

Étude par Spectrométrie de Masse de la Modification d'un Film Mince d'Acide Stéarique Soumis à une Post-Décharge Micro- Ondes à la Pression Atmosphérique

Cédric Noël ^(1,2,*), Thierry Belmonte ⁽¹⁾, Gérard Henrion ⁽¹⁾,
David Duday ⁽²⁾, Patrick Choquet ⁽²⁾, Henri-Noël Migeon ⁽²⁾, Gilles Frache ⁽²⁾,
Stéphane Verdier ⁽³⁾



⁽¹⁾ **Laboratoire de Science et Génie des Surfaces**, Parc de Saurupt,
Nancy-Université, CNRS, CS 14234, 54042 NANCY Cedex (FRANCE)

⁽²⁾ **Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann** – Département SAM,
41 rue du Brill, L-4422 BELVAUX (LUXEMBOURG)

⁽³⁾ **Novelis**, Foil Innovation Center, 41 rue du Brill,
L-4422 BELVAUX (LUXEMBOURG)

(*) mail : cedric.noel@mines.inpl-nancy.fr



Atelier « Spectrométrie de Masse Appliquée aux Plasmas »

I.E.M. Montpellier

26-28/11/2008



Centre de Recherche Public
Gabriel Lippmann



Plan

- Contexte de l'étude
- Dispositifs expérimentaux
 - Plasma
 - Échantillons
 - Spectromètres
- Résultats
 - Référence
 - Traitement en post-décharge Ar/N₂
 - Traitement en post décharge Ar/O₂
- Conclusions et perspectives

Contexte de l'étude

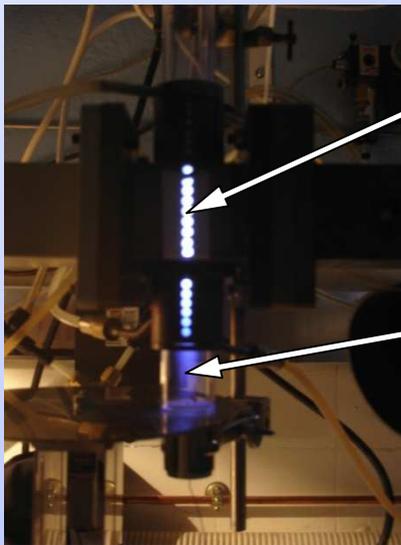
- Utilisation industrielle de différents composés organiques (lubrification, protection contre la corrosion, ...)
 - Nécessité d'une surface propre (post-traitements, santé, ...)
 - Limitations des techniques de nettoyage actuelles utilisant des solvants nuisible pour l'environnement ou des techniques d'évaporation peu économiques.
 - Application des plasmas à pression atmosphérique.
- ⇒ Étude de la modification d'une molécule modèle : l'acide stéarique $\text{CH}_3\text{-}[\text{CH}_2]_{16}\text{-COOH}$

Dispositifs expérimentaux (1/3)

Le plasma

- Plasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique
 - Puissance 500 W
 - Débit Ar 10 Nlm
 - Débit N₂ ou O₂ 1 Nlm

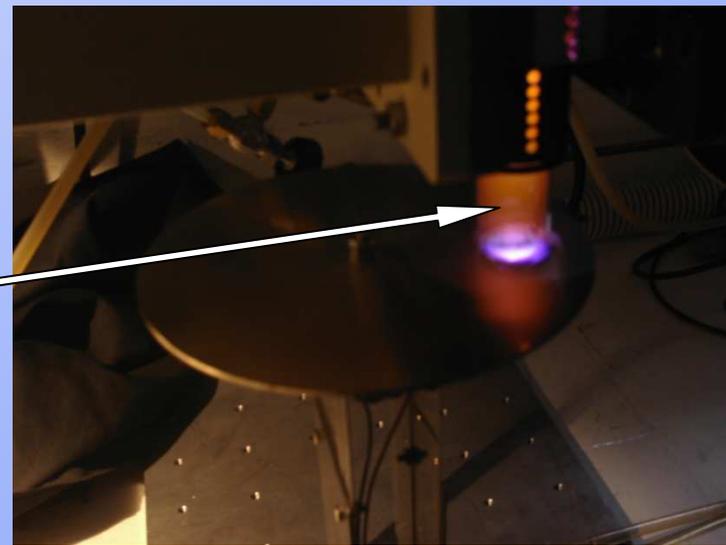
Mélange Ar/O₂



Décharge

Post-décharge

Mélange Ar/N₂



Dispositifs expérimentaux (2/3)

