

Procédé plasma assisté par aérosol : comment contrôler l'interaction plasma-gouttelettes ?

Veronica Orlandi^{1,2,3}, Michel Féron^{1,2}, Baptiste Briet¹, Baptiste Melin¹, Alexis Paillet³, Thierry Bourrienne⁴,
Frédéric Burnet⁴, Anne-Françoise Mingotaud⁵, Myrtil L. Kahn², Richard Clergereaux¹

¹Laplace-UMR 5213, Université de Toulouse, France

²LCC-UPR 8241, CNRS, Toulouse, France

³Spaceship FR, CNES, Toulouse, France

⁴CNRM-UMR3589, CNRS, Météo France, Toulouse, France

⁵SOFTMAT, Université de Toulouse, France

E-mail: richard.clergereaux@laplace.univ-tlse.fr

Abstract :

Thin films obtained from dry processes have garnered great attention due to their wide scope of functionalities. Within this context, the injection of liquid precursors in a plasma via aerosol spraying is an alternative to classical methods of vaporisation. However, the interaction between the plasma and the aerosol is a complex problem that requires the understanding of phenomena at the intersection between physics and chemistry. In particular, it is fundamental to control the shape and nature of the aerosol, as well as the interaction between the liquid droplets and the plasma. This latter is an interface problem, leading both to the evaporation of the droplets and the modification of their chemical nature, influencing ultimately the plasma behaviour and the deposited thin film. Here, the study aims to understanding and describing the plasma-droplet interaction. More specifically, the goal is to characterize the aerosol and droplets dynamics. For this scope, the behaviours of pure liquids but also homogenous mixtures are studied, offering the possibility of optimizing the process by spraying aerosols with controlled shapes and droplet sizes.

Résumé :

Les couches minces déposées par procédés en voie sèche suscitent une grande attention en raison de la large gamme de fonctionnalités qu'elles peuvent développer. Dans ce contexte, l'injection de précurseurs liquides dans un plasma via l'injection d'un aérosol est une alternative aux méthodes classiques en phase gazeuse. Néanmoins, l'interaction entre le plasma et l'aérosol est un problème complexe qui demande la compréhension de phénomènes à l'intersection de la physique et de la chimie. En particulier, il est fondamental de contrôler la forme et la nature de l'aérosol, ainsi que l'interaction entre les gouttelettes liquides et le plasma. Ce dernier est un problème d'interface, conduisant à la fois à l'évaporation des gouttelettes et à la modification de leur nature chimique, influençant finalement les paramètres du plasma et la structure du film mince déposé. L'étude présentée a pour objectif de définir et de décrire les interactions plasma-gouttelette. Plus particulièrement, l'objectif est de caractériser la dynamique de l'aérosol et des gouttelettes. Notamment, le comportement de liquides purs ou de mélanges homogènes est étudié, offrant la possibilité d'optimiser les procédés assistés par aérosols avec des formes et des tailles de gouttelettes contrôlées.

KEYWORDS : aerosol, plasma, vaporization, coatings / **Mots clés :** aérosol, plasma, évaporation, revêtement

I. INTRODUCTION

Au fil des ans, d'importants efforts de recherche ont été consacrés à la protection, à la modification ou à l'amélioration des propriétés des matériaux, par exemple, le dépôt de revêtements fonctionnels. De nombreux exemples permettent de limiter le vieillissement des matériaux et des structures (pendant leur stockage et/ou leur fonctionnement). Un grand nombre de procédés et de revêtements d'épaisseurs, de compositions et de structures différentes ont été développés pour leurs propriétés mécaniques, d'anticorrosion, ou de (super-

)hydrophobicité. Cependant, le vieillissement est dû à des effets combinés (environnement, intempéries, température, contraintes mécaniques, etc.) et sa prévention ne peut être obtenue avec un seul matériau. L'utilisation de revêtements aux propriétés adéquates est donc pertinente pour protéger les matériaux et prévenir ou, au moins, ralentir leur vieillissement [1].

