hydrogen plasma (100 sccm, 1 torr) at various powers, and a hydrogen/argon mixture (2/198 sccm, 1 torr) at 250 W of absorbed power.

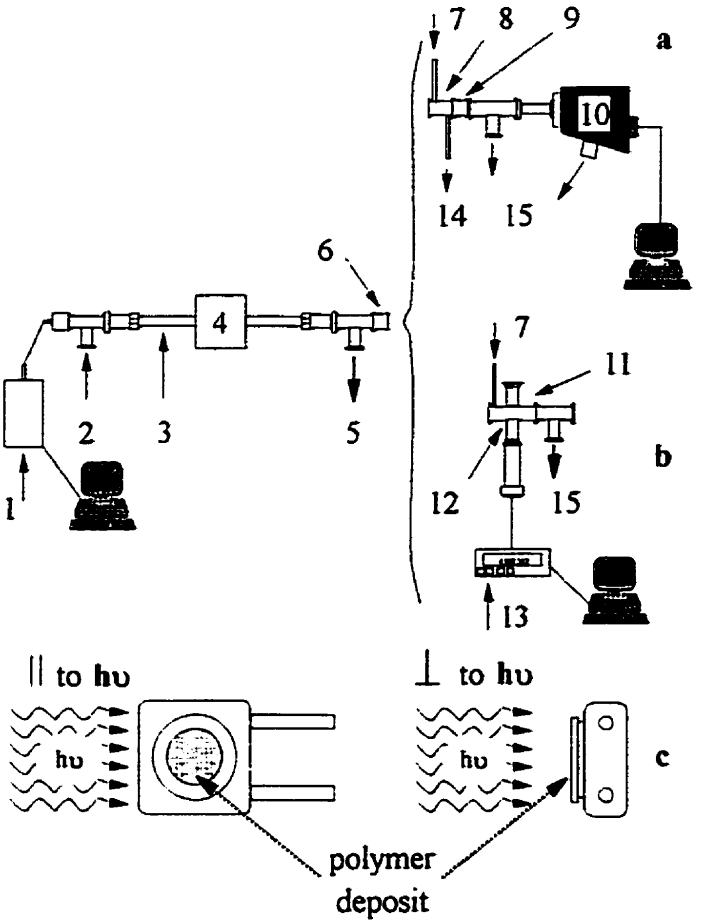


Figure 5.1 (a,b): Experimental setup: 1 - monochromator with OMA detection; 2 - gas inlet; 3 - plasma chamber; 4 - microwave cavity; 5 - mechanical pumping unit; 6, 9 - MgF_2 windows; 7 - oxygen inlet; 8- absorption chamber; 10 - VUV monochromator; 11 - sample chamber; 12- QCM; 13- frequency counter; 14, 15 - turbomolecular pumping units; (c): QCM orientation with respect to the VUV photon flux (hν): parallel (||) and perpendicular (⊥) to hν.

5.4.2.2 VUV/UV Irradiation of Polymers

In-situ mass change measurements were carried out in the same plasma system, with the VUV spectrometer replaced by the sample chamber (Fig. 5.1.b); a quartz crystal microbalance (QCM, Phelps Electronics Inc.) was placed inside the sample chamber to monitor small mass changes. The QCM head's center was placed at the exact position of

the second MgF_2 window that previously separated the VUV monochromator from the absorption cell. Real mass changes result in frequency shifts which are recorded using a Phillips PM 6669 universal frequency counter connected to a personal computer through a GPIB interface. A gravimetric frequency - mass calibration was used as a quantitative basis for interpreting the frequency shift data. [14, 15]

Linear low-density polyethylene (PE) and polystyrene (PS, STYRON PS-678C) were supplied by Dow Chemical Canada Inc., while the PMMA was supplied by Netra, a division of OCLI. These polymers were deposited onto the QCM from solutions, the PE being dissolved in xylene, PS in toluene, and the PMMA in methylene chloride. Hexatriacontane (HTC, 98%, Aldrich), a short-chain ($C_{36}H_{74}$) PE-like oligomer, was deposited onto the QCM by evaporation under vacuum ($<10^{-6}$ torr). Care was taken for the total mass load of the QCM to be kept under the limit imposed by the Sauerbrey postulate of proportionality.[28] Thin films of PMMA and PS were also deposited on pieces of silicon wafer by dip-coating; the reason is that commercial QCM crystals have rough surfaces which are not readily amenable to certain analyses conducted here, particularly ellipsometry and AFM measurements. All samples were heated under vacuum for 24 h at 55°C prior to use. During irradiation experiments the sample chamber could be swept with a continuous flow of UHP oxygen (5 sccm) at 0.3 torr, or it could be maintained under vacuum (10^{-5} torr). During measurements, the QCM head was cooled with a flow of water at constant temperature (30 ± 0.1°C). The duration of all plasma experiments was 900 seconds, following which samples were kept under the same environment for 600 seconds after the plasma was turned off.[14]

After irradiation, the samples were stored under vacuum, before being examined using a VG-ESCALAB 3 MK II surface analytical instrument, with Mg K_α radiation at 45° take-off angle for XPS analysis; a variable angle spectroscopic ellipsometer (VASE, J.E.Woollam Co. Inc.) was used for thickness and refractive index measurements, and a

Topometrix Discover III AFM instrument for surface topography and roughness measurements.

5.4.3 Results and discussion

5.4.3.1 VUV/UV Characteristics of the Plasmas and the Polymers

From the spectroscopic measurements performed with the experimental system shown in Fig. 5.1, the intensity and the spectral distribution of the radiation at the sample position are precisely known, both with or without oxygen in the sample chamber; these data are presented in Fig. 5.2. The radiation power densities we will refer to in the

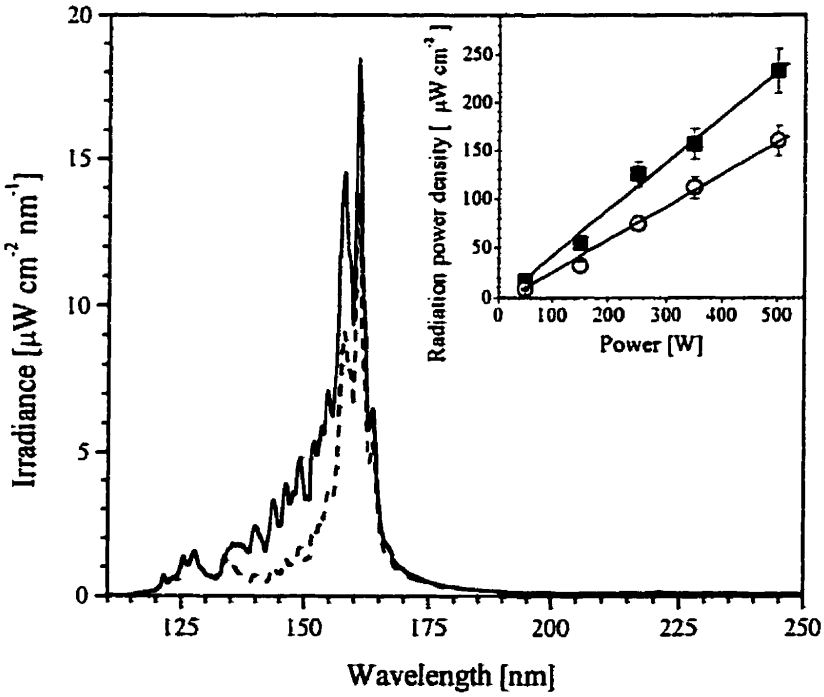


Figure 5.2 Intensity and spectral distribution of the radiation at the sample position: —— vacuum and - - - 300 mTorr O_2 inside the sample chamber. In insert: the radiation power density dependence on the power coupled into the plasma: ■ vacuum and ○ 300 mTorr O_2 inside the sample chamber.

following, measured at the sample position with and without oxygen in the sample chamber, are shown in the insert.

Part of Fig. 5.3 shows the rich VUV emission of the hydrogen plasma, transmitted through the MgF_2 window, comprising the molecular Lyman ($B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma^+_g$) and Werner ($C^1\Pi_4 \rightarrow X^1\Sigma^+_g$) bands, and the first line of the Lyman atomic series, Ly α (λ = 121.5 nm). The emission of the H_2 / Ar mixture plasma is almost monochromatic, namely the Ly α line, which represents more than 40 % of the total VUV radiation power. The dependence of spectra on pressure and power, and the mechanisms involved are discussed in detail elsewhere. [27]

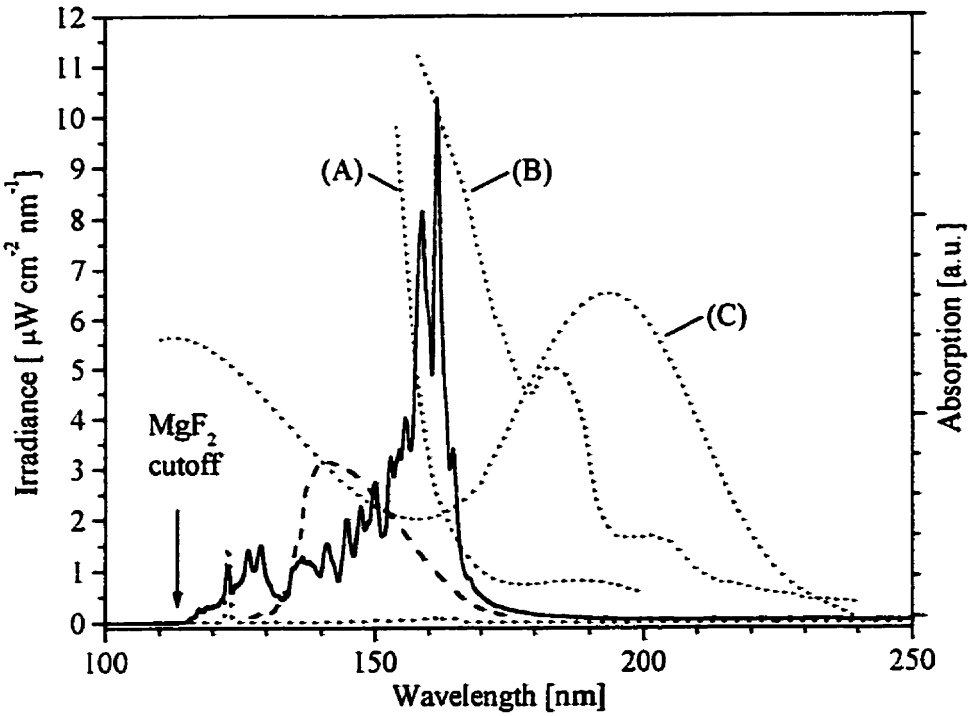


Figure 5.3 Absorption domains for O_2 and for polymeric films, with respect to the H_2 and H_2/Ar plasma emission: —— H_2 plasma emission; H_2/Ar plasma emission; - - - O_2 absorption; (A) PE and HTC absorption; (B) PMMA absorption; (C) PS absorption.

The absorption of UV radiation by ground-state molecular oxygen ($X^3\Sigma_g^-$) begins near 300 nm, and peaks in the Schumann-Runge continuum between 130 and 175 nm [29]. If low-pressure hydrogen plasma is used as the VUV/UV light source, see Fig. 5.3, which has its most intense emission at $\lambda < 170$ nm, absorption results in photo-dissociation of O_2 molecules, by which mainly one O^1D and one O^3P oxygen atoms are produced.[30] Other chemically reactive species generated are O_3 and $O_2(^1\Delta)$; we will use the term active oxygen (AO) species to refer to all of the above-named ones together. At the pressures employed in the sample chamber, the most abundant reactive AO species are ozone and atomic oxygen.

The absorption spectra, in relative units, of the various investigated polymers are also shown in Fig. 5.3. For PE and HTC, the absorption at $\lambda < 170$ nm is due to the $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition, characteristic for C-C and C-H bonds, while absorption at higher wavelengths is due to double bonds or to oxidation products. [31 - 33] For PS, transitions with energies lower than 8 eV ($\lambda \sim 150$ nm) are mainly due to π electrons in the benzene ring, while higher-energy transitions are attributed to molecular excitation involving electrons in the benzene ring and in the main chain, and to photoionization. [34, 35] PMMA has absorptions around 210 nm, caused by the $n \rightarrow \pi$ transitions of the carbonyl chromophore, and at 150 nm due to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in its elementary unit; higher-energy absorptions are, once again, characteristic for the hydrocarbon backbone. [36]

With the setup shown in Fig. 5.1, depending on the sample (or QCM head) orientation (see Fig. 5.1.c), a polymeric film can be exposed (1) to VUV/UV radiation (vacuum in the sample chamber, QCM in the perpendicular orientation), (2) to AO (oxygen in the sample chamber, QCM in the parallel orientation), or (3) to combined VUV/UV and AO with the QCM in the perpendicular orientation; in the following text these treatments will also be referred as (1), (2) and (3), respectively. For the case of samples treated in the perpendicular orientation, Fig. 5.4 shows a continuous mass decrease with increasing

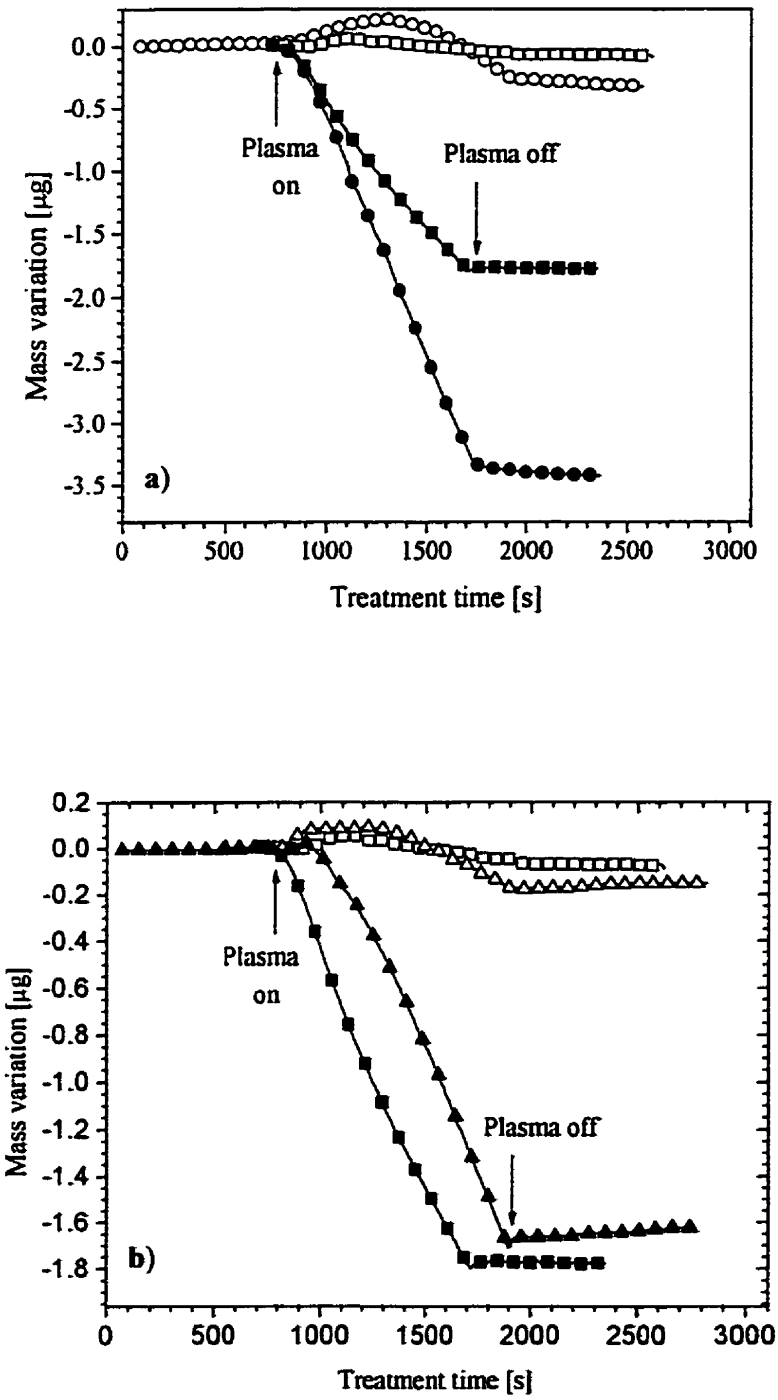


Figure 5.4 QCM response for the two sample orientations: parallel (open symbols) and perpendicular (black symbols) for: a) PE (□, ■) and HTC (○, ●) ; b) PS (△, ▲) and PE (□, ■).

irradiation time; for those submitted to treatment (2), however, one first observes a slight mass increase, which we attribute to surface-near oxidation, followed by a continuous mass decrease due to AO-induced etching. The slopes of the uniform, continuous mass decrease curves with time evidently correspond to the etch rates.

