

2m 11. 3495.4

Université de Montréal

**Destruction de gaz à effet de serre par un plasma micro-ondes
entretenu à la pression atmosphérique**

par

Martin Nantel-Valiquette

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître en Sciences (M. Sc.)
en physique

Mars 2007



dc
3
U54
2007
V.007

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Destruction de gaz à effet de serre par un plasma micro-ondes
entretenu à la pression atmosphérique

présenté par :

Martin Nantel-Valiquette

a été évalué par le jury composé des personnes suivantes :

Prof. Joëlle Margot
présidente

Prof. Michel Moisan
directeur de recherche

Prof. Richard J. Munz
membre du jury

Résumé

Les perfluorocarbures (PFC) ont été identifiés comme étant des gaz à effet de serre (GES) contribuant fortement au réchauffement planétaire. Diverses solutions techniques ont été développées pour réduire les émissions atmosphériques des PFC provenant de l'industrie de la micro-électronique. Parmi celles-ci, l'UPAS (Universal Plasma Abatement System), un dispositif de destruction par plasma basé sur l'utilisation d'une décharge micro-ondes entretenue à la pression atmosphérique (PA), a été mis au point dans nos laboratoires et est maintenant commercialisé par la société française Air Liquide.

Au cours du présent projet de recherche, nous avons essentiellement 1) établi deux stratégies pour améliorer l'efficacité de destruction de l'UPAS, 2) approfondi nos connaissances fondamentales des mécanismes physico-chimiques à la base du processus de destruction des PFC, 3) développé une nouvelle méthode d'analyse pour évaluer le rendement énergétique de procédés de dépollution variés et 4) synthétisé les résultats obtenus antérieurement par d'autres chercheurs concernant l'influence des différents paramètres affectant l'efficacité de destruction de ce réacteur.

En effet, nous démontrons qu'abaisser la fréquence du champ électromagnétique et injecter les gaz de procédé tangentiellement à la paroi du tube à décharge permet d'améliorer le rendement énergétique de l'UPAS. De plus, l'analyse des sous-produits de réaction par spectroscopie infrarouge (IR) à transformée de Fourier nous a permis de déterminer les schémas de conversion du tétrafluorocarbure (CF_4) et de l'hexafluorure de soufre (SF_6). Nous montrons également, en étudiant comment le débit résiduel (DR) de PFC varie en fonction de l'énergie spécifique, que sans vortex, le processus de destruction obéit à une loi d'échelle et que son rendement énergétique augmente avec la concentration de PFC (au moins jusqu'à 10 000 ppm). Par contre, nous avons découvert qu'en régime de vortex, ce processus n'obéit plus à une loi d'échelle car la variation du débit de gaz affecte la vorticité, ce qui influence l'efficacité de destruction du réacteur. Nos résultats nous

permettent toutefois de conclure qu'il y a un débit qui optimise son rendement énergétique pour chaque configuration du lanceur de vortex. Par ailleurs, l'étude spectroscopique d'une décharge d'azote et la modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique avec et sans vortex montrent que les meilleures performances de destruction obtenues en régime de vortex sont dues à la réduction du transport radial de l'énergie par conduction et du transport axial de l'énergie par convection.

Mots-clés : perfluorocarbures, tétrafluorocarbène, hexafluorure de soufre, plasma d'onde de surface, vortex, énergie spécifique.

Abstract

Perfluorocarbons (PFCs) have been identified as highly potent greenhouse gases. Several technical solutions have been developed to reduce atmospheric emissions of PFCs arising from the semiconductor industries. Among those devices, the Universal Plasma Abatement System (UPAS) is a reactor based on atmospheric-pressure microwave-surface-wave plasma, which has been developed in our laboratories and is presently commercialized by the society Air Liquide.

In this research project, we have essentially 1) found two strategies to increase the abatement efficiency of the UPAS, 2) extended our fundamental knowledge on the mechanisms responsible for the destruction of PFCs, 3) developed a new way to evaluate the energetic efficiency of various depollution processes and 4) synthesized the results currently available concerning the UPAS.

In the following document, we show that the use of lower microwave excitation frequencies and swirl-type flow reduce the energetic efficiency of the UPAS. The analysis of byproducts by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) allowed us to determine the conversion scheme of carbon tetrafluoride (CF_4) and sulfur hexafluoride (SF_6). By studying how remaining PFC flow varies with respect to specific energy, we also demonstrate that without vortex, the abatement process obeys a scaling law and its abatement efficiency increases with PFC concentration (at least up to 10 000 ppm). However, we discovered that with swirl-type flow, this process doesn't obey a scaling law because the variation of gas flow affects the vorticity and, therefore, the abatement efficiency of the reactor. Nevertheless, our results indicate that there is a gas flow that optimizes its energetic efficiency for each vortex head configuration. Furthermore, a spectroscopic study of nitrogen discharge and a hydrodynamic modelling of gas flow in a cylindrical tube with and without vortex show that the better abatement efficiency obtained

with swirl-type flow is due to the reduction of energy losses by conductive radial heat transport and convective axial heat transport.

Keywords : perfluorocarbons, carbon tetrafluoride, sulfur hexafluoride, surface wave plasma, vortex, specific energy.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Contexte de la recherche.....	2
1.2	Techniques pour limiter les émissions de PFC.....	7
1.2.1	Utiliser une chimie alternative.....	8
1.2.2	Optimiser les procédés.....	9
1.2.3	Améliorer les équipements industriels.....	10
1.2.4	Récupération et recyclage.....	10
1.2.4.1	L'adsorption.....	10
1.2.4.2	La condensation cryogénique.....	11
1.2.4.3	La séparation par membranes.....	11
1.2.5	La destruction.....	12
1.2.5.1	L'incinération et l'inflammation.....	12
1.2.5.2	La destruction électrochimique.....	12
1.2.5.3	La destruction assistée par plasma.....	13
	Références	16
2	Dispositifs expérimentaux et méthodes de mesure	18
2.1	Dispositifs expérimentaux.....	18
2.1.1	Montage à 2,45 GHz.....	18
2.1.2	Montage à 915 MHz.....	21
2.2	Mesure du taux de destruction et analyse des sous-produits de réaction....	22
2.3	Détermination des profils radiaux de la température du gaz.....	24
	Références	28

3	Résultats et discussion	29
3.1	Influence des conditions opératoires sur le taux de destruction.....	30
3.1.1	Pression du mélange gazeux.....	30
3.1.2	Puissance micro-ondes absorbée par le plasma.....	32
3.1.3	Nature et dimensions du tube à décharge.....	34
3.1.4	Nature et débit des gaz.....	38
3.1.4.1	Nature et concentration du PFC.....	38
3.1.4.2	Débit d'azote.....	40
3.1.4.3	Concentration d'oxygène : importance du rapport $[O_2]/[PFC]$..	41
3.2	Étude des sous-produits de réaction et détermination de la cinétique de conversion des PFC.....	44
3.2.1	Identification des sous-produits de réaction.....	44
3.2.2	Détermination des schémas de conversion.....	46
3.3	Énergie spécifique.....	51
3.4	Optimisation du procédé de destruction.....	54
3.4.1	Fréquence d'excitation de l'onde de surface.....	54
3.4.2	Régime de vortex.....	57
3.4.2.1	Avantages du régime de vortex.....	58
3.4.2.2	Optimisation de l'écoulement des gaz en régime de vortex : géométrie du lanceur de vortex.....	60
3.4.2.3	Énergie spécifique en régime de vortex.....	62
3.4.2.4	Étude spectroscopique.....	67
3.5	Modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique.....	70
3.5.1	Régime d'écoulement sans vortex.....	71
3.5.1.1	Résultats de la modélisation hydrodynamique sans vortex.....	73
3.5.2	Régime d'écoulement en vortex.....	78
3.5.2.1	Résultats de la modélisation hydrodynamique avec vortex.....	79
	Références	86
4	Résumé et conclusion	88

Liste des figures

1.1	Répartition sectorielle des émissions de GES au Canada en 2003.....	5
1.2	Émissions de GES au Canada par type de gaz en : a) 1990 et b) 2003.....	5
1.3	Durée de vie dans l'atmosphère et potentiel de réchauffement planétaire (comparativement au CO ₂ sur un horizon de 100 ans) pour différents GES.....	6
1.4	Méthodes employées pour réduire les émissions de PFC provenant de l'industrie de la micro-électronique.....	8
2.1	Schéma du dispositif expérimental de l'UPAS fonctionnant à 2,45 GHz et commercialisé par Air Liquide.....	19
2.2	Schéma du système de collection de l'émission optique du plasma servant à la détermination de la température du gaz.....	20
3.1	Variation du TD du SF ₆ en fonction de la puissance micro-ondes absorbée par le plasma dans un tube en nitrure d'aluminium, à 30 L/min d'azote, 0,75 % de SF ₆ et avec un rapport [O ₂]/[SF ₆] de 1,5. La courbe tracée résulte d'un lissage des points expérimentaux par une fonction exponentielle.....	33
3.2	Variation du TD du SF ₆ en fonction de la puissance absorbée pour un tube en AlN et un tube en SiO ₂ , à 20 L/min d'azote, 1 % de SF ₆ et avec un rapport [O ₂]/[SF ₆] de 1,2. D'après [12].....	35
3.3	Comparaison des spectres IR obtenus lors de la destruction du SF ₆ dans un tube en silice fondue et un tube en nitrure d'aluminium. D'après [12].....	36
3.4	Variation du TD en fonction du rayon interne d'un tube à décharge en silice fondue, pour les mêmes conditions de puissance et de débits de gaz, mais pour deux concentrations de SF ₆ différentes. D'après [12].....	37

3.5	Distribution radiale de la densité électronique et son lissage par une fonction gaussienne dans un plasma de néon à 915 MHz, à une position axiale $z = 110$ mm et pour des tubes à décharge de 3 et 6 mm de rayon interne. D'après [21].....	37
3.6	Variation du TD du SF ₆ et du CF ₄ en fonction de la puissance absorbée par le plasma, dans les mêmes conditions opératoires.....	38
3.7	Variation du TD en fonction de la concentration initiale de SF ₆ , pour un débit d'azote et une puissance absorbée fixe.....	39
3.8	Variation du TD en fonction du débit d'azote pour trois puissances absorbées différentes mais pour les mêmes débits de SF ₆ et de O ₂	40
3.9	Variation du TD en fonction du rapport [O ₂]/[SF ₆] pour une puissance absorbée de 4 kW, un débit d'azote de 30 L/min, une concentration de SF ₆ de 0,5 % et un tube en AlN de 4 mm de rayon interne. D'après [12].....	41
3.10	Variation du TD en fonction du rapport [O ₂]/[CF ₄] pour une puissance absorbée de 4 kW, un débit d'azote de 30 L/min, une concentration de CF ₄ de 0,5 % et un tube en AlN de 4 mm de rayon interne. D'après [12].....	42
3.11	Sous-produits de réaction provenant de la destruction a) du CF ₄ et b) du SF ₆ dans un plasma N ₂ /O ₂ entretenu dans un tube en silice fondue.....	45
3.12	Schéma de conversion du CF ₄ pour un plasma micro-ondes à la pression atmosphérique, en présence d'oxygène.....	48
3.13	Schéma de conversion du SF ₆ pour un plasma micro-ondes à la pression atmosphérique, en présence d'oxygène.....	49
3.14	Intensité des raies des sous-produits de la destruction du SF ₆ en fonction du rapport [O ₂]/[SF ₆].....	50
3.15	Débit de SF ₆ résiduel, dans un tube en AlN, en fonction de l'énergie spécifique, pour différentes conditions opératoires.....	53
3.16	Variation du TD du SF ₆ dans un tube en AlN en fonction de la puissance absorbée, pour les mêmes débits de gaz mais pour deux fréquences du champ électromagnétique : 915 et 2450 MHz.....	54

3.17	Longueur de la colonne de plasma en fonction de la puissance absorbée à deux valeurs de la fréquence d'excitation du champ électrique (915 et 2450 MHz), dans une décharge de néon et pour un tube à décharge de 3 mm de rayon interne. D'après [21].....	56
3.18	Densité électronique moyenne calculée en fonction de la densité linéaire de puissance aux fréquences de 200, 600, 915 et 2450 MHz, dans une décharge de néon et pour un tube à décharge de 3 mm de rayon interne. D'après [21]....	56
3.19	Variation du TD du SF ₆ en fonction de la puissance absorbée par le plasma, dans un tube en AlN, avec et sans vortex.....	58
3.20	Variation du TD du SF ₆ en fonction de la puissance absorbée, pour un tube en silice fondue et un tube en AlN, pour les mêmes conditions opératoires en régime de vortex.....	59
3.21	Variation du TD du SF ₆ en fonction de la puissance absorbée, dans les mêmes conditions expérimentales mais pour des tubes à décharge de 4, 5, 6 et 7 mm de rayon interne et de 2 mm d'épaisseur.....	60
3.22	Variation du TD du CF ₄ en fonction de la puissance absorbée, pour diverses configurations du lanceur de vortex.....	61
3.23	Plan du lanceur de vortex à trois étages. Pour augmenter le plus possible la vorticité, les étages successifs d'entrées de gaz sont décalés horizontalement de 45�.....	62
3.24	TD en fonction de la puissance absorbée par le plasma, pour des débits d'azote de 40, 50, 60, 80 et 100 L/min et des concentrations de SF ₆ de 0,5 %, 0,75 % et 1 %, dans un tube de silice et en régime de vortex.....	63
3.25	Influence de la concentration de SF ₆ sur son débit résiduel, pour un système avec vortex.....	64
3.26	Influence du débit d'azote sur le débit résiduel de SF ₆ , pour un système avec vortex.....	65
3.27	Influence de la longueur du tube à décharge sur le TD du CF ₄	66
3.28	Débit résiduel de SF ₆ en fonction de l'énergie spécifique, pour des décharges avec et sans vortex.....	66

3.29	Photographie de la décharge tubulaire d'onde de surface, (a) sans et (b) avec vortex, pour une puissance absorbée fixe et un débit d'azote donné. La zone noire la plus courte, à gauche, est causée par la structure de la cage de Faraday, alors que la plus grande, à droite, vient de la présence du surfaiguide à crête.....	67
3.30	Variation de la température de rotation en fonction du débit d'azote, pour une décharge en régime de vortex.....	68
3.31	Distribution radiale de la température de rotation de l'ion moléculaire N_2^+ pour une décharge d'azote, avec et sans vortex, entretenue à 2,45 GHz.....	70
3.32	Passage du tube à décharge à la configuration du modèle de symétrie cylindrique.....	71
3.33	Distribution spatiale de la densité de puissance (terme source dans l'équation de conservation de l'énergie).....	72
3.34	Distribution spatiale de la pression dans le tube à décharge, pour un débit de 1 L/min sans vortex.....	73
3.35	Distributions spatiales de a) la température du gaz et b) la vitesse axiale du gaz, pour un débit de 1 L/min sans vortex.....	75
3.36	Distribution spatiale a) de la vitesse axiale et b) de la température du gaz au centre du tube à décharge, pour un débit de 1 L/min sans vortex.....	76
3.37	Évolution de la distribution spatiale de la température du gaz en fonction du débit de gaz sans vortex. L'arrivée des gaz se fait du côté gauche des graphiques, à $z = -15$ cm.....	77
3.38	Évolution des distributions axiales de V_z et T_g au centre du tube à décharge en fonction du débit, sans vortex.....	78
3.39	Champ de vitesse d'une section horizontale du tube à décharge à 1 L/min, cas isotherme.....	80
3.40	Champ de vitesse d'une section horizontale du tube à décharge à 2,5 L/min, cas isotherme.....	80
3.41	Champ de vitesse d'une section horizontale du tube à décharge à 5 L/min, cas isotherme.....	81
3.42	Module de la vitesse d'une section horizontale du tube à décharge à 5 L/min, cas isotherme.....	81

3.43	Champ de pression d'une section horizontale du tube à décharge à 5 L/min, cas isotherme.....	82
3.44	Champ de vitesse d'une section horizontale du tube à décharge pour un débit de 5 L/min, cas non isotherme.....	83
3.45	Distribution spatiale de la température du gaz d'une section horizontale du tube à décharge pour un débit de 5 L/min, cas non isotherme.....	84
3.46	Géométrie du tube à décharge en 3D : $R = 5$ mm, $L = 5$ cm et le rayon des orifices de lancement est de 0,5 mm.....	85
3.47	Lignes d'écoulement du gaz dans un tube avec un lanceur de vortex comprenant deux orifices.....	85

Liste des tableaux

II.1	Spécificités de certaines des pièces des montages à 2,45 GHz et 915 MHz.....	22
III.1	Enthalpie de formation du SF ₆ et du CF ₄ et énergie de liaison des liens S-F et C-F. D'après [22].....	39
III.2	Dissociations par impact électronique et réactions en phase gazeuse dans un plasma de CF ₄ /O ₂ à la pression atmosphérique. <i>E</i> correspond à l'énergie-seuil de la réaction en eV et <i>k</i> est le coefficient de réaction en cm ³ /s.....	47
III.3	Dissociations par impact électronique et réactions en phase gazeuse dans un plasma de SF ₆ /O ₂ à la pression atmosphérique. <i>E</i> correspond à l'énergie-seuil de la réaction en eV et <i>k</i> est le coefficient de réaction en cm ³ /s.....	47

Liste des abréviations et symboles

Acronymes

CCD	Charge Coupled Device
CCP	Capacitively Coupled Plasma
CFC	ChloroFluoroCarbure
COV	Composé Organique Volatile
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
DR	Débit Résiduel
ES	Énergie Spécifique
ETL	Équilibre Thermodynamique Local
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
GES	Gaz à Effet de Serre
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
GISS	Goddard Institute for Space Studies
HCFC	HydroChloroFluoroCarbure
HF	Haute Fréquence
HFC	HydroFluoroCarbure
ICP	Inductively Coupled Plasma
IR	InfraRouge
MT	MégaTonne
NASA	National Aeronautics and Space Administration (États-Unis)
NIST	National Institute of Standards and Technology (États-Unis)
PA	Pression Atmosphérique
PFC	PerFluoroCarbure, PerFluoroCarbon
POS	Plasma à Onde de Surface
PRP	Potentiel de Réchauffement Planétaire
RF	RadioFréquence

TD	Taux de Destruction
UPAS	Universal Plasma Abatement System

Symboles latins

A_f	Valeur moyenne de l'aire d'une raie d'absorption du PFC, une fois que celui-ci a traversé la décharge
A_i	Valeur moyenne de l'aire d'une raie d'absorption du PFC obtenue lors de l'étalonnage
c	Célérité de la lumière dans le vide
Cte	Constante
d	Diamètre des entrées de gaz du lanceur de vortex
E	Énergie-seuil
h	Constante de Planck
I	Moment d'inertie
I_{rot}	Intensité des transitions rotationnelles
k	Coefficient de réaction
K	Nombre quantique rotationnel
K'	Nombre quantique rotationnel du niveau supérieur d'une transition
K''	Nombre quantique rotationnel du niveau inférieur d'une transition
k_B	Constante de Boltzmann
L	Longueur du tube à décharge
l_p	Longueur de la colonne de plasma
n_e	Densité électronique
P	Puissance micro-ondes absorbée
P_i	Puissance micro-ondes incidente
P_r	Puissance micro-ondes réfléchie
Q_{in}	Débit de PFC injecté dans le réacteur
r	Position radiale
R	Rayon du tube à décharge
T_e	Température électronique
T_g	Température du gaz

T_{rot}	Température rotationnelle
V_z	Vitesse axiale
z	Position axiale

Symboles grecs

α	Facteur de correction pour les transitions rotationnelles paires ou impaires
β	Coefficient numérique déterminé expérimentalement et qui dépend du type de PFC
θ	Énergie requise pour créer et maintenir une paire électron-ion dans la décharge
ν	Fréquence d'une transition rotationnelle

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier infiniment mon directeur de maîtrise, le professeur Michel Moisan, pour m'avoir accepté dans son groupe de recherche, m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet de recherche et m'avoir permis de passer trois années exceptionnelles à Montréal.

Je désire également remercier du plus profond de mon cœur le Dr Yassine Kabouzi pour son soutien inestimable, son incroyable disponibilité et sa gentillesse débordante.

J'aimerais aussi adresser mes sincères remerciements à la Dre Danielle Kéroack pour toute son aide et les innombrables services qu'elle m'a rendus.

De plus, je dis un énorme merci à la professeure Joëlle Margot pour sa grande disponibilité, son aide précieuse et sa très grande gentillesse.

Merci aussi à mes collègues de bureau Karim Benhacene-Boudam, Eduardo Castaños-Martines et Mathieu Boutin, de même qu'à Thomas Fleisch, Jérôme Pollak, Jérôme Saussac, Karl Giroux, Luc Stafford, Kremena Makasheva, Mohamed Soltani, Bachir Saoudi, Ahlem Mahfoudh, Crina Popovici et Élisabeth Fafard. Vous avez tous, à votre façon, participé à faire de mon passage dans le groupe de Physique des plasmas un moment inoubliable.

J'aimerais aussi exprimer ma reconnaissance envers les techniciens Jean-Sébastien Mayer, Tomy Arial et Laurent Goyet pour leur aide très précieuse. Les gars, je vous l'ai déjà dit mais je le répète une fois de plus : vous êtes des artistes tout simplement incroyables. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi au cours des dernières années.

Je veux aussi dire un grand merci à l'équipe d'Air Liquide avec qui j'ai été en contact : Jean-Christophe Rostaing, Daniel Guérin, Christian Larquet et Aïcha El-Krid.

