

Les procédés plasmas et leurs développements industriels

Jacques Amouroux* professeur, directeur de laboratoire

Au cours des dix dernières années, un effort technique industriel important a été entrepris pour faire émerger des réacteurs plasmas instrumentés, disposant d'outils de diagnostic en ligne et qui permettent d'envisager l'automatisation de ces nouvelles technologies. Ainsi, au niveau français, peut-on citer les secteurs concernés : l'élaboration des composants microélectroniques, l'industries électriques (EdF, Merlin Gérin, Jeumont Schneider, CFEI), la métallurgie fine (Irsid, Usinor, Peugeot, SFPO, PSA...), les traitements de surface et des dépôts (Nitruvide, Bolloré Technologies, Saint Gobain, R-P Film, SNMI...), la chimie de l'environnement (R-P, Spie-Batignoles, secteur hospitalier, Shell, Total, Elf...), l'industries spatiale (Aérospatiale, SEP, Dassault, Cnes, ESA) et enfin la microélectronique (Cnet, IBM France, Alcatel, Matra, Bull...), etc.

Pour illustrer les acquis (figure 1) et les développements en cours, rappelons tout d'abord les propriétés essentielles des plasmas qui conduisent à ces nouveaux développements.

Le couple «ion-électron» produit dans une décharge électrique modifie la conductibilité électrique du milieu gazeux. Le flux d'électrons, responsable des mécanismes d'excitation, dépend des propriétés de la source électrique choisie : arc électrique à courant continu ou alternatif, source haute fréquence 13,56 MHz ou 2 à 4 MHz, source de décharge type couronne haute tension (70 kHz - 10 à 100 kV), source microonde (2,4 GHz), source laser ; or, tous ces dispositifs n'ont en commun que le fait de produire une rupture des molécules présentes dans le gaz plasmagène, mais les propriétés des couples ion-électron diffèrent pour chaque source et le transport de l'énergie varie de quelques watts à quelques mégawatts.

Ainsi la source énergétique apparaît-elle comme le composant majeur du réacteur plasma puisqu'elle dicte sa «loi» aux propriétés futures du gaz plasmagène (figure 2), c'est-à-dire ce qu'il est convenu d'appeler le «plasma» (tableau 1).

Dès lors il est possible de caractériser le plasma en termes de propriétés macroscopiques : viscosité, conductibilités électrique et thermique, densité électronique, densité énergétique, température à l'équilibre. Cependant, ces propriétés de transport doivent être complétées par les propriétés microscopiques responsables de la réactivité chimique, c'est-à-dire les propriétés acide-base, les propriétés rédox et les propriétés radicalaires. Ces milieux sont marqués par les discontinuités importantes de propriétés liées aux forts gradients et aux mécanismes de dissociation et ionisation des molécules. Ainsi, peut-on citer la discontinuité de conductibilité thermique entre la zone riche en espèces moléculaires dissociées et celles correspondant à la zone de recombinaison. Par ailleurs, le transfert d'énergie électron-molécule conduit à une chimie hors équilibre marquée par l'écart entre la température de vibration, de rotation, de translation et la température électronique du milieu. A basse pression, la forte température de vibration explique à partir des lois de Polanyi (prix Nobel 1986) (cf encadré) la très forte réactivité de ces mélanges gazeux, sans oublier que les effets de

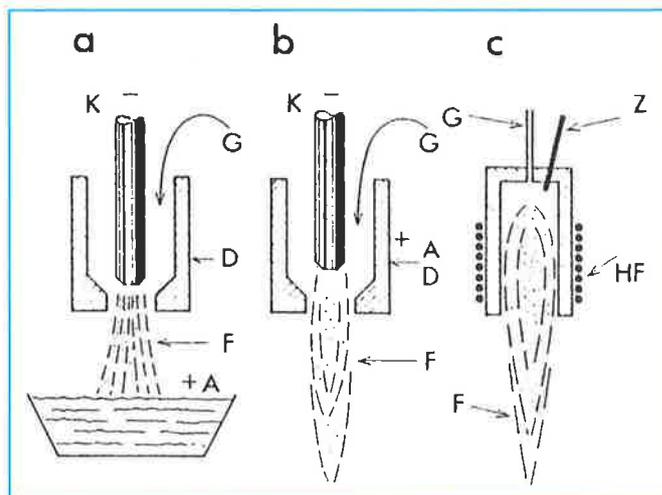
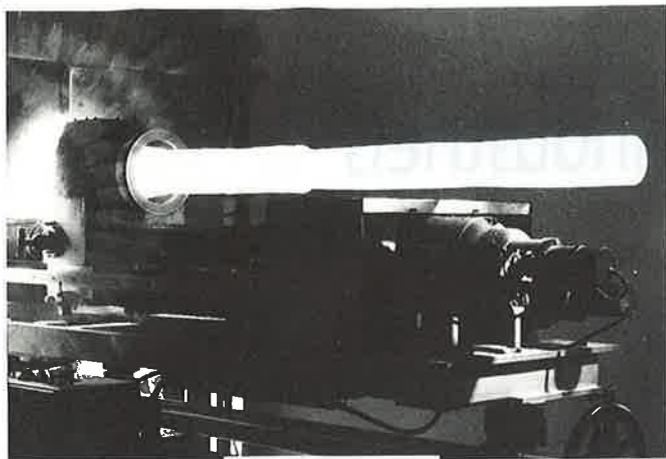


Figure 1 - Schéma de principe de 3 torches plasmas thermiques.

a - Arc transféré, b - Arc soufflé, c - Torche inductive.

K : cathode, A : anode, F : jet plasma, G : injection du gaz, D : tuyère de constriction.