Échantillons

- Substrat
 - Si 10x10 mm²
 - Nettoyage par bains ultrasoniques éthanol puis acétone (5 min)
- Dépôt d'un film d'acide stéarique CH₃-[CH₂]₁₆-COOH par spin-coating à partir d'une solution saturée d'acide stéarique dans l'hexane
- Épaisseur du film d'AS ≈ 50 nm (ellipsométrie)
- Trois types d'échantillons :
 1. Référence (film d'AS sur Si sans traitement plasma)
 2. Traitement de 2 s en post-décharge Ar/N₂
 3. Traitement de 2 s en post-décharge Ar/O₂

Dispositifs expérimentaux (3/3)

Spectrométrie de masse

- ToF-SIMS (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry)
 - IONTOF TOF III
 - Ions primaires Ar^+ 10 keV
 - Résolution ≈ 3.000 à $\Delta m/z = 283$



- FTMS* (Fourier Transform Mass Spectrometry)
 - Explorer FTMS 9.4 T, IonSpec/Varian
 - Desorption laser (sans matrice) Nd:YAG triplé à 355 nm
 - Résolution de qqs 100.000 à 1.000.000



* Analyses effectuées au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser de Metz

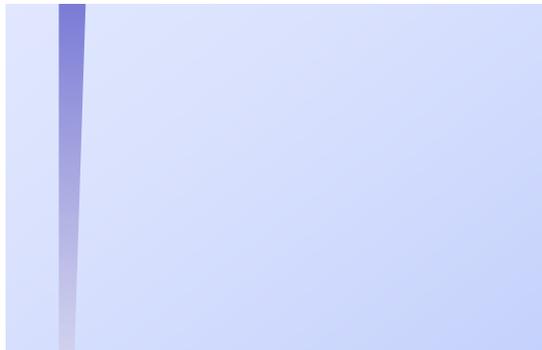
Résultats

ToF-SIMS (spectres d'ions négatifs)