Merci à tous mes amis pour les innombrables discussions et divertissements qui ont été essentiels à ma santé mentale et à mes performances académiques.

Je souhaite également témoigner de ma gratitude infinie à l'égard de mes parents, Gisèle et Laurent, pour leur soutien inestimable. Vous avez créé le climat familial idéal qui m'a permis de me rendre là je suis présentement. Je vous aime.

Finalement, je ne remercierai jamais assez ma compagne de tous les jours, Marilène, pour tous les beaux moments que j'ai passé avec elle au cours des dernières années et les épreuves que nous avons traversées ensemble. Ta présence quotidienne à mes côtés est un cadeau de la vie extrêmement précieux.

Chapitre 1

Introduction

Si la physique des plasmas est aussi vivante et dynamique qu'elle l'est aujourd'hui, c'est principalement grâce à ses nombreuses applications technologiques. Celles-ci touchent une multitude de domaines comme la production d'énergie (projet de fusion nucléaire, pile solaire), le biomédical (matériaux biocompatibles, stérilisation par plasma, imagerie), la fabrication de matériaux de pointe (circuits intégrés, dépôt de couches minces en surface), l'aéronautique et l'aérospatial (fabrication de céramiques pour l'isolation thermique), l'analyse chimique de même que l'environnement (traitement des déchets, dépollution d'effluents industriels nocifs pour l'homme ou son environnement).

C'est précisément dans cette dernière application (la dépollution d'effluents industriels) que s'inscrit le présent travail de recherche. Les données récentes portant sur le réchauffement planétaire forcent les gouvernements à adopter une législation plus stricte concernant les émissions de gaz à effet de serre (GES). Il est donc devenu impératif de développer des méthodes qui permettent de réduire de telles émissions sans pour autant nuire aux procédés qui y ont recours. C'est dans cette optique que le Groupe de physique des plasmas de l'Université de Montréal et la société Air Liquide ont développé l'UPAS (Universal Plasma Abatement System) : un dispositif utilisant un plasma micro-ondes entretenu à la pression atmosphérique (PA) et servant à dépolluer les rejets gazeux riches en perfluorocarbures (PFC) émis par l'industrie de la micro-électronique. Commercialisé depuis peu¹, son fonctionnement en situation réelle, vingt-quatre heures sur vingt-quatre, a mis en lumière des problématiques nouvelles par rapport aux essais en laboratoire, notamment l'usure des tubes à décharges à la suite d'une longue exposition à des espèces fluorées et à un milieu oxydant à très haute température.

¹ http://www.airliquidesante.int.airliquide.com/fr/business/industry/electronics/equipment/gas_exhaust.asp

L'objectif de notre projet de maîtrise est double. Il consiste, d'une part, à approfondir nos connaissances des mécanismes physico-chimiques menant à la destruction du tétrafluorocarbone (CF_4) et de l'hexafluorure de soufre (SF_6) dans l'UPAS et, d'autre part, à optimiser ce procédé pour obtenir le meilleur rendement énergétique et la plus grande fiabilité possibles.

Dans ce premier chapitre, nous traiterons tout d'abord du contexte dans lequel se situe ce projet de recherche et aborderons ensuite les différentes techniques envisageables pour réduire les émissions de PFC provenant de l'industrie de la micro-électronique, notamment pour les comparer à notre procédé plasma. Dans le second chapitre, nous décrirons les différents dispositifs expérimentaux utilisés de même que les méthodes de mesure employées pour quantifier l'efficacité de destruction, analyser les sous-produits de réaction et déterminer les paramètres du plasma, telle la température du gaz (T_g). Dans le troisième chapitre, nous présenterons et analyserons les principaux résultats de nos travaux : nous traiterons de l'influence des conditions opératoires sur le taux de destruction (TD), des réactions physico-chimiques qui ont lieu dans la décharge, d'une nouvelle méthode d'analyse pour évaluer l'efficacité de la destruction des PFC, des stratégies employées pour optimiser le rendement du procédé de dépollution de même que d'une modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique avec et sans vortex². Finalement, le quatrième et dernier chapitre de ce mémoire en sera la conclusion.

1.1. Contexte de la recherche

Depuis environ une quinzaine d'années, le réchauffement de la planète est devenu un sujet de plus en plus préoccupant pour nos sociétés contemporaines. Les preuves scientifiques témoignant d'un réchauffement climatique accéléré sont maintenant irréfutables et les hypothèses portant sur ses conséquences possibles pour l'environnement et la géographie de la planète sont, quant à elles, très inquiétantes [1, 2]. Plusieurs documents de haut niveau rendus publics au cours des cinq dernières années soutiennent

² Lorsque le gaz est injecté de façon tangentielle à la paroi du tube à décharge, son écoulement prend la forme d'un tourbillon creux ou vortex.

qu'une grande partie du problème est fort probablement liée à certaines activités humaines qui émettent des GES dans l'atmosphère [2, 3, 4].

Par exemple, un rapport du *Goddard Institute for Space Studies* (GISS) de la NASA (National Aeronautics and Space Administration, États-Unis) [4], montre que depuis 1880, les années où la température globale à la surface de la Terre a été la plus élevée sont 1998, 2002, 2003, 2004 ainsi que 2005 et que ce récent réchauffement coïncide avec l'augmentation rapide des GES créés par l'homme.

Le réchauffement planétaire est donc devenu un enjeu politique et scientifique de premier plan et l'on en traite maintenant couramment dans des tribunes de toutes sortes. Cette « publicité » a fait en sorte que plusieurs personnes ont, à un moment ou à un autre, entendu parler de l'effet de serre et savent ce qu'il est : un réchauffement de l'atmosphère, des océans et des continents qui est dû à la présence de certains gaz atmosphériques, dits à effet de serre, qui absorbent une partie de la radiation infrarouge (IR) émise par la Terre et en redirigent une fraction vers celle-ci [5]. Ce forçage radiatif naturel ralentit donc la déperdition de chaleur de la Terre en y retenant une partie de l'énergie qui provient initialement du soleil sous forme de radiation dans le spectre du visible. Ces GES peuvent être d'origine naturelle ou anthropique³. S'ils n'étaient pas présents dans l'atmosphère, toute la chaleur émise par la Terre irait tout simplement se perdre dans l'espace et il ferait environ -18 degrés celsius à sa surface [6].

Le problème avec l'effet de serre n'est donc pas son existence comme telle mais plutôt le dérèglement, voir l'emballement, de ce mécanisme très complexe qu'engendre le rejet massif de GES lié à certaines activités humaines. Même si ce phénomène est nécessaire au maintien de la vie sur Terre, une augmentation de la température à sa surface de seulement quelques degrés aurait de graves conséquences pour la géographie de la planète. Le dernier rapport rédigé par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat⁴ (GIEC) [2] en présente toute une série jugées scientifiquement probables.

³ Liée à l'activité humaine.

⁴ Commission formée par les Nations Unies.

Outre la vapeur d'eau (H₂O), les principaux GES connus sont le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), l'oxyde nitreux (N₂O), l'ozone (O₃), plusieurs composés organiques volatiles (COV), les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), les hydrofluorocarbures⁵ (HFC) et les composés perfluorés (PFC) [7, 8]. Le SF₆ est généralement inclus dans les PFC.

Les GES présents dans l'atmosphère en plus grande quantité sont, en ordre décroissant : la vapeur d'eau, le gaz carbonique, le méthane et l'oxyde nitreux [7, 9]. Parmi ces quatre gaz, seule la vapeur d'eau provient principalement d'une source naturelle : l'évaporation des océans et des eaux de surface par le soleil. Les trois autres gaz (le CO₂, le CH₄ et le NO₂) de même que certains COV proviennent de sources naturelle et anthropique. Pour ce qui est des PFC, des HFC, des HCFC et de certains autres COV, leurs émissions sont exclusivement anthropiques [8].

Voici une liste des principaux secteurs générant des GES [7, 9] :

- le chauffage des bâtiments
- les moyens de transports
- la production d'énergie
- les procédés industriels
- l'agriculture.

Les figures 1.1 et 1.2 qui suivent indiquent les principaux secteurs d'où provenaient les GES au Canada en 2003 ainsi que la répartition de leurs émissions en 1990 et en 2003 [7]. Il est à noter qu'au cours de cette période, les émissions de GES sont passées d'environ 596 mégatonnes (MT) en équivalent de CO₂ à 740 MT en équivalent de CO₂.

⁵ Un produit qui remplace les chlorofluorocarbures (CFC).

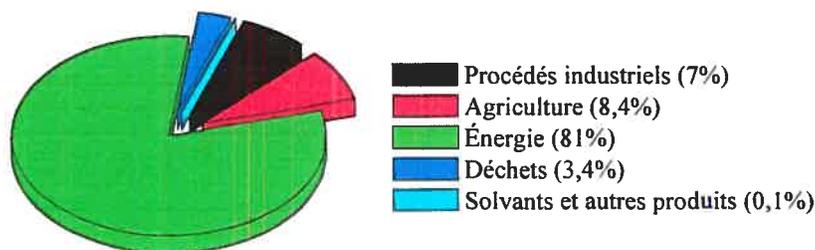


Figure 1.1 : Répartition sectorielle des émissions de GES au Canada en 2003.

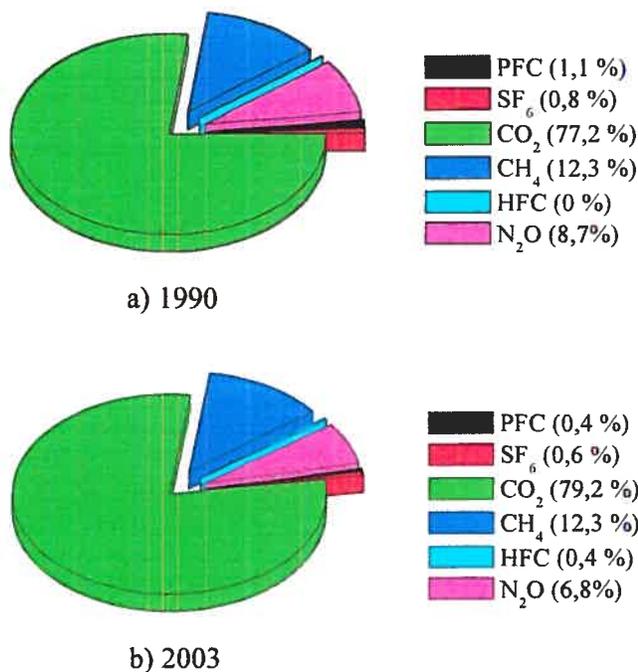


Figure 1.2 : Émissions de GES au Canada par type de gaz en a) 1990 et b) 2003.

On constate, sur la figure 1.2 (b), que les émissions de HFC et de PFC combinées ne représentent, à eux deux, qu'un faible pourcentage des émissions totales de GES en termes de quantité. Toutefois, malgré cette faible proportion, ces gaz jouent un rôle non négligeable (surtout les PFC) au niveau du réchauffement climatique car leurs propriétés intrinsèques font en sorte qu'ils ont une durée de vie atmosphérique très grande de même qu'une capacité de réchauffement planétaire pouvant être des milliers de fois plus importante que celle des gaz présents en plus grande quantité. Pour avoir une idée du poids que représentent plusieurs GES au niveau de l'effet de serre, il est intéressant de comparer leur potentiel de réchauffement planétaire (PRP) par rapport à celui du CO₂ ainsi que leur durée de vie dans l'atmosphère [10].

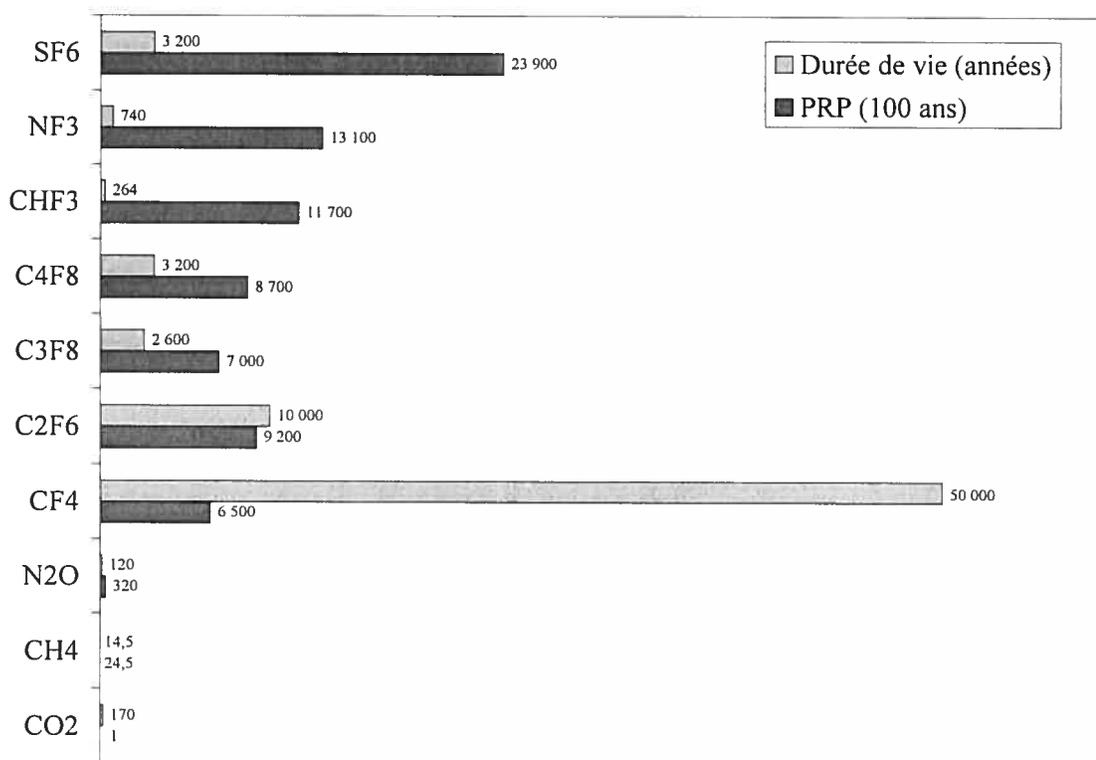


Figure 1.3 : Durée de vie dans l'atmosphère et potentiel de réchauffement planétaire (comparativement au CO₂ sur un horizon de 100 ans) pour différents GES.

Nous voyons donc, sur la figure 1.3, que les trois gaz les plus problématiques sont le SF₆, le CF₄ et l'hexafluoroéthane (C₂F₆). Le SF₆ a le potentiel de réchauffement planétaire le plus élevé des gaz présentés (presque 24 000 fois plus important que celui du CO₂ sur un horizon de 100 ans) et possède une durée de vie dans l'atmosphère de plus de trois milliers d'années. Le CF₄, quant à lui, possède la durée de vie la plus grande des gaz présentés à la figure 1.3 (environ 50 000 ans) et un PRP très élevé (environ 6500 fois plus important que celui du CO₂ sur un horizon de 100 ans). Finalement, le C₂F₆ possède à la fois un PRP et une durée de vie extrêmement grands, environ 9200 fois celui du CO₂ et 10 000 ans, respectivement.

Ces caractéristiques impressionnantes sont dues aux faits que ces gaz ont une section efficace d'absorption dans l'infrarouge extrêmement grande de même qu'une stabilité thermique et chimique exceptionnelles [11]. En plus de ces deux propriétés, les PFC, dont font partie le SF₆, le CF₄ et le C₂F₆, sont des gaz diélectriques créés par l'homme qui sont lourds, inertes, non toxiques, non solubles et ininflammables. Leurs propriétés

physiques et chimiques uniques les rendent très utiles pour plusieurs applications spécialisées dans des domaines très variés [12-14]. Leurs émissions proviennent en grande partie des industries de la micro-électronique qui les utilisent comme source d'espèce réactive, en l'occurrence le fluor atomique, dans des procédés de gravure par plasma et de nettoyage de chambres de dépôts [15].

1.2 Techniques pour limiter les émissions de PFC

Comme nous l'avons vu, presque tous les PFC ont des PRP et des durées de vie très grands comparativement au CO₂. Chacune des molécules émises dans l'atmosphère contribuera à augmenter la température terrestre pendant plusieurs centaines d'années et de façon bien plus importante que le gaz carbonique ou la vapeur d'eau. Il est donc très important, si l'on veut limiter le réchauffement global qui s'est amorcé, de réduire le plus possible, voire d'éliminer totalement les rejets de PFC dans l'atmosphère.

Il existe diverses méthodes pour réduire les émissions de PFC car ceux-ci sont utilisés dans plusieurs contextes industriels différents. Comme l'industrie de la micro-électronique est une grande émettrice de PFC et que le procédé sur lequel nous avons travaillé trouve son application dans ce domaine, nous nous intéressons ici surtout aux techniques de dépollution reliées aux procédés industriels qu'on retrouve dans ce secteur. Celles-ci sont au nombre de cinq :

- 1) utilisation de chimies alternatives
- 2) optimisation des procédés
- 3) amélioration de l'équipement utilisé
- 4) recyclage des gaz polluants
- 5) destruction des gaz polluants.

Le diagramme de la figure 1.4 présente plus en détail les différentes méthodes employées pour réduire les émissions de PFC liées au secteur de la micro-électronique [14, 16-18].

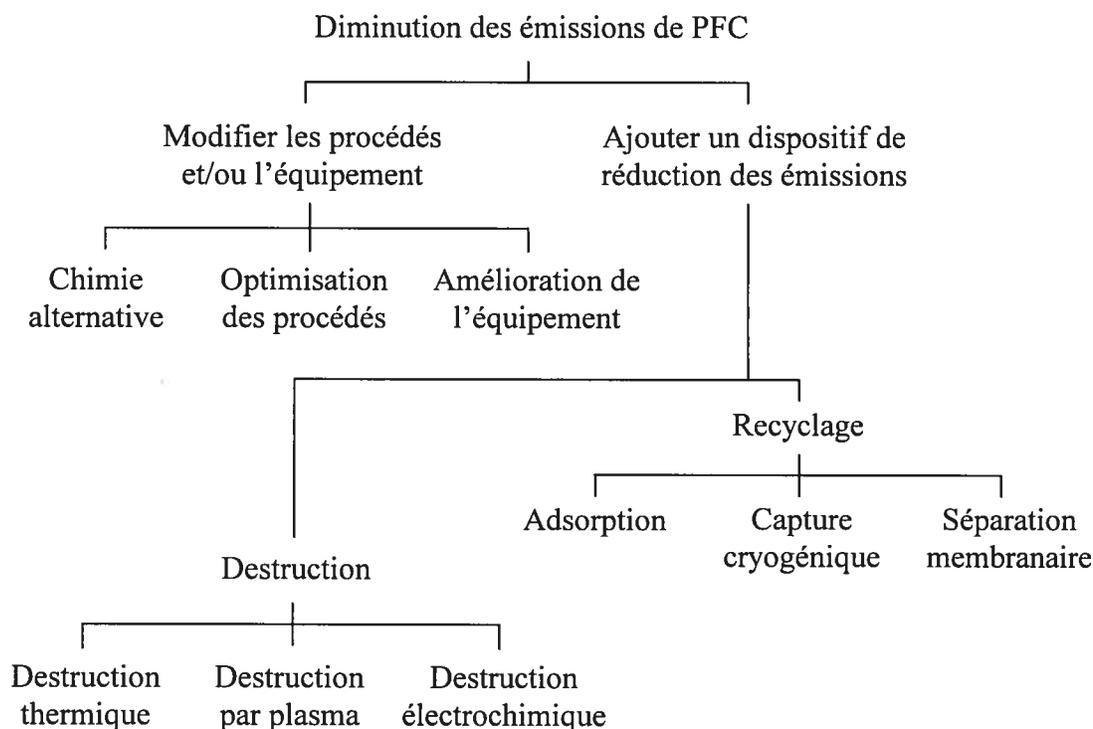


Figure 1.4 : Méthodes employées pour réduire les émissions de PFC provenant de l'industrie de la micro-électronique.

Dans ce qui suit, nous traiterons tout d'abord des trois méthodes permettant de diminuer les rejets de PFC qui ne nécessitent pas l'ajout d'un dispositif de réduction des émissions, puis nous aborderons ensuite les deux qui en requièrent un.

1.2.1 Utiliser une chimie alternative

Cette stratégie consiste à remplacer les PFC, dans les procédés où ils sont utilisés, par d'autres gaz qui ne sont pas des GES ou qui possèdent, à tout le moins, des durées de vie et des PRP beaucoup plus faibles que ceux des PFC qu'ils remplacent [19-21].

Par exemple, Karecki *et al.* [19] ont montré qu'il est possible de remplacer le C3F8 par des iodofluorocarbures comme le 1-iodoheptafluoropropane (1I-C3F7I), le 2-iodoheptafluoroéthane (2I-C3F7I), l'iodotrifluorométhane (CF3I) et l'iodopentafluoroéthane (C2F5I) pour la gravure de l'oxyde de silicium (SiO₂) et par le 1I-C₃F₇I, le CF₃I et le C₂F₅I pour ce

qui est de la gravure du nitrure de silicium (Si_3N_4). Ces gaz sont intéressants puisqu'ils ne sont ni toxiques, ni inflammables, ni corrosifs et absorbent beaucoup moins la radiation IR que les PFC. Le CF_3I , par exemple, possède un PRP seulement cinq fois plus important que celui du CO_2 , sur un horizon de 20 ans. Toutefois, les taux de gravures (en $\text{\AA}/\text{min}$) obtenus avec les iodofluorocarbures sont tous plus faibles que ceux obtenus avec le C_3F_8 . De plus, le recours à une chimie alternative est souvent plus coûteux et peut comporter certains risques liés à la réactivité et à la toxicité des gaz substitués utilisés [14].