* ENSCP, Laboratoire du génie des procédés plasmas, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 PARIS Cedex 05. Tél. : (1) 44 .27.67.18. Fax : (1) 43.26.58.13.



Élaboration de silicium ultrapur (quelques ppb) par dépôt de SiO₂ sous plasma/H₂-SiHCl₃.

polarisation des orbitales sous l'action conjuguée des champs électrique et magnétique renforce leurs propriétés réactionnelles. Enfin, les états électroniques excités produits à partir de l'état fondamental présentent une chimie distincte, spécifique de chaque configuration et auxquels il conviendrait d'affecter les propriétés réactionnelles souvent très distinctes de l'état fondamental. Ces faits justifient, à titre anecdotique, qu'un milieu aussi « dilué » qu'un gaz plasmagène à 10 Pa puisse, avec des mélanges tels que CF₄ + 20 % O₂ ou SF₆ + 30 % O₂, permettre des vitesses de gravure du silicium à 100 Å/s, c'est-à-dire comparables, voire supérieures à celles d'un milieu fluoronitrique liquide très concentré (10 N).

Ainsi, les applications industrielles visées vont-elles tour à tour privilégier les propriétés chimiques ou les propriétés de transport dans le but d'adapter l'outil aux domaines techniques, allant de la chimie très spécifique des espèces excitées à la thermique haute température et sous flux de haute densité.

Analyse des propriétés des plasmas thermiques appliqués à la métallurgie et à l'élaboration de matériaux ultrapurs

Les propriétés énergétiques de la torche plasma de puissance sont indépendantes de la chimie du gaz et caractérisées

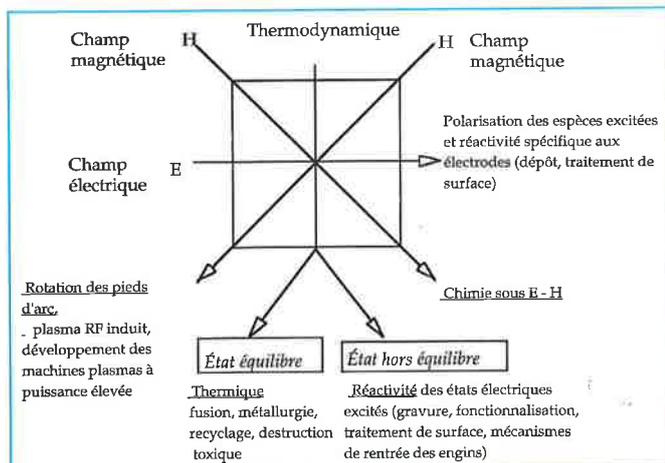


Figure 2 - Rôle des variables d'action sur les propriétés d'un plasma.

Loi de Polanyi (Nobel 1986)

L'œuvre de Polanyi réside dans l'identification du rôle respectif de l'énergie de vibration et de la rotation lors d'une réaction chimique entre une espèce moléculaire AB et un atome C.

La réaction $AB + C \leftrightarrow A + BC$ présente deux possibilités d'évolution enthalpique :

1) $\Delta H < 0$ réaction exothermique

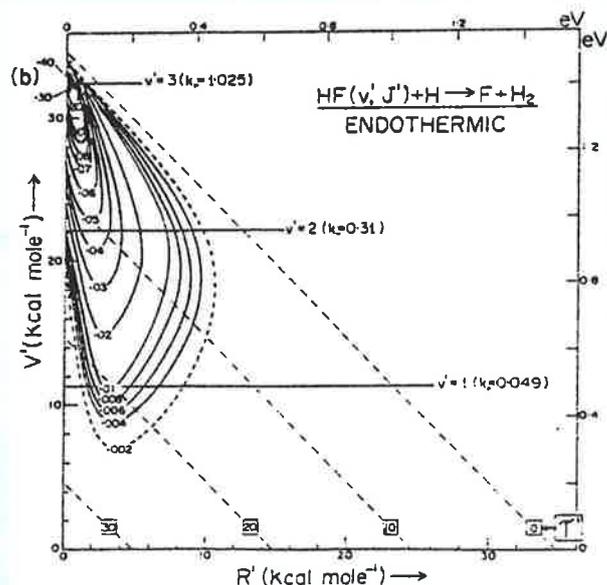
La réaction est contrôlée par l'état rotationnel/translationnel des espèces (AB) et les produits moléculaires (BC) sont excités vibrationnellement.

2) $\Delta H > 0$ réaction endothermique

La réaction est contrôlée par l'état vibrationnel de l'espèce AB et les produits fournis (BC) sont excités rotationnellement/translationnellement.

Il faut souligner que cette analyse très précise s'applique au réacteur plasma hors équilibre et permet ainsi d'accéder à la connaissance des étapes élémentaires à partir du moment où l'état vibrationnel/rotationnel est mesurable par spectroscopie.

Ajoutons que ces lois soulignent la *non additivité des énergies* en matière cinétique puisque pour une même énergie globale (vib + rot + trans) sa distribution entre vibration ou rotation peut faire varier la cinétique des réactions dans un rapport 1 à 10³.



Évolution des isovitesse pour un système réactionnel hors équilibre rôle de la température de vibration sur le système HF + H → F + H₂ [Polanyi].

par sa densité d'énergie, sa conductibilité thermique, sa viscosité et sa température (figures 3 et 4). A 10 000 K, ce milieu s'apparente à de « l'eau » en terme de viscosité, la conductibilité thermique s'approche de celle d'un métal et la densité d'énergie est de l'ordre de 30 fois celle d'une flamme.

