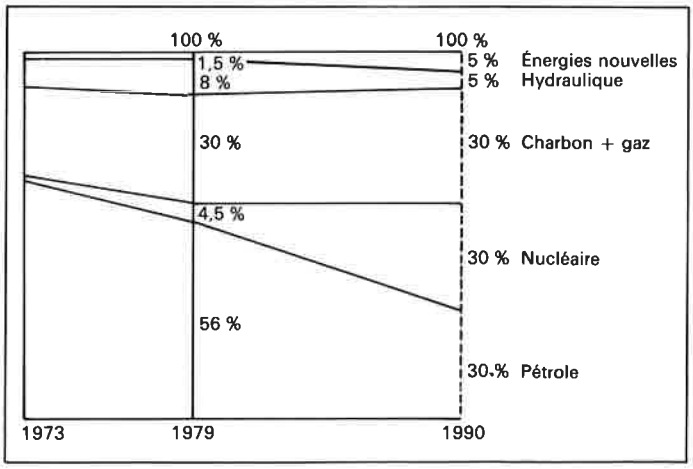
La chimie des plasmas et ses applications industrielles

par J. Amouroux

(Laboratoire de génie chimique, ENSCP, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

Les évolutions de la chimie suivent, depuis la plus haute antiquité, les évolutions des techniques de production de l'énergie. La matière est transformée sous l'action simultanée du choix des réactifs et de la nature de la source énergétique. Ainsi, la chimie est-elle née avec le feu; pendant des siècles, la seule source d'énergie disponible, à grande échelle, a consisté à brûler des matériaux et tour à tour le bois, le charbon et le pétrole ont rempli cette mission.
Tantôt réactif, tantôt agent énergétique, ils permirent le développement de la métallurgie, de la carbochimie et de la pétrochimie.

Le développement de l'énergie nucléaire conduit à une augmentation du rôle joué par l'électricité. Ainsi, les flux d'électrons disponibles de façon massive, à partir de 1985-1990 (figure), constituent pour le chimiste une nouvelle possibilité de conception de réacteurs chimiques et d'applications chimiques de transformation de la nature. La chimie des plasmas constitue l'une de ces nouvelles disciplines dont le développement ouvre déjà de larges possibilités d'application industrielle.



Structure de la consommation énergétique.
(Source : Conseil central de planification, mars 1980)

Pour mieux en percevoir l'intérêt, essayons de bien concevoir ce que représente l'électron pour la chimie.

Particule à potentiel variable, cette source d'énergie peut être véhiculée à travers tous les conducteurs métalliques avec une perte d'énergie contrôlable. Il peut traverser une paroi pour transmettre son énergie à un gaz conducteur, c'est-à-dire à un plasma. Ainsi, la paroi ne joue plus le rôle de barrière thermique comme dans les échangeurs classiques et le rendement énergétique en est-il considérablement amélioré. Impliqué dans toutes les réactions chimiques, l'électron apparaît comme l'élément de transfert d'énergie entre atomes, molécules ou ions, c'est-à-dire entre différents réactifs d'un mélange chimique. Aussi pouvons-nous le

considérer comme l'un des réactifs chimiques du mélange avec comme corollaire qu'il est disponible avec une grande pureté.

Dans ces conditions, le transfert d'un flux d'électrons à travers un mélange de réactifs permet une modification de leur réactivité. Cette propriété dépend du mécanisme de transfert de l'énergie entre l'électron et la molécule. Ce mécanisme peut conduire à un échauffement de la molécule (vibration, rotation, translation), son activation électronique (passage de l'état fondamental vers les états excités), à un attachement électron-molécule avec apparition d'ions négatifs, à l'ionisation des produits avec apparition d'ions positifs de très haute énergie, enfin à des ruptures de liaison chimique.

Ainsi, le fluide plasmagène, gaz électriquement conducteur c'est-à-dire composé d'ions et d'électrons, capte l'énergie transmise par le flux d'électron de la source électrique. L'arc, l'effluve, l'induction, la décharge luminescence sont les procédés les plus classiques mis au point pour effectuer le transfert d'énergie entre la source et le réactif.