1.2.2 Optimiser les procédés

Cette stratégie consiste à identifier les conditions opératoires qui maximisent l'efficacité du procédé industriel de sorte que le composé polluant soit consommé (dissocié) au maximum par le procédé et donc émis en plus faible quantité ou durant une période de temps plus courte. Cette méthode est relativement simple à mettre en application mais peut prendre beaucoup de temps et s'avérer très coûteuse [22-23].

Johnson *et al.* [22] rapportent deux avancées faites au niveau des procédés de nettoyage des chambres de dépôts qui permettent d'atteindre cet objectif. La première stratégie consista à identifier les conditions de nettoyage les plus efficaces pour un procédé employant du C_2F_6 comme perfluorocarbure. Leurs résultats ont révélé qu'en augmentant la pression et en diminuant le rapport $\text{O}_2/\text{C}_2\text{F}_6$ jusqu'à des valeurs optimales⁶, il est possible de réduire de 44 % les émissions de PFC (en équivalent de carbone) tout en diminuant de 5 % le temps de nettoyage. De plus, comme les débits de O_2 et C_2F_6 sont plus faibles, l'optimisation du procédé s'accompagne également d'une légère diminution des coûts d'exploitation. La seconde stratégie consista à remplacer la décharge lumineuse de perfluorocarbures créée dans l'enceinte de dépôt et qui sert à générer le fluor atomique nécessaire au nettoyage de la chambre de dépôt, par un plasma micro-ondes de NF_3 situé en aval de cette enceinte. Cela a permis aux auteurs de réduire les émissions de PFC d'environ 90 % (en équivalent de carbone) tout en diminuant le temps de nettoyage et les dommages occasionnés à la chambre au cours du procédé. Toutefois, l'inconvénient de cette méthode

⁶ La meilleure façon de procéder pour diminuer le rapport $\text{O}_2/\text{C}_2\text{F}_6$ est bien sûr de réduire le débit d'oxygène plutôt que d'augmenter le débit de C_2F_6 .

réside dans le fait que le NF_3 est un composé extrêmement dangereux pour les opérateurs et nécessite des normes de sécurité plus élevées.

1.2.3 Améliorer les équipements industriels

Cette stratégie vise à réduire les émissions de PFC grâce à des avancés technologiques au niveau de l'appareillage utilisé [22, 23].

Dans leur article, Johnson *et al.* [22] rapportent que l'utilisation d'une décharge ICP (Inductively Coupled Plasma) permet de réduire de 83 % les émissions de PFC (en équivalent de carbone) comparativement aux anciennes technologies qui recouraient plutôt à des décharges CCP (Capacitively Coupled Plasma) pour la gravure de motifs sub-micrométriques dans le silicium. Cette différence s'explique principalement par la diminution des débits de gaz liée au fonctionnement à plus faible pression des décharges ICP, de même qu'un plus haut degré de dissociation des PFC (dû à une plus forte densité électronique dans les décharges ICP), ce qui génère une plus grande quantité de fluor atomique disponible pour la gravure.

1.2.4 Récupération et recyclage

Les trois méthodes les plus employées pour récupérer et recycler les PFC sont l'adsorption, la condensation cryogénique et la séparation par membranes.

1.2.4.1 L'adsorption

Cette technique consiste à mettre en contact le polluant gazeux (l'adsorbat) et une autre substance liquide ou solide (l'adsorbant) afin d'amener le premier à se fixer, physiquement ou chimiquement, à la surface du second [15, 24].

Selon les travaux de Tom *et al.* [15], il suffit de faire circuler l'effluent pollué sur un lit de carbone actif. Les molécules de PFC sont alors adsorbées par le carbone et il ne ressort, de la chambre de traitement, que des gaz inertes comme N_2 et H_2 qui sont

faiblement adsorbés par le carbone. Pour récupérer les molécules de PFC, il faut utiliser une pompe à vide pour diminuer la pression à l'intérieur de la chambre (< 1 torr) et provoquer leur désorption. Ensuite, il ne reste qu'à comprimer le gaz ainsi récupéré pour pouvoir le réutiliser. Les tests effectués par Tom *et al.* leur ont permis de récupérer plus de 90 % du C_2F_6 contenu dans un mélange de N_2/C_2F_6 possédant environ 10 000 ppm de PFC et de le concentrer jusqu'à 97 %. Leurs expériences ont aussi révélé que le CF_4 est le PFC le plus difficile à adsorber puisqu'il possède une très faible polarité.

1.2.4.2 La condensation cryogénique

La condensation cryogénique consiste à récupérer les PFC en les faisant passer d'une phase gazeuse à une phase liquide. Cependant, comme ces gaz sont très volatiles⁷, il est nécessaire d'utiliser un fluide cryogénique (l'azote liquide) afin d'atteindre des températures extrêmement basses.

Un tel système comporte plusieurs étapes [14]. Tout d'abord, l'eau, le gaz carbonique et les autres composés toxiques ou corrosifs doivent être retirés de l'effluent industriel. Ensuite, le gaz traité est pompé dans le système de réfrigération où presque tout le PFC (environ 99,9 %) se condense et peut ainsi être retiré des composés atmosphériques comme l'azote et l'oxygène. Avant d'être réutilisés, les PFC doivent être purifiés par un processus de distillation.

1.2.4.3 La séparation par membranes

La troisième et dernière méthode permettant de recycler les PFC est la séparation par membranes. Cette méthode consiste à faire passer l'effluent gazeux à travers un filtre membranaire afin de capturer les molécules pefluorées. Ce filtre est perméable à l'azote mais pas aux molécules de PFC en raison de leur grande taille.

Foder *et al.* [25] ont effectué un test sur treize jours en filtrant les effluents de deux chambres de gravure et de deux chambres de dépôt à travers un nouveau système de

⁷ Ils possèdent un point d'ébullition particulièrement bas lorsqu'ils se trouvent dans leur phase liquide.

membranes. Leur procédé comportait trois étapes : un prétraitement de l'effluent par un lit de chaux sodée pour retirer les gaz acides ainsi que deux jeux de filtres pour capter les molécules de PFC. Leurs résultats ont révélé un taux de récupération de 90 % du C_2F_6 , du CF_4 et du SF_6 sans que le système de membranes ne se dégrade ou que les chambres de gravure et de dépôt ne soient affectées par le système de filtration.

1.2.5 La destruction

Pour détruire une molécule de PFC, il faut réussir à la convertir, c'est-à-dire utiliser les atomes qui la composent pour créer d'autres entités moléculaires peu ou, idéalement, pas nuisibles que l'on nomme sous-produits. Tout comme pour la récupération et le recyclage, il existe différentes façons de détruire les PFC (voir figure 1.4).

1.2.5.1 L'incinération et l'inflammation

L'incinération et l'inflammation sont, respectivement, des procédés de destruction qui consistent à opérer la combustion du gaz polluant avec et sans l'ajout de comburant.

En ce qui concerne le CF_4 et le SF_6 , la méthode la plus efficace pour détruire ces gaz est l'incinération : elle permet d'atteindre des TD de l'ordre de 90 % [26]. Toutefois, pour y arriver, il faut injecter de grande quantité d'hydrogène afin d'atteindre une température suffisamment élevée pour obtenir une oxydation complète. Comme l'approvisionnement en hydrogène est assez coûteux et demande des mesures de sécurité maximales en raison de sa grande inflammabilité, cette technique est peu utilisée par les industriels.

1.2.5.2 La destruction électrochimique

La destruction électrochimique consiste à faire circuler le gaz pollué à travers une solution réactive afin de transformer les molécules perfluorées en d'autres produits non dangereux, grâce à un ensemble de réactions chimiques.

Par exemple, Taylor-Smith [27] a réussi à détruire des organo-PFC (comme le CF_4 et le C_3F_8) dilués dans de l'azote en les faisant traverser une solution de $\text{Na}/\text{NH}_3/\text{CH}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ce mélange est très réactif puisque le sodium (un métal alcalin) s'ionise pour former des cations Na^+ et des électrons. Selon leur étude, la réaction prédominante menant à la destruction des molécules de PFC consiste à briser les liens C-F des molécules perfluorées et à les remplacer par des liens C-H. Cette réaction se produit essentiellement en deux étapes. Tout d'abord, les molécules de PFC doivent, suite à des collisions électroniques, perdre un atome de fluor et former un radical négatif (CF_3^- par exemple). Ensuite, en captant un proton, ce radical peut former un lien C-H (CF_3^- devient alors HCF_3). La répétition de ces deux étapes permet donc de convertir complètement les halocarbures (organo-PFC) en hydrocarbures comme CH_4 et C_3H_8 , par exemple. Leurs résultats préliminaires (sans optimisation du procédé) ont révélé des TD d'environ 70 %.

1.2.5.3 La destruction assistée par plasma

La destruction par plasma consiste à faire circuler les molécules polluantes dans le volume actif d'une décharge électrique afin qu'elles subissent un ensemble de réactions physico-chimiques qui mènera à la formation de sous-produits de réaction peu ou pas nuisibles à l'homme et à son environnement.

Deux types de plasmas peuvent être utilisés pour détruire les PFC : les plasmas thermiques et les plasmas hors équilibre.

Les plasmas thermiques sont des décharges qui sont à l'équilibre thermodynamique local (ETL) ou en sont très près. À la pression atmosphérique, ces décharges donnent lieu à un plasma de très forte densité électronique (de l'ordre de 10^{15} particules/cm³ ou plus). Du fait de cette forte densité, le couplage collisionnel entre les particules lourdes (les atomes neutres et excités ainsi que les ions) et les électrons est tel que ces derniers leur transmettent la majeure partie de leur énergie acquise dans le champ électrique. C'est la raison pour laquelle l'état de ces décharges se rapproche de l'équilibre thermodynamique local et peut être décrit à l'aide d'une seule température caractérisant la fonction de distribution en énergie des particules qui est de type Maxwell-Boltzmann. La densité électronique dépend

dans ce cas uniquement de la température et peut être obtenue à partir de la loi de Saha. Les arcs électriques [28] et les décharges radiofréquences (RF) à couplage inductif [29] sont des exemples de plasmas thermiques utilisés pour la destruction de polluants gazeux.

À l'opposé, les plasmas hors ETL sont des décharges qui sont plutôt caractérisées par deux températures, à savoir la température des particules légères (température électronique) et la température des particules lourdes. Tout comme les décharges micro-ondes [30, 31], les décharges à barrière diélectrique (DBD) [32] et les décharges à effet couronne [11, 33] sont des exemples de décharges hors ETL utilisées pour la destruction de PFC. Dans ces décharges, les particules de masses très différentes ne possèdent pas la même énergie car lorsque la fréquence du champ électromagnétique appliquée devient assez élevée (de l'ordre de 1 MHz), les particules lourdes ne peuvent plus suivre les changements de phase du champ électrique, en raison de leur inertie, et ainsi y acquérir de l'énergie. L'énergie du champ est alors préférentiellement transmise aux particules les plus légères : les électrons. Ainsi, la température du gaz est donc plus faible dans ces plasmas que dans les plasmas proches de l'équilibre thermodynamique local. Lorsque la pression du gaz est très basse, les électrons peuvent être très énergiques (jusqu'à une dizaine d'électronvolts) mais plus la pression augmente et plus leur énergie diminue car leur libre parcours moyen est alors réduit.

On peut aussi faire la distinction entre deux types de décharge hors ETL pour la destruction d'effluents gazeux : les décharges pulsées, comme les DBD et les décharges à effet couronne, qui possèdent une faible densité électronique moyenne, et les décharges entretenues en mode de puissance continu, telles les décharges micro-ondes, qui possèdent une densité électronique moyenne beaucoup plus élevée.

Dans les décharges entretenues en régime impulsionnel, les électrons ont en général une énergie relativement grande (3 à 7 eV) mais sont présents seulement durant une faible partie du cycle de la décharge [34]. C'est durant cette phase qu'ils subissent principalement des collisions inélastiques avec les molécules du gaz plasmagène, créant ainsi des radicaux de même que des atomes et des molécules excités. Certaines de ces espèces sont présentes dans le plasma durant une durée relativement grande comparativement à celle des

impulsions électriques qui les créent. Cela leur permet de réagir chimiquement avec les molécules à détruire pour former les sous-produits de réaction [29].

Au contraire, dans les décharges micro-ondes entretenues en mode de puissance continu, les électrons sont toujours présents dans la décharge ; ils possèdent une énergie plus faible (1 à 3 eV) et collisionnent principalement de façon élastique avec les molécules du gaz plasmagène et les molécules à détruire [34]. Dans ces plasmas, la température du gaz est donc, en général, plus élevée et peut atteindre 5000 K dans certains cas. Toutefois, ce sont les collisions inélastiques que les électrons subissent avec les molécules polluantes qui amorcent le processus de destruction en créant, encore une fois, des radicaux de même que de nouveaux atomes et molécules neutres ou excités. Par la suite, les radicaux ainsi créés doivent réagir chimiquement entre eux ou avec d'autres espèces présentes dans le plasma pour former des sous-produits stables et ainsi empêcher la reformation des molécules de PFC.

Références

- [1] Changement de climat 1995. Seconde évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, 1995. ([http://www.ipcc.ch/pub/sa\(F\).pdf](http://www.ipcc.ch/pub/sa(F).pdf))
- [2] Changements climatiques 2001 : Rapport de synthèse. Troisième évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, 2001. (<http://www.ipcc.ch/pub/un/syrfrench/spm.pdf>)
- [3] Avoiding Dangerous Climate Change. International Symposium on the Stabilisation of Greenhouse Gas Concentrations. Report of the International Scientific Steering Committee, 2005. (http://www.stabilisation2005.com/Steering_Committee_Report.pdf)
- [4] GISS Surface Temperature Analysis. Global Temperature Trends : 2005 Summation. (<http://data.giss.nasa.gov/gistemp/2005/>)
- [5] Bard, E. La Recherche, **356**, 50 (2002).
- [6] http://www.cea.fr/fr/pedagogie/EffetDeSerre/eds_1.htm
- [7] Inventaire canadien des gaz à effet de serre 1990-2003, Rapport d'inventaire national. Environnement Canada, 2005.
- [8] <http://www.mddep.gouv.qc.ca/air/halocarbures/index.htm>
- [9] Documentation for Emissions of Greenhouse Gases in the United States 2003. Energy Information Administration, 2005.
- [10] Raju, R., Kudo, D., Kubo, Y., Inaba, T. et Shindo, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 280 (2003).
- [11] Van Brunt, R. J. et Herron, J. T., *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. **25**, 75 (1990).
- [12] Christophorou, L. G. et Olthoff, J. K., *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **29**, 267 (2000).
- [13] Christophorou, L. G., Olthoff, J. K. et Rao, M. V. V. S., *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **25**, 1341 (1996).
- [14] Tsai, W. T., Chen, H. P. et Hsien, W. Y., *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. **15**, 65 (2002).

- [15] Tom, G. M., McManus, J., Knolle, W. et Stoll, I., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **344**, 267 (1994).
- [16] Hoover, C. A., *SSA Journal.* **13**, 21 (1999).
- [17] Mocella, M. T., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **447**, 29 (1997).
- [18] <http://www.dupont.com/zyron/techinfo/status/status7.html>
- [19] Karecki, S. M., Pruette, S. C., et Reif, R., *J. Vac. Sci. Technol. A.* **16**, 755 (1998).
- [20] Pauly-Hyslop, N. M., *SSA Journal.* **14**, 17 (1999).
- [21] Avala, K., Liu, L., Brindza, D., Loh, G. et Moiyadi, S. A., *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing.* **17**, 504 (2004).
- [22] Johnson, A. D., Ridgeway, R. G. et Maroulis, P. J., *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing.* **17**, 491 (2004).
- [23] Streif, T., DePinto, G, Dunnigan, S. et Atherton, A, *Semiconductor International.* **20**, 129 (1997).
- [24] Van Hoeymissen, J. A. B., Daniels, M., Anderson, N., Fyen, W. et Heyns, M., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **447**, 55 (1997).
- [25] Foder, M., Wimmer, R., Yang, J. et McCay, T., *Electrochemical Society Proceedings.* **99**, 60 (1999).
- [26] Jones, P., Mémoire de maîtrise, Département de physique, Université de Montréal (1996).
- [27] Taylor-Smith, R., *Electrochemical Society Proceedings.* **99**, 116 (1999).
- [28] Fridman, A. A., Petrousov, A., Chapelle, J., Cormier, J. M., Czernichowski, A., Lesueur, H. et Stevefelt, *Journal de physique III.* **4**, 1449 (1994).
- [29] Kiehlbauch, M. W. et Graves, D. B., *J. Appl. Phys.* **89**, 2047 (2001).
- [30] Nagai, M., Hori, M. et Goto, T., *J. Appl. Phys.* **97**, 123 304 (2005).
- [31] Hong, Y. C. et Uhm, H. S., *Physics of Plasmas.* **10**, 3410 (2003).
- [32] Yu, S. J. et Chang, M. B., *Plasma Chem. Plasma Process.* **21**, 311 (2001).
- [33] Hayashi, N. et Satoh, S., *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing.* **33**, 274 (2005).
- [34] Kabouzi, Y., Thèse de doctorat, Département de physique, Université de Montréal (2003).

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux et méthodes de mesure

Le présent chapitre est consacré aux techniques expérimentales que nous avons employées pour créer et entretenir les plasmas d'onde de surface à la PA ainsi qu'aux diagnostics optiques utilisés pour caractériser, d'une part, le processus de destruction et, d'autre part, les propriétés d'un plasma d'onde de surface (POS) d'azote avec et sans vortex.

Nous décrirons tout d'abord les dispositifs expérimentaux qui nous ont permis d'entretenir les décharges aux fréquences 2,45 GHz et 915 MHz et nous expliquerons ensuite comment nous avons procédé pour déterminer le TD du SF₆ et du CF₄, la nature des sous-produits de réaction, leur évolution en fonction du taux d'oxygène de même que les distributions radiales de la température du gaz.

2.1 Dispositifs expérimentaux

2.1.1 Montage à 2,45 GHz

Le dispositif expérimental de l'UPAS est présenté à la figure 2.1. Il est composé d'une source de plasma, d'un système de traitement des gaz en post-décharge et d'un système de saisie de données.

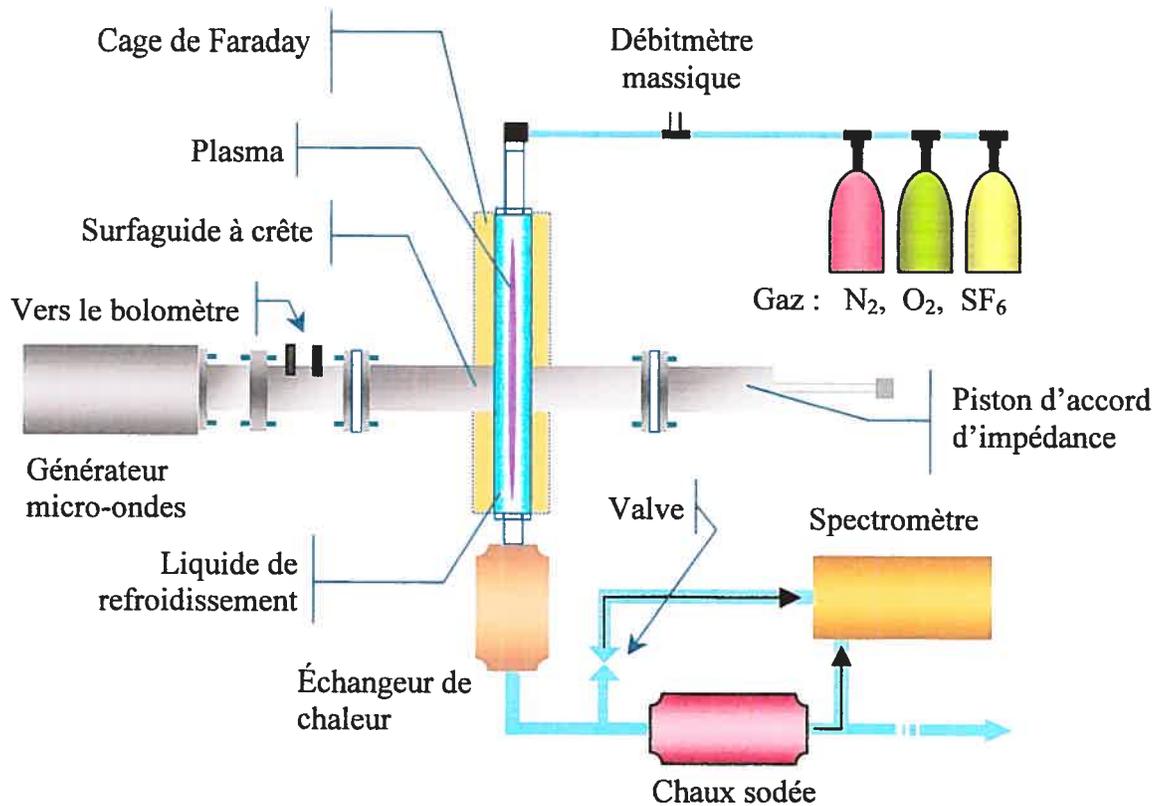


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental de l'UPAS fonctionnant à 2,45 GHz et commercialisé par Air Liquide.