Un défi majeur consiste à produire des revêtements avec une grande efficacité (en convertissant la plupart des intrants chimiques), de faibles impacts sur les humains et leur environnement (du point de vue des intrants mais aussi des sous-produits) ainsi que des coûts réduits non seulement d'un point de vue économique mais aussi en termes d'environnement, de santé et d'énergie. Les procédés plasma répondent à certaines de ces recommandations. Il s'agit généralement de décharges dans des gaz [2-5]. Une voie originale consiste à injecter des solutions liquides par voie aérosol. L'objectif de cet article est de passer en revue les verrous scientifiques liés à ces procédés assistés par aérosols.

II. PROCÉDES ASSISTÉS PAR PLASMA

Un plasma est un gaz composé, en plus des atomes/molécules neutres, d'électrons, d'ions, de photons, d'espèces excitées, de radicaux et de fragments moléculaires. Ces espèces réactives sont formées par des collisions inélastiques entre des électrons libres et des atomes/molécules neutres.

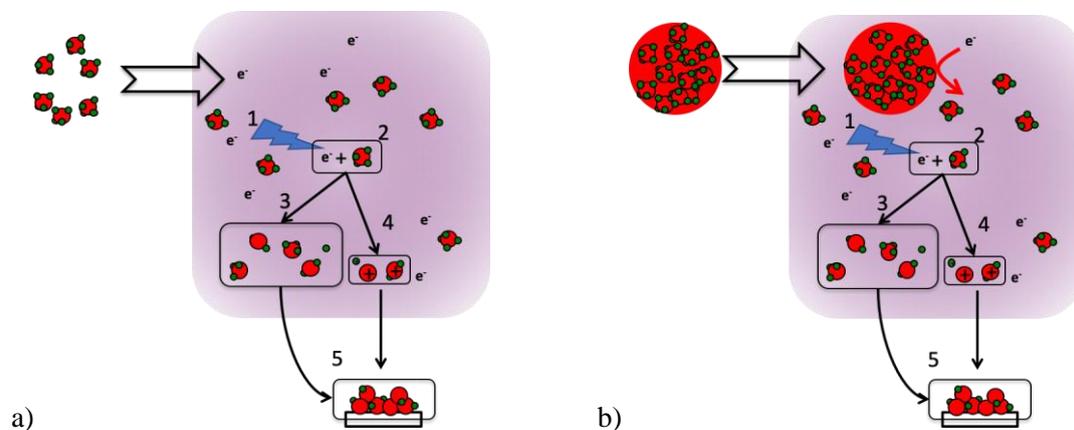


Figure 1. Schéma d'un processus plasma a) en phase gaz et b) en présence de gouttes liquide.

La Figure 1.a schématise quelques mécanismes impliqués dans des procédés en phase gazeuse. Les électrons sont les espèces motrices de la décharge. En laboratoire, l'énergie cinétique des électrons libres augmente en couplant leur dynamique avec les champs électromagnétiques (1 dans la Figure 1). Lorsqu'ils atteignent l'énergie critique d'ionisation du gaz, ils génèrent un plasma par collisions avec les atomes/molécules de gaz (2). Outre des ions (4), diverses espèces telles que des radicaux, des fragments moléculaires ou des atomes (3) sont formés. Ces espèces réactives transportées vers les parois vont former un dépôt par recombinaison (5). Ce procédé dit de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD) se produit à faible température.

L'injection d'un aérosol va fortement affecter le procédé. En effet, il nécessite une étape préliminaire d'évaporation du liquide. Ce mécanisme est contrôlé par la taille et le nombre de gouttes injectées mais aussi les caractéristiques du plasma. Le procédé de dépôt sera efficace si et seulement si les gouttes de liquide ont été totalement évaporées dans le réacteur.

D'autre part, une injection continue d'aérosol peut être délétère pour l'entretien de la décharge. En effet, la présence dans le volume plasma de surface liquide va conduire à des mécanismes de pertes d'électrons et, dans des conditions sévères, à l'extinction de la décharge. Nous nous focaliserons ici sur des injections pulsées d'aérosol [6]^{xxx}, ces derniers étant produits par un injecteur commercial.

Il est donc crucial de décrire précisément les aérosols utilisés pour comprendre leur impact sur le procédé.

III. CARACTÉRISTIQUES DES AÉROSOLS, INTERACTIONS PLASMA-GOUTTES

Deux caractéristiques principales des aérosols permettent de contrôler le procédé, à savoir, la dynamique et la cinétique d'évaporation de l'aérosol. Cette dernière est liée aux interactions gouttes-gouttes, gouttes-gaz et gouttes-plasma dans le procédé [7].