Ces milieux sont donc bien adaptés pour développer une métallurgie fine de haute puissance (ferromanganèse SFPO), une métallurgie de haute pureté (10⁻⁶ g/g) dans le cas du silicium photovoltaïque, ou une élaboration de matériau de très haute pureté (10⁻⁹g/g) dans le cas de la production industrielle de fibres optiques (CIT-Alcatel) par dépôt de SiO₂ à partir du mélange SiCl₄ + O₂.

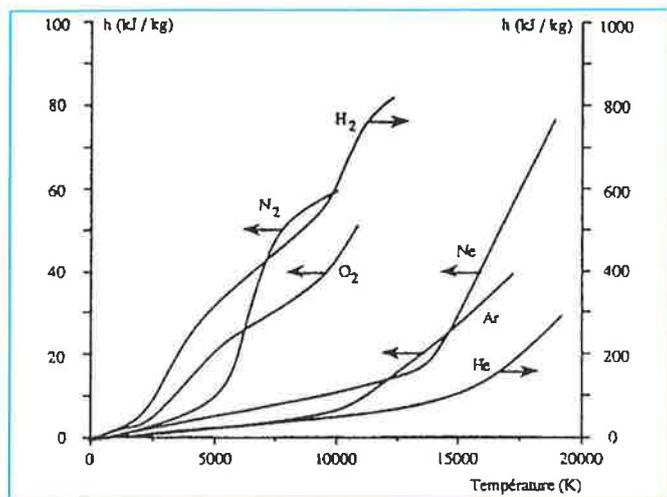


Figure 3 - Enthalpie contenue dans les gaz en fonction de la température à P = 1 atm.

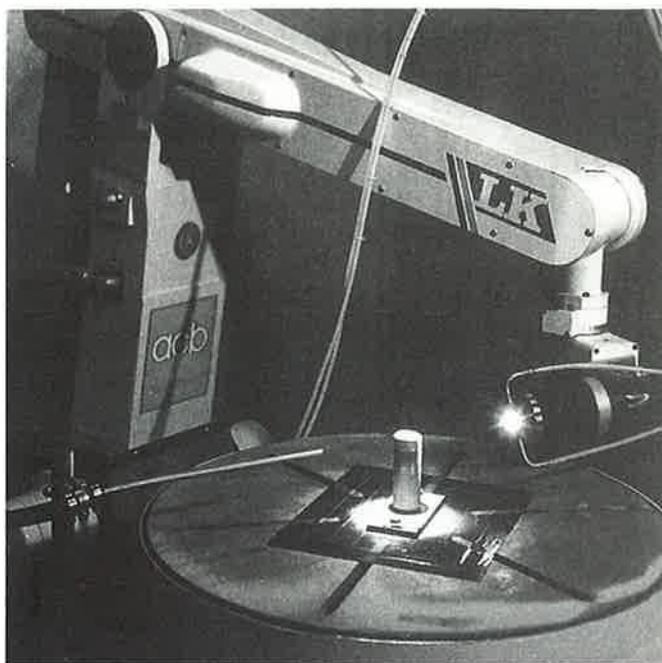
Analyse des propriétés des plasmas thermiques appliquées à la chimie et à la destruction de molécules toxiques

Les propriétés chimiques de la torche plasma dépendent de son aptitude à produire des flux radicalaires à fortes concentrations tout en respectant une température compatible avec la chimie des molécules à traiter. Cette situation est à souligner tant dans le cas de l'hydropyrolyse d'une coupe d'hydrocarbures que dans le cas de la destruction d'une molécule organochlorée. Pour permettre une prédiction des conditions opératoires, l'emploi des techniques de calcul des équilibres chimiques complexes (figure 5) permet de définir les domaines de prédominance des espèces recherchées en fonction des paramètres : pression, température, composition, sans préjuger des cinétiques, des mécanismes réactionnels mis en jeu dans le réacteur plasma. La chimie des équilibres chimiques complexes nous rappelle les domaines de prédominance des molécules recherchées indépendamment des cinétiques nécessaires pour les atteindre.

Les flux plasmagènes à partir d'hydrogène, d'azote, d'oxygène permettent d'atteindre des flux atomiques ou radicalaires extrêmement élevés (quelque 10-50 % dans le jet

Tableau I - Propriétés des gaz plasmagènes.

Pureté	10 ⁻² à 10 ⁻⁶ g/g selon la pureté du gaz plasmagène
État énergétique	Système à l'équilibre thermodynamique local : T # 10 000 K, Q = 1000 - 2000 kJ/mol Système hors équilibre thermodynamique T _{vib} = 3000 - 4000 K, T _{rot} = T _{Trans} = 300 - 1000 K, T _e = (1 à 10 eV)
Propriétés acido-basiques	10 à 100 fois les systèmes acido-basiques liquides
Propriétés oxydoréductrices	10 fois les couples rédox à l'état liquide
Concentration radicalaire	10 ⁴ à 10 ⁶ fois un milieu classique



Plasma d'arc de revêtement de céramique appliqué au secteur automobile (soupage) (société SNMI).

plasma), encore faut-il par hypertrempe (figure 6) du mélange en lit fluidisé (10⁶ K/s) garder l'essentiel de ces espèces pour aboutir à une réactivité très élevée et très différente des systèmes réactionnels thermiques traditionnels.

Cette technique apparaît adaptée au traitement continu de molécules dans des réacteurs à haut rendement industriel. Ainsi, la destruction des substances toxiques testées sur site industriel (R-P Pont-de-Claix), ou en milieu hospitalier à Lyon (Assistance Publique, Lyon) atteint les 99,9999 % des molécules introduites.