When a H_2/Ar (2/198) mixture is employed to irradiate the polymer, the Ly α line falls in a region of minimal absorption by oxygen, and it reaches the polymer surface almost unaltered. The rest of the radiation in the VUV region, which is strongly absorbed by oxygen, is of low intensity and creates negligible AO at the sample surface; in experiments using this plasma as a VUV source, only conditions (1) and (3) were investigated.

5.4.3.2 Gravimetric experiments

5.4.3.2.1 Irradiation under vacuum

In order to illustrate the action of VUV irradiation, we will first discuss the results obtained for the irradiation under vacuum, treatment (1).

As previously mentioned, photons with $\lambda < 160$ nm are absorbed by alkyl chains. For polyethylene (PE), from experiments with xenon (147 nm; 8.4 eV) and krypton (123.6 nm, 10 eV) resonant lamps, Dorofeev and Skurat [37, 38] concluded that the mechanisms involved have a clear wavelength dependence: the photons from the former lamp are mainly involved in hydrogen abstraction and the formation of unsaturation, while the photon energy from the latter lamp mainly ionizes existing double bonds, giving rise to the formation of radicals, thus to cross-linking and some hydrogen abstraction. Gorodetskii et al [39], based on composition studies of the degradation products from deuterated PE, and Holländer et al,[22] in their exhaustive study of VUV-induced oxidation

of PE, also suggested radical-based degradation mechanisms, especially for the case of high-energy photons (~ 10 eV).

The low etch rates shown in Fig. 5.5 for PE exposed to the full hydrogen plasma emission are not unexpected, considering its relatively low absorption coefficient (see Fig. 5.3) and the proposed etch mechanisms. The increase in etch rate with increasing radiation power density can be explained by the synergistic action of photons with different energies, which feed different accessible degradation pathways. For example, the creation of unsaturation at intermediate wavelengths (~ 8 eV photons) is followed by the initiation of radical-based degradation at the shorter ones (~10 eV photons). However, the importance of cross-linking is manifested by an observed decrease in etch rate at higher exposure times (not shown), and confirmed by XPS analysis.

Hexatriacontane (HTC) displays a higher etch rate than PE, since absorption of even a single photon may result in backbone scission, which can create volatile species in the case of HTC. [14] Recently, [40, 41] matrix-assisted laser desorption / ionization mass spectrometry (MALDI-MS) studies of HTC were performed following VUV irradiation. These experiments provided clear evidence for the backbone scission and double bond formation during VUV irradiation of this PE-like, low-molecular weight oligomer. Obviously, only n-alkanes with a molecular mass high enough not to evaporate under vacuum were detected: as shown by George et al [42], those n-alkanes with less than 30 carbon atoms are readily volatile in vacuum.

Polystyrene (PS) is known for its ability to transfer and convert energy, [43, 44] but also for its tendency towards cross-linking, mainly via atomic hydrogen release and disubstituted benzyl radical formation. [45 - 47] As shown in Fig. 5.3, the lowest absorption of PS occurs near 160 nm, the region of most intense hydrogen plasma emission. [48] These characteristics readily explain the negligible etch rate (too small to be shown on Fig. 5.5)

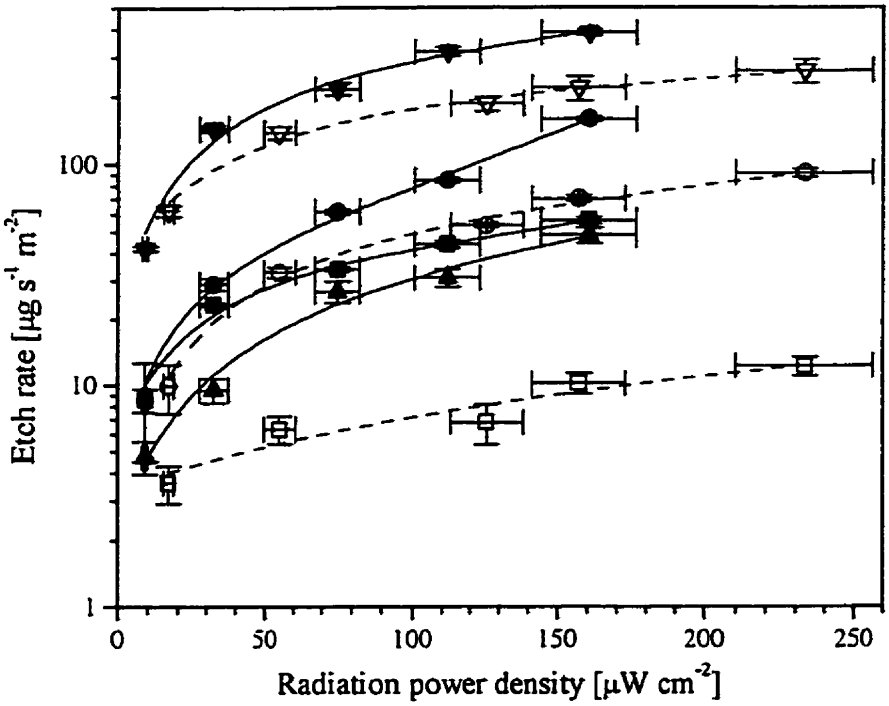


Figure 5.5 Polymer etch rate dependence on integrated VUV-UV radiation power density for samples in the perpendicular orientation: ■ PE, ● HTC, ▲ PS, ▼ PMMA. Black symbols represent VUV/AO treatment [(condition (3)] ; open-strikethrough symbols represent VUV treatment in vacuum [condition (1)] : etch rate data for PS are not shown because they are too low to present here

observed for PS; small amounts of impurities, as seen from XPS spectra and discussed later, do not seem to alter its stability towards degradation. The near-zero etch rate, in good agreement with the result of Wilken et al, [21] indicates the lowest limit of detection for our QCM system.

Contrary to PS, PMMA is well-known as a degradable polymer, with applications in UV photolithography and imaging. [47, 49 - 51] Lithography experiments [52] show that its degradation mechanisms depend strongly on λ: photons with energies < 8.5 eV

preferentially affect the side groups, while higher-energy photons affect the main chain, via photolytically-induced radicals and double bonds.[38, 43, 53 - 56] Again, exposure to the full hydrogen plasma emission, contrary to the monochromatic irradiation, [38, 56] gives rise to a large variety of reaction pathways: double bond formation (by high-λ photons), followed by ionization and radical-induced degradation or cross-linking, which "compete" with the direct backbone scission (short λ photons). When comparing the present results with other monochromatic irradiation experiments, one must of course take into account the higher sensitivity of PMMA for $115 < \lambda < 125$ nm, as compared with the $125 < \lambda < 170$ nm and $170 < \lambda < 300$ nm spectral regions (by more than an order of magnitude, in the latter case). [52] A saturation of the etch rate at higher radiation power densities may suggest a dominance in the side-chain photochemical reactions, due to saturation of the Lyα line intensity [27] and the accompanying increase in the molecular emission intensity.

5.4.3.2.2 Irradiation in the presence of oxygen

Due to numerous types of radicals and unsaturations created by VUV-UV irradiation in the polymer structure, and also due to the highly reactive AO species in the gas phase (see section 3.1), a large variety of oxidation and Norrish-type reactions will ensue under treatment (3). Beside the well-known ability of atomic oxygen to initiate radical mechanisms, and the high reactivity of molecular oxygen towards radicals and unsaturations generated by VUV-UV irradiation, the presence of ozone may also give rise to various reaction pathways, via ozonolysis; [57] however, the latter mechanism may be more important under treatment (2). The mechanisms proposed in the literature to account for observed degradation products or polymeric surface functionalisation are based on alkyl and alkoxy radicals for PE; [22] formation of alkyl and peroxy radicals and of conjugated dialdehydes, followed by phenyl-ring opening for PS; [44 - 46, 58] and formation of carboxyl, carbonyl, peroxyl, alkoxy and alkyl radicals for PMMA.[53, 54, 56] As expected, we

observed higher etch rates for treatment (3) for all investigated polymers, as shown in Fig. 5.5.

The etch rate values for PS are now not only measurable, but with increasing radiation power density, they are even seen to approach the values for PE. This means that the oxidative environment plays a key role in the photo-oxidation of PS, especially through opening of the benzene ring; a number of impurities and structural irregularities (for example, aromatic carbonyl groups, hydroperoxide groups, chain peroxide linkages, and unsaturated bonds) may also be responsible for the photoinitiation of free radical oxidation of this polymer. [44] This is confirmed by the increase in the etch rate during the first part of irradiation, as shown in Fig. 5.4.b, until a constant value is reached which is given by the equilibrium between photooxidation, cross-linking, degradation and desorption processes.

A different relative importance of AO and VUV-UV radiation is observed for HTC and PMMA: for both materials the etch rate for treatment (1) represents a large fraction (~ 50%) of the value obtained under treatment (3). The presumed reason is that the same primary mechanisms may apply for both treatments:

- In the case of $C_{36}H_{74}$ the most probable reason is the already-discussed easier desorption of volatile reaction products. This can also be seen in Fig. 5.4.a, where the etching of HTC has a constant slope, as opposed to PE: for the latter, a slight decrease in the etch rate, most probably due to subsurface crosslinking, can be observed towards the end of the irradiation.
- For PMMA we may affirm, without diminishing the importance of AO in the photooxidation, [56] that photodegradation by both Norrish Type I and Type II reactions, and photolysis of the ester side-chain, followed by the rapid desorption of photolysis products, play a determinant role. [38, 54]

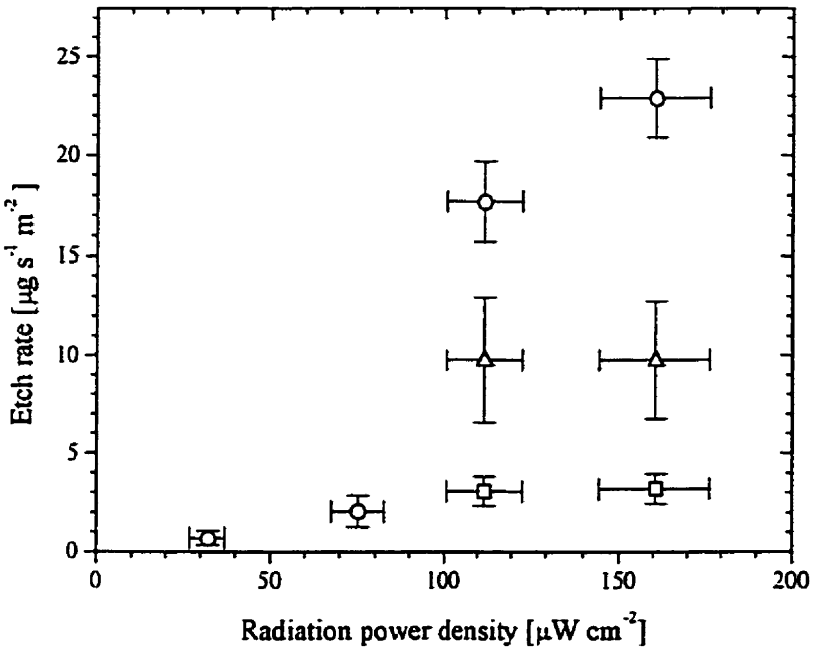


Figure 5.6 Polymer etch rate dependence on integrated VUV-UV radiation power density for samples in the parallel orientation [AO exposure only, treatment (2)]: ❑ PE, ○ HTC and Δ PS.

The lowest etch rate values are observed in the case of treatment (2), results for the hydrocarbons being shown in Fig. 5.6. The high reactivity of atomic oxygen and ozone with polymers, and that of molecular oxygen with free radicals, are well known. [15, 43, 57, 59 - 65] The higher value obtained for HTC is not surprising, and it can presumably be explained in the same way as for treatments (1) and (3). Easier desorption may also help explain etching at measurable rates for the lowest radiation power densities, contrary to the case of the other hydrocarbon polymers investigated. Somewhat unexpected is the reversal of etch rate values between PS and PE, when comparing these with data from the literature. [44, 60, 66] However, this observation may be explained in at least two different ways, which do not exclude one another, namely in terms of the oxidation mechanism and of the structure of the investigated polymers. The mixture of various AO species here, represents a different oxidative environment than that created more habitually by plasma,

corona or ozonizer discharges. The characteristic pathways of these different AO species may interfere, and enhance the oxidation of more complex polymers; for example, in the present case, ground-state oxygen atoms may react with the aromatic rings of PS to form phenols, [67] which can further evolve towards oxy-radicals via a characteristic ozone reaction, [68] thus enabling opening of the benzene ring and subsequent attack by ozone and atomic oxygen at the double bonds. On the other hand, our PE is of high purity and linearity, while the PS (although of the best available quality) is a commercial grade, with the above-mentioned impurities and structural irregularities. Thus, beside the atomic oxygen reactions, ozone may be very active, as primary ozonides are formed through ozone addition to the various unsaturations, leading to radical-based degradation mechanisms. [43, 68] These reaction mechanisms will likely lead to a highly oxidized PS surface.

The discussion just presented is reflected in the respective QCM time evolutions observed for PS and PE (see Fig. 5.4.b): The incubative oxidation period is significantly longer for PS, suggesting that more complex mechanisms are involved. The etch rate therefore accounts for only a part of the overall process. A slight oxidation (see Fig. 5.4.b), most probably dark processes, including photooxidation of the remained long-living radicals and termination reactions, is observed for the polymer left in an oxygen atmosphere for a short time after the VUV-UV radiation source is turned off; this effect, observed also for samples submitted to treatment (3), is much less obvious for the case of PE. Evidently, the average mass loss, usually obtained by weighing the sample before and after the treatment, will be smaller in the case of PS than the one obtained from the etch rate value.

5.4.3.2.3 Near-monochromatic (Lyα) irradiation

PE and PMMA were exposed to treatments (1) and (3), using the predominantly Lyα radiation from the H_2/Ar mixture plasma; the results are shown in Fig. 5.7.

When irradiated in vacuum (treatment 1), PE (see Fig. 5.7.a) shows a sharp mass decrease in the first minutes, followed by an asymptotic approach towards a limiting value, that remains unchanged for the rest of the exposure to VUV and subsequently to vacuum. The initial mass loss may be attributed to desorption of a weakly-bound surface

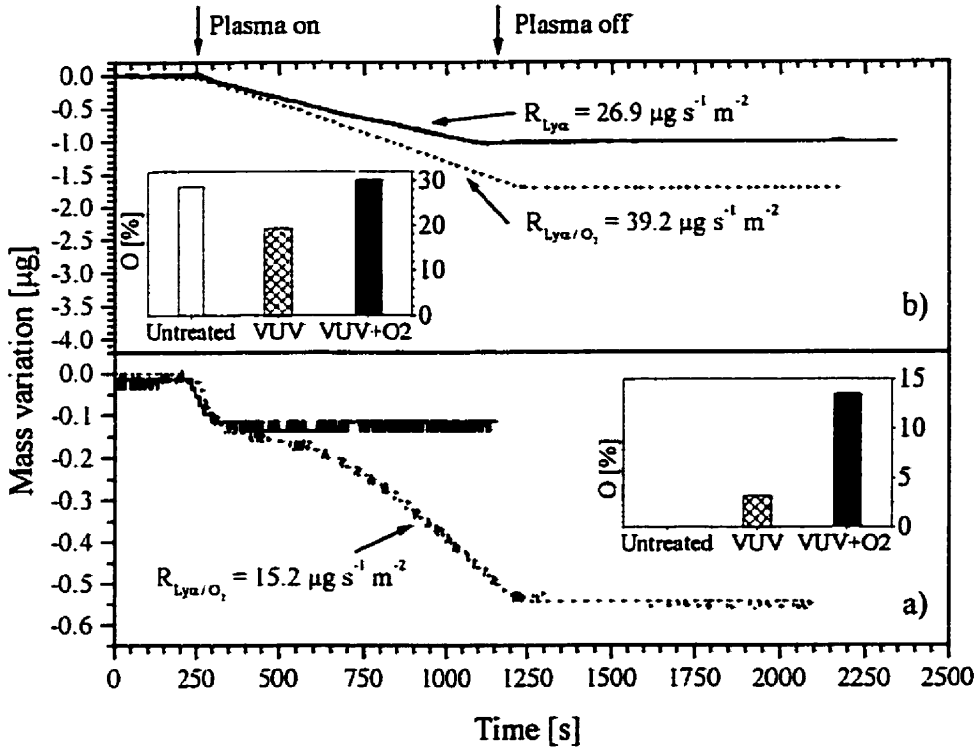


Figure 5.7 QCM response for (a) PE and (b) PMMA treated with the near-monochromatic radiation from a H_2/Ar mixture plasma: —— treatment (1), - - - treatment (3). The inserts show the oxygen concentration at the sample surface (atomic percent), as measured by XPS.

layer of water molecules and hydrocarbon "contaminants" which, despite the sample conditioning, [14] may still be present at the polymeric surface. On the other hand, this behavior is symptomatic of the mechanism suggested by Skurat and Dorofeev for their Kr lamp irradiation experiments (10 eV, 123.6 nm) [38]: these high-energy photons mainly ionize the double bonds, resulting in cross-linking and hydrogen abstraction via radical pathways. A mass decrease is observed until such time that the initiating sites are depleted near the polymer surface. Our mass loss measurements agree with the time scale of the proposed mechanism: The Lyα penetration depth in PE is about 60 nm; [15] considering the density of double bonds and methyl side groups to be the major participants in mass loss via the described mechanism, and by extrapolating the dehydrogenation rate values measured by Holländer [69] at the present low radiation power density, we roughly estimate the main period of mass loss to last only about 60 s.