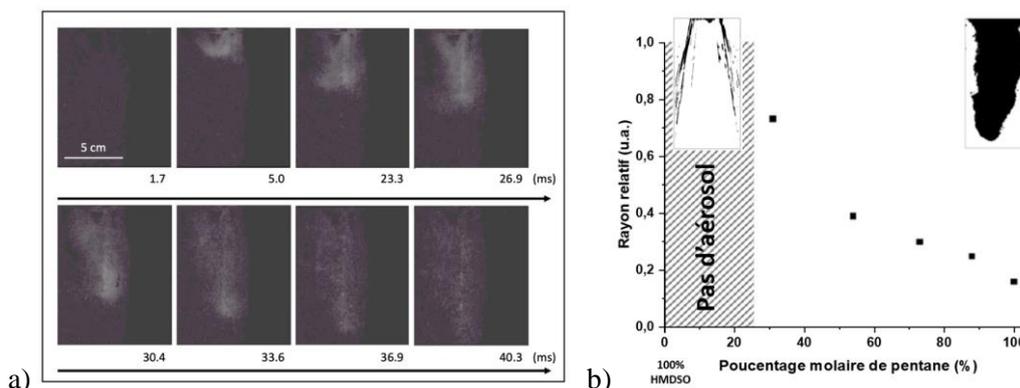


Figure 2. a) images typiques du transport d'un aérosol de pentane à basse pression (10^{-3} mbar) observé par diffusion de la lumière. b) évolution de l'aérosol produit à partir de liquides purs (HMDSO à gauche, pentane à droite) ou de mélanges homogènes (HMDSO + pentane).

Dans un premier temps, nous avons enregistré par imagerie rapide l'intensité de lumière diffusée seulement par un aérosol de pentane (Figure 2.a), c'est à dire sans plasma pour limiter la complexité du système. Dans ces conditions, la vitesse des gouttes en sortie d'injecteur est évaluée par analyse d'images : en pentane, celle-ci est de l'ordre de 2 m.s^{-1} . Ceci conduit à un temps d'interaction dans le plasma (longueur caractéristique de 6 cm) lié au transport balistique de l'ordre de 30 ms.

Or, on peut observer sur la Figure 2.a la présence de lumière diffusée sur une dizaine de cm de long au-delà de 40 ms après le pulse. Ceci suggèrerait que le temps pour l'évaporation totale d'une goutte de pentane est supérieur au temps de transport, c'est à dire que le procédé de dépôt n'est pas totalement efficace.

Cette hypothèse est vraie si et seulement si le transport de l'aérosol en présence de plasma est similaire. En effet, en présence de charges libres (comme dans un plasma), les gouttes vont se charger négativement très rapidement (de l'ordre de la μs pour une goutte de $10 \mu\text{m}$ en plasma RF) par collection des électrons et ions du plasma. Ceci permet aux gouttes de rester confiné dans la décharge par répulsion électrostatique comme décrit dans les plasmas brumeux [8] conduisant à l'évaporation totale du liquide.

Ces mécanismes résumés sur la Figure 3 sont dépendants des caractéristiques des gouttes injectées. Cependant, il n'est pas possible de déterminer ces paramètres par imagerie rapide, l'intensité de lumière diffusée étant fonction de la taille et du nombre de gouttes. Des méthodes complémentaires sont donc nécessaires pour caractériser les aérosols.