Cette analyse conduit à concevoir toute une chimie de l'interaction plasma-surface, plasma-réactif gazeux, plasma-liquide, plasma-solide.
Elle procède d'une très haute réactivité des espèces chimiques produites et permet d'envisager un développement présentant deux axes principaux :

- un axe plasma chaud, haute densité d'énergie,
- un axe plasma froid, basse densité d'énergie.

Bien qu'il soit exclu d'en envisager toutes les applications, il est concevable d'en présenter deux aspects dont le développement sera repris dans les articles que nous avons rassemblés.

L'aspect thermique présente pour avantages essentiels de rassembler une haute densité d'énergie dans un fluide gazeux. Il correspond aux applications des plasmas chauds. Cette concentration d'énergie conduit à des niveaux 10 et 20 fois supérieurs aux techniques de combustion et, de ce fait, permet une réduction de la taille des installations et une diminution du débit des fluides. Les installations de métallurgie de SKF soulignent déjà l'intérêt de l'emploi de plasma réducteur (CO, H_2) pour alimenter de petites unités de haut fourneau destinées à la fabrication d'acier ultra pur.

Dans le même esprit, la mise au point de réacteur industriel de synthèse concernant le procédé thermique apparaît possible pour le vapocraquage des hydrocarbures lourds par plasma d'eau, la désulfuration et enfin la synthèse de l'acétylène ou des oxydes d'azote.

Ainsi, la mise au point de réacteurs de transfert d'énergie électrique à très haute température permet de réaliser des procédés à faible perte d'entropie, sans perte d'énergie au travers des parois et avec des cinétiques rapides autorisant l'emploi de réacteur de petite taille pour de fort tonnage de production.

L'aspect activation sélective des molécules et atomes sous basse densité d'énergie et faible température ouvre la voie à des traitements de surface sélectifs. Cette chimie hors équilibre des plasmas froids procède d'une modification des orbitales moléculaires et de la symétrie des architectures moléculaires capables d'aboutir à une haute réactivité des espèces moléculaires.

Ce secteur d'application correspond au secteur gravure du silicium par la molécule CCl_3 ou CF_3 (dérivée de CCl_4 ou CF_4), molécule plane à hybridation sp_2 dont la haute réactivité permet l'obtention de gravures à flancs verticaux de 1 500 à 3 000 Å de profondeur et de largeur inférieure au micron. La cémentation des métaux procède de l'inclusion d'atomes de carbone, d'azote ou de bore par l'interaction de plasma basse pression avec la surface métallique. Les polymérisations sous plasma permettent d'envisager la synthèse de semiconducteurs organiques et actuellement autorise l'encapsulation des circuits MOS. Enfin, le traitement des surfaces polymériques (métallisation) ou la modification de leurs propriétés adhésives témoignent des applications industrielles développées. Dans tous les cas, l'objectif est la modification de la réactivité chimique d'une molécule sans augmentation de sa température. Il s'agit en effet d'aboutir à une transformation sélective du matériau sans destruction de ses propriétés. Ces aspects : sélectivité, procédés non polluants et faibles consommateur de réactif constituent bien évidemment les points forts de ces procédés à forte valeur ajoutée.

En conclusion, l'électron, disponible à partir des sources de courant électrique, apparaît capable de modifier de façon rapide la réactivité des mélanges moléculaires. Ses nombreuses applications exigent de concevoir de nouveaux réacteurs industriels capables d'assurer un rendement chimique et énergétique compatible avec les objectifs économiques à atteindre. D'ores et déjà, plusieurs procédés industriels ont débuté, caractérisés par leur faible encombrement, leur haute productivité et leur faible pollution. Afin d'illustrer ces propos, plusieurs laboratoires universitaires travaillant en étroite concertation dans le cadre des RCP du CNRS (RCP « Gaz ionisés réactifs » et RCP « Interaction plasma-interface ») et des clubs EdF (Club chimie des hautes températures et Club effluves électriques) ont accepté de présenter une série d'articles traduisant le développement de ces techniques tant du point de vue fondamental que du point de vue application industrielle.