During the first moments of PE treatment in O_2 (treatment 3), the mass variation follows the same trend, but at a higher rate. This suggests that oxidation is initiated at radical sites created by Lyα irradiation. After this initial stage, and following an incubation period that replaces the asymptotic behavior, a small but continuous mass loss is seen to occur; this is likely due to the high reactivity of molecular oxygen with radicals created by Lyα radiation in the continuously-ablating, near-surface region of the polymer.

PMMA displays a continuous mass decrease when exposed to the Lyα-rich radiation, as shown in Fig. 5.7.b, for both treatments (1) and (3). Furthermore, the etch rate per unit irradiation power density is higher in both cases (almost five times) than for the equivalent treatments with the broad emission from hydrogen plasma (see Fig. 5.5). For the case of treatment (1), the observations are in agreement with the mechanism proposed by Ueno, [54] namely direct backbone scission via main-chain electronic excitation by the high energy photons. In the presence of oxygen, the variety of (mostly main-chain)

radicals rapidly oxidize, yielding volatile products such as those reported by Skurat [38] for his Kr lamp irradiation experiments in the presence of air.

5.4.3.3 Ellipsometric measurements

Since the polymeric films deposited by dip-coating on silicon substrates were very thin (< 100 nm), we fitted ellipsometric data to a simple model based on a homogeneous polymer layer with a Cauchy dispersion curve. Furthermore, we assumed that after irradiation, the refractive index remained uniform throughout the film. This latter assumption appears justified since the attenuation length corresponding to an absorption coefficient of 10^5 cm^{-1}, a reasonable value in the VUV region for the investigated polymers, is about 100 nm.

Using this model, the residual thickness and the refractive index, n, after H_2 plasma irradiation were determined for the cases of PMMA and PS. Figure 5.8 shows etched depths, which agree with the etch rate ratios obtained from QCM measurements. We also observe increases in n after all treatments, as shown in Figs. 5.8.a and 5.8.b for the cases of PMMA and PS, respectively: treatment (1), in particular, is seen to result in the highest n values. This confirms the formation of crosslinked layers near the surfaces of VUV-irradiated polymers.

5.4.3.4 Surface chemistry and topography

Figure 5.9 presents [O], the concentration of chemically-bonded oxygen at the surfaces of HTC, PE and PS, as measured by XPS. The only untreated hydrocarbon polymer to manifest initial [O] ([O] < 2 %) was PS, bearing witness to initial impurities and structural irregularities, as discussed in Section 3.2. Non-zero [O] values after treatment (1), however, are due to the reaction of long-lived radicals with O_2 in the

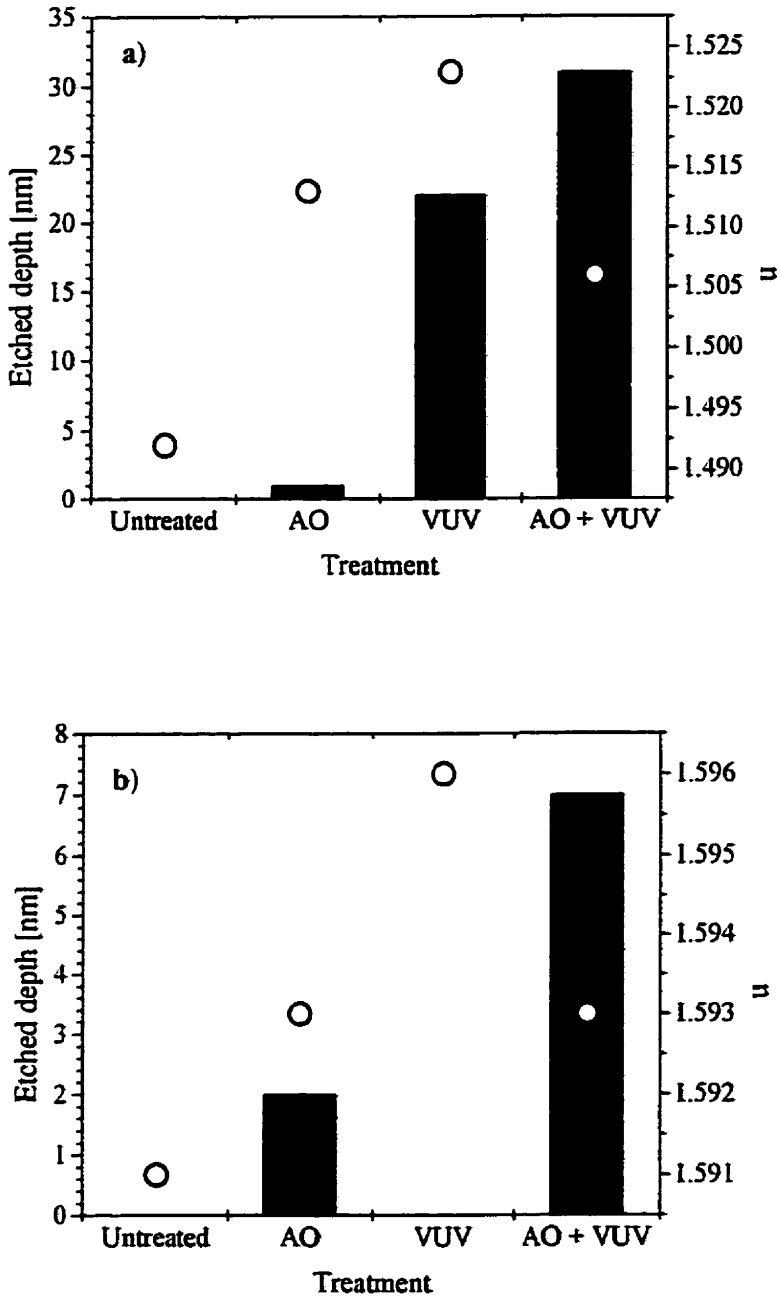


Figure 5.8 Results of spectro-ellipsometric measurements for (a) PMMA and (b) PS: ■ removed thickness, d [nm] ; O refractive index, n.

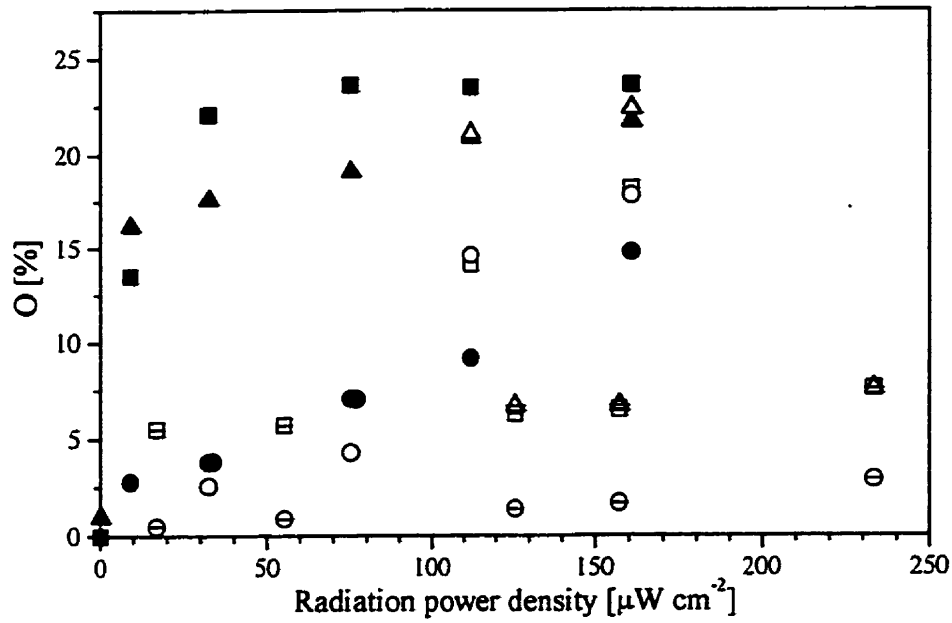


Figure 5.9 Radiation power density dependence of the concentration of chemically bound oxygen, [O], at the hydrocarbon surfaces: ● HTC, ■ PE and ▲ PS. Open-strikethrough symbols correspond to treatment (1), open symbols to treatment (2) and black symbols to treatment (3).

atmosphere: unfortunately, exposure to atmosphere was unavoidable before XPS analysis. HTC is always seen to display a lower [O] value than the other materials, since it is more susceptible to chain scission and the formation of volatile products, as already discussed. In this case, the non-zero [O] values for the case of VUV treatment may be explained by hydrogen abstraction and cage-trapping of the formed radical, and/or by the formation of molecules with higher molecular mass with increasing irradiation dose; [40] scission products of these molecules do not desorb as readily, and they are oxidized when exposed to the ambient atmosphere. The highest [O] values, for PE and PS, were obtained following treatment (3), due to the continuous creation of oxidized sites during irradiation; the observed enhanced polymer surface oxidation is in agreement with the results of Holländer [13, 22] and Wells. [70] In the case of PS, the same [O] value is observed

following treatment (2), in accordance with the long oxidative initiation period observed in the weight loss measurements of this polymer. A similar correlation can be made for HTC, where the highest [O] is also obtained for treatment (2), the observed values being close to those of PE. This suggests that oxygen diffusion and reaction with subsurface radicals may play an important role in treatment (2).

Turning to Fig. 5.10, PMMA (which, of course, contains O in its chemical structure) shows a different trend: while [O] values of samples treated in the presence of AO remain close to that of virgin PMMA, treatment (1) results in a [O] decrease due to the depletion of oxygen-containing moieties from the near-surface region; the [O] values are seen to approach those of PE for the highest VUV doses.

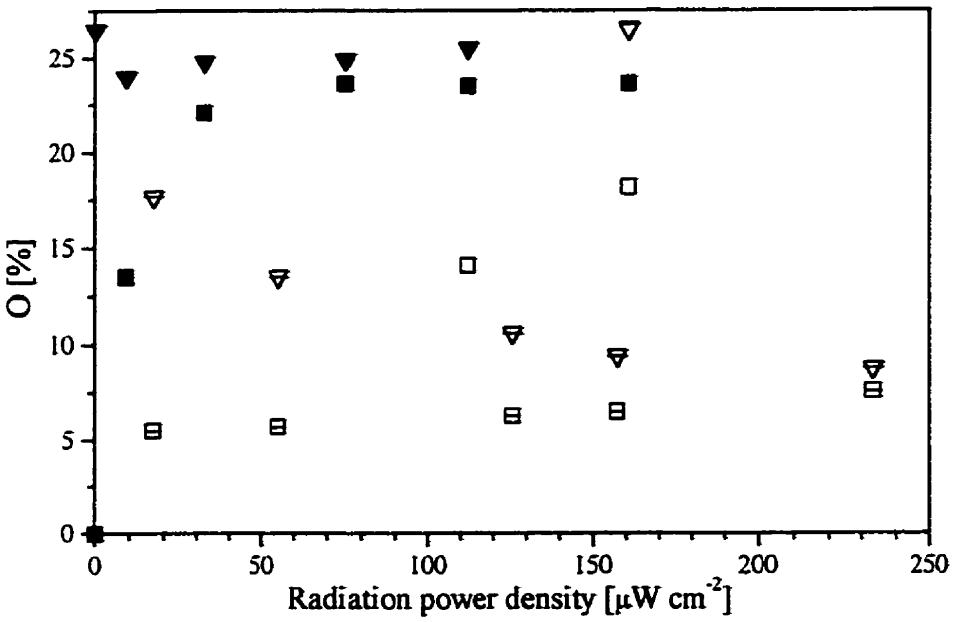


Figure 5.10: Radiation power density dependence of the concentration of chemically bound oxygen, [O], at the PMMA (▼) surfaces compared with those for PE (■). Open-strikethrough symbols correspond to treatment (1), open symbols to treatment (2) and black symbols to treatment (3).

The high resolution C 1s XPS spectra of PE and HTC, presented in Fig. 5.11, provide additional useful information: while the peak of PE corresponding to the C-C and C-H bonds broadens with treatment (1), no such effect is observed for HTC, the reason being that this broadening is due to crosslinking, which occurs to a much lesser degree in the low-mass oligomer. The spectra of samples exposed to AO - treatments (2) and (3) - show features corresponding to a wide variety of oxygen-containing moieties. For the irradiation with the near-monochromatic VUV radiation, [O] values are smaller than those obtained with the broad-band radiation; this may indicate the formation of fewer long-lived radicals for case (1). However, for condition (3), the strongly-reduced concentration of AO species in the gas phase seems to be more important than the lower number of activated sites for oxygen attack. This is confirmed by the C 1s spectrum shown in Fig 5.12.a, where one observes fewer types of oxygen-containing functionalities created by the irradiation in the O_2 atmosphere than for the same treatment with broad-band irradiation (see Fig. 5.11).

In the case of PMMA, see Fig. 5.13, the C 1s spectra show destruction of the ester group, depletion of oxygen-containing moieties from the surface during treatment (1) with the appearance of new functionalities during treatment (3). For the case of near-monochromatic irradiation, [O] decreases with treatment (1), but increase under treatment (3), as noted in the insert of Fig. 5.7.b; however, as suggested by the C 1s spectra in Fig. 5.12 (b) and (c), this does not appear to significantly alter the surface composition, in agreement with the main chain scission mechanism proposed by Ueno. [54]

The AFM topography measurements show smoothing of all polymer surfaces after treatment (1), as shown in Fig. 5.14 for the case of PE, while exposure to AO either results in no change, or sometimes in a roughening of the surface. In the case of PS, the smoothing effect is observed also following treatment (3). The reasons for these effects are still under investigation. Nevertheless, one can postulate a mechanism for the

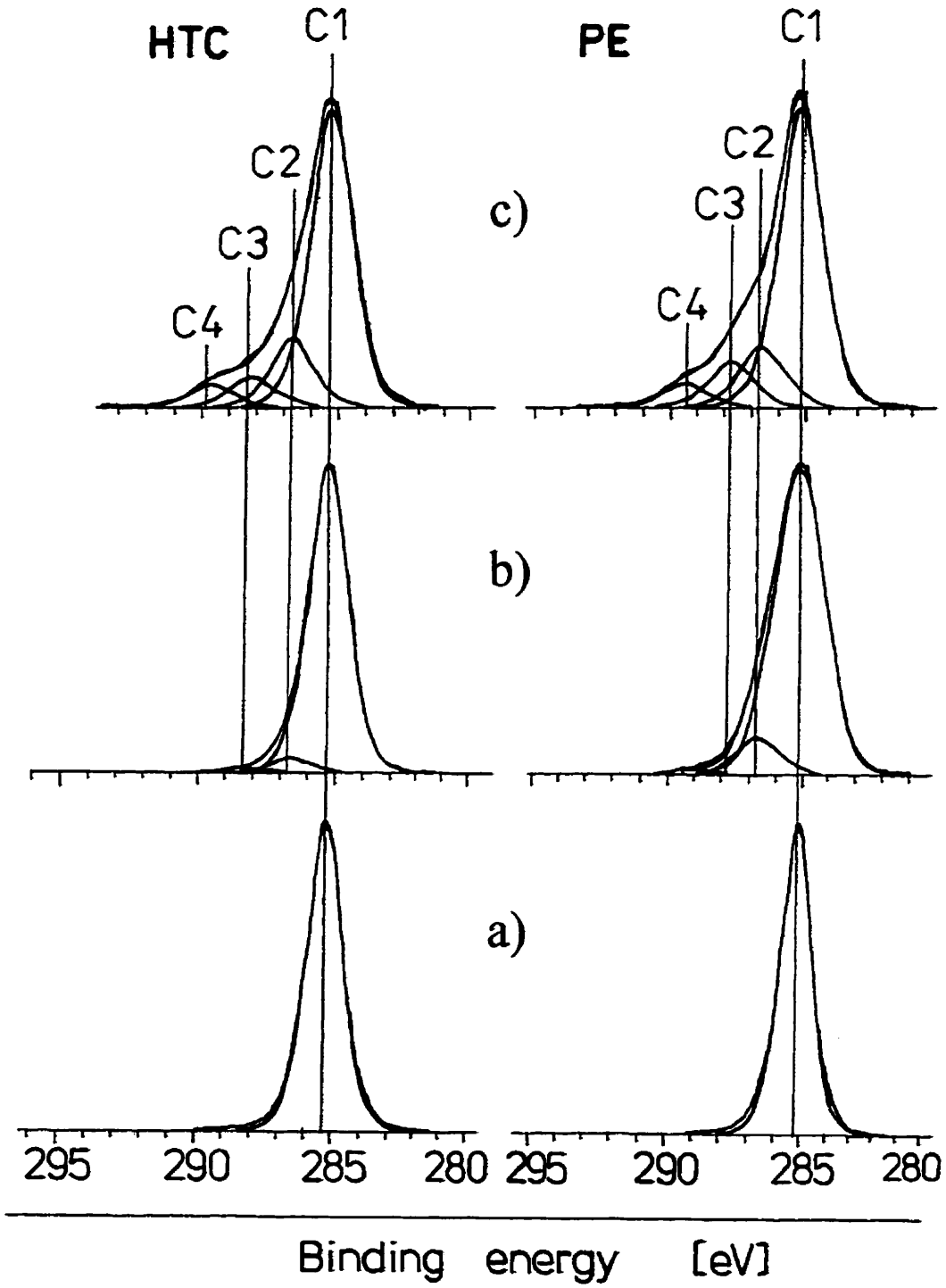


Figure 5.11 C 1s XPS spectra of PE and HTC: a) untreated; b) treatment (1) and c) treatment (3). Spectral features are designated as follows: C1 (C-H, C-C), C2 (C-O), C3 (C=O, O-C-O), C4 (O=C-O).