La source de plasma est composée d'un générateur micro-ondes de marque Sairem pouvant délivrer une puissance atteignant environ 5,7 kW, d'une ligne de transmission de puissance (guide d'onde) standard de type WR-340, d'un surfaguide à crête (lanceur d'onde), d'une ligne bi-directionnelle permettant la mesure des puissances incidente et réfléchie⁸, d'un piston court-circuit servant à faire l'accord d'impédance⁹ et d'un circulateur empêchant l'onde réfléchie d'atteindre le générateur, ce qui peut l'endommager. Le plasma est créé dans un tube à décharge qui traverse le lanceur d'onde perpendiculairement et en son centre. Il est entretenu par une onde électromagnétique de surface à symétrie azimutale (mode $m = 0$) qui possède la même fréquence que l'onde provenant du générateur. Le tube à décharge est entouré, de façon coaxiale, par un second tube en silice fondue légèrement plus large, formant ainsi une gaine dans laquelle circule un liquide caloporteur qui sert à refroidir la paroi externe du tube à décharge. Une cage de Faraday, composée d'un cylindre

⁸ La puissance absorbée par le plasma P est calculée à l'aide de l'expression suivante : $P = P_i - P_r$.

⁹ Nous avons toujours réussi à garder le niveau de puissance réfléchie inférieur à 5 %.

métallique de 52 mm de diamètre, entoure les deux tubes afin d'y confiner le rayonnement micro-ondes et d'améliorer le couplage entre l'énergie du champ électromagnétique et le plasma. Finalement, le débit des gaz est contrôlé par des débitmètres massiques de marque MKS. Les caractéristiques de certaines pièces sont présentées au tableau II.1.

Le système de traitement des gaz en post-décharge comporte un échangeur de chaleur qui refroidit les gaz immédiatement à leur sortie du plasma, ainsi qu'une cartouche de chaux sodée qui sert à capturer, de façon irréversible, les sous-produits de réaction à caractère acide en les transformant, par adsorption, en des composés solides, stables et non dangereux.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux systèmes de saisie de données différents. Pour les mesures de TD et l'analyse des sous-produits de réaction, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Thermo-Nicolet (Avatar 370) relié à un ordinateur et muni d'une cellule de verre de 10 cm de long possédant des fenêtres de KCl. Le gaz échantillonné traverse un contrôleur de débit afin d'assurer un débit constant à la cellule. Nous obtenons ainsi des résultats qui peuvent être correctement comparés entre eux.

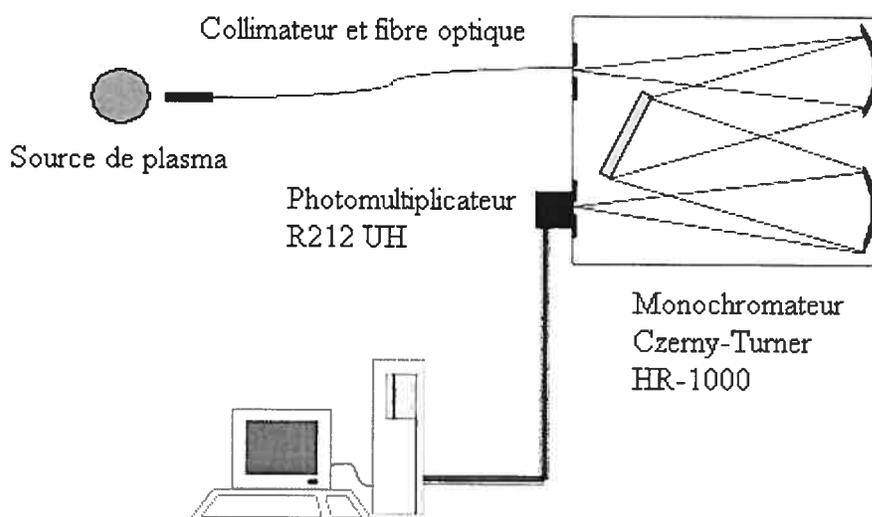


Figure 2.2 : Schéma du système de collection de l'émission optique du plasma servant à la détermination de la température du gaz.

Pour les mesures de température du gaz, nous avons utilisé un spectromètre à réseau Czerny-Turner JY-ISA HR1000, muni d'un réseau holographique de 2400 traits/mm et d'un photomultiplicateur R212 UH (voir fig. 2.2). La lumière émise par le plasma est captée et dirigée vers une des extrémités d'une fibre optique par un collimateur de 35 mm de long et de 2 mm de diamètre fait de plastique noir et disposé perpendiculairement à l'axe du tube à décharge. Ce collimateur est fixé à un chariot mobile dont les déplacements horizontaux et verticaux, contrôlés par ordinateur, permettent d'obtenir des mesures résolues spatialement. L'autre extrémité de la fibre optique est placée devant la fente d'entrée du monochromateur. La lumière recueillie à la fente de sortie du monochromateur est convertie par un photomultiplicateur en une tension qui est ensuite lue par un picoampèremètre connecté à un ordinateur.

2.1.2 Montage à 915 MHz

Les réacteurs à 2,45 GHz et 915 MHz sont essentiellement les mêmes. Tout comme le dispositif à 2,45 GHz, celui à 915 MHz comporte : un générateur, un guide d'onde, un lanceur d'onde, une ligne bi-directionnelle, un piston court-circuit et un circulateur. Cependant, comme le second réacteur fonctionne à une fréquence plus basse (donc à une longueur d'onde plus grande), les pièces constituant la ligne de transmission sont de plus grandes dimensions. Le débit des gaz est contrôlé avec le même type de débitmètres et les mesures de puissance sont faites avec les mêmes bolomètres. Le tableau II.1 qui suit présente les caractéristiques spécifiques de certaines pièces utilisées sur les deux montages.

Tableau II.1 : Spécificités de certaines des pièces des montages à 2,45 GHz et 915 MHz.

<i>Fréquence du champ électromagnétique</i>	<i>2450 MHz</i>	<i>915 MHz</i>
<i>Générateur</i>	Sairem	Muegge
<i>Guide d'onde</i>	WR-340	WR-975
<i>Applicateur de champ</i>	Surfaguide à crête	Surfaguide
<i>Hauteur de l'interstice de l'applicateur de champ</i>	20 mm	20 mm
<i>Diamètre des ouvertures des pastilles</i>	18, 20, 22 et 24 mm	20 mm
<i>Nature des tubes à décharge</i>	SiO ₂ , AlN	SiO ₂ , AlN
<i>Longueur des tubes à décharge</i>	30 et 35 cm	environ 150 cm
<i>Diamètre interne des tubes à décharge</i>	SiO ₂ : 8, 10, 12 et 14 mm AlN : 8 mm	8 mm
<i>Épaisseur des tubes à décharge</i>	2 mm	SiO ₂ : 1 mm AlN : 2 mm
<i>Nature du tube externe</i>	SiO ₂	SiO ₂
<i>Épaisseur du tube externe</i>	1 mm	1,5 mm
<i>Diamètre interne du tube externe</i>	2 mm de plus que le diamètre externe du tube à décharge	13 mm

2.2 Mesure du taux de destruction et analyse des sous-produits de réaction

La détermination du TD des PFC ainsi que l'identification et la quantification des sous-produits de réaction se font par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La procédure que nous utilisons pour déterminer le TD d'un PFC comporte trois étapes. Premièrement, nous enregistrons un spectre « blanc » en balayant la cellule d'échantillonnage avec de l'azote. Comme la chambre du spectromètre n'est pas purgée ou remplie uniquement d'azote, ce spectre est soustrait des spectres pris ultérieurement afin d'éliminer les bandes d'absorption des composés contenus dans l'air qui ont une section

efficace d'absorption non nulle dans l'infrarouge, comme la vapeur d'eau ou le gaz carbonique. Deuxièmement, nous effectuons un étalonnage du PFC, dont la concentration dans le gaz porteur est connue, en faisant circuler le mélange gazeux (comprenant l'azote, l'oxygène et le PFC) et en enregistrant quelques spectres IR sans plasma. Troisièmement, nous allumons la décharge et enregistrons à nouveau des spectres IR. Comme l'aire des raies d'absorption est proportionnelle à la quantité de molécules présentes dans la cellule, en connaissant l'aire d'une raie avec le plasma éteint et allumé, il nous est possible de calculer le TD du PFC à l'aide de l'expression suivante :

$$\text{TD} [\%] = \left(1 - \frac{A_f}{A_i} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

où A_i correspond à la valeur moyenne de l'aire sous le pic obtenue lors de l'étalonnage et A_f correspond la valeur moyenne de l'aire sous le pic une fois que le PFC a traversé la décharge.

Nous avons utilisé la raie à 614 cm^{-1} pour étudier la destruction du SF_6 et celle à 631 cm^{-1} pour le CF_4 ¹⁰. À tout moment, le débit de gaz envoyé vers la cellule du spectromètre est réglé à 3 L/min à l'aide d'un contrôleur de débit.

L'incertitude du TD a été calculée en appliquant la formule de propagation des erreurs à l'équation 2.1. Nous avons ainsi obtenu l'équation suivante :

$$\Delta \text{TD} [\%] = \left(\left(\frac{A_f}{A_i} \right)^2 \Delta A_i \right)^2 + \left(\frac{\Delta A_f}{A_i} \right)^2 \right) \times 100 \quad (2.2)$$

Comme les aires A_i et A_f déterminées par spectroscopie IR à transformée de Fourier varient très peu, les erreurs relevées pour le TD sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} %. Nous ne les avons donc pas tracées sur les courbes de destruction présentées au chapitre 3.

¹⁰ Le SF_6 possède une autre raie plus forte à 946 cm^{-1} et le CF_4 en a une à 1281 cm^{-1} . Toutefois, ces raies sont saturées pour une concentration de 5000 ppm ou plus. Ainsi, nous ne pouvons pas nous appuyer sur ces raies pour effectuer nos étalonnages.

Par ailleurs, l'analyse des spectres IR peut aussi nous permettre d'identifier les sous-produits de réaction créés lors de la destruction des PFC. Pour ce faire, il faut d'abord enregistrer un spectre blanc en échantillonnant les gaz avant la cellule de chaux sodée, puis comparer les raies d'absorption observées sur ce spectre aux spectres IR de diverses molécules contenues dans des banques de données comme celle du *National Institute of Standards and Technology* (NIST, États-Unis). De plus, en étudiant comment l'intensité de ces raies varie en fonction de quelques paramètres, comme la puissance absorbée ou le débit d'oxygène, nous pouvons avoir une idée de l'évolution des réactions qui ont lieu dans le volume de la décharge.

2.3 Détermination des profils radiaux de la température du gaz

Nous avons effectué une étude spectroscopique d'un POS d'azote entretenu à la PA avec et sans vortex afin de tenter de mieux comprendre les raisons qui expliquent la plus grande efficacité de destruction des décharges en régime de vortex (voir section 3.4.2). Nous nous sommes essentiellement intéressés à déterminer l'influence du vortex sur la valeur de la température du gaz et sur sa distribution radiale, puisque ce paramètre est très important dans le processus de destruction des gaz perfluorés¹¹. Dans cette section, nous exposerons les fondements théoriques relatifs à notre étude spectroscopique de même que la procédure utilisée pour obtenir la distribution radiale de la température du gaz.

Dans un plasma, la température d'une espèce (molécules, atomes, ions ou électrons) est représentative de l'énergie cinétique moyenne de translation que possèdent les particules de cette espèce [1]. Une technique possible pour obtenir la température des particules lourdes d'un plasma (par opposition aux électrons beaucoup plus mobiles et dont la température est généralement plus élevée), que l'on nomme aussi température du gaz, consiste à déterminer la température rotationnelle d'espèces thermométriques introduites sous forme de traces dans le gaz plasmagène, comme OH, N₂, N₂⁺, CN et C₂. En effet, la température de rotation de ces molécules est représentative de la température du gaz, si certaines conditions sont respectées [2] :

¹¹ En effet, la probabilité de reformation des molécules de PFC à partir de ses fragments croît lorsque la température du gaz décroît.

- 1) Il doit y avoir un nombre suffisant de collisions entre l'espèce thermométrique et les espèces lourdes constituant la majorité des particules du plasma afin d'assurer le couplage entre l'énergie cinétique de ces dernières et l'énergie rotationnelle des premières.
- 2) Il doit y avoir un couplage important entre les différents niveaux rotationnels (transfert R-R) au sein de la molécule thermométrique afin de réaliser l'équilibre de Boltzmann.
- 3) Il doit y avoir un couplage important entre les états de translation et de rotation (transfert T-R) de la molécule thermométrique et ce couplage doit s'effectuer plus rapidement que la désexcitation radiative des états rotationnels.

En général, ces conditions sont satisfaites à la pression atmosphérique pour les molécules thermométriques présentées plus haut.

Précisons également que les spectres étudiés proviennent uniquement des émissions lumineuses des molécules thermométriques se trouvant dans des états rotationnels excités car celles qui sont dans leur état électronique fondamental n'émettent aucun spectre de rotation dans le domaine optique. La température ainsi déterminée n'est donc pas, a priori, représentative de l'ensemble des molécules thermométriques présentes à l'état fondamental dans le gaz plasmagène. Cependant, nous savons que l'excitation électronique ne modifie que légèrement le moment angulaire total de la molécule thermométrique [2]. Il est donc possible de considérer que la température de rotation déterminée ainsi à partir de la distribution des intensités rotationnelles est bien représentative de la température du gaz.

Dans notre étude spectroscopique d'une décharge d'azote, nous avons utilisé la branche P du spectre rotationnel (0,0) de l'ion moléculaire N_2^+ dont la tête de bande est située à 391,4 nm. Si l'on suppose que les états rotationnels sont distribués en nombre selon la loi de Boltzmann, on peut démontrer que la température rotationnelle T_{rot} est liée à l'intensité des transitions rotationnelles I_{rot} selon l'équation [3] :

$$\ln \frac{I_{m'} \alpha}{K'' \nu^4} = -\frac{Bhc}{k_B T_{rot}} K'(K'+1) + Cte \quad (2.3)$$

où $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$, I est le moment d'inertie de la molécule, h est la constante de Planck, c est la célérité de la lumière, k_B est la constante de Boltzmann, ν est la fréquence de la transition rotationnelle, K est le nombre quantique rotationnel qui est égal à K' pour le niveau supérieur de la transition et à K'' pour le niveau inférieur, α est le facteur de correction pour les transitions paires ($\alpha = 1$) ou impaires ($\alpha = 2$). Dans notre cas, ce facteur peut être omis car nous avons seulement utilisé des transitions paires (de la branche P). De plus, comme les raies liées aux états rotationnels se situent dans un domaine spectral restreint, nous pouvons négliger la variation de la fréquence de chaque transition [3]. La température de rotation est donc directement obtenue à partir de la pente du diagramme de Boltzmann, c'est-à-dire de la courbe montrant l'évolution de $\ln(I(r)/K')$ en fonction de $K'(K'+1)$ [1] :

$$m = -\frac{Bhc}{k_B T_{rot}} = -\frac{2,983}{T_{rot}} \quad (2.4)$$

Comme nous l'avons indiqué à la section 2.1.1, la lumière émise par le plasma est recueillie au moyen d'un collimateur cylindrique avant d'être acheminée, par l'intermédiaire d'une fibre optique, jusqu'au spectromètre à réseau. Comme le plasma n'est pas une source lumineuse ponctuelle, cette façon de procéder fait en sorte que l'intensité lumineuse recueillie par le photomultiplicateur correspond à une intégration de la lumière émise par chacun des éléments de volume de la décharge se situant dans la corde définie par la ligne de visée et l'ouverture du collimateur. Toutefois, comme nous sommes intéressés à obtenir les profils radiaux plutôt que latéraux, nous devons résoudre spatialement l'intensité lumineuse enregistrée, c'est-à-dire effectuer une reconstruction tomographique. Si l'on suppose que la décharge présente une symétrie azimutale et que la lumière émise en chaque point du plasma sort de celui-ci sans être absorbée (milieu optiquement mince), cette opération est simplifiée car elle consiste simplement à faire, au niveau mathématique, une inversion de l'équation intégrale d'Abel [2]. Plusieurs auteurs ont proposé diverses techniques pour réaliser cette inversion [4-6]. Pour notre part, nous avons utilisé la méthode décrite par Nestor et Olsen [4] car l'algorithme mathématique qu'ils utilisent est facile à programmer et procure une bonne précision si le nombre de

points expérimentaux constituant le profil latéral d'intensité est assez élevé. En effet, comme il faut effectuer leur dérivée spatiale pour accomplir l'inversion d'Abel, il est crucial d'en enregistrer un nombre suffisant. Si celui-ci n'est pas assez grand (typiquement moins que 30 points) [7], il est recommandé d'effectuer un lissage des valeurs expérimentales obtenues afin d'augmenter le nombre de points et, par conséquent, la précision des résultats.

En bref, pour obtenir la distribution radiale de la température du gaz, nous avons pris des profils latéraux pour chacune des branches rotationnelles paires P_{24} , P_{26} , P_{28} , P_{30} , P_{32} et P_{34} du premier système négatif de l'azote (pour une position axiale fixe) et nous avons ensuite effectué l'inversion d'Abel des intensités d'émission ainsi obtenues, afin d'être en mesure de construire les diagrammes de Boltzmann et en déduire la température du gaz. Les valeurs des constantes K'' et $K'(K'+1)$ pour la branche P ont été tirées de l'ouvrage de Mermet [1].

Références

- [1] Mermet, J. M., *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part II : Applications and instruments*, (Wiley-Interscience, Amsterdam, 1987), Chap. X.
- [2] Kabouzi, Y., Thèse de doctorat, Département de physique, Université de Montréal (2003).
- [3] Tran, K.-C., Mémoire de maîtrise, Département de physique, Université de Montréal (1995).
- [4] Nestor, O. H. et Olsen, H. N., *SIAM Rev.* **2**, 200 (1960).
- [5] Barr, W. L., *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 885 (1962).
- [6] Deutsch, M. et Beniaminy, I., *Appl. Phys. Lett.* **41**, 27 (1982).
- [7] Castañós-Martinez, E., Mémoire de maîtrise, Département de physique, Université de Montréal (2004).

Chapitre 3

Résultats et discussion

Comme l'un des buts ultimes de nos recherches est d'optimiser l'efficacité de destruction de l'UPAS dans des conditions de fonctionnement similaires (si possible) à celles rencontrées sur les sites-clients d'Air Liquide, il convient, en premier lieu, d'identifier l'ensemble des paramètres opératoires qui nous sont accessibles pour améliorer l'efficacité de destruction des PFC de ce réacteur. Ceux-ci peuvent être classés en cinq catégories :

- 1- la pression du mélange gazeux
- 2- la puissance micro-ondes absorbée par le plasma
- 3- la nature et les dimensions du tube à décharge
- 4- la nature, le débit et le mode d'injection des gaz
- 5- la fréquence d'excitation.

Dans la première partie de ce chapitre, nous traiterons des points 1 à 4 et verrons comment et pourquoi ces paramètres influencent le procédé de destruction des PFC. Par la suite, nous présenterons les résultats de notre étude portant sur les sous-produits de destruction du SF₆ et du CF₄, de même que les schémas de conversion les plus probables de ces deux molécules perfluorées. Dans la troisième partie, nous introduirons une nouvelle façon d'analyser les résultats expérimentaux qui permet d'arriver à des conclusions qu'il est impossible d'obtenir uniquement à partir des courbes de destruction¹². Par après, nous traiterons des deux stratégies que nous avons employées pour optimiser l'efficacité du procédé de destruction : diminuer la fréquence de l'onde de surface et injecter les gaz de procédé tangentiellement au tube à décharge de façon à créer un vortex. Finalement, nous

¹² Les courbes de destruction présentent la variation du TD en fonction de la puissance absorbée par le plasma.

consacrerons la dernière partie de ce chapitre à présenter les résultats d'une modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique, avec et sans vortex.

3.1 Influence des conditions opératoires sur le taux de destruction

3.1.1 Pression du mélange gazeux

La destruction de PFC par plasma peut s'effectuer aussi bien à faible qu'à haute pression. À faible pression, le dispositif permettant de réduire les émissions polluantes est généralement inséré entre la pompe turbomoléculaire et la pompe primaire et traite un flux de PFC faiblement dilués dans l'argon simplement en ajoutant un gaz adjuvant tel l'oxygène ou l'hydrogène [1-10]. À haute pression, comme c'est le cas de l'UPAS, le dispositif est inséré après le système de pompage où les PFC sont fortement dilués dans l'azote afin de le protéger des composés fluorés fortement corrosifs [11-16].

La pression est un paramètre qui influence fortement les propriétés de la décharge. En effet, le procédé de destruction des PFC à basse pression est plus efficace du point de vue énergétique, puisqu'il permet de traiter un flux non dilué de PFC. Toutefois, dans le cadre de notre recherche, nous avons uniquement travaillé avec des plasmas entretenus à la PA, en raison de l'application industrielle de l'UPAS. En effet, les risques de perturber les procédés ayant lieu en amont du dispositif de destruction (en raison d'un reflux de gaz causé par l'arrêt d'une pompe, par exemple) sont grandement réduits puisque celui-ci fonctionne en aval du système de pompage. Ceci fournit un gain commercial important à Air Liquide.

Les décharges entretenues à haute pression (c'est-à-dire d'une dizaine de torrs et plus) se distinguent de celles entretenues à pression réduite principalement par [17] :

1) leurs mécanismes de pertes de particules chargées :

à la PA, comme la diffusion des espèces chargées vers la paroi est grandement réduite, leur perte est dominée par la recombinaison en volume¹³ plutôt que par la recombinaison sur la surface du tube à décharge après diffusion, comme c'est souvent le cas à basse pression.