Plasmas réactionnels et thermiques/ simulation des conditions de rentrée

La simulation des conditions de rentrée des véhicules spatiaux, la mise au point des tuyères de propulsion et le choix des matériaux de protection thermique exigent de disposer de sources plasmas capables d'explorer les différentes atmosphères de travail allant des milieux basse pression (quelques 10²-10³ Pa) dans l'air ou dans les atmosphères des planètes du système solaire. Les plasmas thermiques basse pression permettent d'accéder à la double connaissance du transfert d'énergie et du vieillissement des matériaux sous atmosphère réactive (dépôt, dégradation, oxydation...). Il s'agit là d'un secteur d'importance dans la mise au point de matériaux en milieux extrêmes dont la pureté est parfaitement maîtrisée.

Plasmas réactionnels et dépôts. Élaboration de couches et de matériaux complexes

La thermique, la chimie et l'écoulement définissent l'élaboration d'un dépôt, qu'il s'agisse d'un matériau projeté, déposé par PCVD (plasma chemical vapor deposition : dépôt chimique

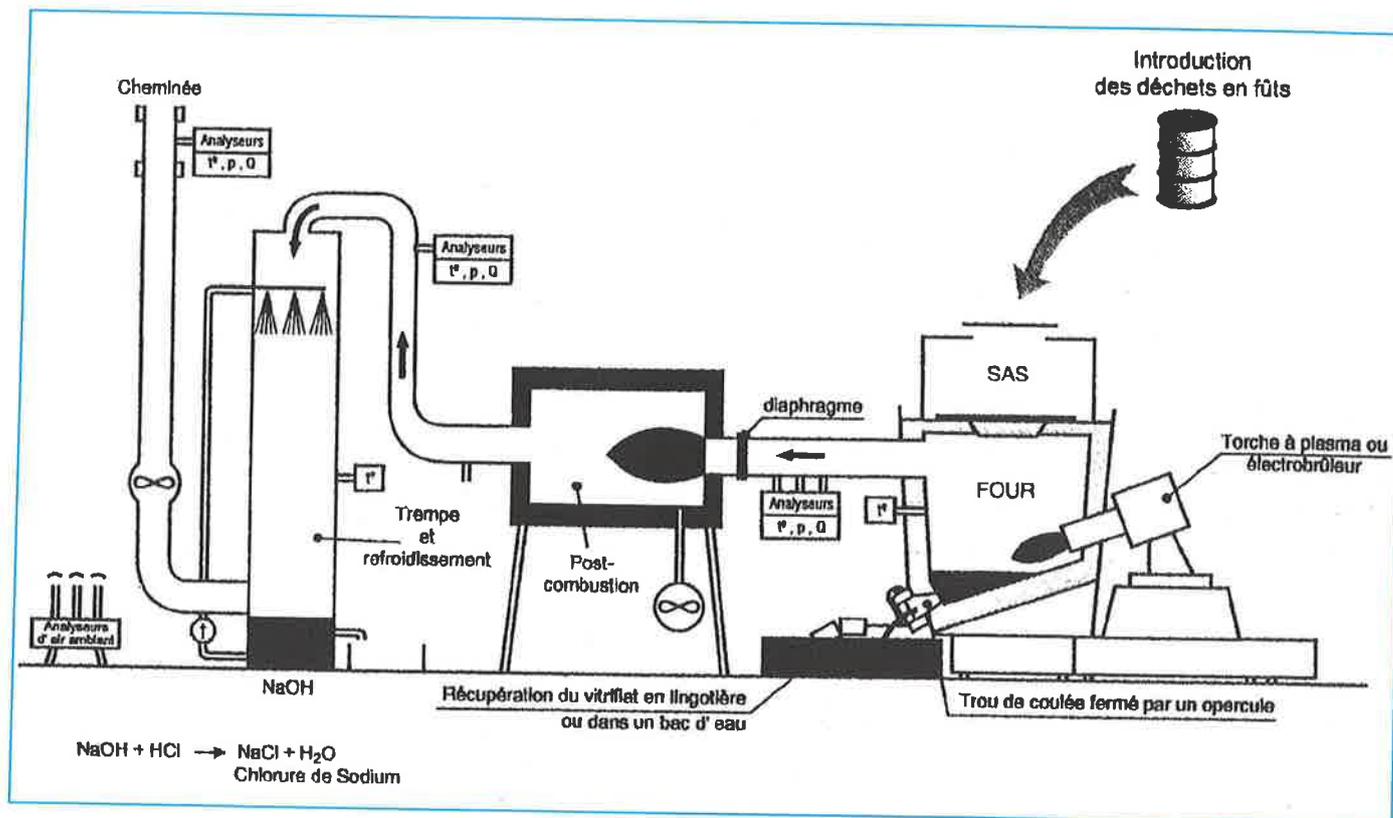


Figure 7 - Ligne de traitement de déchets de Edf Porcheville.

complexité de ces outils qui sont destinés pour l'essentiel au traitement en ligne de l'eau. Il s'agit là d'un plasma hors équilibre dont la propriété essentielle réside dans l'excitation vibrationnelle de la molécule O₂ sous impact électronique.

Conclusion

Les procédés plasmas exploitent tous les degrés de liberté d'excitation accessibles à l'issue de l'impact d'un électron avec une molécule. A la différence des systèmes classiques, il est possible de découpler les propriétés du gaz entre celles qui traduisent le transfert d'énergie dans un système à forte densité d'énergie (plasma thermique) et celles qui traduisent une très haute réactivité chimique (plasma froid ou hors équilibre).