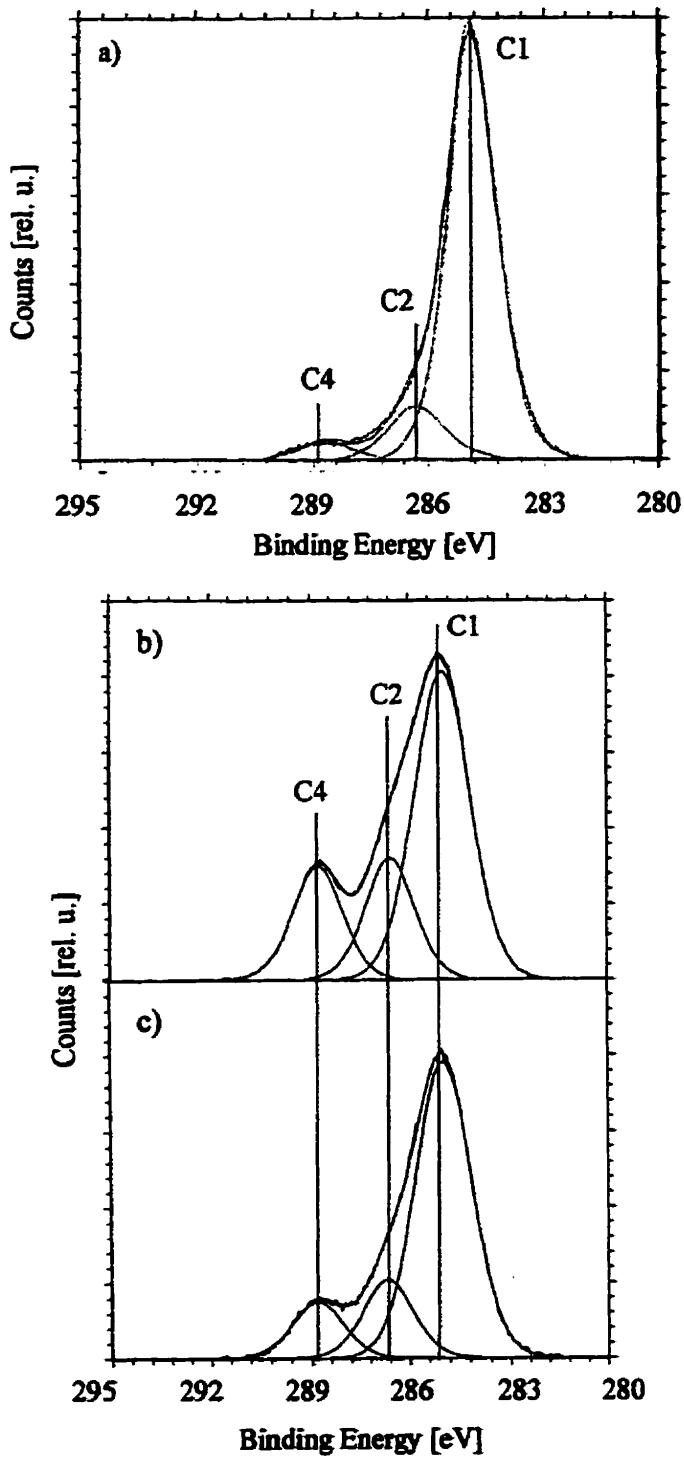


Fig. 5.12 High resolution C(1s) XPS spectra of samples treated with near-monochromatic VUV radiation from H_2/Ar mixture plasma: (a) PE in 300 mTorr O_2, (b) PMMA in vacuum, (c) PMMA in 300 mTorr O_2.

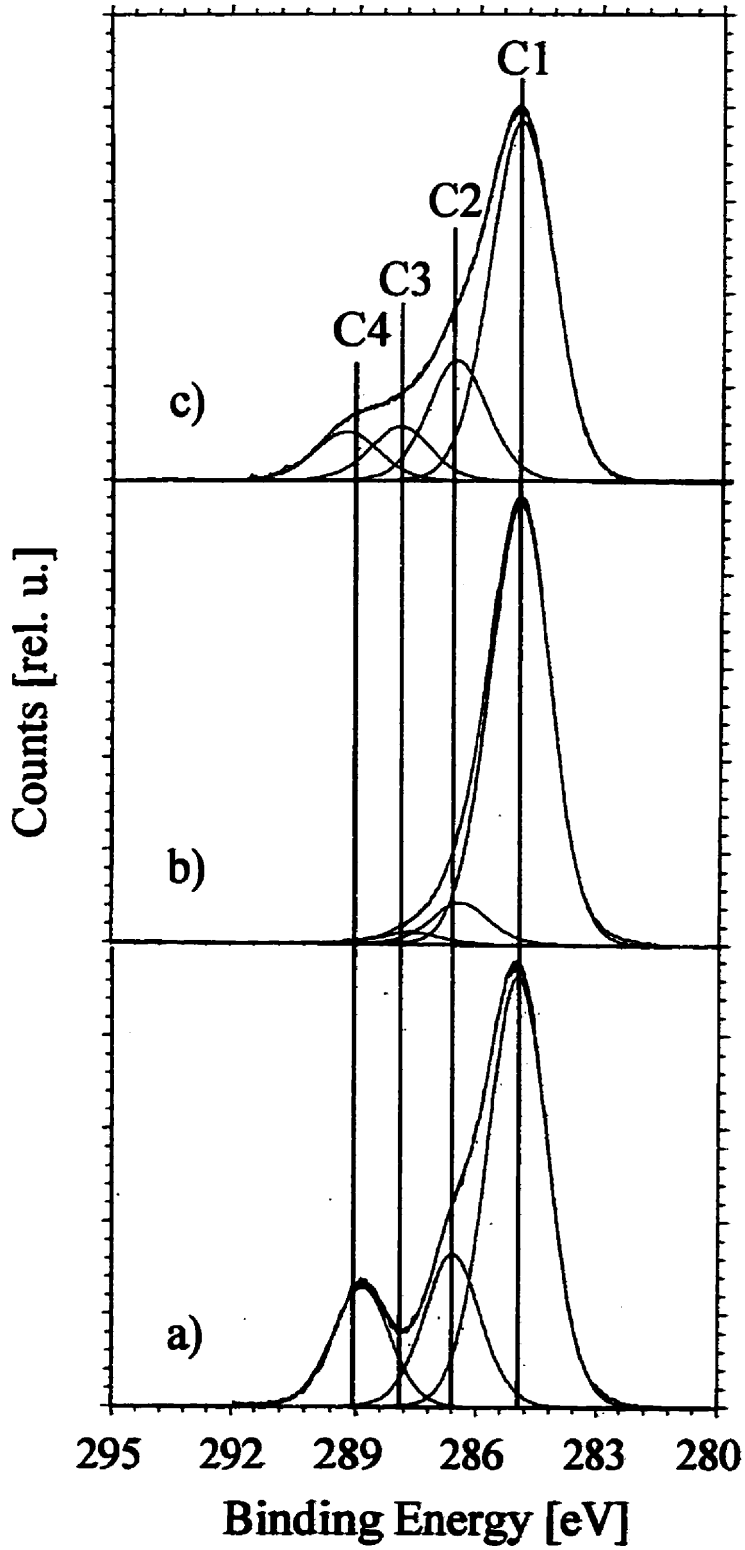
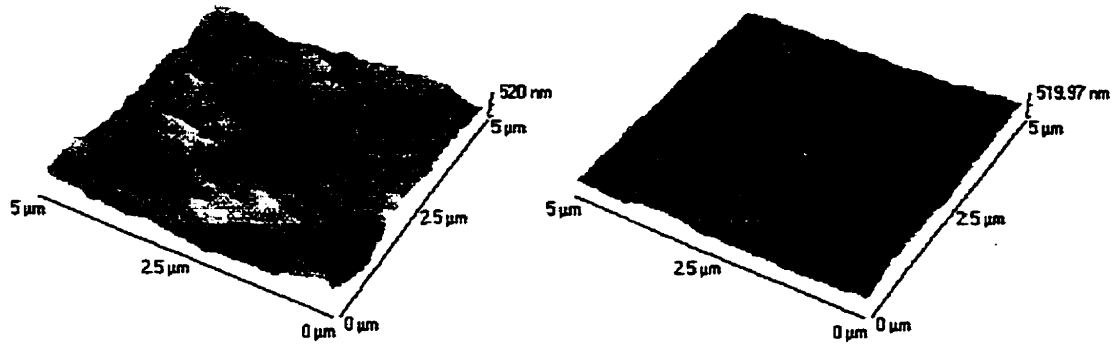


Fig. 5.13 C 1s XPS spectra of PMMA: a) untreated, b) treatment (1) and c) treatment (3). Spectral feature assignments are the same as in the caption of Fig. 11.



a) b)

Figure 5.14 Surface topography of PE: a) untreated, b) VUV exposed under vacuum.

smoothing of PE observed under treatment (1), in which cross-linking occurs mainly in the amorphous phase and at its boundaries, rather than in the crystalline regions, due to the higher mobility of radicals in the former. [71, 72] In this way, the amorphous phase also becomes "organized", via the formation of a three-dimensional network, and its etch rate becomes comparably low with that of the crystalline phase. This does not occur in the case of treatment (3), where the radicals formed are readily oxidized, and preferential etching takes place in the amorphous regions of the semi-crystalline polymers. [73, 74]

5.4.4 General discussion and conclusions

We have clearly shown that polymers are ablated (etched) during VUV exposure, and that the etch rate of any given polymer depends on its chemical structure (which, in turn, determines its absorption coefficient in the UV/VUV spectral region), and on the intensity and spectral distribution of the impinging VUV radiation. This radiation gives rise to photochemically-induced chain scissions at the polymer surface, and down to some depth below the surface (typically a few tens of nm). Depending upon whether O_2 is present or not, volatile fragments and oxidation products are liberated at the surface, and cross-linking reactions occur in the near-surface layer.

The etch rates induced by reactive oxygen species (AO) or by VUV radiation alone are smaller than those observed when both are present simultaneously. The QCM etch rate measurements, together with XPS and ellipsometric data, provide conclusive evidence for the synergistic interaction of VUV and AO. This result agrees with those obtained from LEO simulations: the "thermal" atomic oxygen etch rates, which are very low, are significantly increased in the presence of VUV. [75] Smoothing and crosslinking of the surface is observed after VUV exposure, and it suggests that such a treatment may be a viable route for achieving polymer surfaces for which these characteristics are required. As an ever-present component of the plasma environment, VUV radiation plays an important role in polymer etching, and in the formation of an "interphase" during all plasma-assisted processing of polymers, including plasma-assisted deposition.[76]

Acknowledgments

The authors would like to thank A. Bergeron for the ellipsometric measurements, J. Roch for valuable assistance during the first stages of the experiment, and J. Cerny, G. Jalbert for their skillful technical support. We are grateful to GaSonics International, San Jose, CA for providing the VUV monochromator, to the Canadian Standards Association (CSA), especially to T. Yeh for his help with the calibration experiments. B.R. Chan, G. Czeremuszkin, H. Esrom, A. Holländer, U. Kogelschatz, K.F. Lin, E.M. Liston, L. Martinu, P.F. Murphy, P. Mark, S. Poulin, M. diRenzo, N. Schühler, and A.J. Slavin are thanked for their advice, and for valuable discussions. This work has been supported by research grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and from the Fonds «Formation de Chercheurs et Aide à la Recherche» (FCAR) of Québec; the latter organization also awarded one of us (A.C.F.) a post-graduate scholarship.

5.4.5 References :

[1] I.W. Boyd and R.B. Jackman, eds., *Photochemical Processing of Electronic Materials*, Academic Press, London (1992)

[2] R. Allen, *Semicond. Int.* **20**(10), 72 (1997)

[3] U. Kogelschatz, B. Eliasson and W. Egli, Proc. *International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG XXIII)*, Toulouse, France (1997)

[4] U. Kogelschatz, *Appl. Surf. Sci.* **54**, 410 (1992)

[5] M.R. Wertheimer, L. Martinu, and E.M. Liston, Plasma sources for polymer surface treatment, in *Handbook of Thin Film Process Technology*, D.A. Glocker, S.I. Shah, eds., IOP Publishing, Bristol (1996), E3.0:1

[6] R. d'Agostino, P. Favia, and F. Fracassi, eds., *Plasma Processing of Polymers*, NATO ASI Series E: Applied Sciences **346**, Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1997)

[7] M.R. Wertheimer, L. Martinu, J.E.Klemberg-Sapieha and G. Czeremuszkin, Plasma treatment of polymers to improve adhesion, in *Adhesion Promotion Techniques. Technological Applications*, K.L. Mittal, A. Pizzi, eds., Marcel Dekker Inc., New York (1999), p. 139

[8] M. Hudis and L.E. Prescott, *Polymer Lett.* **10**, 179 (1972)

[9] M. Hudis, J. *Appl. Polym. Sci.* **16**, 2397 (1972)

[10] M. Hudis and L.E. Prescott, *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 451 (1972)

[11] F.D. Egitto and L.J. Matienzo, *Polym. Degrad. Stabil.* **30**, 293 (1990)

[12] E.M. Liston, *J. Adhesion* **30**, 199 (1989)

[13] A. Holländer, J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer, *Macromolecules* **27**, 2893 (1994)

[14] A.C. Fozza, J. Roch, J.E. Klemberg-Sapieha, A. Kruse, A. Holländer, and M.R. Wertheimer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **131**, 205 (1997).

[15] M.R. Wertheimer, A.C. Fozza, and A. Holländer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **151**, 65-75 (1999)

[16] H. Yasuda, *J. Macromol. Sci.-Chem. A* **10**, 383 (1976)

[17] D.T. Clark and A.Dilks, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **15**, 2321 (1977).

[18] V.N. Vasilets, L.A. Tikhomirov, and A.N. Ponomarev, *Khim. Vys. Energ.* **15**, 147 (1981)

[19] E.M. Liston, *Proc. IUPAC Int. Symp. on Plasma Chem.* **ISPC-7**, 513 (1985)

[20] F. Poncin-Epaillard, J.C. Brosse, and T. Falher *Macromolecules* **30**, 4415 (1997)

[21] R. Wilken, A. Holländer and J. Behnisch, *Plasmas and Polymers* **3**, 165 (1998).