a) Échantillon de référence

b) Après traitement 2 s post-décharge Ar/N₂

c) Après traitement 2 s post-décharge Ar/O₂

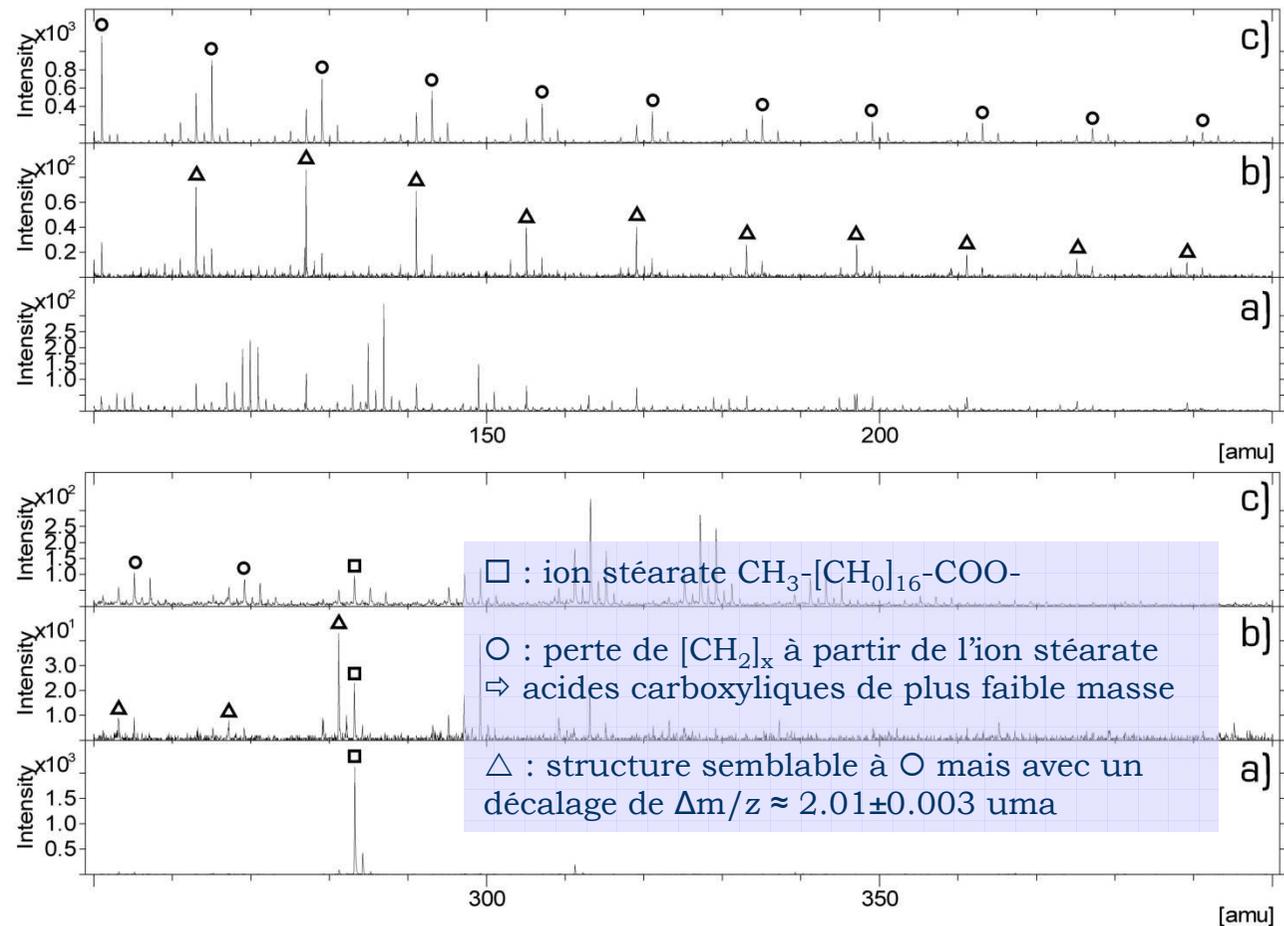


$\Delta m/z = 2.01 \pm 0.003$ uma

- substitution d'un O par un N ?
- d'un O par un CH₂ ?
- création de C=C (et perte de 2 H) ?