2) une augmentation substantielle de la température du gaz :

comme la densité des neutres ainsi que la densité électronique augmentent, il y a davantage de collisions élastiques électron-neutre grâce auxquelles les électrons transmettent une plus grande partie de leur énergie au gaz. Toutefois, l'accroissement de la température du gaz ainsi générée ne permet pas nécessairement d'atteindre l'équilibre thermodynamique local, comme c'est le cas avec les plasmas thermiques (arcs à plasma par exemple).

3) l'apparition de phénomènes particuliers comme la contraction radiale de la décharge et sa filamentation :

contrairement aux décharges entretenues à faible pression, où le plasma remplit entièrement le volume de l'enceinte qui le contient¹⁴, les décharges tubulaires à haute pression entretenues dans des gaz rares ou dans certains gaz moléculaires (comme le SF₆) subissent une contraction radiale, c'est-à-dire que le volume de la décharge, déterminé par sa partie lumineuse, ne remplit plus la totalité de la section radiale du tube. Ce confinement est causé par un chauffage non uniforme du gaz (dû à la conductivité thermique limitée de celui-ci) et se traduit par une diminution exponentielle de la densité électronique de l'axe vers la paroi [18]. Ce mécanisme trouve son origine dans la cinétique des ions moléculaires et l'influence de la température du gaz sur cette dernière. En effet, la densité des ions moléculaires augmente de l'axe vers la paroi car au centre de la décharge ces

¹³ Il existe plusieurs types de mécanismes de recombinaison des particules chargées dans un plasma. Les plus importants, en termes de taux de recombinaison, sont : 1) la recombinaison dissociative qui fait intervenir des ions moléculaires et 2) la recombinaison à trois corps entre deux électrons et un ion atomique.

¹⁴ Ces décharges sont dites diffuses ou luminescentes.

molécules sont plus fortement dissociées. Ainsi, la perte des particules chargées (due à la recombinaison dissociative entre un électron et un ion moléculaire) augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre du tube [19]. Plus la pression est élevée et plus le plasma est contracté.

De plus, lorsque ces décharges sont entretenues par un champ électrique haute fréquence (HF) et au-delà d'une certaine valeur de densité électronique, elles présentent la particularité de se séparer en plusieurs filaments distincts de plus petits diamètres, contrairement aux décharges en courant continu où la colonne contractée est toujours composée d'un seul filament centré sur l'axe du tube à décharge. L'étude menée par Kabouzi *et al.* a révélé que ce phénomène est assimilable à l'effet de peau (faible pénétration du champ électromagnétique dans le volume du plasma, comme c'est le cas pour la pénétration d'une onde électromagnétique de haute fréquence dans les métaux) [18]. La contraction radiale ainsi que la filamentation des décharges entretenues à la pression atmosphérique réduisent grandement l'efficacité de destruction des PFC, comme nous le verrons plus loin.

De façon générale, les propriétés des décharges entretenues à haute pression sont moins bien comprises que celles des décharges entretenues à faible pression, en raison de ces phénomènes de contraction et de filamentation qui complexifient grandement leur étude expérimentale (moyens de diagnostic appropriés difficiles à mettre en oeuvre) ainsi que leur modélisation par simulations numériques.

3.1.2 Influence de la puissance micro-ondes absorbée par le plasma

La figure 3.1 ci-dessous présente une courbe de destruction typique qui montre la variation du TD en fonction de la puissance micro-ondes absorbée par le plasma. Nous voyons, sur ce graphique, que le TD croît de façon exponentielle en fonction de la puissance absorbée. Ce comportement est directement lié à la physico-chimie à la base du processus de destruction. Tout d'abord, le TD croît avec la puissance micro-ondes absorbée

par la décharge car la température du gaz, la longueur de la colonne et le nombre total d'électrons présents dans la décharge augmentent avec celle-ci, ce qui favorise la dissociation des molécules de PFC et la formation des sous-produits de réaction. Par ailleurs, la forme exponentielle des courbes de destruction est simplement liée au fait que les réactions menant à la destruction des PFC sont des réactions simples impliquant seulement deux ou trois réactants, comme nous le verrons à la section 3.2.2. La variation du TD en fonction de la puissance peut donc être décrite par une équation de la forme :

$$\text{TD} [\%] = \left(1 - \exp\left[\frac{-P}{Q_m \beta}\right] \right) \times 100 \quad (3.1)$$

où Q_m est le débit de PFC injecté dans le réacteur, P la puissance micro-ondes absorbée par le plasma et β un coefficient numérique (dont les unités dépendent de celles de P et de Q_m) déterminé expérimentalement et qui dépend du type de PFC détruit¹⁵.

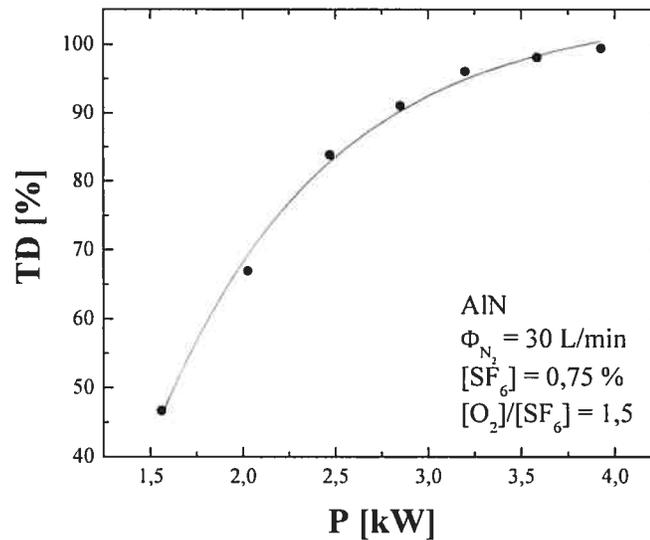


Figure 3.1 : Variation du TD du SF₆ en fonction de la puissance micro-ondes absorbée par le plasma dans un tube en nitrure d'aluminium, à 30 L/min d'azote, 0,75 % de SF₆ et avec un rapport [O₂]/[SF₆] de 1,5. La courbe tracée résulte d'un lissage des points expérimentaux par une fonction exponentielle.

¹⁵ Par exemple, β est plus élevé dans le cas de la destruction du CF₄ que du SF₆.

3.1.3 Nature et dimensions du tube à décharge

Il est possible d'utiliser des tubes à décharge faits de différents matériaux pour créer des POS. Cependant, comme l'ont montré des travaux précédents [12], ceux-ci doivent posséder deux caractéristiques particulières :

- 1) La conductivité thermique du matériau doit être suffisamment élevée afin d'évacuer efficacement la chaleur produite par la décharge (plusieurs kilowatts sur environ 300 mm dans notre cas) et éviter que le tube ne s'abîme sous l'effet de cette chaleur extrême (la température du gaz avoisine les 6000 K au centre de la décharge dans le cas de l'azote).
- 2) Le matériau doit être un très bon diélectrique possédant une faible permittivité diélectrique et une très faible perte tangentielle ($\tan\delta < 10^{-4}$) afin d'être le plus transparent possible aux radiations micro-ondes.

Nous avons effectué nos expériences principalement dans deux types de tube à décharge : des tubes en silice fondue (SiO_2) et des tubes en nitrure d'aluminium (AlN). Les tubes en silice fondue ont l'avantage d'être transparents aux longueurs d'ondes dans le domaine du visible (ce qui permet de recourir à des méthodes de diagnostics spectroscopiques pour caractériser le plasma) et sont peu coûteux. Toutefois, ceux-ci sont facilement érodés par les atomes de fluor (sous-produit majoritaire de la dissociation des PFC), créant ainsi du SiF_4 , un produit très volatil. En effet, la vitesse de gravure est telle qu'un tube de 2 mm d'épaisseur peut être percé en quelques minutes seulement. Il n'est donc pas envisageable de recourir à des tubes en silice fondue pour un usage industriel de longue durée. Une solution possible consiste à utiliser des tubes en AlN . Contrairement à la silice fondue, ce matériau n'est pas érodé par les atomes de fluor présents dans la décharge, ce qui lui confère, dans le cas de l'UPAS, une durée de vie d'environ 4500 heures en usage intensif. De plus, les pertes tangentielles dans un tube en AlN possédant un haut degré de pureté sont de l'ordre de 10^{-3} [12], ce qui est tout à fait satisfaisant pour l'excitation et la propagation d'une onde de surface. Les principaux inconvénients des tubes en AlN sont : 1) son opacité aux longueurs d'onde du visible, ce qui nous empêche d'utiliser la

spectroscopie optique d'émission pour caractériser la décharge et 2) le coût élevé du matériau brut et de son usinage pour en fabriquer des tubes.

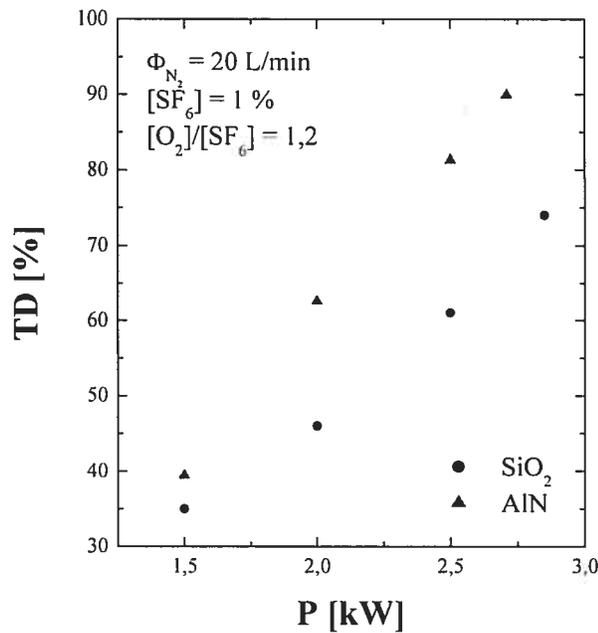


Figure 3.2 : Variation du TD du SF₆ en fonction de la puissance absorbée pour un tube en AlN et un tube en SiO₂, à 20 L/min d'azote, 1 % de SF₆ et avec un rapport [O₂]/[SF₆] de 1,2. D'après [12].

La figure 3.2 compare des courbes de destruction obtenues dans les mêmes conditions opératoires, pour un tube en AlN et un tube en silice fondue [12]. On y remarque que, pour une puissance absorbée donnée, le TD est toujours plus important lorsque la décharge est entretenue dans le tube en AlN. Pour tenter de comprendre ce qui est responsable de cette amélioration des performances, une étude des sous-produits a été faite en échantillonnant le gaz sortant du plasma avant la cellule de chaux sodée.

La figure 3.3 qui suit présente les spectres IR obtenus pour les deux tubes lors de la destruction du SF₆ [12]. Le rayon des tubes diffère mais cela n'affecte en rien la nature des sous-produits. On s'aperçoit que dans le tube en AlN, il n'y a plus de SiF₄ mais il y a, par contre, création de FNO. Il semble donc que les meilleures performances observées dans le tube en AlN soient liées au fait qu'il y a une chimie différente qui se produit au niveau de la surface interne du tube à décharge. Bien que d'autres auteurs aient également noté une

influence de la nature du tube à décharge sur l'efficacité de destruction [4], personne n'a encore identifié avec certitude la ou les raisons expliquant les meilleures performances obtenues dans des tubes en céramique, comparativement aux tubes en silice fondue. Il est possible que la production de FNO soit plus efficace pour capturer les atomes de fluor et ainsi prévenir la reformation des molécules de PFC [12]. Allant dans le même sens, d'Agostino *et al.* ont fait remarquer que la gravure des parois de l'enceinte à décharge influence grandement la nature des sous-produits finaux [20].

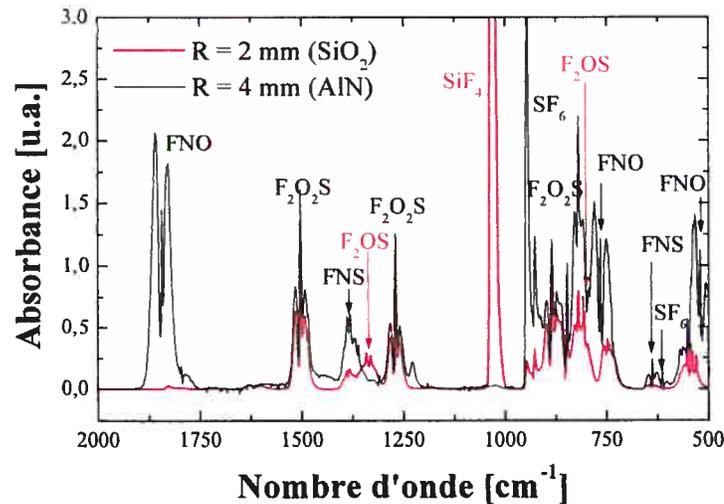


Figure 3.3 : Comparaison des spectres IR obtenus lors de la destruction du SF₆ dans un tube en silice fondue et un tube en nitrure d'aluminium. D'après [12].

La figure 3.4 ci-dessous montre maintenant l'évolution du TD en fonction du rayon interne du tube à décharge, pour les mêmes conditions de puissance et de débits, mais pour deux concentrations de SF₆ différentes [12]. Nous constatons, sur ce graphique, que plus le rayon du tube à décharge est grand et moins le TD est élevé, ce qui illustre l'influence, sans doute prépondérante mais à vérifier, de la contraction de la décharge sur le procédé de destruction des PFC. En effet, ce comportement est dû au fait que la densité électronique moyenne sur une section radiale du tube chute lorsque le rayon augmente, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.5 [21]. Ceci réduit donc le taux de dissociation des molécules perfluorées.

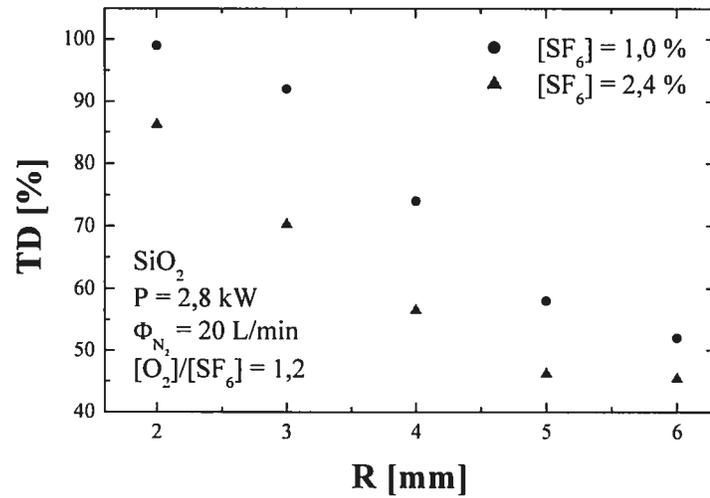


Figure 3.4 : Variation du TD en fonction du rayon interne d'un tube à décharge en silice fondue, pour les mêmes conditions de puissance et de débits de gaz, mais pour deux concentrations de SF_6 différentes. D'après [12].

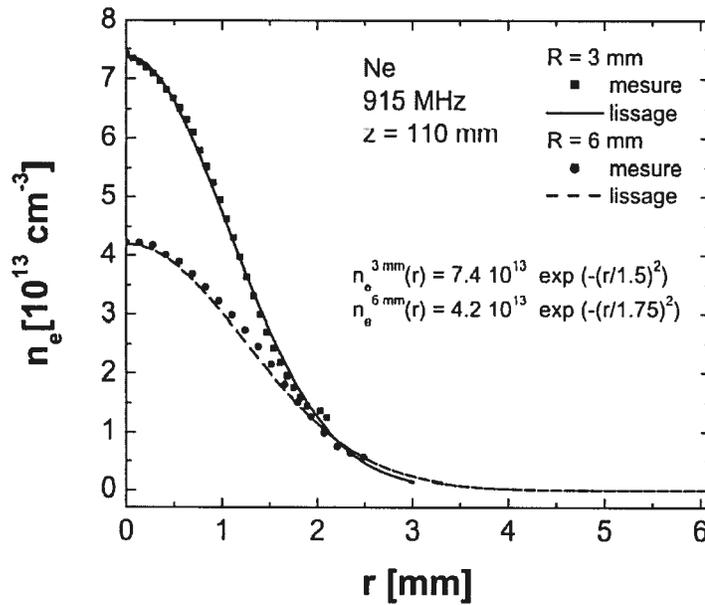


Figure 3.5 : Distribution radiale de la densité électronique et son lissage par une fonction gaussienne dans un plasma de néon à 915 MHz, à une position axiale $z = 110 \text{ mm}$ et pour des tubes à décharge de 3 et 6 mm de rayon interne. D'après [21].

3.1.4 Nature et débit des gaz

Dans la section qui suit, nous allons discuter de l'influence, sur le TD, de la nature et de la concentration du PFC, du débit d'azote ainsi que de la concentration d'oxygène.

3.1.4.1 Nature et concentration du PFC

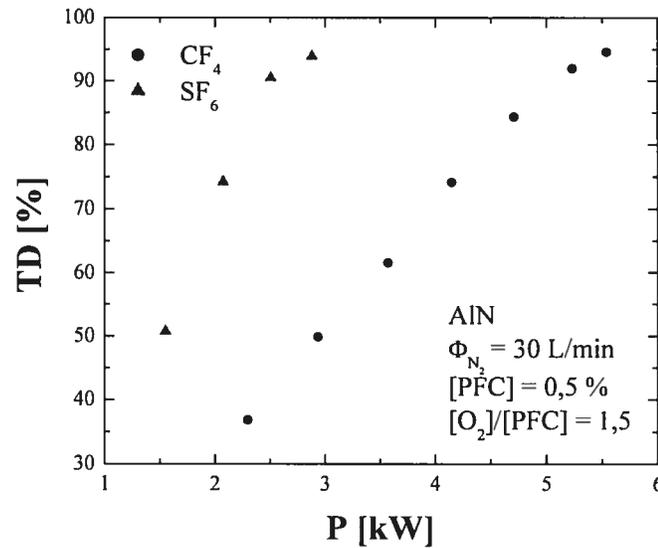


Figure 3.6 : Variation du TD du SF₆ et du CF₄ en fonction de la puissance absorbée par le plasma, dans les mêmes conditions opératoires.

Comme nous le constatons sur la figure 3.6, le CF₄ est plus difficile à détruire que le SF₆ dans des conditions opératoires identiques. Ceci est dû aux faits que l'enthalpie de formation et l'énergie des liaisons chimiques sont plus grandes dans le cas du CF₄ que dans celui du SF₆, comme nous pouvons le remarquer sur le tableau III.1 [22]. Le CF₄ est donc plus difficile à dissocier et a plus tendance à se reformer que le SF₆ car il est chimiquement et thermiquement plus stable.

Tableau III.1 : Enthalpie de formation du SF₆ et du CF₄ et énergie de liaison des liens S-F et C-F. D'après [22].

Gaz	Enthalpie		Énergie de liaison [eV]
	0 K	298 K	
SF ₆	-285,7	-289	≈ 3,98
CF ₄	-119,9	-114	≈ 5

D'autre part, comme nous le voyons sur la figure 3.7, le fait d'accroître la concentration de SF₆ fait chuter le TD. Ceci est tout à fait compréhensible puisqu'on augmente alors le nombre de molécules à détruire sans augmenter le nombre d'électrons pour les dissocier. Cependant, nous constatons qu'à 30 L/min d'azote, lorsque la concentration de SF₆ passe de 0,4 % à 0,8 % le TD ne diminue presque pas alors que pour les concentrations supérieures à 0,8 %, il diminue rapidement. Nous pensons que ceci est lié au caractère électronégatif de ce PFC. En effet, lorsque la concentration de SF₆ est faible, la présence d'ions négatifs SF_x⁻ ne réduit que très peu la densité électronique et n'affecte donc que faiblement le TD. Par contre, à partir d'une certaine concentration, leur nombre devient tel que la diminution de la densité électronique réduit significativement la dissociation des molécules de PFC, ce qui se traduit par une décroissance notable du TD.

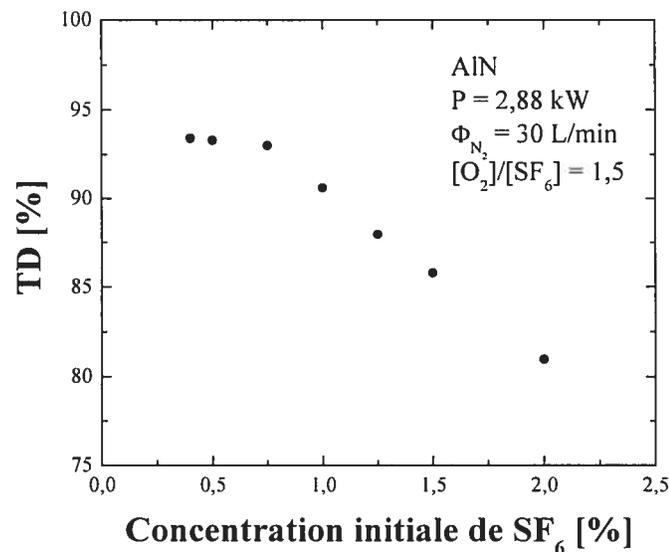


Figure 3.7 : Variation du TD en fonction de la concentration initiale de SF₆, pour un débit d'azote et une puissance absorbée fixe.