[22] A. Holländer, J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **33**, 2013 (1995)

[23] A. Holländer, J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer, *Surface and Coatings Technol.* **74-75**, 55 (1995)

[24] A. Holländer, J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **34**, 1511 (1995)

[25] A. Fozza, J. Roch, J.E. Klemberg-Sapieha, A. Kruse, A. Holländer, M.R. Wertheimer, *ACS Polymer Preprints* **38**, 1097 (1997)

[26] M. Nitschke, PhD Thesis, Technical University Chemnitz-Zwickau, Germany, (1995)

[27] A.C. Fozza, A. Kruse, A. Holländer, A. Ricard, and M.R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 72 (1998).

[28] C. Lu and A.W. Czanderna (1984). *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances, Methods and Phenomena. Their Applications in Science and Technology*. 7, S.P. Wolsky, A.W. Czanderna, eds., Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

[29] H. Okabe, *Photo-chemistry of Small Molecules*, John Wiley & Sons, New York (1978), pp. 139-183.

[30] L.C. Lee, T.G. Slanger, G. Back and R.L. Sharpless, *J. Chem. Phys.* **67**, 5602 (1977)

[31] R.H. Partridge *J. Chem. Phys.* **45**, 1679 (1966).

[32] R.H. Partridge *J. Chem. Phys.* **45**, 1685 (1966).

[33] R.A. George, D.H. Martin and E.G. Wilson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 871 (1972).

[34] Yu.A. Cherkasov, L.N. Vinokurova, O.M. Sorokin and V.A. Blank, *Sov. Phys. - Solid State* **11**, 1590 (1970).

[35] J.J. Ritsko and R.W. Bigelow, *J. Chem. Phys.* **69**, 4162 (1978).

[36] J.J. Ritsko, L.J. Brillson, R.W. Bigelow and T.J. Fabish, *J. Chem. Phys.* **69**, 4162 (1978).

[37]Yu.L. Dorofeev and V.E. Skurat, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **249**, 1142 (1979).

[38] V.E. Skurat and Yu.L. Dorofeev, *Angew. Makromol. Chem.* **216**, 205 (1994).

[39] I.G Gorodetskii, V.E. Skurat and V.L. Tal'roze, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **227**, 652 (1976).

[40] St. Weidner, A. Holländer and G. Kühn, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 447 (1997).

[41] G. Kühn., St. Weidner., R. Decker and A. Holländer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 914 (1997).

[42] R.A. George, D.H. Martin and E.G. Wilson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 871 (1972).

[43] J.F. Rabek, *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers. Theory and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester (1987).

[44] J.F. Rabek, *Photodegradation of Polymers. Physical Characteristics and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (1996).

[45] J.F. Rabek and B. Rånby, *J. Polym. Sci. A* **12**, 273 (1974)

[46] A. Torikai, *Angew. Makromol. Chem.* **216**, 205 (1994)

[47] C.-M. Chan, T.-M. Ko and H. Hiraoka, *Surf. Sci. Rep.* **24**, 1 (1996)

[48] W.L. Buck, B.R. Thomas and A. Weinreb, *J. Chem. Phys.* **48**, 549 (1968)

[49] Y. Mimura, T. Okhubo, T. Takeuchi and K. Sekikawa, Japan. *J. Appl. Phys.* **16**, 541 (1978)

[50] N. Ueno, T. Mitsuhata, K. Sugita and K. Tanaka, Japan. *J. Appl. Phys.* **27**, 1723 (1988)

[51] I.E. Ferincz, Cs. Tóth and J.F. Young, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 828 (1997)

[52] K. Kudo, T. Iwabuchi, K. Mutoh, T. Miyata, R. Sano and K. Tanaka, Japan. *J. Appl. Phys.* **29**, 2572 (1990)

[53] B. Dickens, J. W. Martin and D. Waksman, *Polymer* **25**, 706 (1984)

[54] N. Ueno, T. Mitsuhata, K. Sugita, K. Tanaka, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **60**, 69 (1989)

[55] H. Esrom and U. Kogelschatz, *Thin Solid Films* **218**, 231 (1992)

[56] J.-Y. Zhang, H. Esrom, U. Kogelschatz and G. Emig, Modification of polymers with UV excimer radiation from lasers and lamps, in *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, K.L. Mittal, ed., VSP BV, Utrecht (1996) p. 153

[57] M. Horvath, L. Bilitzky and J.A. Huttner, *Ozone, Topics in Inorganic and General Chemistry* **20**, R.J.H. Clark, ed., Elsevier - Akadémiai Kiadó, Budapest (1985)

[58] E.C. Onyiriuka, *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 2187 (1993)

[59] Y. Kamiya and E. Niki, Oxydative degradation, in *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, H.H.G. Jellinek, ed., Elsevier, Amsterdam (1978), p. 80

[60] M.A. Golub, *Macromolec. Chem., Macromolec. Symp.* **53**, 379 (1992)

[61] D.G. Zimcik, M.R. Wertheimer, K.G. Balmain and R. C. Tennyson, *A.I.A.A. J. Spacecraft and Rockets* **28**, 652 (1991)

[62] F. Normand, A. Granier, P. Leprince, J. Marek, M.K. Shi and F. Clouet, *Plasma Chem. Plasma. Process.* **15**, 173 (1995)

[63] H.H.G. Jellinek, Reaction of polymers with polluant gases, in *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, H.H.G. Jellinek, ed., Elsevier, Amsterdam (1978), p. 432

[64] L.J. Gerenser, *J. Adhesion Sci. Technol.* 7, 1019 (1993)

[65] M. Strobel, M.J. Walzak, J.M. Hill, A. Lin,E. Karbashewski and C.S. Lyons, A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces, in *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, K.L. Mittal, ed., VSP BV, Utrecht (1996), p. 233

[66] C. Harrison, M. Park, P.M. Chaikin, R.A. Register, D.A. Adamson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 544, (1998)

[67] S.J. Moss, A.M. Jolly and B.J. Tighe, *Plasma Chem. Plasma Process.* **6**, 401 (1986)

[68] Ph.S. Bailey, ed., *Ozone Reactions with Organic Compounds*, in *Advances in Chemistry Series* **112**, American Chemical Society, Washington DC (1972)

[69] A. Holländer, J. Behnish and M.R. Wertheimer, Plasma vacuum UV effects on polymers, in *Plasma Processing of Polymers*, R. d'Agostino, P. Favia, and F. Fracassi, eds., NATO ASI Series E: Applied Sciences **346**, Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1997), p. 411

[70] R.K. Wells, J.P.S. Badyal, I.W. Drummond, K.S. Robinson and F.J. Street, *Polymer* **34**, 3611 (1993)

[71] H. Kashiwabara, S. Shimada and Y. Hory, *Radiat. Phys. Chem.* **37**, 43 (1991)

[72] H. Kashiwabara, *Radiat. Phys. Chem.* **32**, 203 (1988)

[73] C. Robertson, M.R. Wertheimer, D. Fournier and L. Lamarre, *IEEE Trans. on Dielectrics and Electr. Insul.* **DEI 3**, 283 (1996)

[74] V.L. Maksimov, M.D. Pukshanskii, S.Ya. Khaikin and T.G. Agnivtseva, *Vysokomol. Soyed. A* **27**, 464 (1985)

[75] S. Koonz, L. Leger, K. Albyn and J. Cross, *J. Spacecraft Rockets* **27**, 346 (1990)

[76] A.S. da Silva Sobrinho, N. Schühler, J.E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer, M. Andrews and S.C. Gujrathi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2021 (1998).

CHAPITRE 6
CONCLUSIONS

Cette thèse se propose d'aider à la compréhension des processus physiques dans les plasmas à basse pression. Les projets exposés ici portent sur l'étude de l'émission des plasmas froids et sur l'effet des rayonnements émises par les plasmas sur des matériaux polymères. Dans notre groupe de recherche, elle constitue un premier pas dans le développement d'une technologie de traitement en surface de matériaux, appuyée sur la radiation VUV.
Plus particulièrement, la thèse est divisée en deux parties majeures. La première est consacrée à la spectroscopie d'émission avec l'objectif de construire une « lampe » VUV avec des caractéristiques très bien connues, lampe d'efficacité optimale (chapitres 1 à 4). La deuxième partie a comme objectif d'utiliser cette lampe pour irradier divers polymères afin d'étudier en détail les mécanismes d'interaction des photons VUV avec ces polymères (chapitre 5).

Afin d'étudier les émissions de l'U.V. lointain, on a recouru à un spectromètre sous vide dont on a étalonné la réponse sur une échelle absolue dans l'intervalle de longueurs d'onde 100 nm $< \lambda <$ 250 nm. Nous avons accompli cette tâche en utilisant une méthode

originale, à savoir l'extrapolation théorique de l'étalonnage absolu réalisé dans le domaine UV-VIS avec deux lampes standard primaires (tungstène et deutérium).

Nous avons mis en évidence une forte émission dans l'ultraviolet lointain provenant des plasmas H_2 et O_2 et leurs mélanges avec argon ; l'hydrogène, en particulier, émet une forte densité de puissance dans la gamme 112 nm $\leq \lambda \leq$ 180 nm (environ 250 $\mu W/cm^2$), ce qui le rend particulièrement utile comme gaz émetteur pour notre lampe.

A partir des mesures de intensité pour les raies atomiques on a conclu que :

- avec l'augmentation de la pression du gaz, une fraction de plus en plus grande de la puissance couplée dans le gaz est dépensée dans les processus moléculaires;
- l'augmentation de la puissance cause l'augmentation de la densité électronique;
- la recombinaison aux parois joue un rôle très important, surtout dans le cas d'un plasma d'hydrogène, car le coefficient de recombinaison aux parois dépend très sensiblement de la température.

Une autre information qu'on a obtenue par l'étude spectroscopique de la radiation ultraviolette lointaine est l'évolution de la concentration des atomes dans la post-décharge avec le changement de la pression. Ceci a été fait à partir de l'évolution des raies résonnantes avec la pression à puissance constante (figures. 5 et 6 de l'article 1). Pour un plasma d'oxygène on observe le phénomène d'auto-absorption caractéristique à l'augmentation de la densité des atomes d'oxygène, tandis que pour un plasma d'hydrogène ce phénomène ne se fait pas remarquer. Dans le cas de l'hydrogène, on peut conclure que la concentration des atomes diminue considérablement dans la post-décharge avec l'augmentation de la pression.

Les mélanges étudiés (Ar-H_2 et Ar-O_2) présentent une forte émission de raies atomiques dans l'ultraviolet lointain, plus forte que celle des gaz moléculaires purs, causé par un transfert

collisionel efficace d'énergie envers les gaz moléculaires. Cette radiation, elle aussi, peut être utilisée comme source pour le traitement en surface de matériaux polymères.

Dans notre système plasma l'émission ultraviolette est bien corrélée avec celle mesurée par OMA dans le domaine $250 \leq \lambda \leq 500$ nm: on observe un comportement similaire des spectres dans la région de superposition des deux domaines spectraux étudiés ici .

L'effet de la fréquence d'excitation, f, a été étudié pour la première fois dans le domaine VUV pour les plasma d'hydrogène pur et du mélange 7% hydrogène - 93% argon avec le même dispositif optique que celui utilisé dans l'étude de l'influence de p et P.

Dans le cas d'un plasma d'hydrogène pur, nous avons démontré que l'augmentation des intensités de raies atomiques que nous avons observée aux fréquences supérieures à 80 MHz est causée par l'augmentation du taux de dissociation moléculaire. Nos résultats montrent une bonne corrélation avec les prédictions théoriques de Winkler (1993) : on observe une transition de la FDEE non-stationnaire vers la stationnarité. Les résultats de nos expériences dans le domaine VUV ont été également corrélés avec celles des expériences dans le domaine visible de St-Onge (1992, 1994), qui a utilisé l'actinométrie. Le même rapport de densités de populations pour les deux extrêmes du domaine de fréquence employé a été obtenu, mais, dans notre cas, le domaine de transition a été plus précisément défini.

Pour le plasma du mélange Ar-H_2, on a montré que la fonction FDEE est stationnaire, en utilisant les données de Sà et al (1994). Par la méthode de l'actinométrie "étendue", on a montré que le taux de dissociation de molécules d'hydrogène ne varie pas avec la fréquence. On a également montré une différence entre les mécanismes d'excitation des différentes raies atomiques: pour Lyα l'excitation dissociative est responsable d'environ 30% de l'intensité totale de la raie et elle n'a pas une contribution importante pour les raies étudiées dans le visible. Ceci correspond bien aux estimations des études d'actinométrie.

Pour le plasma du mélange H_2 / Ar, la variation d'intensité des raies atomiques a pu être interprétée à l'aide du modèle de Moisan et al. (1991), comme le résultat de la variation de ν/ω en fonction de *f*, évolution d'une FDEE de type DC (<<A>>) vers une maxwellienne (<<M>>). Les taux d'excitation obtenus expérimentalement et ceux prédits par le modèle montrent la même variation avec le seuil d'excitation de chaque raie.

Même si la variation des caractéristiques spectraux avec la fréquence pour les deux plasmas étudiés est qualitativement semblable, les mécanismes à la base de cette variation sont très différents: dans le cas d'un plasma d'hydrogène, on observe une transition d'une fonction non-stationnaire vers la stationnarité, tandis que dans le cas d'un plasma de mélange H_2/Ar il y a une modification de la FDEE stationnaire. Les résultats de nos expériences peuvent être comparés avec ceux obtenus dans les processus de dépôt par plasma; à cause de son énergie élevée, la radiation VUV joue sans doute un rôle important dans l'initiation des processus photochimiques, dans la phase gazeuse et à la surface des matériaux.

Donc, en résumé, dans la première partie de nos traveaux, on a optimisé la composition du gaz afin d'obtenir de très hauts flux de photons dans l'U.V. lointain : radiation de large bande (plasma micro-onde dans hydrogène) ou radiation presque monochromatique (mélange H_2 / Ar) pour les traitements photochimiques de surfaces polymères.

Dans la deuxième partie (traitements de polymères), on a mis en évidence, pour la première fois, *in situ* et en temps réel, la gravure de différents matériaux polymères sous l'action de l'U.V. lointain, en présence ou non des espèces actives d'oxygène, à l'aide d'un système muni d'une microbalance à cristal de quartz ("QCM") thermo-stabilisée.

On a démontré que les mesures de gravure sont corrélées avec la structure chimique du polymère, qui détermine le coefficient d'absorption dans le VUV/UV, et avec l'intensité de la distribution spectrale de la radiation VUV incidente. La radiation VUV/UV cause

des réactions de dissociation photochimique à la surface du polymère et quelques dizaines de nm dessous de celle-là. Les mécanismes envisagés dépendent fortement de la présence d'oxygène dans la chambre d'irradiation. Des fragments volatils et de produits d'oxydation sont libérés à la surface et des réactions de réticulation ont lieu dans la couche prés de la surface.

Les taux de gravure, déterminés indépendamment, provenant de l'effet des especes actives d'oxygène (AO) ou du VUV sont plus faibles que le taux mesuré dans leur présence simultanée. Les taux de gravure mesurés par le QCM, les mesures XPS et d'ellipsométrie spectroscopique ont montré l'action synergique de VUV-AO. Après l'irradiation avec le VUV on observe le lissage et la réticulation de la surface, ce qui peut représenter une voie viable dans le traitement des surfaces ayant comme objectif ces caractéristiques spécifiques. Les résultats présentés ici ont aidé à la compréhension du rôle joué par le VUV pendant le traitement de polymères par les procédés plasma, surtout en ce qui concerne la formation de "l'interphase" dans le cas du dépôt par plasma.

6.1 Perspectives et recommandations

Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet de doctorat ont révélé un nombre considérable de sujets à approfondir et à améliorer. La suite de ce projet pourra comprendre l'étude des émissions provenant d'autres plasmas d'intérêt pour notre laboratoire, dans les domaines élargis de fréquences et dans la réalisation d'une modélisation simple pour l'émission ultraviolette lointaine provenant des plasmas. Notre laboratoire est sur le point de démarrer des études de photo-CVD avec des lampes excimère, nouvelles sources d'efficacité élevée dans le domaine de l'ultraviolet lointain. Notre groupe de recherche est également impliqué dans l'étude de la protection des polymères dans l'espace, matériaux utilisées largement dans la construction d'engins spatiaux. Les expériences dédiées à l'effet du VUV sur les polymères couverts par des couches protectrices, sont très encourageantes.