Fragmentation de [CH₂]_x

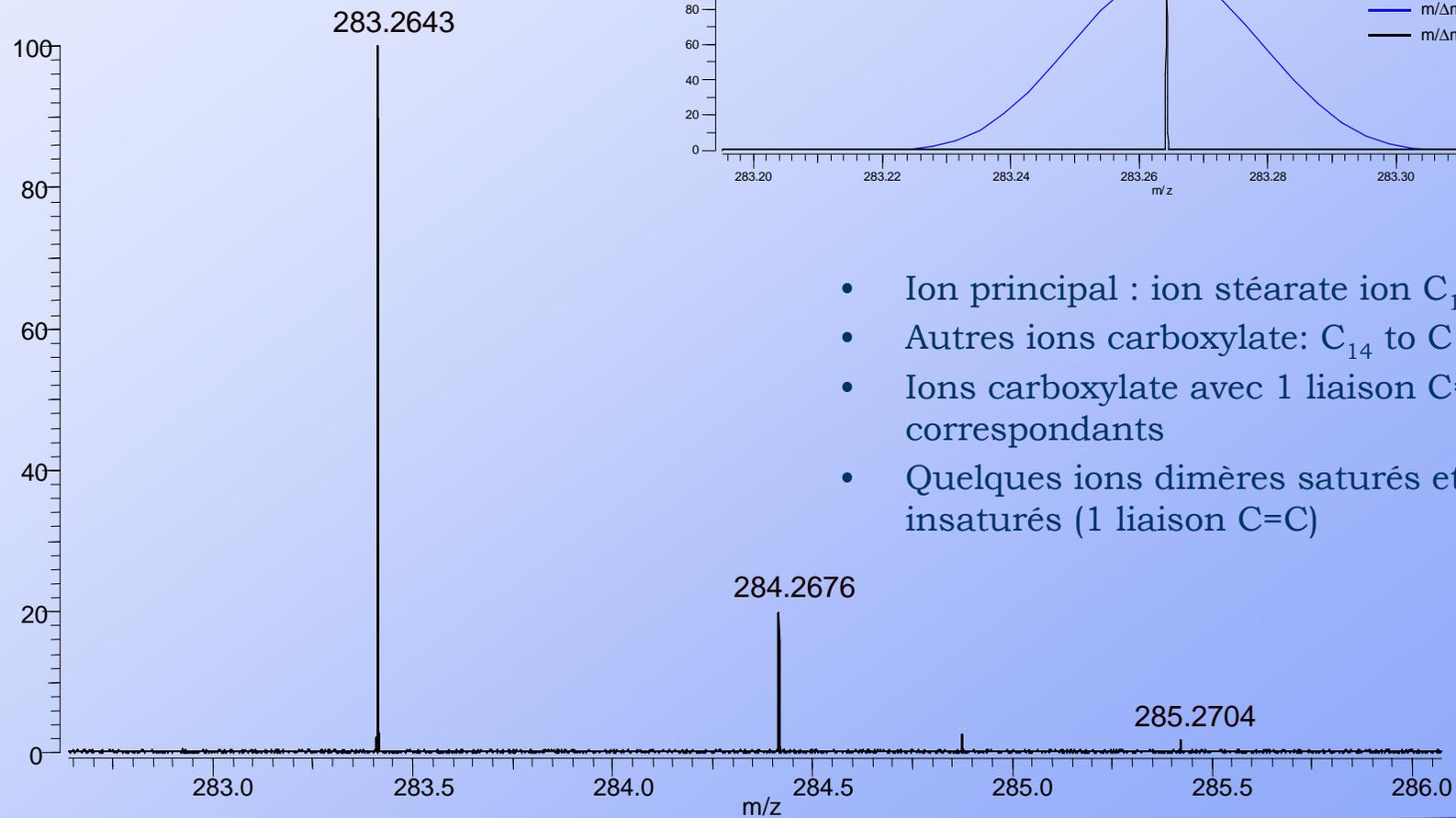
- Dû au traitement ?
- Dû à la technique d'analyse ?