Le savoir-faire de l'ingénieur et du scientifique a consisté à exploiter de façon spécifique les gradients élevés qui caractérisent ces systèmes : gradient de température 10⁶ K/cm, de potentiel 10⁶ V/cm, de viscosité, de quantité de mouvement (figure 7), de conductibilité etc. afin d'aboutir à une sélectivité du traitement désiré. Les réacteurs mis au point prennent en compte le choix de la température de translation, de la température de vibration élevée, de la densité d'électron (température électronique contrôlée), du champ électrique ou du champ magnétique. On obtient dès lors un outil industriel fiable, permettant des cadences de traitement élevées et une grande flexibilité d'emploi (temps de mise en route court).

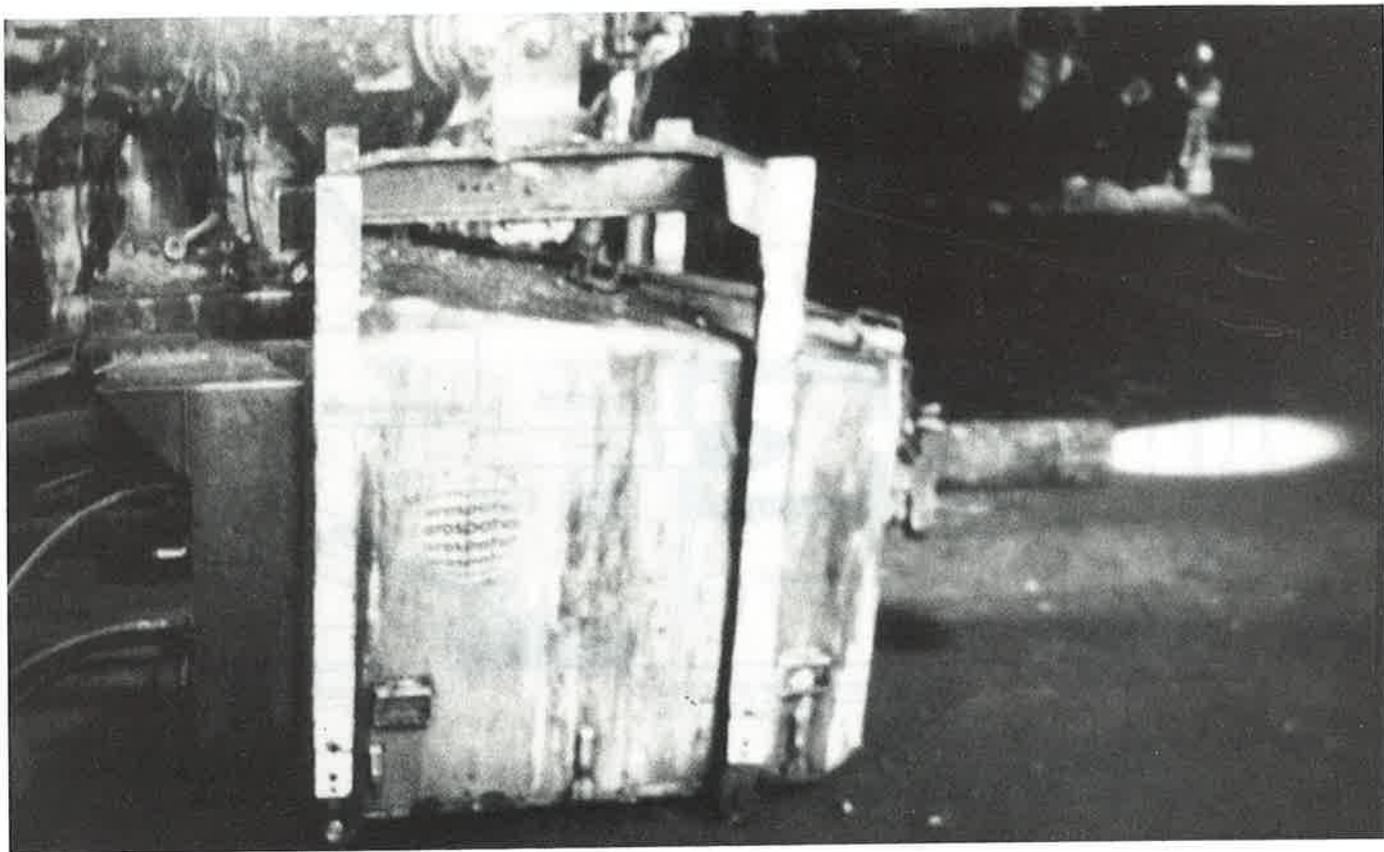
En conclusion, la molécule excitée, avec la chimie qui lui est associée, est créée «in situ», consommée sur les lieux même de sa production dans le but d'élaborer un produit, de modifier un matériau, ou de transformer une molécule. Il n'y a plus de stockage d'espèces à longue durée de vie, dont la

réactivité faible doit être compatible avec leur stockage mais exige une source d'énergie pour les faire réagir.

Cette chimie de l'extrême est le garant d'un meilleur contrôle des polluants et des sous-produits dans la mesure où elle diminue les espèces chimiques inutiles (les diluants) et les sous-produits issus de réactions parasites. Au plan industriel, elle assure la fonction productive sans multiplier les sources chimiques et énergétiques qui sont causes de perte de matière et d'énergie ; au plan de la thermodynamique, elle diminue les pertes «entropiques» en évitant le stockage de fonctions chimiques sur des intermédiaires réactionnels inutiles.