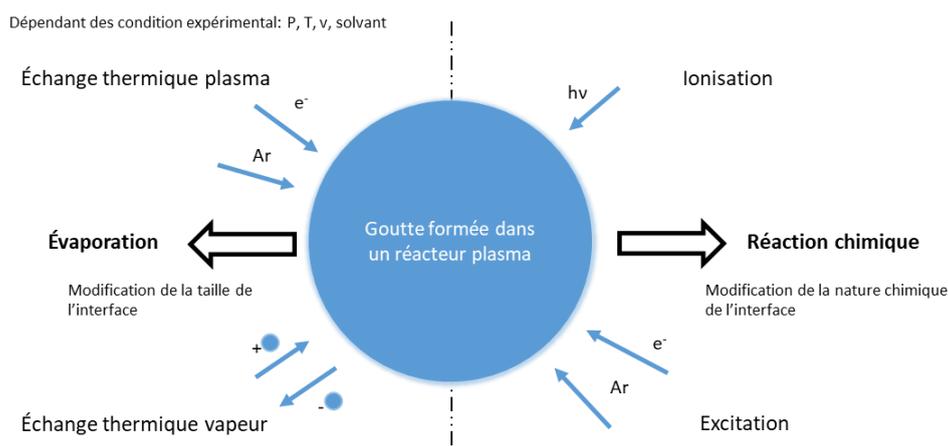


Figure 3. Environnement et mécanismes impactant une goutte dans un plasma.

Dans un second temps, l'imagerie rapide peut être utilisée pour caractériser la forme de l'aérosol. Celle-ci peut varier en fonction de la nature du liquide injecté dans le procédé comme le montre la Figure 2.b. Contrairement au plasma de pentane (image en haut à droite), l'aérosol produit avec un organosilicié (HMDSO pour hexamethydisiloxane) présente une forme beaucoup plus directive vers les parois de l'enceinte. Le procédé s'en voit totalement altéré.

La forme de l'aérosol est contrôlée par la pression de vapeur saturante du liquide. Contrairement au pentane qui a une vapeur saturante importante (53,3 kPa à température ambiante), HMDSO est plus faiblement volatile (4,3 Pa) conduisant à la formation de gouttes de plus grande taille. Pour utiliser ce précurseur, il est nécessaire de réduire sa pression de vapeur saturante. Ceci peut être obtenu par mélange. En effet, la loi de Raoult prévoit que la pression de vapeur saturante d'un mélange homogène est une valeur effective, c'est à dire proportionnelle à la fraction volumique des composés du mélange. Nous avons donc analysé les aérosols formés dans des mélanges pentane-HMDSO. La Figure 2.b montre qu'à partir de 30%vol., l'aérosol du mélange se comporte comme celui formé en pentane, à savoir un brouillard non directif sur les parois. Des estimations de rayons montrent aussi que la taille des gouttes diminue avec la quantité de pentane.

Ainsi, le procédé de dépôt assisté par aérosol est fortement contrôlé par les caractéristiques des gouttes. Celles-ci peuvent être modulées en réalisant des mélanges.

IV. Conclusion

Les procédés plasmas assistés par aérosols offrent de nombreuses possibilités pour le dépôt de couches minces. Le défi principal réside dans le contrôle de l'interaction entre le liquide injecté et le plasma. Ici, la tâche a été décomposée en une étude préliminaire de la dynamique de l'aérosol dans un gaz (temps caractéristiques, forme, composition). Celle-ci permet de décrire l'impact de l'injection d'aérosol sur le plasma. Néanmoins, pour développer ces procédés, il est nécessaire de caractériser plus finement l'aérosol (nombre et taille). Ces données peuvent être obtenues par des mesures de diffusion à petits angles.

Remerciements

Ce projet est développé dans le cadre de 4 projets, à savoir, l'ANR LuMINA (partenariat entre IMN, Laplace et LCC), le projet SHEaling (Laplace, LCC et CNES), le défi CNRS NanOnline (IMRCP, Cordouan Technologies et Météo-France), et le projet PRIMA-Québec / CRSNG RI-plasma (UdeM, Laplace, LCC, Safran, Cordouan Technologies).

V. Bibliographie

- [1] R. Bucci, C. Warren, and E. Starke Jr, *J. Aircraft*, vol. 37, no. 1, pp. 122–129, 2000.
- [2] S. Samukawa *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, no. 25, p. 253001, 2012.
- [3] I. Adamovich *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, no. 32, p. 323001, 2017.
- [4] A. Bogaerts *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, no. 44, p. 443001, 2020.
- [5] I. Adamovich *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 55, no. 37, p. 373001, 2022.
- [6] G. Carnide, L. Cacot *et al.*, *Coatings*, vol. 13, no. 3, p. 630, 2023.
- [7] D. Ogawa *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 27, no. 2, p. 342, 2009.
- [8] S. Chouteau *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 55, no. 50, p. 505303, 2022.