La spectroscopie VUV peut fournir des informations directes sur le flux de photons de haute énergie qui arrivent au substrat lors d'un procédé plasma. On pourrait concevoir un système avec un débit faible d'un gaz neutre qui pourrait empêcher la formation d'un dépôt sur la fenêtre pendant le processus de dépôt par plasma, afin de mesurer la radiation VUV émise par les plasmas technologiques. Il sera également utile d'employer, en parallèle avec les mesures spectroscopiques, d'autres méthodes de diagnostic capables de fournir des informations complémentaires, par exemple la sonde de Langmuir pour mesurer n_e et T_e. Afin de faciliter l'utilisation du spectromètre VUV et de mieux connaître la fonction de transfert de cet appareil, l'acquisition d'une source standard de référence sera recommandable (Ajello, 1988). D'autres solutions, plus encombrantes, seraient l'acquisition d'un détecteur-photodiode standard NIST pour l'ultraviolet lointain, ou l'accès à une source synchrotron.

L'étude de l'effet de la fréquence sur d'autres domaines de f, notamment la validation de l'indépendance de l'émission pour $f > 200$ MHz (Beneking et Anderer, 1992) ainsi que l'étude de cette dépendance pour d'autres gaz d'intérêt, serait un autre chemin intéresant à suivre. Le processus d'excitation collisionnelle des atomes est certainement le plus important mécanisme de perte d'énergie par collision pour les électrons. En utilisant un modèle collisionnel-radiatif similaire à ceux publiés par M. Moisan et C.M. Ferreira, on pourrait estimer l'émission dans le domaine VUV pour certains gaz moléculaires, dont O_2, H_2, et pour les mélanges d'Ar-gaz moléculaire (avec une faible concentration de gaz moléculaire) et même pour des mélanges de gaz moléculaires. La disponibilité, de plus en plus grande, de données sur les sections efficaces impliquées, même accessible sur Internet, et la puissance de calcul de la nouvelle génération d'ordinateurs faciliteront cette tache.

Nous avons effectué des mesures de la variation de la masse des films de polyéthylène, d'hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$), de PMMA et de polystyrène sous l'action du VUV. D'autres films de polymères d'intérêt pour notre groupe de recherche (par exemple: le polyéthylène terephtalate, le polyimide, le polycarbonate et les fluoropolymères) peuvent être le sujet

d'investigations futures afin d'etudier, dans ces cas aussi, l'effet de la radiation ultraviolette et des espèces actives d'oxygène. Une étude en parallèle par la spectroscopie de masse pendant l'irradiation donnerait une information plus détaillée sur les fragments gazeux provenant des polymères de structure chimique complexe. D'importantes informations pour le traitement en surface de polymères pourraient être obtenues d'un système intégré de mesure in-situ (XPS, ellipsométrie); ceci éviterait la contamination de l'échantillon pendant la remise à l'air, impossible à contourner en utilisant la méthodologie actuelle.

Une mesure complémentaire de la concentration de l'oxygène atomique, espèce généreé par photolyse VUV, servira à mieux connaître l'environnement oxydant créé dans la chambre d'irradiation (par exemple, en employant les techniques de chemiluminescence). La mise au point d'une chambre de traitement en quartz peut être envisagée afin d'obtenir une plus haute densité d'espèces actives, et afin de minimiser la recombinaison aux parois. Afin de munir les surfaces polymériques traitées de fonctionalités autres que celles basées sur l'oxygène, l'on pourra remplacer ce gaz par d'autres (eg. l'ammoniaque, NH_3) qui absorbent fortement dans le VUV: les premières expériences de ce dernier type se sont révélées prometteuses.

Cette étude nous a donné une meilleure compréhension des phénomènes ayant lieu dans les plasmas froids et pendant le traitement de matériaux polymères à l'aide de ces plasma. Les suggestions pour d'autres recherches faites dans ce chapitre pourraient représenter une continuation harmonieuse des études déjà complétées.

RÉFÉRENCES

d'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., de BENEDICTIS, S. et FERRARO, G. (1981a). Spectroscopic diagnostics of CF_4-O_2 plasmas during Si and SiO_2 etching processes. J. Appl. Phys., 52, 1259-1265.

d'AGOSTINO, R., COLAPRICO, V. et CRAMAROSSA, F. (1981b). The use of "actinometer" gases in optical diagnostics of plasma etching mixtures: SF_6-O_2. Plasma Chem. Plasma Process., 1, 365-375.

d'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., de BENEDICTIS, S. et FRACASSI, F. (1984). Optical emission spectroscopy and actinometry in CCl_4-Cl_2 radiofrequency discharges. Plasma Chem. Plasma Process., 4, pp. 163-178.

d'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., de BENEDICTIS, S., FRACASSI, F., LASKA, L. et MASEK, K. (1985). On the use of actinometric emission spectroscopy in SF_6-O_2 radiofrequency discharges: theoretical and experimental analysis. Plasma Chem. Plasma Proc, 5, pp. 239-253.

d'AGOSTINO, R. (1997) PE-CVD of polymer films: Mechanisms, chemistry and diagnostics. Plasma Processing of Polymers., NATO ASI Series E: Applied Sciences, 346, R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 411-421.

AJELLO, J.M., SHEMANSKY, D.E., FRANKLIN, B., WATKINS, J., SRIVASTAVA, S., JAMES, G.K., SIMMS, W.T., HORD, C.W., PRYOR, W., McCLINTOCK, W., ARGABRIGHT, V. et HALL, D. (1988) Simple ultraviolet calibration source with reference spectra and its use with the Galileo orbiter ultraviolet spectrometer. Appl. Opt., 27, 890-914.

AJELLO, J.M., SCHEMANSKY, D.E. et JAMES, G.K. (1991). Cross section for production of H(2p, 2s, 1s) by electron collisional dissociation of H_2. Astrophys. J., 371, 422-431.

AJELLO, J.M., SRIVASTAVA, S.K et YUNG, Y.L. (1982). Laboratory studies of UV emissions of H_2 by electron impact. The Werner and Lyman band system. Phys. Rev., A25, 2485-2498.

ALLEN, R. (1997). Progress in 193 nm Photoresists. Semic. Int., 9 , 72-80.

ALLIS, W.P. (1956). Motions of ions and electrons. Electron emission. Gas discharges I, S. Flügge, Handbuch der Physik, 21, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 383-444.

ALLISON, R., BURNS, J. et TUZZOLINO, A.J. (1964a). Absolute fluorescent quantum efficiency of sodium salicylate, J. Opt. Soc. Am., 54, 747-751.

ALLISON, R., BURNS, J. et TUZZOLINO, A.J. (1964b). Stability of fluorescence of sodium salicylate, J. Opt. Soc. Am., 54, 1381-1382.

AUCIELLO, O. et FLAMM, D.L., eds. (1989). Plasma Diagnostics, 1, Discharge Parameters and Chemistry. Academic Press, New York.

AUSLOOS, P. et LIAS, S.G. (1974) Far ultraviolet photochemistry of organic compounds. Chemical spectroscopy and photochemistry in the vacuum ultraviolet. C. Sandorfy, P.J. Ausloos, M.B. Robin, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, 8, D. Reidel Publ., Dordrecht.

BAUER, G. (1965). Measurement of optical radiations: The detection of electromagnetic radiation from ultra-violet to infra-red. Focal Press, London.

BEALE, D.F., WENDT, A.E. et MAHONEY, L.J. (1994). Spatially resolved optical emission for characterization of a planar radio frequency inductively coupled discharge. J. Vac. Sci. Technol., A42, pp. 2775-2779.

BENEKING, C. et ANDERER, P. (1992). Radiation efficiency of Hg-Ar surface wave discharges. J. Phys. D: Appl. Phys., 25, 1470-1482.

BIRDSALL, C.K. (1991) Particle-in-cell charged -particle simulations, plus Monte Carlo collisions with neutral atoms. PIC-MCC. IEEE Trans. Plasma Sci., 19, 65-85.

BOOTH, J.P., JOUBERT, O., PELLETIER, J., SADEGHI, N. (1991) Oxygen atom actinometry reinvestigated: Comparison with absolute measurements by resonance absorption at 130 nm. J. Appl. Phys., 69, 618-626.

BOREMAN, G.D. (1995). Transfer function techniques. Handbook of optics, M. Bass, E.W. Van Stryland, D.R. Wiliams, W.L. Wolfe, McGraw-Hill N.Y., 32.1-32.10.

BORGES, C.F.M., AIROLDI, V.T., CORAT, E.T., MOISAN, M. et GUAY, D. (1996). Very low-roughness diamond film deposition using a surface-wave-sustained plasma. J. Appl. Phys., 80, 6013-6020.

BOUNASRI, F., MOISAN, M., ST-ONGE, L., MARGOT, J., CHAKER, M., PELLETIER, J., EL KHAKANI, A. et GAT, E. (1995). Etch charachterisation of a large diameter ECR process reactor supplied by a surface-wave-sustained plasma source. J. Appl. Phys., 77, 4030-4038.

BOURDON, E.B.D., PRINCE, R.H., MORISON, W.D. et TENNYSON, R.C. (1992). Real-time monitor for thin film etching in atomic oxygen environments. Surf. Coat. Technol., 52, 51-56.

BOYCE, J.C. (1941). Spectroscopy in the vacuum ultraviolet. Revs. Mod. Phys., 13, 1-57.

BRIDGES, J.M. et OTT, W.R. (1977). Vacuum ultraviolet radiometry. 3. The argon mini-arc as a new secondary standard of spectral radiance. Appl. Opt., 16, 367-376.

BROWN, S.C. (1956). Breakdown in gases: alternating and high-frequency fields. Gas discharges II, S. Flügge, Handbuch der Physik, 22, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 531-575.

CECCAVOLI, B., et RICARD, A. (1986). Plasma spectroscopy for polymer deposition. Rev. Phys. Appl., 21, 197-199.

CHAKER, M. et MOISAN, M. (1985). Large-diameter plasma columns produced by surface waves at radio and microwave frequencies. J. Appl. Phys., 57, 91-95.

CHAKER, M., MOISAN, M. et ZAKRZEWSKI, Z. (1986). Microwave and RF surface wave sustained discharges as plasma sources for plasma chemistry and plasma processing. Plasma Chem. Plasma Process., 6, 79-96.

CHAN, C.-M., KO, T.-M. et HIRAOKA, H. (1996). Polymer surface modification by plasmas and photons. Surf. Sci. Rep., 24, 1-54.

CHARLESBY, A. (1960) Atomic radiation and polymers, Pergamon Press, Oxford.

CHELOUAH, A. MARODE, E. et HARTMANN, G. (1994). Measurements of rotational and vibrational temperature in a low-pressure plasma device using the Abel transform and a spectral slit function. J. Phys. D: Appl. Phys., 27, 770-780.

CHERKASOV, YU.A., VINOKUROVA, L.N., SOROKIN, O.M. et BLANK, V.A. (1970). Optical properties and quantum efficiency of polystyrene photoconductivity. Sov. Phys. - Solid State, 11, 1590-1591.

CISMARU, C., SHOHET, J.L (1999). Plasmas and electrical discharges - Plasma vacuum ultraviolet emission in an electron cyclotron resonance etcher. Appl. Phys. Lett., 74, 2599-2601.

CLAUDE, R., MOISAN, M., WERTHEIMER, M.R. et ZAKRZEWSKI, Z. (1987). Comparison of microwave and lower-frequency discharges for plasma polymerization. Plasma Chem. Plasma Process., 7, 451-464.

CLAUDE, R. (1990). Polymérisation par plasma: effet de la fréquence de l'onde électromagnetique entretenant la décharge. Thése de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada.

CLOUET, F., SHI, M.K., PRAT, R., HOLL, Y., MARIE, P., LEONARD, D., DE PUYDT, Y., BERTRAND, P., DEWEZ, J.-L. et DOREN, A. (1994). Multitechnique study of hexatriacontane surfaces modified by argon and oxygen RF plasmas: effect of treatment time and functionalisation, and comparison with HDPE. J. of Adhesion Sci. Technol., 8, 329-361.

COBURN, J. W. et CHEN, M. (1980). Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. J. Appl. Phys., 51, 3134-3136.

COLLIER, D. et PANTLEY, W. (1997). Deep ultraviolet coatings resist optical damage. Laser Focus World, 77-84.

COOLIDGE, A.S. (1944). Experimental verification of the theory of the continuous spectra of H_2 and D_2. Phys. Rev., 65, 236-246.

COWAN, D.O. et DRISKO, R.L. (1976). Elements of organic photochemistry. Plenum Press, New York.

DAVIS, D. et BRAUN, W. (1968). Intense vacuum ultraviolet atomic line sources. Appl. Opt., 7, 2071-2074.

DEMEO, D.A. et EL-SAYED, M.A. (1970). Ionisation potential and structure of olefins. J. Chem. Phys., 52, 2622-2629.

DOLE, M. (1972). The radiation chemistry of macromolecules. tome I. Academic Press, New York.

DOLE, M. (1973) The radiation chemistry of macromolecules. tome 2. Academic Press, New York.

DONNELLY, V.M. (1990) Optical diagnostic techniques for low pressure plasma processing, Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials. NATO ASI Series E: Applied Sciences, 176, O. Auciello, A. Gras-Marti, J.A. Valles-Abarca et D.L. Flamm, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 57-93.

DOROFEEV, YU.I. et SKURAT, V.E. (1978). Photolysis of propylene with light of 147 nm and its comparison with radiolysis. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 243, 1479-1482.

DOROFEEV, YU.I. et SKURAT, V.E. (1979). Cross-linking of several hydrocarbon polymers under the action of light at 147 and 123.6 nm. Measurement of gelation doses. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 249, 1142-1146.

FELTS, J. et LOPATA, E. (1988). Measurements of electron temperature in a capacitively coupled plasma using emission spectroscopy., J. Vac. Sci. Technol., A6, 2051-2053.

FERINCZ, J.E., TOTH, CS. et YOUNG, J.F. (1997). Imaging characteristics of poly(methylmathacrilate) at vacuum ultraviolet wavelengths. J. Vac. Sci. Technol, B15, 828-832.

FERREIRA, C.M. (1981). Theory of a plasma column sustained by a surface wave. J. Phys. D: Appl. Phys., 14, 1811-1830.

FERREIRA, C.M. (1983a) Modelling of a low-pressure plasma column sustained by a surface wave. J. Phys. D: Appl. Phys., 16, 1673-1685.

FERREIRA, C.M. et LOUREIRO, J. (1983b). Electron energy distributions and excitation rates in high-frequency argon discharges. J. Phys. D: Appl. Phys., 16, 2471-2483.

FERREIRA, C.M. et LOUREIRO, J. (1984). Characteristics of high-frequency and direct-current argon discharges at low pressures: a comparative analysis. J. Phys. D: Appl. Phys., 17, 1175-1189.

FERREIRA, C.M. (1986). Plasmas sustained by surface waves at radio and microwave frequencies: basic processes and modeling. Radiative Processes in Discharge Plasmas, J.M. Proud, L.H. Luessen, Plenum Publishing Corp., NATO ASI Series B: Physics, vol. 149, 431-466.

FERREIRA, C.M. et MOISAN, M. (1988) The similarity laws for the amintenance field and the absorbed power per electron in low-pressure surface wave produced plasmas and their extension to HF plasmas in general, Physica Scripta, 38, 382-399.

FERREIRA, C.M., ALVES, L.L., PINHEIRO, M. et SÁ, A.B. (1991). Modeling of low-pressure microwave discharges in Ar, He, and O_2: similariry laws for the maintenance field and mean power transfer. IEEE Trans. Plasma Sci., 19, 229-239.

FERREIRA, C.M., MOISAN, M. et ZAKRZEWSKI, Z. (1992). Physical principles of microwave plasma generation. Plasma Technology 4 - Microwave Excited Plasmas, M. Moisan et J. Pelletier, Elsvier, Amsterdam, 11-52.

FERREIRA, C.M. et MOISAN, M. eds. (1993). Microwave Discharges - Fundamentals and Applications. NATO ASI Series B: Physics, 302, Planum Press, New York.

FINGER, F., KROLL, U., VIRET, V., SHAH, A., BEYER, W., TANG, X.-M., WEBER, J., HOWLING, A. et HOLLENSTEIN, CH. (1992) Influence of a high excitation frequency (70 MHz) in the glow discharge technique on the process plasma and the properties of the hydrogenated amorphous silicon. J. Appl. Phys., 71, 5665-5674.

FOZZA, A.C., ROCH, J., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., KRUSE, A., HOLLÄNDER, A. et WERTHEIMER, M.R. (1997) Oxydation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasmas. Nucl. Instr. and Meth. B, 131, 205-210.

FRACASSI, F. et COBURN, J.W. (1988) Plasma assisted etching of tungsten films: A quartz-crystal microbalance study. J. Appl. Phys., 64, 1758-1761.

GATTI, H.W. et LAURIN. L.C.S.H. (1997). Four steps to a healthier vacuum system. Solid State Technol., 63-72.