Bibliographie

- Guenard J., Bourdil C., TPP 92, *Journal of High Temperature Chemical Processes*, supplément, 1992, 1, 3, p. 167-181.
- Fauchais P., Boulos M., Pfender E., Physical and thermodynamic properties of thermal plasmas, *Plasma technology in metallurgical processing*, (J. Feinman ed.), Iron and Steel Soc., PA, États-Unis, 1987.
- Nikravech M., Amouroux J., Plasma Fluidized Bed Hydro-cracking Process of Heavy Hydrocarbons, *Proceedings of the ISPC 9 (IUPAC)*, 1989, vol. 2, p. 709-714.
- Morvan D., Humbert P., Madigou N., Amouroux J., Analyse du transfert de matière entre un plasma réactif et le silicium. Étude expérimentale et modélisation, supplément du *Journal de physique*, colloque n°5, European Congress, Plasma Process and Materials behaviour at high temperature, thème III, 1990, p.C 5 253.
- Arefi F., Andre V., Montazer-Rahmati P., Amouroux J., Plasma polymerization and surface treatment of polymers, *Pure & Appl. Chem.*, 1992, 64, 5, p. 715-723.



Unité industrielle de plasma d'arc de 4 MWt installée sur les hauts fourneaux (ferromanganèse) de la société SFPO.

Chambon G., Trassy C., Vardelle M., Vardelle A., Fauchais P., Investigations of WC-Co particles vaporization in a thermal plasma, *J. of High Temperature Chemical Processes*, sept. 1992, suppl. 3, p. 231-239.

Hassouni K., Cavadias S., Utku E., Amouroux J., *Proceeding of the European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, (X-Julia éd.), Pergamon Press, 1992, p.505-510.

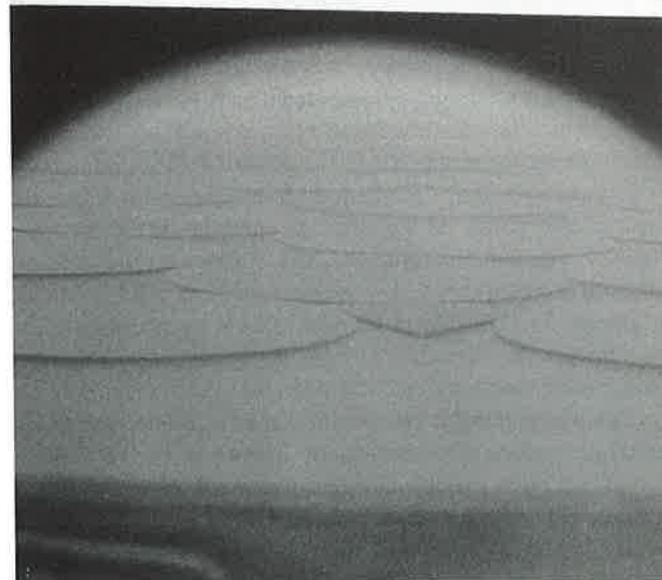
Erin J., Morvan D., Amouroux J., Rôle de l'hydrogène dans le procédé de purification du silicium par plasma thermique inductif, *Journal de Physique III*, 1993, 3, n° 3, p 633, 652.

Polanyi J.C., Tardy D.C., Energy distribution in the exothermic reaction $F = H_2$ the endothermic reaction $HF + H^*$, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, p. 5717.

Gladish H., Hydrocarbon processing, *Petroleum refiner*, 1962, 41, 6, p. 159 - 164.

Comptes rendus des clubs «Haute température», «Effluves électriques» et «traitement de surface» (Électricité de France). Président P. Fauchais.

ARC CNRS Pirsema Plasma et traitement des toxiques et recyclage. Présidents J. Amouroux, P. Fauchais.



Plasma basse pression (100 Pa) appliqué à la nitruration des pignons de boîte de vitesse (procédé Nitruvid).

Les industries citées à titre d'exemples sont loin de représenter toutes les industries concernées et, à ce titre, on notera l'absence de nombreuses PMI et PME, et de nombreux groupes européens.

Annexe 1

Évolution de la réactivité en fonction des états électroniques d'une espèce

Si la chimie conventionnelle en phase gazeuse est pour l'essentiel une chimie des orbitales frontières de l'état fondamental, la chimie des plasmas, à l'inverse, exploite les états électroniques excités responsables par l'essentiel des modifications réactionnels et cinétiques de ces milieux. A ce point de vue, la chimie laser a exprimé de façon encore plus précise l'aptitude des chimistes à sélectionner un état spécifique afin d'aborder la «chimie» de l'état excité.

La chimie des plasmas n'atteint pas la sélectivité de la chimie sous laser accordé, mais elle peut prétendre à une chimie des états excités, pour peu que l'on puisse contrôler la fonction de distribution des électrons. On peut donc de façon simplifiée souligner deux situations relatives aux espèces excitées :

Cas d'une espèce atomique

Il est important de souligner que les gaz «neutres» Ar, He, employés pour réaliser un plasma présentent une réactivité très importante dès lors qu'ils sont à l'état excité ou ionisé. On soulignera que l'argon excité forme facilement les espèces type Ar-H et l'Argon ionisé Ar⁺ forme Ar-H⁺. L'Argon présente dès lors toutes les propriétés d'un halogène tel que le chlore avec un pouvoir oxydant ou une électronégativité très accentuée : les états métastables de Ar sont formés à partir de 6 eV et l'ionisation de l'atome Ar nécessite 15,6 eV. Il s'agit donc d'un oxydant puissant employé en traitement de surface des polymères et pour le décapage des semiconducteurs qui présente l'avantage de ne pas produire d'effet mémoire avec le substrat (pas d'espèces stables à l'équilibre).