Résultats

FTMS – Référence non traitée

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}^-$ et isotopes ^{13}C

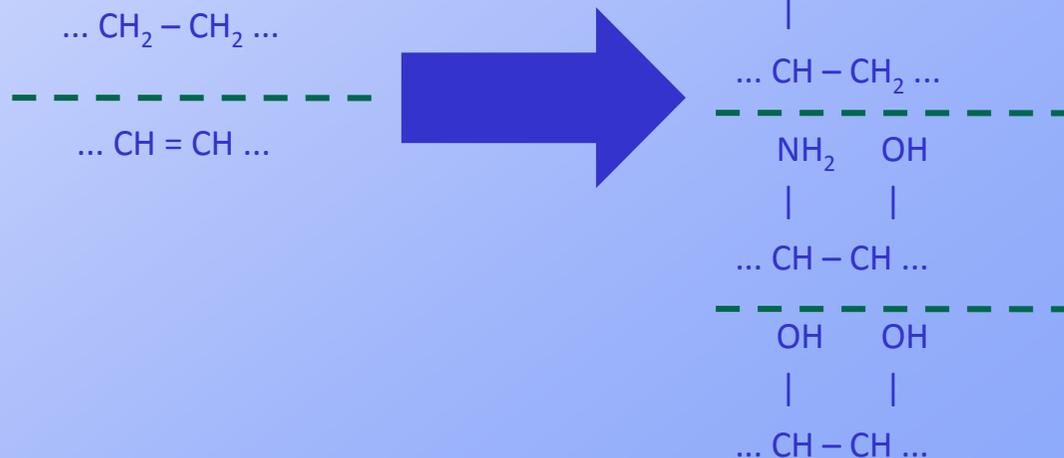


- Ion principal : ion stéarate ion $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$
- Autres ions carboxylate: C_{14} to C_{17}
- Ions carboxylate avec 1 liaison $\text{C}=\text{C}$ correspondants
- Quelques ions dimères saturés et insaturés (1 liaison $\text{C}=\text{C}$)

Résultats

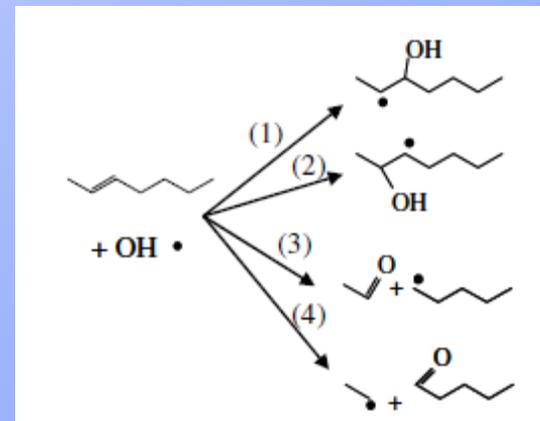
FTMS – Traitement en post-décharge

- Ar/O₂ : peu d'ions organiques ⇒ faible quantité de composé organique
- Ar/N₂ :
 - Différentes famille d'ions organiques
 - Ions carboxylate C_nH_{2n-1}O₂⁻
 - Ions carboxylate avec x (x=1 à 3) insaturations : C_nH_{2n-1-2x}O₂⁻
 - Dimères C_nH_{2n-1}O₄⁻
 - Dimères avec x (x=1 à 4) insaturations C_nH_{2n-1-2x}O₄⁻
 - On retrouve également ce type d'ions avec :
 - Addition de NH
 - Addition de O
 - Addition NH et O
 - Addition de 2xO



Conclusions

- Les traitements Ar/O₂ sont plus efficaces que les traitements Ar/N₂ pour le nettoyage
- Dans le cas des traitements Ar/N₂, on constate une fonctionnalisation de la surface (greffage de NH₂ et OH)
- Les mécanismes sont plutôt semblables pour les deux types de traitement mais avec des cinétiques différentes -> rôle de l'oxygène ambiant dans le cas des traitement Ar/N₂ (ou de l'azote ambiant dans le cas des traitement Ar/O₂) ?
- Hypothèse de mécanisme :
 - Conservation de la fonction acide carboxylique
 - Création d'une double liaison C=C dans la chaîne aliphatique
 - Greffage de OH, NH₂ sur la double liaison
 - Scission de la molécule



R. Bounaceur et al, Proceedings of the Combustion Institute, In Press (2009)

Perspectives

- Contrôle des paramètres de dépôt (quantité, homogénéité, ...) : évaporation basse pression
- Spectrométrie de masse (moins de fragmentation, meilleure sensibilité)
 - Cluster SIMS (Bi_x^+ , C_{60}^+ , ...), ESI-FTMS, chromatographie gaz ou liquide
 - Optimisation du réglage des analyses FTMS pour une meilleure sensibilité
- Contrôle des traitements
 - Température de traitement
 - Atmosphère contrôlée
- Prochaines étapes
 - Évolution de la composition chimique de la surface en fonction du temps de traitement
 - Étude de l'effet de la température de traitement sur le nettoyage et la fonctionnalisation