GELLERT, B. et KOGELSCHATZ, U. (1991). Generation of excimer emission in dielectric barrier discharges, Appl. Phys., B52, 14-21.

GEORGE, R.A., MARTIN, D.H., WILSON, E.G. (1972). The ultraviolet spectra of polyethylene and long-chain paraffins. J. Phys. C: Solid State Phys., 5, 871-878.

GILBERT, A. et BAGOTT, J. (1992) Essentials of molecular photochemistry.Blackwell Scientific Publications, London.

GODYAK, V.A. (1990) Measuring EEDF in gas discharge plasma. Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials. NATO ASI Series E: Applied Sciences, 176, O. Auciello, A. Gras-Marti, J.A. Valles-Abarca et D.L. Flamm, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 95-134.

GORODETSKII, I.G., SKURAT, V.E. et TAL'ROZE, V.L. (1976). Temperature effect in the photolysis of polyethylene with 1470 and 1236 Å light. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 227, 652-655.

GORODETSKII, I.G., GRIGORYAN, É.A., SKURAT, V.E. et TAL'ROZE, V.L. (1977). Hydrogen formation during recombination of charges trapped in polyethylene at 77 K. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 232, 1104-1107

GOTO, H.H., SASAKI, M., OHMI, T., YAMAGAMI, A., OKAMURA, N. et KAMIYA, O. (1991). A low damage, low contaminant plasma processing system utilizing energy clean technology. IEE Trans. Semic. Manuf., 4, 111-121.

GOTTSCHO, R.A. et MILLER, T.A. (1984). Optical techniques in plasma diagnostics. Pure and Appl. Chem., 56, 189-208.

GRANIER, A., BOISSE-LAPORTE, C., LEPRINCE, P., MAREK, J. et NGHIEM, P. (1987). Wave propagation and diagnostics in argon surface-wave discharges up to 100 Torr. J. Phys. D: Appl. Phys., 20, 204-209.

GRIFFITHS, J.E. et DEGENKOLB, E.O. (1977) Spectroscopic study of radiofrequency oxygen plasma stripping of negative photoresists. II. Visible spectrum. Appl. Spectrosc., 31, 134-137.

GROTH, W. (1974) The early years of photochemistry in the vacuum ultraviolet. Chemical spectroscopy and photochemistry in the vacuum ultraviolet. C. Sandorfy, P.J. Ausloos, M.B. Robin, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, 8, D. Reidel Publ., Dordrecht.

HARSHBARGER, W.R., PORTER, R.A., MILLER, T.A. et NORTON, P. (1977) A study of the optical emission from an RF plasma during semiconductor etching. Appl. Spectrosc., 31, 201-207.

HARSBARGER, W.R. et PORTER, R.A. (1978). Spectroscopic analysis of R.F. plasmas., Solid State Technol., 21, 99-103.

HARTMAN, L.M. (1948). Theory of high frequency gas discharges. III. High frequency breakdown. Phys. Rev, 73, 316-325.

HATANO, Y. (1999) Interaction of vacuum ultraviolet photons with molecules. Formation and dissociation dynamics of molecular superexcited states. Phys. Rep., 313, 109-169.

HAVENS, M.R., BIOLSI, M.E. et MAYHAN, K.G. (1976). Survey of low temperature RF plasma polymerization and processing. J. Vac. Sci. Technol., 13, 575-584.

HERZBERG, G. et HOWE, L.L. (1959). Can. J. Phys., 37, 646.

HERZIG, H., FLEETWOOD, C.M.JR. et TOFT, A.R. (1992). Variability in the vacuum-ultraviolet transmittence of magnesium floride windows. Appl. Opt., 31, 110-114.

HOLLÄNDER, A. et WERTHEIMER, M.R. (1994a). Vacuum ultraviolet emission from microwave plasmas of hydrogen and its mixtures with helium and oxygen. J. Vac. Sci. Technol., A12, 879-882.

HOLLÄNDER, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. et WERTHEIMER, M.R. (1994b). Vacuum-ultraviolet-induced oxydation of polyetylene. Macromolecules, 27, 2893-2895.

HOLLÄNDER, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J.-E., et WERTHEIMER, M.R. (1995a) Vacuum-ultraviolet-induced oxydation of the polymers polyethylene and polypropylene. J. Polym. Sci. A, Polym. Chem., 33, 2013-2025.

HOLLÄNDER, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J.-E., et WERTHEIMER, M.R. (1995b) - Polymer oxydation induced by vacuum-ultraviolet emission. Surf. Coat. Technol., 74-75, 55-58.

HOLLÄNDER, A., BEHNISH, J. et WERTHEIMER, M.R. (1997) Plasma vacuum UV effects on polymers. Plasma Processing of Polymers., NATO ASI Series E: Applied Sciences, 346, R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 411-421.

HOLLÄNDER, A. et BEHNISH, J. (1998) Vacuum-ultraviolet photolysis of polymers. Surf. Coat. Technol., 98, 855-858.

HOLLANDT, J., KÜHNE, M. et WENDE, B. (1994). High-current hollow-cathode source as a radiant intensity standard in the 40-125 nm wavelength range. Appl. Opt., 33, 68-74.

HOLSTEIN, T., (1946). Energy distributions of electrons in high frequency gas discharges. Phys. Rev., 70, 367-384.

HOWLING, A.A., DORIER, J.-L., HOLLENSTEIN, CH., KROLL, U. et FINGER, F. (1992). Frequency effects in silane plasmas for plasma enhanced chemical vapor deposition. J. Vac. Sci. Technol., A10, 1080-1085.

HUBERT, J., BORDELEAU, S., TRAN, K.C., MICHAUD, S., MILLETTE, B., SING, R., JALBERT, J., BOUDREAU, D., MOISAN, M. et MARGOT, J. (1996). Atomic Spectroscopy with surface wave plasmas, Fresnius L. Anal. Chem., 355, 494-500.

HUDDLESTONE, R.H. et LEONARD, S.L. (1965) Plasma diagnostic techniques, Academic Press, New York.

HUDIS, M. et PRESCOTT, L.E. (1972) Surface crosslinking of polyethylene produced by the ultraviolet radiation from a hydrogen glow discharge. Polym. Lett., 10, 179-183.

INAGAKI, T., ARAKAWA, E.T., HAMM, R.N. et WILLIAMS, M.W. (1977) Optical properties of polystyrene from the near -infrared to the X-ray region and convergence of optical sum rules. Phys. Rev., B 15, 3243-3253.

JUNCK, K.L., BRAKE, M.L. et GETTY, W.D. (1991). Optical emission spectroscopy of electron - cyclotron resonance - heated helium mirror plasmas. Plasma Chem. Plasma Process., 11, 15-39.

KAKUTA, S., MAKABE, T. et TOCHIKUBO, F. (1993). Frequency dependence on the structure of radio frequency glow discharges in Ar. J. Appl. Phys., 74, 4907-4914.

KAKUTA, S., KITAJIMA, T., OKABE, Y. et MAKABE, T. (1994). Experimental study of very-high-frequency plasmas in H_2 by spatiotemporally resolved optical emission spectroscopy. Jpn. J. Appl. Phys. Part I, 33, 4335-4339.

KATAJIMA, T., TAKEO, Y., NAKANO, N. et MAKABE, T. (1998). Effects of frequency on the two-dimensional structure of capacitively coupled plasma in Ar. J. Appl. Phys., 84, 5928-5936.

KAY, E., COBURN, J. et DILKS, A. (1980). Plasma chemistry of fluorocarbours as related to plasma polymerization. Top. Curr. Chem., 94, 1-42.

KERR, G.D., WILLIAMS, M.D., BIRKHOFF, E.D. et PAINTER, L.R. (1971). Properties of some silicone diffusion - pump oils in the vacuum ultraviolet - using an open dish technique. J. Appl. Phys., 42, 4258-4261.

KEY, P.J. et PRESTON, R.C. (1977). Vacuum ultraviolet radiation scales: an accurate comparison between plasma blackbody lines and syncrotron radiation. Appl. Opt., 16, 2477-2485.

KEY, P.J. et PRESTON, R.C. (1980). Magnesium floride windowed deuterium lamps as radiance transfer standards between 115 nm and 370 nm. J. Phys. E: Sci. Instrum., 13, 866-870.

KNAPP, R.A. et SMITH, A.M. (1964). Fatigue effects in the luminescent yield of sodium salicylate, Appl. Opt., 3, 637-639.

KOKUBO, T., TOCHIKUBO, F. et MAKABE, T. (1989). Diagnostics of low-frequency CH_4 and H_2 discharge by optical emission spectroscopy, J. Phys. D.: Appl. Phys., 22, pp. 1281-1287.

KOLB, C.E., RYALI, S.B. et WORNMHOUDT, J.C. (1988). The Chemical Physics of Ultraviolet Rocket Plume Signatures. Proceedings of SPIE, 932, Ultraviolet Technology II, R.E. Huffman ed., 2-23.

KUDO, K., JWABUCHI, T., MUTOH, K., MIYATA, T., SANO, R. et TANAKA, K. (1990). Study of hydrogen vacuum ultraviolet light sources for submicron lithography. Jpn. J. Appl. Phys., 29, 2572-2576.

KUDO, K., SANAI, K., JWABUCHI, T., MUTOH, K., MIYATA, T., et TOMIKI, T. (1992). Absorption coefficient and sensitivity of positive and negative resists in the vacuum ultraviolet region. Jpn. J. Appl. Phys., 31, 401-404.

KÜHN, G., WEIDNER, ST., DECKER, R. et HOLLÄNDER, A. (1997). Derivatization of double bonds investigated by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom., 11, 914-918.

KÜHNE, M. et WENDE, B. (1985). Vacuum uv and soft X-ray radiometry. J. Phys. E: Sci. Instrum., 18, 637-647.

LAZARE, S., GRANIER, V. (1989). Kinetics of polymer photoablation. Polym. Mat. Sci. Eng., 60, 64-67.

LEVENSON, L.L. (1984). Applications of quartz crystal microbalances in surface science. Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances, C. Lu, A.W. Czanderna, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 197-219.

LISTON, E.M. (1989). Vacuum Ultraviolet Photochemical Effects in Plasma Surface Treatement. Proc. IUPAC Int. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC9), L7-L12.

LISTON, E.M., MARTINU, L. et WERTHEIMER, M.R. (1993). Plasma surface modification of polymers for improved adhesion : a critical review. J. Adhesion Sci. Technol., 7, 1091-1127.

LOCHTE-HOLTGREVEN, W (1968) Plasma Diagnostics, North Holland Publishing Co., Amsterdam.

LOMBOS, B.A., SAUVAGEAU, P. et SANDORFY, C. (1967). The electronic spectra of n-alkanes. J. Macromol. Spectr., 24, 253-269

LONG, R.L., COX, D.M. et SMITH, S.J. (1968). Elesctron impact excitation of hydrogen Lyman α radiation. J. Res. Nat. Bur. Std. A Phys. Chem., 72A, 521-535.

LOPATA, A. et COUNTRYWOOD, J. (1988). The effect of excitation frequency on emission specstra of polymerization plasmas. J. Vac. Sci. Technol., A6, 2948-2952.

LOUREIRO, J. (1993). Time-dependent electron-kinetics in N_2 and H_2 for a wide range of the field frequency including electron-vibration superelastic collisions. Phys. Rev. E, 47, 1262-1275.

LU, C. (1975). Mass determination with piezoelectric quartz crystal resonators. J. Vac. Sci. Technol., A12, 578-583.

LU, C et CZANDERNA, A.W. (1984). Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances, Methods and Phenomena. Their Applications in Science and Technology. 7, S.P. Wolsky, A.W. Czanderna, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

LU, C. (1984). Theory and practice of the quartz crystal microbalance. Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances, C. Lu, A.W. Czanderna, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 19-61

LYMAN, T. (1928). The Spectroscopy of Extreme Ultraviolet. Longmaus-Green, N.Y.

MARGENAU, H. (1948a). Theory of high frequency gas discharges. I Methods for calculating electron distribution functions. Phys. Rev., 73, 297-308.

MARGENAU, H. et HARTMAN, L.M. (1948b). Theory of high frequency gas discharges. II Harmonic components of the distribution function. Phys. Rev., 73, 309-315.

MARGENAU, H. (1948c). Theory of high frequency gas discharges. IV. Note on the similarity principle. Phys. Rev., 73, 326-328.

MARGOT, J., MOISAN, M. et RICARD, A. (1991). Optical radiation efficiency of surface-wave-produced plasmas as compared to DC positive columns. Appl. Spectrosc., 45, 260-271.

MARGOT-CHAKER, J., MOISAN, M., CHAKER, M., GLAUDE, V.M.M., LANQUE, P., PARASZCZAK, J. et SAUVÉ, G. (1989). Tube diameter and wave frequency limitations when using the electromagnetic surface wave in the m=1 (dipolar) mode to sustain a plasma column, J. Appl. Phys., 66, 4134-4148.

McTAGGART, F.K. (1967). Plasma Chemistry in Electrical Discahrges, Elsvier, Amsterdam, 1-246.

MÉREL, P., TABBAL, M., CHAKER, M., MOISAN, M. et RICARD, A. (1998). Influence of the field frequency on the nitrogen atom yield in the remote plasma of an N_2 high frequency discharge, Plasma Sources Sci. Technol., 7, 550-556.

MIMURA, Y, OHKUBO, T., TAKEUCHI, T., SEKIKAWA, K. (1978). Deep-UV photolythography. Japan. J. Appl. Phys., 16, 541-550.

MOGAB, C.J., ADAMS, A.C. et FLAMM, D.L. (1978). Plasma etching of Si and SiO_2 - The effect of oxygen additions of CF_4 plasmas. J. Appl. Phys., 49, pp 3796-3803.

MOISAN, M., BEAUDRY, C. et LEPRINCE, P. (1974). A new HF device for the production of long plasma columns at a high electron density, Phys. Lett., 50A, 125-126.

MOISAN, M., PANTEL, R., RICARD, A., GLAUDE, V.M.M., LEPRINCE, P. et ALLIS, W.P. (1979). Distribution radiale de la densité électronique et de la densité des atoms excités dans une colonne de plasma produite par une onde de surface, Rapport interne : juillet 1979, Département de Physique, Université de Montréal.

MOISAN, M., FERREIRA, C.M., HAJLAOUI, Y., HENRY, D., HUBERT, J., PANTEL, R., RICARD, A. et ZAKRZEWSKI, Z. (1982). Properties and applications of surface wave produced plasmas, Revue Phys. Appl., 17, 707-727.

MOISAN, M. et ZAKRZEWSKI, Z. (1986). Plasma sustained by surface waves at microwave and RF frequencies : experimental investigation and applications. Radiative processes in discharge plasmas, J. M. proud et L.H. Luessen, Plenum Publishing Corp., New York, 381-430.

MOISAN, M., BARBEAU, C., CLAUDE, R., FERREIRA, C.M., MARGOT, J., PARASZCZAK, J., SÀ, A.B., SAUVÉ, G. et WERTHEIMER, M.R. (1991). Radio frequency or microwave plasma reactors? Factors determining the optimum frequency of operation. J. Vac. Sci. Technol., B9, 8-25.

MOISAN, M. et WERTHEIMER, M.R. (1993). Comparison of microwave and r.f. plasmas: fundamentals and applications. Surface and Coatings Technology, 59, 1-13.

MOISAN, M., HUBERT, J., MARGOT, J. et ZAKRZEWSKI, Z. (1999). The development and use of surface-wave sustained discharges for applications. Advanced Technologies Based on Wave and Beam generated Plasmas. H. Schluter et A. Shivarava, NATO ASI Subseries 3, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, in print.

MOTORNENKO, A.P. et TULNIN, P. (1964). About some features of high frequency gas discharges. Opt. Spectrosk., 8, 628-630.

MOTORNENKO, A.P. (1965). Some optical properties of very high frequency gas discharges. Opt. Spectrosk., 9, 1074-1076.

MUMMA, M.J. et ZIPF, E.C. (1971). Dissociative excitation of vacuum ultraviolet emission features by electron impact on molecular gases I. H_2 and O_2. J. Chem. Phys., 55, 1661-1669.

MURPHY, P.J. et GARDNER, D.G. (1988). Interpretation of UV Radiometric Measurements of Spectrally Non-Uniform Sources. Ultraviolet Technology II. Proceedings of SPIE., 932, R.E. Huffman, SPIE, Bellingham, 252-257.

MYNENI, K. et KEILKOPF, J. (1988). Excited - state populations of H_2 in the positive column of a glow discharge. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 21, 2871-2878.

NARINE, S.S., HUGHES, R., SLAVIN, A.J. (1999). The use of inductively coupled plasma mass spectrometry to provide an absolute measurement of surface coverage, and comparison with the quartz crystal microbalance. Appl. Surf. Sci., 137, 204-206.