L'hélium fournit une chimie très particulière à l'état excité puisque le système He + graphite + décharge conduit à la formation massive de C₆₀... les fameuses molécules de type fullerène. Soulignons la spécificité de ces réactions de formation n'apparaît pas avec d'autres gaz dit «neutres».

Cas des espèces moléculaires

Il est aisé, en chimie, d'observer que chaque orbitale moléculaire possède sa propre réactivité chimique. A titre d'exemple, l'oxygène moléculaire dans l'état fondamental O₂X³Σ possède une orbitale antiliante π dont les propriétés radicalaires sont dues aux deux électrons non appariés. L'addition radical radical conduit ainsi à la formation de peroxydes et, par dégradation des hydrocarbures ou des polymères, à la formation de groupes carboxyle.

A l'inverse, l'oxygène singulet O₂'Δg obtenu par excitation de l'oxygène moléculaire présente des propriétés acide-base de Lewis marquées par les propriétés respectives des orbitales homo et lumo. Cette propriété réactionnelle s'exprime par des additions sur les doubles liaisons avec formation de diol.

D'une façon plus générale, l'observation des espèces moléculaires sous champ électrique puissant (10⁸ V/m) conduit à en observer la déformation (angle de liaison), la polarisation (moment dipolaire très accentué) et la grande modification des orbitales homo ou lumo. Il s'en suit des propriétés acide-base très fortes, complétées par des réactions de type dipôle-dipôle

qui permettent une chimie sélective aux électrodes (dépôts orientés, piézoélectrique, dépôt diamant, etc.) Cette chimie préfigure la possibilité d'orienter la réactivité des espèces sous l'action conjuguée du champ électrique et du niveau d'excitation électronique des espèces du plasma.

Annexe 2

Production d'acétylène : procédés Hüls

A partir des équilibres chimiques complexes, il est facile de prédire que la plage de formation de l'acétylène est bornée supérieurement vers 2500 K, température au delà de laquelle on voit apparaître C₂H, puis les radicaux C₃H... dont on peut mesurer la présence à partir des bandes de Swan du radical C₂. A plus basse température, C₂H₄ et le benzène apparaissent de façon complémentaire (figure 5 p.8).

Dès lors l'acétylène, molécule réservoir d'énergie, apparaît capable d'être produit avec un haut rendement si les conditions suivantes sont remplies par le réacteur :

- température de travail 2000 K ± 300 K,
- excès d'hydrogène pour éviter les formations de noir de carbone,
- hypertrempe du système réactionnel (10⁶ K/S) pour éviter les réactions de décomposition de C₂H₂,
- temps de séjour de l'ordre de 200 à 500 ms,
- une légère baisse de la pression (0,5 atm) est favorable au rendement chimique et à la sélectivité.

Industriellement, l'injection de CH₄ dans l'arc en aval de la

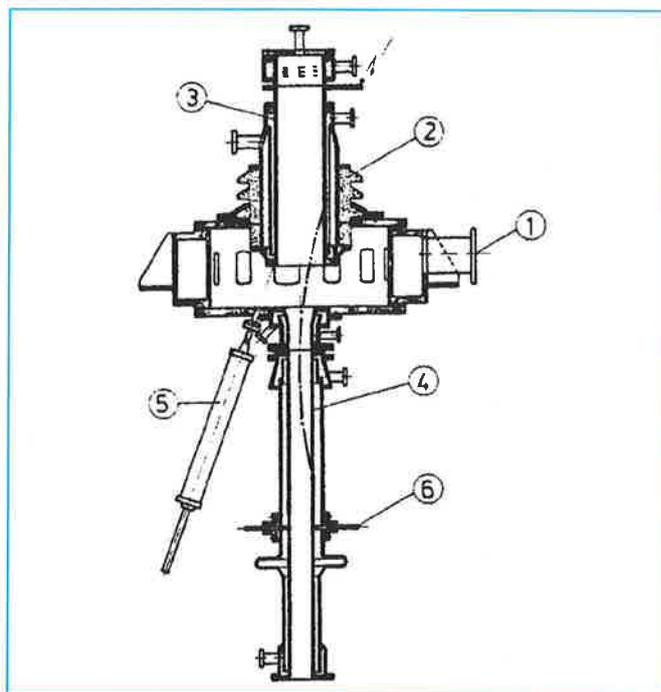


Figure 1 - Procédé Hüls de production industrielle d'acétylène. Puissance installée 140 MW. Nombre d'unités 16. Production C₂H₂ : 12 t/h.
1 : Entrée des gaz. 2 : Isolant. 3 : Cathode. 4 : Réacteur/anode. 5 : Effluveur. 6 : Mélangeur.

cathode est effectué par l'emploi d'une chambre de type vortex dont le mélangeage est assuré par l'action d'un champ électromagnétique qui assure la rotation du pied d'arc. Cette configuration assure un transfert thermique rapide entre le fluide plasmagène (H_2) et le CH_4 . La durée de séjour usuelle est de 100 à 200 ms dans la zone à 2000 K environ. En postréacteur, la trempe est effectuée par injection d'une coupe d'hydrocarbures plus lourds (butane ou gasoil) et la réaction est bloquée par une injection d'eau en aval.

Les produits sont séparés sur colonne de lavage (solvant de C_2H_2) tandis que les hydrocarbures plus légers sont séparés par distillation (C_2H_4 , CH_4 , H_2). Les hydrocarbures lourds et les suies sont séparés par filtration ou lavage.

Le rendement énergétique est de 10 kWh/kg C_2H_2 avec un rendement de conversion qui atteint 90 à 95 % et une sélectivité en C_2H_2 de l'ordre de 8 à 10 selon les gaz de trempe (butane, gasoil...).