3.1.4.2 Débit d'azote

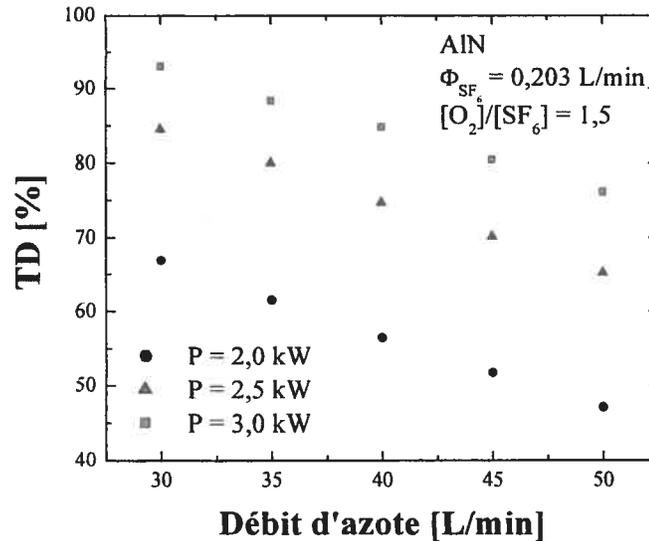


Figure 3.8 : Variation du TD en fonction du débit d'azote pour trois puissances absorbées différentes mais pour les mêmes débits de SF₆ et de O₂.

La figure 3.8 montre la variation du TD en fonction du débit d'azote pour trois puissances absorbées différentes. Le débit de SF₆ ainsi que celui d'oxygène ont été maintenus constants. Nous voyons clairement, sur cette figure, que le TD diminue au fur et à mesure que le débit d'azote augmente et ce, peu importe la puissance micro-ondes absorbée par le plasma. Cependant, comme le débit de SF₆ reste fixe alors que celui de l'azote augmente, il n'y a pas seulement la variation du débit d'azote qui affecte le TD mais aussi le changement de concentration de SF₆. À partir des données de la figure 3.8, on calcule en effet qu'à 30 L/min d'azote, la concentration de PFC dans le volume du gaz est d'environ 0,67 % alors qu'elle n'est plus que de 0,40 % à 50 L/min. Il est donc clair que l'augmentation du débit d'azote nuit considérablement au procédé de destruction car malgré le fait que la concentration de SF₆ chute lorsque le débit d'azote augmente (ce qui favorise le TD), nous observons tout de même une baisse marquée du TD.

Comme nous le verrons à la section 3.5.2.1, l'augmentation du débit de gaz accroît fortement le transport par convection déjà présent à faible débit. Le TD est alors réduit puisque cela induit un gradient axial de T_g plus important en amont qu'en aval de la

décharge, ce qui entraîne une forte atténuation de l'onde de surface en amont et, par conséquent, une diminution significative de la longueur de la colonne de plasma (voir fig. 3.37 et 3.38).

La section 3.5 à venir portera sur une modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique. Ces calculs nous permettront de mieux comprendre ce qui se passe dans le tube à décharge lorsque le débit d'azote est accru.

3.1.4.3 Concentration d'oxygène : importance du rapport $[O_2]/[PFC]$

Les figures 3.9 et 3.10 qui suivent montrent comment le TD varie en fonction du rapport $[O_2]/[SF_6]$ et $[O_2]/[CF_4]$, respectivement. La puissance micro-ondes, le débit d'azote et la concentration de PFC ont été maintenus constants. Ces graphiques montrent bien toute l'importance du rôle joué par l'oxygène dans le processus de destruction de ces gaz. En effet, lorsqu'il n'y a pas d'oxygène, le TD est inférieur à 5 %. Ensuite, lorsque le rapport $[O_2]/[PFC]$ augmente, le TD croît puis atteint un plateau.

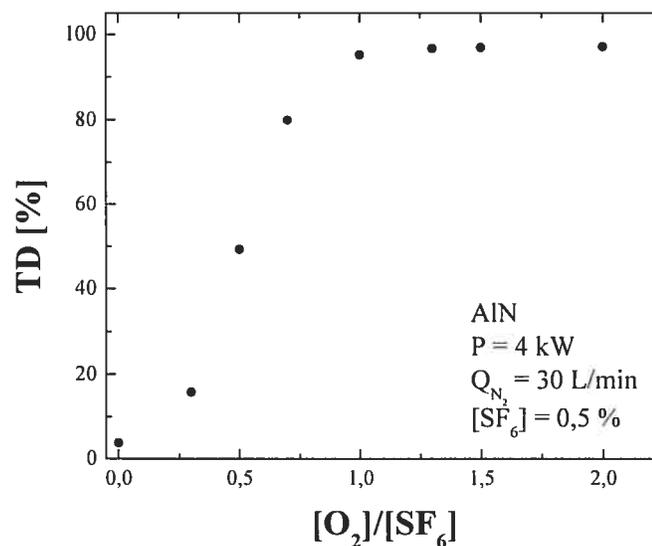


Figure 3.9 : Variation du TD en fonction du rapport $[O_2]/[SF_6]$ pour une puissance absorbée de 4 kW, un débit d'azote de 30 L/min, une concentration de SF₆ de 0,5 % et un tube en AlN de 4 mm de rayon interne. D'après [12].

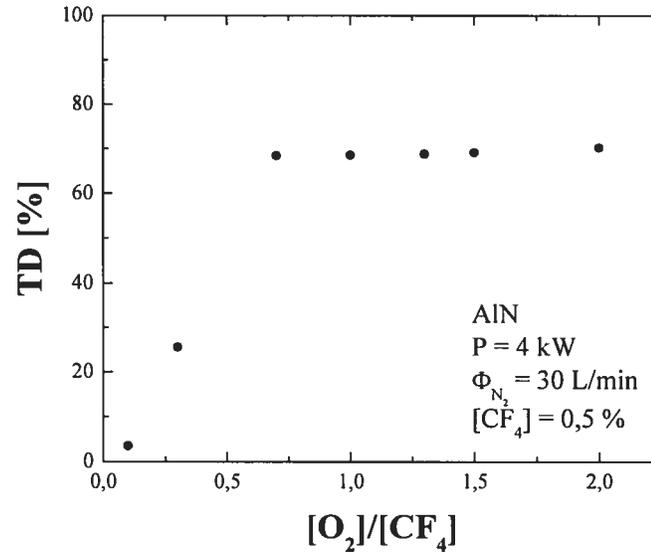


Figure 3.10 : Variation du TD en fonction du rapport $[O_2]/[CF_4]$ pour une puissance absorbée de 4 kW, un débit d'azote de 30 L/min, une concentration de CF_4 de 0,5 % et un tube en AlN de 4 mm de rayon interne. D'après [12].

Le rapport $[O_2]/[PFC]$ à partir duquel commence le plateau dépend de la teneur en oxygène des principaux sous-produits de réaction [12]. Plus les sous-produits majoritaires possèdent d'atomes d'oxygène et plus le plateau apparaît à des grandes valeurs de $[O_2]/[PFC]$. Par exemple, comme nous le verrons dans la prochaine section, le principal sous-produit créé lors de la destruction du SF_6 par une décharge micro-ondes à la PA est le SO_2F_2 , alors que c'est plutôt le COF_2 et le CO_2 dans le cas du CF_4 . Pour le SO_2F_2 , le rapport stoechiométrique entre les atomes d'oxygène et de soufre est de 2 pour 1, tandis que pour le COF_2 et le CO_2 , les rapports stoechiométriques entre les atomes d'oxygène et de carbone sont respectivement de 1 pour 1 et 2 pour 1. Ainsi, pour le CF_4 , la quantité d'oxygène requise pour atteindre le plateau devrait, en principe, être comprise entre 50 % et 100 % de celle requise dans le cas du SF_6 , suivant la proportion relative de ses deux principaux sous-produits. Ceci est cohérent avec les résultats des figures 3.9 et 3.10 où l'on constate que pour le SF_6 (fig. 3.9), le plateau apparaît à un rapport de 1 alors que pour le CF_4 , celui-ci commence plutôt près de 0,7 (fig. 3.10), cette valeur étant inférieure d'environ 30 % à la précédente.

Comme la puissance micro-ondes (et donc la densité électronique) est gardée constante, le TD auquel apparaît le plateau est principalement déterminé par la température du gaz, la température électronique et la nature du PFC. Plus ces deux premiers paramètres sont faibles et plus la molécule de PFC résiste à la dissociation, de sorte que le plateau apparaît à un TD plus faible. L'influence de la nature du PFC, quant à elle, est conforme aux résultats de la figure 3.6 et aux données du tableau III.I. En effet, pour une puissance absorbée de 4 kW, le plateau apparaît à un TD d'environ 70 % dans le cas du CF_4 , alors qu'il apparaît plutôt aux alentours de 95 % dans le cas du SF_6 .

À plus basse puissance, le plateau est atteint à la même concentration relative de O_2 mais le TD auquel il apparaît est plus bas, puisqu'on diminue du même coup la densité électronique. Cela réduit donc le taux de collisions entre les électrons de la décharge et les molécules de PFC et, par le fait même, le taux de dissociation de ces dernières.

Il est également possible d'utiliser des gaz adjuvants autres que l'oxygène pour assurer la formation de sous-produits stables. En effet, des calculs thermodynamiques et cinétiques de même que des essais expérimentaux montrent que la nature de ces gaz adjuvants peut avoir une grande influence sur l'efficacité du processus de destruction¹⁶. Toutefois, la nature des sous-produits doit être adaptée au type de post-traitement utilisé pour capter les composés corrosifs dangereux. Par exemple, si l'on utilise un laveur, il faut absolument éviter la création de fluor F_2 qui réagit avec l'eau pour former OF_2 , un composé extrêmement toxique prohibé sur les sites-clients, mais plutôt rechercher la formation de HF. Si l'on utilise un lit solide d'adsorbant réactif, comme la chaux sodée, il est préférable en général de produire des sous-produits du type F_2 , COF_2 ou SO_2F_2 . Les deux molécules les plus utilisées comme adjuvant sont l'oxygène et la vapeur d'eau (ou leur mélange). D'autres molécules comme NH_3 permettent d'obtenir de meilleurs TD, mais leur mise en œuvre n'est cependant pas toujours possible dans un contexte industriel.

¹⁶ La composition atomique des gaz adjuvants peut mener à la création de différents sous-produits de réaction plus ou moins stables et en mesure de résister à la reformation des molécules de PFC.

3.2 Étude des sous-produits de réaction et détermination de la cinétique de conversions des PFC

Dans cette section, nous présenterons tout d'abord les spectres IR qui nous permettent d'identifier les sous-produits finaux de la destruction du CF_4 et du SF_6 . Nous traiterons ensuite des processus cinétiques qui peuvent mener à la création de ces sous-produits de réaction et présenterons les schémas de conversion que nous avons élaborés en nous basant sur plusieurs études [8, 23-30].

3.2.1 Identification des sous-produits de réaction

Comme nous l'avons mentionné à la section 2.2, l'identification des sous-produits s'est fait grâce à la banque de spectres IR accessible sur le site internet du *National Institute of Standards and Technology* (NIST, États-Unis). Comme les composés ayant une section efficace d'absorption non nulle dans l'infrarouge possèdent un spectre d'émission (ou d'absorption) qui leur est propre (à l'instar d'une empreinte digitale), nous avons pu identifier les sous-produits de réaction de façon précise. L'inconvénient de cette méthode est qu'on ne peut pas quantifier de façon absolue la densité des sous-produits à moins de procéder à des étalonnages. De plus, certaines raies du spectre d'absorption des molécules sont inaccessibles en raison de la superposition de raies plus intenses (recouvrement de raies dû à une résolution spectrale limitée).

La figure 3.11 ci-dessous montre les sous-produits de réaction résultant de la destruction du CF_4 en a) et du SF_6 en b) dans un plasma N_2/O_2 entretenu dans un tube en silice fondue. Les sous-produits provenant de la destruction du CF_4 sont COF_2 et CO_2 , alors que ceux résultant de la destruction du SF_6 sont SO_2F_2 , SOF_2 et FNS . Nous observons également la présence de SiF_4 dans les deux spectres. Ce dernier est le seul sous-produit stable contenant du silicium et provient de la gravure du tube de silice par le fluor atomique [20]. De plus, bien que nous ne puissions pas l'observer à l'aide de la spectroscopie IR, le fluor moléculaire (F_2) est naturellement formé suite à la destruction des PFC et sa présence dans le gaz en sortie de la décharge a été identifiée par spectroscopie de masse [31]. L'intensité des bandes ro-vibrationnelles observées suggère que les principaux sous-

produits de la destruction du CF_4 sont le COF_2 et le CO_2 alors que le sous-produit majoritaire de la destruction du SF_6 est le SO_2F_2 . Nous avons aussi observé la présence de CO lors de la destruction du CF_4 mais ce sous-produit, pour des raisons qui nous échappent, n'est pas toujours créé. Rappelons que dans un tube en AlN , du FNO est également observé (voir fig. 3.3).

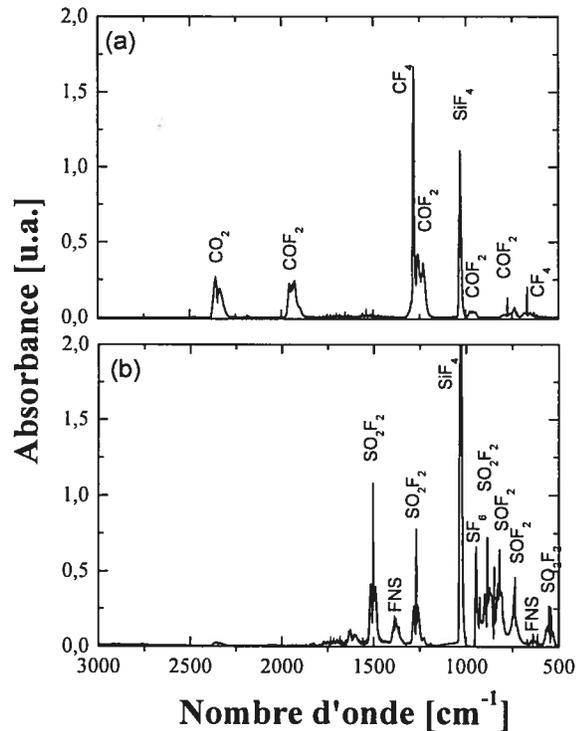


Figure 3.11 : Sous-produits de réaction provenant de la destruction a) du CF_4 et b) du SF_6 dans un plasma N_2/O_2 entretenu dans un tube en silice fondue.

Contrairement au cas des plasmas proches des conditions de l'équilibre thermodynamique, aucun NO_x n'est présent parmi les sous-produits. Cela indique qu'il y a une chimie sélective dans les POS d'azote à la pression atmosphérique. D'autre part, du SO_2 peut être présent dans la décharge, mais ce n'est toutefois pas un sous-produit stable [20].

3.2.2 Détermination des schémas de conversion

On peut considérer l'UPAS comme une boîte noire dont l'efficacité de destruction est principalement déterminée par trois paramètres qui sont les valeurs intégrées, sur l'ensemble du volume de la décharge, de la température du gaz, de la température électronique et de la densité électronique¹⁷. Plus ceux-ci sont grands et plus le rendement énergétique du procédé de destruction est bon. En effet, l'augmentation de T_g réduit la reformation des molécules perfluorées alors que l'augmentation de T_e et n_e accroissent leur taux de dissociation. Par ailleurs, la valeur de ces paramètres influence également la vitesse des réactions physico-chimiques qui ont lieu dans la décharge, car comme celles-ci se produisent toutes en même temps, certaines d'entre elles sont interdépendantes (le produit d'une réaction pouvant être le réactant d'une autre réaction).

Les tableaux III.2 et III.3 qui suivent présentent les réactions physico-chimiques qui sont à la base de la destruction du CF_4 et du SF_6 lorsque de l'oxygène est ajouté au mélange de gaz. Les énergies-seuils et les coefficients de réaction présentés dans ces tableaux sont tirés de plusieurs études parues dans la littérature scientifique [8, 23-30]. Les valeurs des coefficients des réactions à trois corps (RI-6, RI-11, RII-12, RII-17-19 et RII-22) peuvent être différentes de celles qui s'appliquent à nos conditions expérimentales et sont présentées ici uniquement pour fins de comparaison.

¹⁷ Par exemple, pour ce qui est de la densité électronique, c'est le nombre total d'électrons dans le volume du plasma qui importe.

Tableau III.2 : Dissociations par impact électronique et réactions en phase gazeuse dans un plasma de CF_4/O_2 à la pression atmosphérique. E correspond à l'énergie-seuil de la réaction en eV et k est le coefficient de réaction en cm^3/s .

Réactions par impact électronique	E (eV)	Réactions en phase gazeuse	k (cm^3/s)
dissociation		I-7. $\text{CF}_3 + \text{F} \rightarrow \text{CF}_4$	$2,01 \times 10^{-11}$
I-1. $e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F} + e$	12,5	I-8. $\text{CF}_3 + \text{O} \rightarrow \text{COF}_2 + \text{F}$	$3,32 \times 10^{-11}$
I-2. $e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{F} + e$	15,0	I-9. $\text{CF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{COF} + \text{F}$	$4,07 \times 10^{-11}$
I-3. $e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF} + 3\text{F} + e$	20,0	I-10. $\text{CF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{F}$	$4,00 \times 10^{-12}$
I-4. $e + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F} + e$	3,0	I-11. $\text{COF} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{F}$	$9,30 \times 10^{-11}$
attachement dissociatif		I-12. $\text{COF} + \text{F} \rightarrow \text{COF}_2$	$8,00 \times 10^{-13}$
I-5. $e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}^-$	4,80		
I-6. $e + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}^-$			

Tableau III.3 : Dissociations par impact électronique et réactions en phase gazeuse dans un plasma de SF_6/O_2 à la pression atmosphérique. E correspond à l'énergie-seuil de la réaction en eV et k est le coefficient de réaction en cm^3/s .

Réactions par impact électronique	E (eV)	Réactions en phase gazeuse	k (cm^3/s)
dissociation		II-12. $\text{SF}_5 + \text{F} \rightarrow \text{SF}_6$	$1,66 \times 10^{-11}$
II-1. $e + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F} + e$	9,60	II-13. $\text{SF}_4 + \text{F} \rightarrow \text{SF}_5$	$1,30 \times 10^{-12}$
II-2. $e + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_4 + 2\text{F} + e$	12,1	II-14. $\text{SF}_5 + \text{O} \rightarrow \text{SOF}_4 + \text{F}$	$2,10 \times 10^{-11}$
II-3. $e + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_3 + 3\text{F} + e$	16,2	II-15. $\text{SF}_3 + \text{O} \rightarrow \text{SOF}_2 + \text{F}$	$2,00 \times 10^{-11}$
II-4. $e + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_2 + 4\text{F} + e$	18,6	II-16. $\text{SF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{SOF} + \text{F}$	$1,10 \times 10^{-10}$
II-5. $e + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF} + 5\text{F} + e$	22,7	II-17. $\text{SOF} + \text{F} \rightarrow \text{SOF}_2$	$1,00 \times 10^{-13}$
attachement dissociatif		II-18. $\text{SOF} + \text{O} \rightarrow \text{SO}_2\text{F}$	$1,00 \times 10^{-10}$
II-6. $e + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5^- + \text{F}$		II-19. $\text{SO}_2\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{SO}_2\text{F}_2$	$5,00 \times 10^{-11}$
II-7. $e + \text{SF}_5 \rightarrow \text{SF}_4^- + \text{F}$	0,10	II-20. $\text{SOF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{SOF}_3$	$< 3,4 \times 10^{-13}$
II-8. $e + \text{SF}_4 \rightarrow \text{SF}_3^- + \text{F}$		II-21. $\text{SOF}_3 + \text{O} \rightarrow \text{SO}_2\text{F}_2 + \text{F}$	$5,00 \times 10^{-11}$
II-9. $e + \text{SF}_4 \rightarrow \text{SF}_3 + \text{F}^-$	0,70	II-22. $\text{SOF}_3 + \text{F} \rightarrow \text{SOF}_4$	$5,00 \times 10^{-11}$
attachement-détachement			
II-10. $e + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_6^-$	0,20		
II-11. $\text{SF}_6^- \rightarrow \text{SF}_6 + e$			

Comme dans les décharges micro-ondes à la PA, la température moyenne des électrons est relativement faible (≈ 1 eV), la dissociation du CF_4 se produit principalement par attachement dissociatif (réaction RI-5) plutôt que par dissociation par impact électronique (réactions RI-1-3), comme c'est le cas à basse pression [7, 24, 25]. Une fois que le radical CF_3 est créé, celui-ci peut facilement être dissocié en CF_2 par les réactions RI-4 et RI-6. Ces radicaux peuvent ensuite réagir avec l'oxygène atomique pour créer des sous-produits finaux tels COF_2 , CO_2 ou CO , ou bien reformer CF_4 en réagissant plutôt avec le fluor atomique. La figure 3.12 illustre les réactions les plus probables menant à la conversion du CF_4 .

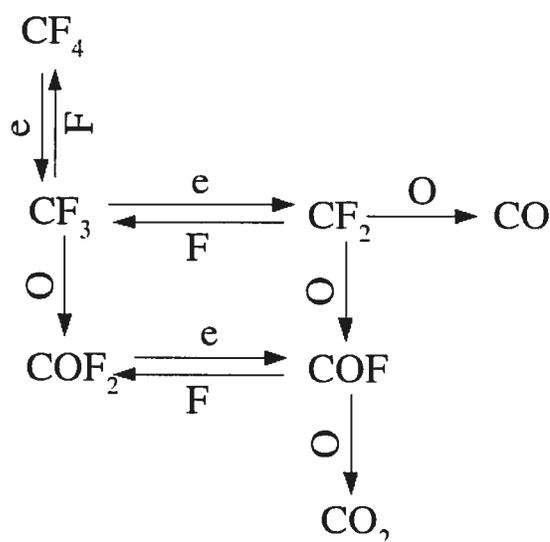


Figure 3.12 : Schéma de conversion du CF_4 pour un plasma micro-ondes à la pression atmosphérique, en présence d'oxygène.