NORMAND, F., GRANIER, A., LEPRINCE, P., MAREC, J., SHI, M.K. et CLOUET, F. (1995). Polymer treatment in the flowing afterglow of an oxygen microwave discharge. Active species profile, concentrations and kinetics of the functionalization. Plasma Chem. Plasma Process., 15, 173-187

NYGAARD, K.J. (1964). The variation of the quantum efficiency of sodium salicylate with thickness of materials, Brit. J. Appl. Phys., 15, 597-599.

ODA, S., NODA, J. et MATSUMURA, M. (1990) Diagnostic study of VHF plasma and deposition of hydrogenated amorphous silicon films. Jpn. J. Appl. Phys., 29, 1889-1895.

ODA, S. (1993). Frequency effects in processing plasmas of the VHF band. Plasma Sources. Sci. Technol., 2, 26-29.

OKABE, H. (1964). Intense resonance line sources for photochemical work in the vacuum ultraviolet region. J. Opt. Soc. Am., 54, 478-481.

OKABE, H. (1978). Photochemistry of small molecules. John Wiley and Sons, New York.

OKIGAWA, A., TADOKORO, M., ITOH, A., NAKANO, N., PETROVIC, Z.L. et MAKABE, T. (1997). Three dimensional optical emission tomography of an inductively coupled plasma. Jpn. J. Appl. Phys., Part I, 36, 4605-4616.

ONARI, S. (1969). Vacuum ultraviolet absorption spectra of synthesised polymer films. J. Phys. Soc. Jpn., 26, 500-504.

PAINTER, L.N., ARAKAWA, E.T., WILLIAMS, M.W. et ASHLEY, J.C. (1980). Optical properties of polyethylene: Measurement and applications. Radiat. Res., 83, 1-18.

PARKINSON, W.W. et KEYSER, R.M. (1973). Polystyrene and related polymers. The radiation chemistry of macromolecules. Tome II. M. Dole, Academic Press, New York.

PARTRIDGE, R.H. (1966 a). Near - ultraviolet absorption spectrum of polyethylene. J. Chem. Phys., 45, 1679-1684.

PARTRIDGE, R.H. (1966 b). Vacuum - ultraviolet absorption spectrum of polyethylene. J. Chem. Phys., 45, 1685-1690.

PARTRIDGE, R.H. (1967). Vacuum ultraviolet absorption spectrum of polystyrene. J. Chem. Phys., 47, 4223-4227.

PARTRIDGE, R.H. (1972). Energy transfer in polymers. The radiation chemistry of macromolecules. Tome I. M. Dole, Academic Press, New York.

PATTERSON, D.A. et VANGHAN, W.H. (1963). Transmittance measurements of fluoride materials. J. Opt. Soc. A., 53, 851-860.

PONCIN-EPAILLARD, F., LEGEAY, G., BROSSE, J.C. (1996). Du bon usage d'un traitement plasma pour une surface polymère. Revue de l'ADAPHRO, 21, 57-62.

PORTER, R.A. et HARSHBARGER, W.R. (1979). Gas rotattional temperature in a RF plasma., J. Electron. Soc. : Solid-State Sci. Technol., 126, 460-464.

PRICE, W.C. (1961). Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Advances in Spectroscopy. H. W. Thompson ed., Acad. Press, N.Y., 56-70.

RABEK, J.F. (1987). Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers. Theory and applications. John Wiley & Sons, Chichester.

RABEK, J.F. (1996). Photodegradation of polymers. Physical characteristics and applications. Springer-Verlag, Berlin.

RAKEM, Z., LEPRINCE, P. et MAREK, J. (1990). Characteristics of a surface wave produced discharge operating under standing wave conditions. Revue Phys. Appl., 25, 125-130.

RAKEM, Z., LEPRINCE, P. et MAREK, J. (1992). Modeling of a microwave discharge created by a standing surface wave. J. Phys. D: Appl. Phys., 25, 953-959.

REIF, J., PETZOLDT, S., ELG, A.P. et MATTHIAS, E. (1989). The role of defects in laser surface damage thresholds of fluoride crystals. Appl Phys., A49, 199-204.

RHOADES, R.L. et GORBATKIN, S.M. (1994). Spatial profiling of ion and neutral excitation in noble gas electron cyclotron resonance plasmas, Appl. Phys. Lett., 65, pp. 2004-2006

RICARD, A., JACQUET, P., MICHEL H. et GAUTOIS M. (1985). Excited atomic and molecular states in reactive plasmas used for titanium nitride deposition on steel surface, J. Phys. D Appl. Phys., 18, pp. 1701-1708.

RICARD, A. (1988). Basic Physics of Plasma Discharges: Production of Active Species. Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials, O. Auciello, A. Gras-Marti, J.A. Valles-Abara et D.L. Flamm, NATO ASI Series E: Applied Science, 176, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1-34.

RICARD, A. (1996a). Reactive Plasmas, SFV, Paris.

RICARD, A. (1996b). Reactive plasmas., Supplement à la Revue "Le Vide : Science, Technique et Aplications", 280, 1-80.

RITSKO, J.J. et BIGELOW, R.W. (1978). Core excitons and the dielectric response of polystyrene and poly (2-vinylpyridine) from 1 to 400 eV. J. Chem. Phys., 69, 4162-4170.

ROCH, J. (1995). Effets de l'oxygène atomique et des rayonnements ultra-violets du vide sur le polyéthylène. Rapport de stage. École Polytechnique de Montréal.

ROMMEL, G. (1995). Notions de base en technique du vide, Supplément à la Revue "Le Vide: science, technique, et applications", 277, SFV Paris, 86-169.

ROSEN, B. (1952). Atlas des longueurs d'onde characteristiques des bandes d'emission et d'absorbtion des molecules diatomiques, Hermann, Paris.

ROUSSEAU, A., BLUEM, E., GRANIER, A., LEPRINCE, P., et MAREC, J. (1992). Determination of atomic hydrogen density in a surface wave discharge. Proc. Escampig 92, St. Petersburg, Russia, August 25-28, 1992, European Physical Society, 97-98.

ROUSSEAU, A., BLUEM, E., GRANIER, BOISSE-LAPORTE, C., GOUSSET, G. et LEPRINCE, P. (1993). Determination of atomic hydrogen density in a surface wave discharge. Proc. 11th Int Symp. on Plasma Chem. (ISPC), Loughborough, UK (IUPAC) 234-239

SÁ, A.B., FERREIRA, C.M., PASQUIERS, S., BOISSE-LAPORTE, C., LEPRINCE, P. et MAREK, J. (1991). Self-consistent modeling of surface wave produced discharges at low pressure. J. Appl. Phys., 70, 4147-4158.

SÁ, P.A., LOUREIRO, J. et FERREIRA, C.M. (1992). Effects of electron-electron collisions on the characteristics of DC and microwave discharges in argon at low pressures J. Phys. D: Appl. Phys., 25, 960-966.

SÁ, P.A., LOUREIRO, J. et FERREIRA, C.M. (1994). Time-dependent kinetics of electrons and $3p^5$ 4s levels of argon in high-frequency plasmas. J. Phys. D: Appl. Phys., 27, 1171-1183.

SAHLI, K., HOCHARD, L. et POINTU, A.M. (1993). Temperature measurements in oxygen negative glow using a sunthetic low-resolution spectrum., Meas. Sci. Technol., 4, 685-688.

SANDORFY, C. (1974) The ethane problem. Chemical spectroscopy and photochemistry in the vacuum ultraviolet. C. Sandorfy, P.J. Ausloos, M.B. Robin, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, 8, D. Reidel Publ., Dordrecht.

SAMSON, J.A.R. (1967). Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy. JohnWiley & Sons, N.Y.

SAUNDERS, R.D., OTT, W.R. et BRIDGES, J.M. (1978). Spectral irradiance standard for the ultraviolet: the deuterium lamp. Appl.Opt., 17, 593-600.

SAUVÉ, G., MOISAN, M., PARASZCZAK, J. et HEIDENREICH, J. (1988). Influence of the applied field frequency (27-2450 MHz) in high-frequency sustained plasma to etch polyimide. Appl. Phys. Lett., 53, 470-472.

SCHOEN, R.I. (1962). Absorption, ionization, and ion-fragmentation cross section of hydrocarbon vapors under vacuum-ultraviolet radiation. J. Chem. Phys., 37, 2032-2040.

SHARD, A.G. et BADYAL, J.P.S. (1991). Plasma versus ultraviolet enhanced oxydation of polyethylene. Polymer Communications, 32, 217-219.

SHI, M.K., CHRISTOUD, J., HOLL, Y., CLOUET, F., (1993). Functionalisation by cold plasmas of polymer model surfaces (hexatriacontane and octadecyloctadecanoate) studied by contact angle measurements, XPS, and FTIR spectroscopy. J. Macromolec. Sci. - Pure and Appl. Chem., A30, 219-239

SKURAT, V.E. et DOROFEEV, Y.I. (1994). The transformations of organic polymers during the illumination by 147.0 and 123.6 nm light. Angew. Makromol. Chem., 216, 205-224.

SOROKIN, O.M. et BLANK, V.A. (1970). Relationship of the absorption , photoemission, and internal photoelectric effect in polystyrene in the spectral interval 300-100 nm. Sov. Phys. - Solid State, 11, 2141-2143.

STONE, E.J. et ZIPF, E.C. (1971). Excitation of the OI (3S) and HI(4S) resonance state by the electron impact on O and H. Phys. Rev., A4, 610-613.

STONE, E.J. et ZIPF, E.C. (1971). Excitation of the Werner bands of H_2 by electron impact. J. Chem. Phys., 56, 4646-4650.

ST-ONGE, L. (1992). Caractérisation de décharges d'hydrogène entretenues par un champ de haute fréquence (40-2450 MHz) et optimisation de leur rendement en hydrogène atomique. Mémoire M. Sc., Université de Montréal, Canada.

ST-ONGE, L. et MOISAN, M. (1994). Hydrogen atom yield in RF and microwave hydrogen discharges. Plasma Chem. Plasma Process., 14, 87-116.

TAKACS, G.A., VULKANOVIC, V., TRACY, D., CHEN, J.X., EGITTO, F.D., MATIENZO, L.J. et EMMI, F. (1993). Photoetching and modification of organic polymer surface with vacuum UV radiation. Poly.Deg. and Stab., 40, 73-81.

TEGELER, E. (1990). New developments in VUV radiometry. Phys. Scr., T31, 215-222.

THOMAS, T., JAUBERTEAU, J.L., JAUBERTEAU, I., AUBRETON, J. et CATHERINOT, A. (1997). Characterisation of an argon-hydrogen microwave discharge used as an atomic hydrogen source. Effect of hydrogen dilution on the atomic hydrogen production. Plasma Chem. Plasma Process. 17, 193-206

TORIKAI, A. (1994). Photo- and radiation- induced degradation of synthetic polymers: polymer structure and stability. Angew. Makromol. Chem., 216, 225-241.

TRIVELPIECE, A.W. et GOULD, R.W. (1959). Space charge waves in cylindrical plasma columns. J. Appl. Phys., 30, 1784-1793.

TSEREPI, A.D., DEROUARD, J., SADEGHI, N., BOOTH, J.P. (1997). Kinetics of radicals of fluorocarbon plasmas for treatment of polymers. Plasma Processing of Polymers., NATO ASI Series E: Applied Sciences, 346, R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 129-146.

TUMA, D.T. (1970). A quiet uniform microwave gas discharge for lasers, Rev. Sci. Instrum., 41, 1519-1520.

UENO, N., KONISHI, S., TANIMOTO, K et SUGITA, K. (1981). Direct etching of resists by UV light. Japan. J. Appl. Phys., 20, L709-L712.

UENO, N. et SUGITA, K. (1986). Thickness dependence of etching rate in dry photoetching of organic resists. Japan. J. Appl. Phys., 25, 1455-1456.

UENO, N, MITSUHATA, T., SUGITA, K. et TANAKA, K. (1988). VUV-assisted etching of silicon (100) and poly(methyl methacrylate). Japan. J. Appl. Phys., 27, 1723-1726.

UENO, N, MITSUHATA, T., SUGITA, K. et TANAKA, K. (1989). Mass spectroscopic study of UV- and VUV-induced etching of PMMA (Energy-dependent reaction). Polym. Mat. Sci. Eng., 60, 69-73.

UYAMA, H., HARADA, T. et TOMIKAWA, N. (1995). The effect of excitation frequency (f=10 kHz - 100 MHz) on the formation of excited atoms and radicals. 12th International Symposium on Plasma Chemistry, J.V. Heberlein, D.W. Ernie, J.T. Roberts, I, 397-402.

VASILETS, V.N., TIKHOMIROV, L.A. et PONOMAREV, A.N. (1981). Evaluation of the contribution of the UV radiation of a plasma to the accumulation of stable products during the plasma treatment of polyethylene. Khim. Vys. Énerg., 15, 147-152.

WALLANCE, D. A. et WALLANCE, S. A. (1988). Realistic performance specifications for flight quartz crystal microbalance instruments for contamination measurement on spacecraft. AIAA Termophysics, Plasmadynamics and Lasers Conference, San Antonio, Texas, AIAA-88-2727.

WARNECK, P. (1965). Irradiation effects in fluoride crystals. J. Opt. Soc. Am., 55, 921-924.

WATANABE, K. et INN, E.C.Y. (1953). Intensity measurements in the vacuum ultraviolet. J. Opt. Soc. Am., 41, 32-35.

WEIDNER, ST., HOLLÄNDER, A. et KÜHN, G. (1997). Matrix-assisted laser desorption/ ionisation mass spectrometry of C_{36}-alkane following degradation by vacuum-ultraviolet radiation. Rapid Commun. Mass Spectrom., 11, 447-450.

WEISER, J., MURNICK, D.E., ULRICH, A., HUGGINS, H.A., LIDDLE, A. et BROWN, W.L. (1997). Vacuum ultraviolet rare gas excimer light source. Rev. Sci. Instrum., 68, 1360-1364.

WELLS, R.K., BADYAL, J.P.S., DRUMMOND, I.W., ROBINSON, K.S. et STREET, F.J. (1993). A comparison of plasma-oxidized and photo-oxidized polystyrene surfaces. Polymer, 34, 3611-3613.

WERTHEIMER, M.R. et MOISAN, M. (1985). Comparision of microwave and lower frequency plasmas for thin film deposition and etching. J. Vac. Sci. Technol., A3, 2643-2649.

WERTHEIMER, M.R., MARTINU, L. et MOISAN, M. (1997). Microwave and dual frequency plasma processing. Plasma Processing of Polymers., NATO ASI Series E: Applied Sciences, 346, R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 101-127.

WERTHEIMER, M.R., FOZZA, A.C. et HOLLÄNDER, A. (1999). Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas : the role of VUV radiation. Nucl. Instr. and Meth. B, 151, 65-75.

WILKEN, R., HOLLÄNDER, A. et BEHNISCH, J. (1998). Quantitative comparison between vacuum-ultraviolet irradiation and remote hydrogen plasma treatment of hydrocarbon polymers. Plasma and Polymers, 3, 165-175.

WINKLER, R., WILHELM, J. et HESS, A. (1985). Main features of the electron kinetics in collision-dominated steady-state RF plasmas. Ann. Phys., 42, 537-558.

WINKLER, R., CAPITELLI, M. DILONARDO, M., GORSE, C. et WILHELM, J. (1986). Electron kinetics of weakly ionized collision-dominated RF plasmas in CO. Plasma Chem. PLasma Process., 6, 437-456.

WINKLER, R. (1993). Collision dominated electron kinetics in low and high frequency fields. Microwave Discharges: Fundamental and Applications, C.M. Ferreira et M. Moisan, NATO ASI Series B: Physics 302, Plenum Press, New York, 339-357.

WROBEL, A.M., LAMONTAGNE, B. et WERTHEIMER, M.R. (1988). Large-area microwave and radiofrequency plasma etching of polymers. Plasma Chem. Plasma Process., 8, 315.

YU, Z. et COLLINS, G.J. (1990). Large area VUV source for thin film processing, Physica Scripta, 41, 25-27.

ZAKRZEWSKI, Z., MOISAN, M., GLAUDE, V.M.M., BEAUDRY, C. et LEPRINCE, P. (1977). Attenuation of a surface wave in a magnetised RF plasma column, Plasma Phys., 19, 77-83.

ZURRO, B., IBARRA, A., McCARTHY, K.J., ACUÑA, A.U. et SASTRE, R. (1995). Comparison of phosphorus for broadbad plasma emission detectors. Rev. Sci. Intrum., 66, 534-536.