Annexe 3

Application des plasmas inductifs à l'élaboration de silicium ultrapur

Le procédé de purification du silicium sous plasma étudié depuis plusieurs années à l'ENSCP (figures 1, 2 et 3) dans le cadre des programmes de l'AFME-ADEME est en cours de développement industriel chez Photowatt avec la participation de la CEE (Joule) - Brevet EdF.

Le principe du procédé repose sur l'action thermique et chimique d'un plasma argon- H_2 - O_2 qui assure simultanément la fusion du silicium et l'extraction des impuretés à l'interface plasma-silicium.

Les phénomènes d'échange de matière et de chaleur à l'interface plasma-silicium sont gouvernés par quelques propriétés particulières de ce système :

- Température du plasma 8000 K,
- du silicium 2500 K (en surface).
- Viscosité du plasma \approx viscosité du silicium 2500 K \approx viscosité eau 100 °C.
- Conductibilité thermique du plasma proche de celle du silicium.

En conséquence, les vitesses d'échange de chaleur et de quantité de mouvement à l'interface sont responsables des phénomènes convectifs dans le silicium fondu et atteignent des vitesses entre 0,1 et 1 m/s.

Le second mécanisme de purification repose sur les gradients thermiques (10^3 K/cm) et les gradients réactionnels à la surface du matériau (rôle de H et O dans les processus de purification). Il assure des coefficients de partage entre phase liquide et solide, et phase liquide et gazeuse qui atteignent des valeurs de 10^3 à 10^6 selon la nature des impuretés métalliques (Fe, Al, Ca...) et sont responsables de l'élimination des dopants (B, As, P).

Sur charge de silicium photovoltaïque de 100 kg, la technique assure une amélioration de 20 % des rendements de conversion photovoltaïque des photopiles.

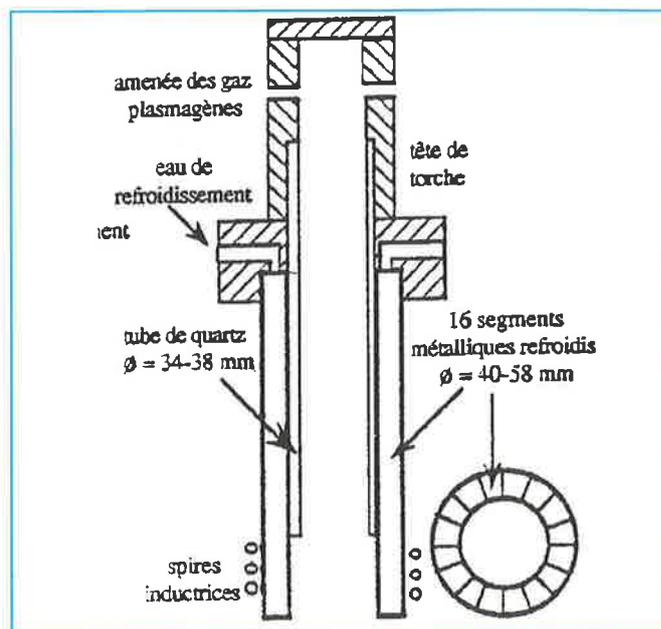


Figure 1 - Torche à plasma RF.

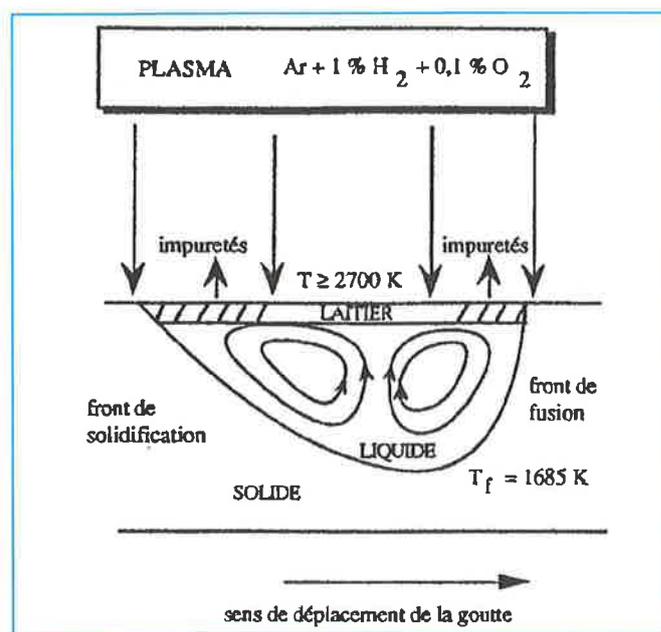


Figure 2 - Mécanisme de purification d'une charge de silicium massif par plasma inductif oxygéné.

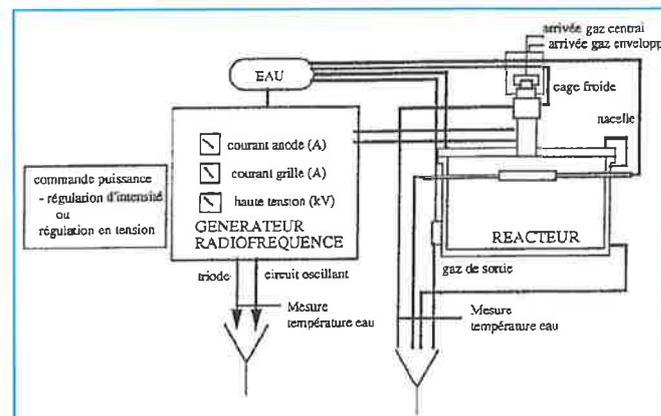


Figure 3 - Présentation de l'installation avec les différents circuits de refroidissement.