Pour ce qui est du SF_6 , comme cette molécule est très électronégative et possède deux atomes de fluor de plus que le CF_4 , les radicaux provenant de sa dissociation sont très nombreux. Ceci complexifie énormément les chemins réactionnels pouvant mener à la destruction de ce PFC. De plus, on ne retrouve pas, dans la littérature, les rapports d'embranchement de la dissociation du SF_6 en radicaux neutres. Toutefois, Ito *et al.* suggèrent que le radical créé en plus grande quantité est le SF_2 , suivi de SF_3 et de SF [32]. En se basant sur les sous-produits finaux observés lors de procédés de gravure à basse pression, Ryan et Plumb avancent aussi que le SF_2 est le principal fragment résultant de la dissociation du SF_6 par impact électronique [27].

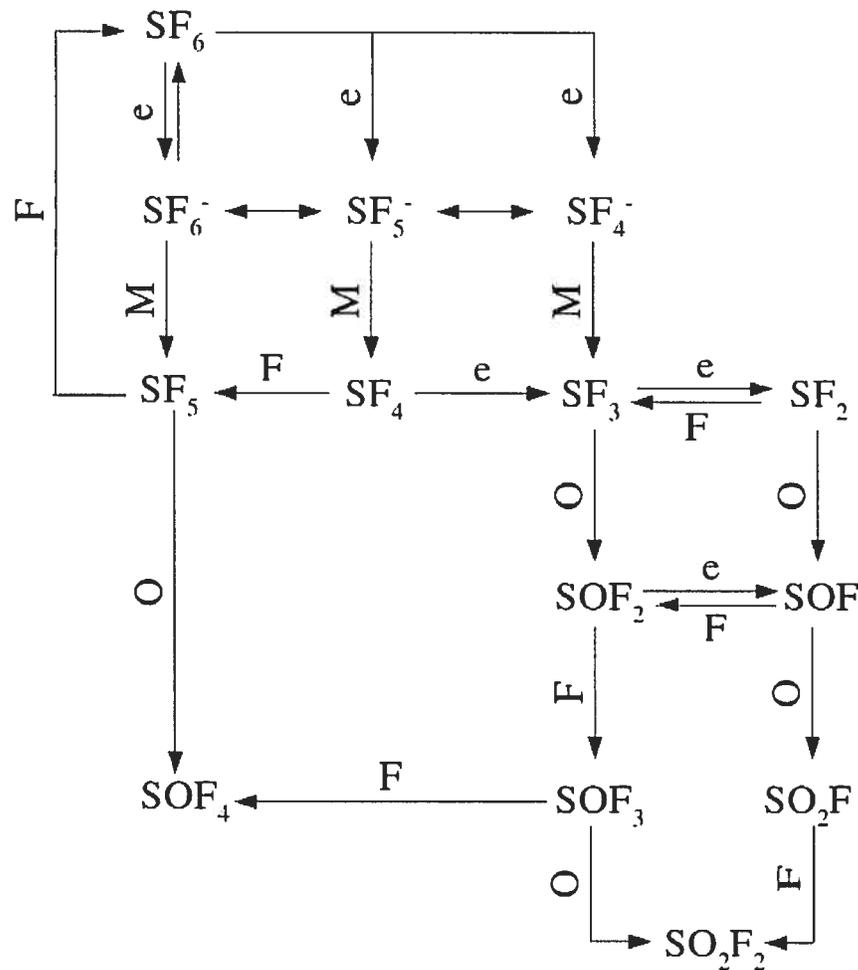


Figure 3.13 : Schéma de conversion du SF₆ pour un plasma micro-ondes à la pression atmosphérique, en présence d'oxygène.

Tout comme dans le cas du CF₄, la faible énergie moyenne des électrons à la PA rend les réactions de dissociation par impact électronique RII-1-5 peu probables. En effet, pour $T_e = 1$ eV, le coefficient de réaction pour la dissociation totale par impact électronique du SF₆ est d'environ 2×10^{-14} cm³/s, c'est-à-dire cinq ordres de grandeur plus petit que le coefficient de réaction d'attachement dissociatif RII-6, qui vaut environ $2,6 \times 10^{-9}$ cm³/s, en raison de l'énergie importante que doivent posséder les électrons pour dissocier les molécules de SF₆ en fragments neutres¹⁸. Ainsi, à la PA, la production de radicaux neutres SF_x se fait principalement par les réactions d'attachement dissociatif RII-6-9 et

¹⁸ À basse pression, comme l'énergie moyenne des électrons est plus élevée ($T_e \approx 3$ eV), le coefficient de réaction de la dissociation électronique est d'environ $7,3 \times 10^{-10}$ cm³/s, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celui de l'attachement dissociatif, qui est d'environ $6,7 \times 10^{-10}$ cm³/s.

d'attachement électronique RII-10 suivies d'une réaction de transfert de charge ou de recombinaison mutuelle avec les ions N_2^+ . Ensuite, comme nous le remarquons sur le tableau III.3, dans un plasma de SF_6/O_2 , tous les radicaux neutres à l'exception du SF_4 réagissent rapidement avec l'oxygène atomique pour former les sous-produits stables ($k \geq 1,66 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$). La figure 3.13 illustre les réactions les plus probables menant à la conversion du SF_6 .

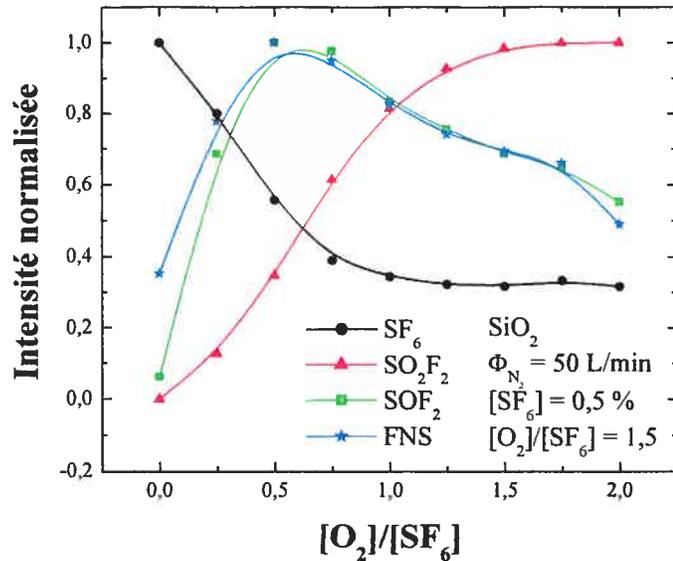


Figure 3.14 : Intensité des raies des sous-produits de la destruction du SF_6 en fonction du rapport $[O_2]/[SF_6]$.

Comme la destruction du SF_6 est plus complexe que celle du CF_4 , nous avons également étudié la variation d'intensité des raies des différents sous-produits de la destruction de ce PFC en fonction du rapport $[O_2]/[SF_6]$, afin d'acquérir plus d'information sur les réactions menant à la destruction de ce PFC. Nos résultats sont présentés à la figure 3.14. Pour chacun d'eux, l'intensité d'une seule raie est présentée sur le graphique car toutes les autres raies du même sous-produit varient relativement de la même façon. Nous voyons, sur cette figure, que l'intensité des raies du SO_2F_2 augmente avec la concentration d'oxygène et semble atteindre un plateau vers 1,5. L'intensité de la raie du SF_6 montre le comportement inverse puisque le TD augmente avec la concentration d'oxygène : elle décroît lorsque le rapport $[O_2]/[SF_6]$ augmente, puis atteint un plateau autour de 1, ce qui est parfaitement en accord avec les résultats présentés à la figure 3.9. Les intensités des

raies du SOF_2 et du FNS, quant à elles, augmentent jusqu'à atteindre une valeur maximale vers environ 0,6 puis chutent lorsque la concentration de SF_6 continue d'augmenter. Conformément à notre schéma de conversion du SF_6 , le SOF_2 s'avère donc être un sous-produit intermédiaire pour la création du SO_2F_2 . Ceci nous amène à poser l'hypothèse que le FNS est également un sous-produit intermédiaire pour la formation de SO_2F_2 , puisque l'intensité de ses raies varie exactement comme celles du SOF_2 .

En plus du SO_2F_2 , du SOF_2 et du FNS, le SOF_4 est probablement un autre sous-produit de la destruction du SF_6 . Nous n'avons pas pu l'identifier sur nos spectres car nous n'avons trouvé aucun spectre IR de référence de ce composé, mais d'autres études utilisant la spectroscopie de masse l'ont présenté comme étant un sous-produit stable de la dissociation du SF_6 , lorsque de l'oxygène est présent dans la décharge [20, 26].

3.3 Énergie spécifique

Dans la littérature, le TD est couramment utilisé pour quantifier la destruction de PFC [11, 33, 34] alors que cette mesure est une quantité relative qui dépend du nombre de molécules polluantes injectées dans le réacteur. Par ailleurs, ce qui est important, d'un point de vue environnemental, n'est pas la quantité de polluant détruite mais bien celle rejetée dans l'atmosphère. Ainsi, au lieu de comparer les résultats de destruction en traçant le TD en fonction de la puissance absorbée par le plasma, il est plus judicieux de les comparer en traçant le débit résiduel (DR) de PFC (sortant du réacteur) en fonction de l'énergie spécifique (ES), c'est-à-dire l'énergie dépensée par molécule de PFC introduite dans le réacteur [35].

Les deux équations qui suivent permettent d'obtenir ces quantités à partir du TD, de la puissance absorbée par le plasma (P) et du débit de PFC injecté dans le réacteur (Q_{PFC}) :

$$\text{Énergie spécifique} \left[\frac{J}{\text{cm}^3} \right] = \frac{P [W]}{\left(Q_{PFC} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right] \right) \left(\frac{1 \text{min}}{60 \text{sec}} \right)} \quad (3.2)$$

$$\text{Débit résiduel} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right] = (1 - TD) \times Q_{PFC} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right] \quad (3.3)$$

Contrairement à la destruction d'oxydes d'azote (NO_x) par plasmas hors ETL (DBD, décharges à effet couronne et faisceaux d'électrons), où l'énergie spécifique est obtenue en divisant la puissance absorbée par le débit total des gaz [35, 36], dans le cas de la destruction de PFC par POS, l'énergie spécifique s'obtient en divisant la puissance totale absorbée par le plasma par le débit de PFC. Cette particularité est due au fait que le coût énergétique pour détruire les molécules de PFC est principalement déterminé par l'énergie requise pour dissocier ces molécules par impacts électroniques. Dans le cas de la destruction d'oxydes d'azote, la réaction de dissociation prédominante est la dissociation du N_2 et ce gaz représente environ 99 % du mélange gazeux, il est donc tout à fait justifié de diviser la puissance par le débit total de gaz.

Comme le DR est indépendant de la quantité de gaz entrant dans le réacteur et que l'énergie spécifique est indépendante du temps de séjour des molécules perfluorées dans la décharge (puisque l'on divise la puissance absorbée par le débit de PFC), ces quantités permettent de comparer facilement l'efficacité énergétique de différentes configurations expérimentales ou de divers systèmes employés pour la destruction de gaz polluants.

Cette nouvelle façon de traiter les résultats de destruction des PFC nous permet de tirer des conclusions auxquelles il est impossible d'arriver seulement à partir des courbes de destruction illustrant la variation du TD en fonction de la puissance absorbée par le plasma. Par exemple, la figure 3.15 qui suit montre la quantité de SF_6 résiduelle, dans un tube en AlN, en fonction de l'énergie spécifique pour trois débits d'azote différents, soient 30, 40 et 50 L/min, et pour trois concentrations de PFC différentes, soient 0,5 %, 0,75 % et 1 %. Deux conclusions importantes ressortent de ce graphique. Premièrement, nous remarquons que peu importe le débit des gaz, les courbes correspondant à une même concentration se superposent. Nous pouvons donc en déduire que pour une concentration de PFC donnée, le DR de SF_6 dépend uniquement de l'énergie spécifique, quel que soit le débit de N_2 . Le processus de destruction obéit donc à une loi d'échelle. Cela veut dire que si l'on double le débit des gaz (SF_6 , O_2 et N_2), il va aussi falloir doubler la puissance absorbée pour obtenir le même DR. Par ailleurs, il est important de réaliser que les courbes qui correspondent à

une même concentration ne peuvent pas se superposer lorsque l'énergie spécifique est très faible, car le DR dépend alors fortement du débit d'azote (effet non totalement représenté sur la figure 3.15). En effet, dans le cas extrême où l'on ne transmet aucune puissance au plasma, le DR est égal au débit entrant de PFC, qui lui dépend uniquement de la concentration du PFC et du débit d'azote. Les courbes ne peuvent donc pas se superposer à basse ES puisqu'elle commence à des valeurs d'ordonnée différentes

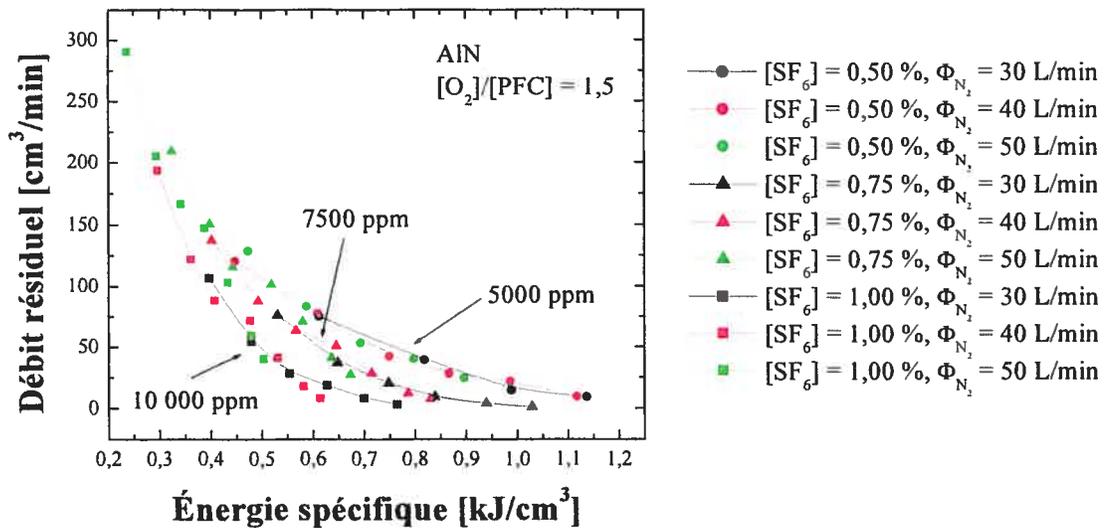


Figure 3.15 : Débit de SF₆ résiduel, dans un tube en AlN, en fonction de l'énergie spécifique, pour différentes conditions opératoires.

En deuxième lieu, nous voyons sur la figure 3.15 que plus la concentration de SF₆ est élevée (au moins jusqu'à 1 %), plus le processus de destruction est énergétiquement efficace. En effet, l'énergie spécifique requise pour détruire les dernières molécules de PFC est environ 45 % plus faible à 10 000 ppm qu'à 5000 ppm. Nous pensons que ce meilleur rendement s'explique par le fait que lorsque la concentration de SF₆ est très faible et qu'on l'augmente légèrement, on influence très peu la densité et la température électronique mais, par contre, on augmente sensiblement la fréquence d'attachement dissociatif :

$$\nu_{att-diss} [s^{-1}] = N_{PFC} [cm^{-3}] \times k_{att-diss} [cm^3/s]. \quad (3.4)$$

Comme la dissociation des molécules perfluorées est la première étape du processus de destruction, il est profitable, d'un point de vue énergétique, d'augmenter légèrement, par préconcentration par exemple [38], la concentration du PFC injecté dans le réacteur. La puissance absorbée par le plasma se trouve alors à être mieux utilisée.

3.4 Optimisation du procédé de destruction

Nous avons trouvé deux méthodes pour améliorer l'efficacité énergétique du procédé de destruction des PFC par des POS. Dans ce qui suit, nous allons discuter en détail de celles-ci.

3.4.1 Fréquence d'excitation de l'onde de surface

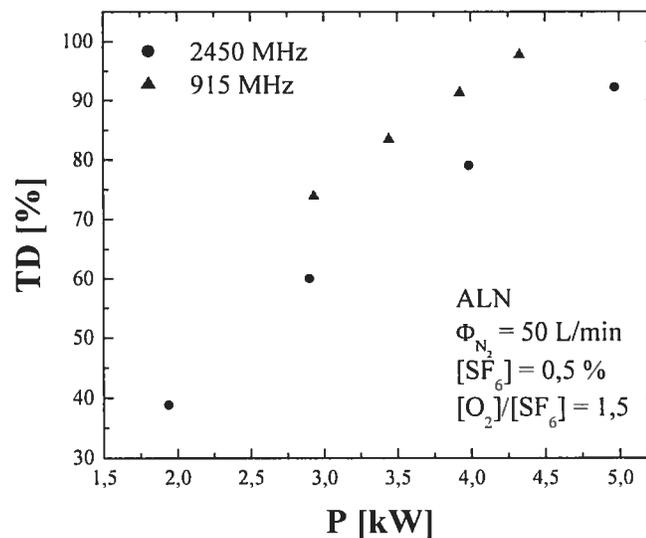


Figure 3.16 : Variation du TD du SF₆ dans un tube en AIN en fonction de la puissance absorbée, pour les mêmes débits de gaz mais pour deux fréquences du champ électromagnétique : 915 et 2450 MHz.

La figure 3.16 montre la variation du TD du SF₆ dans un tube en AIN en fonction de la puissance absorbée, pour les mêmes débits de gaz mais pour deux fréquences de champ électromagnétique différentes : 915 et 2450 MHz. Nous voyons, sur ce graphique, que la

fréquence du champ micro-ondes appliqué influence fortement le TD. En effet, pour une puissance absorbée donnée, nous observons un gain net de plus de 12 % au niveau du TD à 915 MHz. Cette amélioration des performances représente une économie de puissance d'environ 1 kW.

Le rendement énergétique plus élevé obtenu avec une décharge entretenue à 915 MHz comparativement à 2,45 GHz est dû, d'une part, à une plus grande longueur de la colonne de plasma et, d'autre part, à une plus faible énergie θ requise pour créer et maintenir une paire électron-ion dans la décharge¹⁹ [21]. Ainsi, pour une puissance absorbée et un débit d'azote donnés, le chemin parcouru par les molécules de PFC dans la décharge de même que le nombre total d'électrons sont plus grands à 915 MHz qu'à 2,45 GHz, d'où un taux de destruction plus élevé.

La figure 3.17 ci-dessous montre la variation de longueur de la colonne de plasma en fonction de la puissance absorbée pour deux décharges entretenues à 915 et 2450 MHz dans le néon à la PA [21]. Nous remarquons que pour une même puissance absorbée, de 600 W par exemple, la colonne de plasma à 915 MHz est approximativement deux fois plus longue que celle à 2,45 GHz. Selon Castañós-Martinez, ce phénomène est dû au fait que le coefficient d'atténuation de l'onde de surface diminue avec la fréquence, pour une densité électronique moyenne donnée.

Par ailleurs, la figure 3.18 qui suit montre l'évolution de la densité électronique moyenne, suivant une section de la colonne de plasma, en fonction de la densité linéaire de puissance. Ces courbes ont été obtenues par simulation numérique d'une colonne de plasma de néon entretenue à la PA pour plusieurs fréquences d'excitation de l'onde de surface. Nous remarquons qu'effectivement, pour une densité de puissance absorbée identique, la densité électronique moyenne sur une section de la décharge augmente à mesure que la fréquence diminue, la différence étant la plus élevée lorsque la fréquence passe de 915 à 2450 MHz. Pour des fréquences plus faibles que 915 MHz, la différence au niveau de la densité électronique moyenne est uniquement importante pour des densités de puissance élevées.

¹⁹ Ce comportement de θ en fonction de la fréquence d'excitation de l'onde de surface est opposé à celui observé à pression réduite.

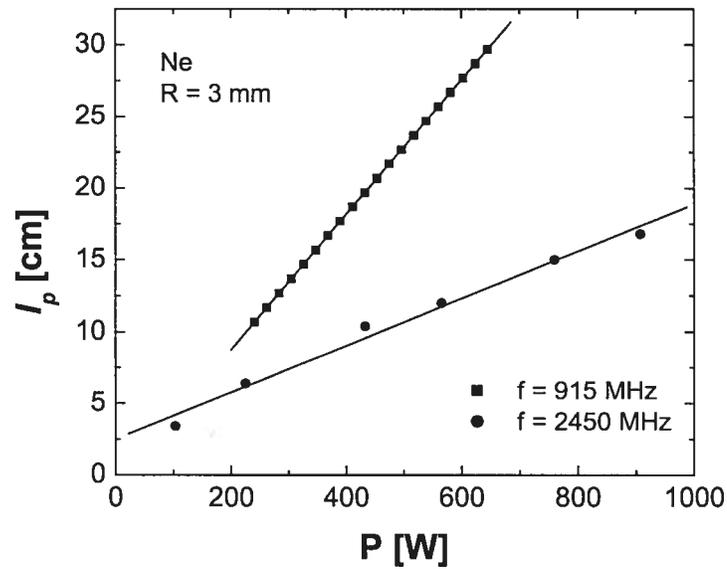


Figure 3.17 : Longueur de la colonne de plasma en fonction de la puissance absorbée à deux valeurs de la fréquence d'excitation du champ électrique (915 et 2450 MHz), dans une décharge de néon et pour un tube à décharge de 3 mm de rayon interne. D'après [21].

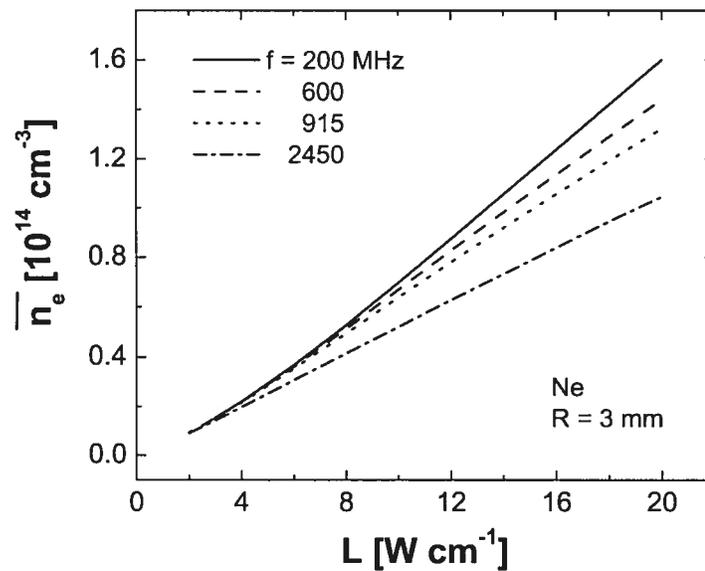


Figure 3.18 : Densité électronique moyenne calculée en fonction de la densité linéaire de puissance aux fréquences de 200, 600, 915 et 2450 MHz, dans une décharge de néon et pour un tube à décharge de 3 mm de rayon interne. D'après [21].

3.4.2 Régime de vortex

La seconde stratégie employée pour améliorer l'efficacité de destruction consiste à modifier le régime d'écoulement des gaz dans le tube à décharge. Dans cette section, nous présenterons les résultats de l'étude que nous avons menée afin de mieux comprendre le régime de vortex et l'optimiser pour améliorer l'efficacité de destruction des PFC. Nous exposerons premièrement les avantages que présente le régime de vortex pour la destruction de gaz perfluorés. Nous traiterons ensuite des différents paramètres que nous avons étudiés pour optimiser le régime de vortex et présenterons, par après, les résultats de destruction obtenus avec le vortex afin de les analyser et de les comparer à ceux obtenus sans vortex. Finalement, nous montrerons les résultats spectroscopiques que nous avons obtenus dans le but de caractériser la décharge et de mieux comprendre les raisons pour lesquelles le régime de vortex améliore tant l'efficacité énergétique de l'UPAS.

Comme nous l'avons mentionné à la section 3.1.1, les décharges électriques entretenues à des pressions relativement élevées (une dizaine de torrs et plus) sont radialement contractées. Ce phénomène de contraction nuit à l'efficacité de destruction des PFC, comme nous l'avons clairement montré à la figure 3.4. Ainsi, plus la décharge est contractée et plus le volume de la région froide, comprise entre le plasma et le tube à décharge et propice à la reformation des molécules de PFC, est important.

Pour remédier à la contraction de la décharge, nous avons eu recours à une méthode d'injection tangentielle des gaz pour maintenir un régime d'écoulement en vortex. Ainsi, au lieu d'introduire les gaz axialement dans le tube à décharge, nous les avons introduits de façon tangentielle pour créer une rotation du gaz autour de l'axe du tube à décharge. De cette façon, nous obtenons une colonne de plasma plus longue, parfaitement stable, centrée sur l'axe du tube à décharge et non filamentaire. Toutefois, pour être en mesure de maintenir le vortex, il faut injecter un débit de gaz minimal qui dépend principalement du diamètre des trous d'injection des gaz. Dans nos conditions expérimentales (entrées de 1 à 4 mm de diamètre), ce débit est d'environ 20 à 25 L/min.

3.4.2.1 Avantages du régime de vortex

Le régime de vortex permet :

- 1) d'améliorer le rendement énergétique du procédé de destruction. La figure 3.19 montre la variation du TD du SF₆ en fonction de la puissance absorbée, pour un plasma avec et un plasma sans vortex, dans un tube en AlN. Le débit d'azote et la concentration de SF₆ ont été gardés constants à 50 L/min et 5000 ppm, respectivement. En effet, nous voyons, sur cette figure, que le TD augmente de plus de 20 % pour une puissance absorbée donnée, ce qui correspond à une économie d'énergie d'environ 35 % pour un TD de 90 %.

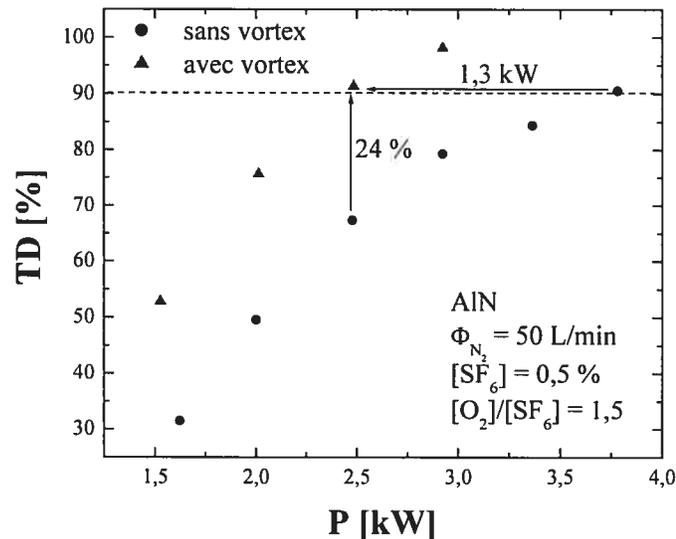


Figure 3.19 : Variation du TD du SF₆ en fonction de la puissance absorbée par le plasma, dans un tube en AlN, avec et sans vortex.

- 2) de maintenir la colonne de plasma au centre du tube à décharge et d'augmenter considérablement sa stabilité, ce qui accroît significativement la durée de vie du tube diélectrique (en raison d'une sollicitation thermique plus faible) et réduit énormément la chimie de surface. La nature du tube n'a donc presque plus d'influence sur le TD, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.20 qui suit.

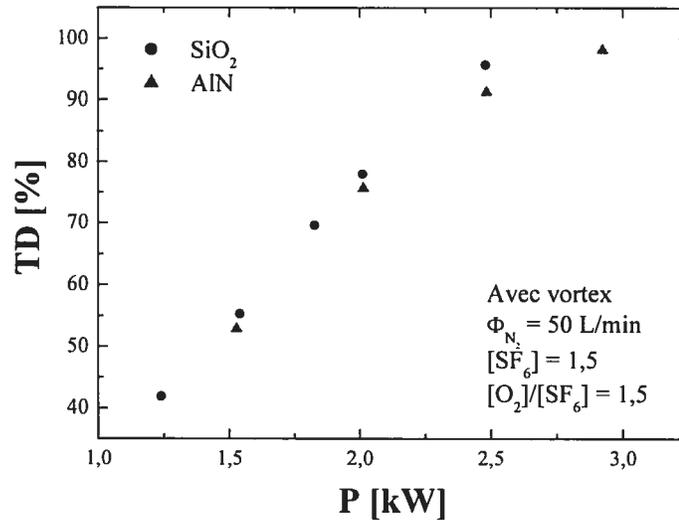


Figure 3.20 : Variation du TD du SF₆ en fonction de la puissance absorbée, pour un tube en silice fondue et un tube en AlN, pour les mêmes conditions opératoires en régime de vortex.

3) d'augmenter légèrement le TD lorsqu'on agrandit le rayon du tube à décharge et ce, peu importe le débit des gaz²⁰ (voir fig. 3.21 ci-dessous). Il nous est donc possible, comparativement au cas sans vortex, d'utiliser des tubes de plus grands diamètres sans nuire aux performances de destruction et ainsi réduire encore plus :

- a) le stress thermique sur les parois.
- b) la perte de charge en pression dans le réacteur, ce qui diminue les chances de perturber les chambres de procédé situées en amont de l'UPAS.

Comme nous le verrons dans les sections 3.4.2.4, 3.5.2.1 et 3.5.2.2, tous ces avantages découlent du fait que le vortex réduit significativement les pertes d'énergie causées par le transport radial de la chaleur par conduction²¹ de même que le transport axial

²⁰ Les mêmes résultats ont été obtenus à 80 et 100 L/min d'azote.

²¹ Transmission de la chaleur de proche en proche, sans déplacement de matière.

de la chaleur par convection²², ce qui réduit considérablement le gradient axial de T_g et, par conséquent, l'atténuation de l'onde de surface. Ainsi, pour une même puissance absorbée, la colonne de plasma est plus longue en présence d'un vortex que sans vortex (voir fig. 3.29).

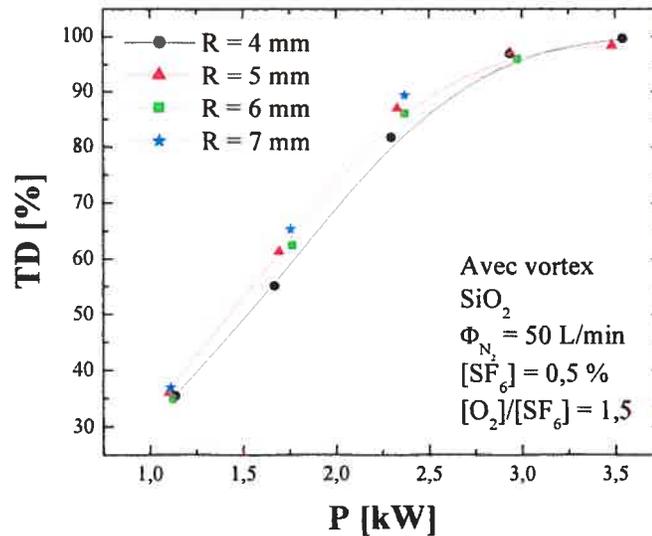


Figure 3.21 : Variation du TD du SF₆ en fonction de la puissance absorbée, dans les mêmes conditions expérimentales mais pour des tubes à décharge de 4, 5, 6 et 7 mm de rayon interne et de 2 mm d'épaisseur.

3.4.2.2 Optimisation de l'écoulement des gaz en régime de vortex : géométrie du lanceur de vortex

Nous avons effectué une étude afin de déterminer la configuration du lanceur de vortex qui permet d'obtenir la meilleure efficacité de destruction. Nous avons étudié l'effet du nombre d'entrées de gaz, de leur diamètre, de leur inclinaison par rapport à l'horizontale et du nombre d'étages d'entrées sur l'efficacité de destruction du réacteur. Pour augmenter le plus possible la vorticité, nous avons décalé horizontalement de 45° les étages successifs d'entrées de gaz.

²² Transport de la chaleur par le mouvement des molécules

Nos résultats ont révélé que les deux paramètres influençant le plus le rendement de l'UPAS sont le nombre d'étages d'entrées de gaz et l'inclinaison de ces dernières par rapport à l'horizontale. La figure 3.22 ci-dessous synthétise nos résultats de destruction concernant ces deux paramètres, pour un débit de d'azote de 80 NL/min²³. Nous voyons que le fait d'avoir deux ou trois étages dont les entrées sont peu ou pas inclinées par rapport à l'horizontale permet d'améliorer le TD d'environ cinq pourcents à haute puissance (autour de 4,5 kW et plus). Nous remarquons également, sur cette figure, que lorsque les angles d'inclinaison deviennent trop importants, le TD chute. Cette diminution peut être due au régime d'écoulement des gaz qui perd de sa vorticité ou au temps de séjour des molécules perfluorées dans le plasma qui est réduit. D'autres tests (non présentés) effectués à 100 NL/min d'azote révèlent qu'à très hauts débits, la configuration du lanceur de vortex n'influence plus du tout le TD.

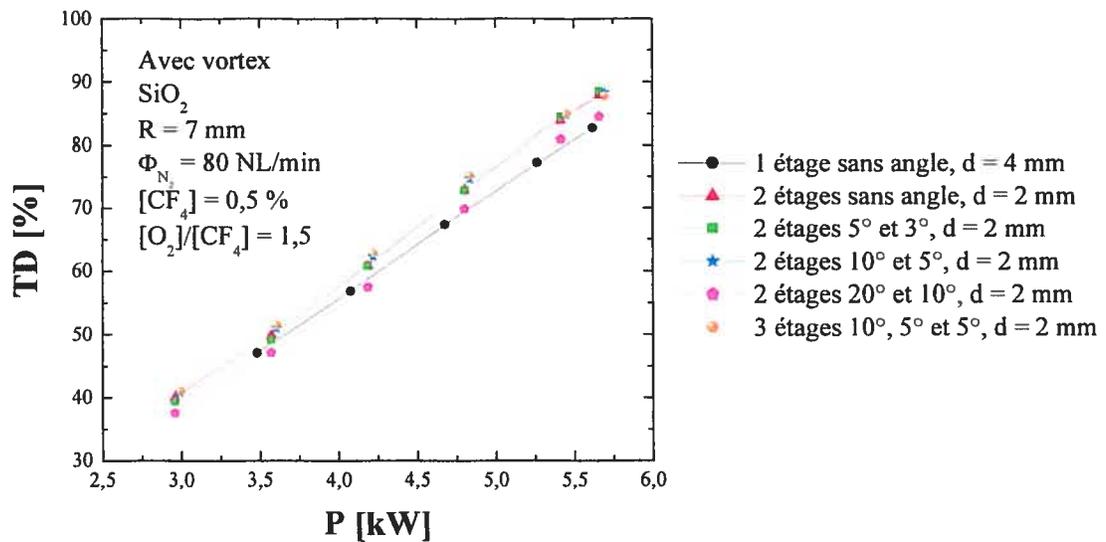


Figure 3.22 : Variation du TD du CF₄ en fonction de la puissance absorbée, pour diverses configurations du lanceur de vortex.

La figure 3.23 qui suit présente le plan du lanceur de vortex à 3 étages qui nous a permis d'obtenir la meilleure efficacité de destruction ainsi que la plus faible perte de charge en pression.

²³ Les conditions normales sont 273 K et 760 mm de Hg.

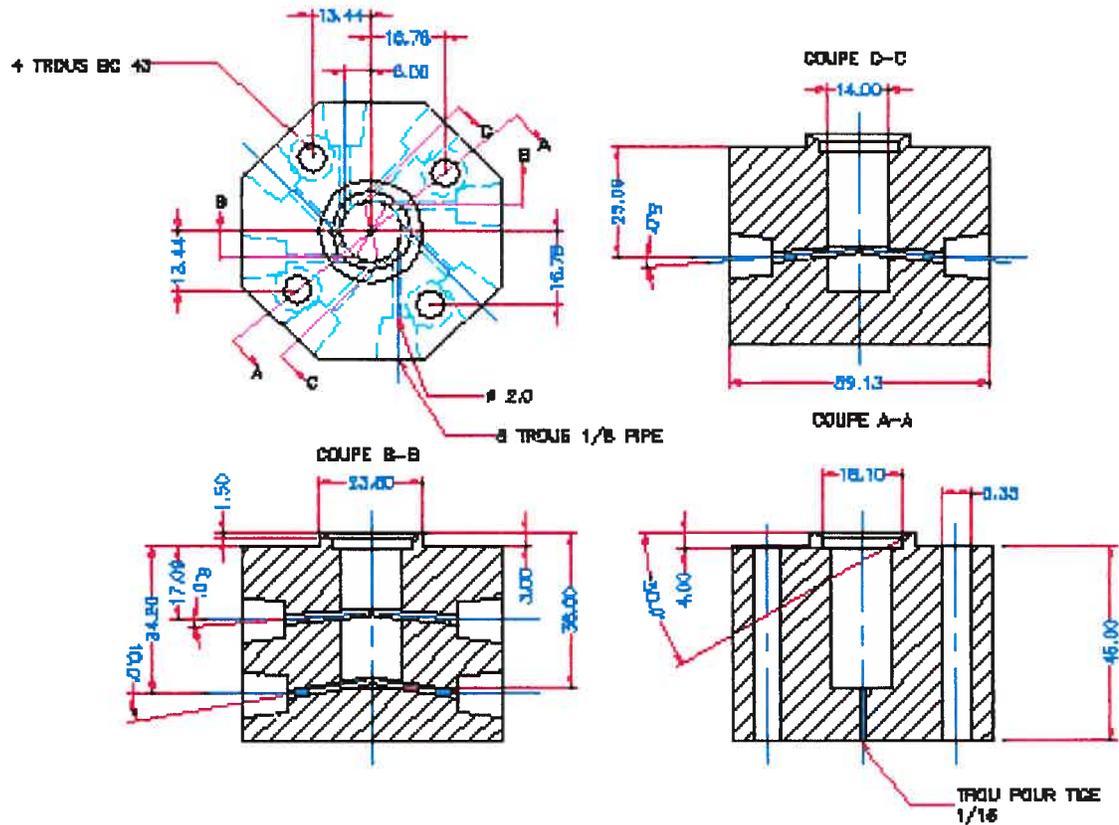


Figure 3.23 : Plan du lanceur de vortex à trois étages. Pour augmenter le plus possible la vorticité, les étages successifs d'entrées de gaz, qui possèdent chacun quatre orifices, sont décalés horizontalement de 45° .

3.4.2.3 Énergie spécifique en régime de vortex

Étant donné les avantages extrêmement intéressants que procure le régime de vortex, nous avons entrepris d'étudier plus en profondeur ce type de décharge afin de comprendre l'origine de ces caractéristiques particulières. Les résultats qui suivent ont tous été obtenus avec un lanceur de vortex possédant 4 entrées de 4 mm de diamètre disposées sur un seul étage ainsi qu'un tube en silice fondue de 4 mm de rayon interne, 2 mm d'épaisseur et 30 cm de long.

Les premières expériences que nous avons effectuées consistent à relever des courbes de destruction pour différents débits d'azote (40, 50, 60, 80 et 100 L/min) et diverses concentrations de SF_6 (0,5 %, 0,75 % et 1 %) afin de voir comment varie le DR en

fonction de l'énergie spécifique pour une décharge en régime de vortex. La figure 3.24 présente tout d'abord les courbes de destruction que nous avons obtenues. À partir de ce graphique, nous pouvons tirer les deux conclusions suivantes :

- 1) le TD est indépendant de la concentration de SF₆ à 40 L/min d'azote, alors que ce n'est pas le cas pour les autres débits.
- 2) les TD sont voisins à 50 et 60 L/min d'azote, alors que ce n'est pas le cas pour les autres débits.

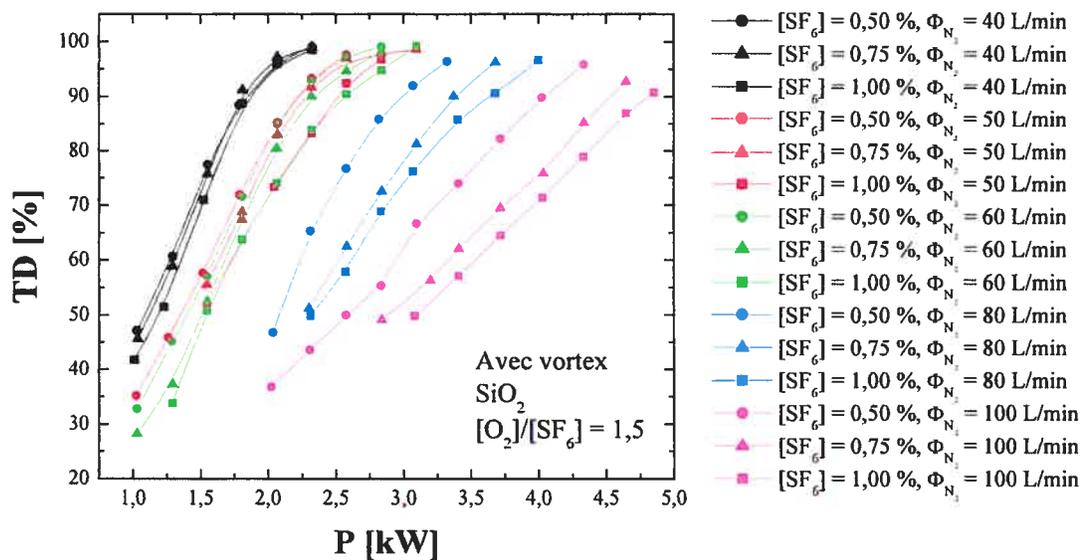


Figure 3.24 : TD en fonction de la puissance absorbée par le plasma, pour des débits d'azote de 40, 50, 60, 80 et 100 L/min et des concentrations de SF₆ de 0,5 %, 0,75 % et 1 %, dans un tube de silice et en régime de vortex.

Voyons comment ces deux points se traduisent sur les graphiques présentant la variation du DR de SF₆ en fonction de l'énergie spécifique. Premièrement, nous constatons, sur la figure 3.25, que lorsque le débit d'azote est de 40 L/min, l'augmentation du nombre de molécules de PFC de 5000 ppm à 10 000 ppm réduit environ de moitié l'énergie qu'il faut fournir par molécule de PFC pour détruire tout le SF₆ injecté dans l'UPAS. Cela concorde avec les résultats obtenus sans vortex mais nous constatons que c'est vraiment en régime de vortex et à des débits de 40 L/min et moins que ce phénomène est le plus profitable d'un point de vue énergétique.

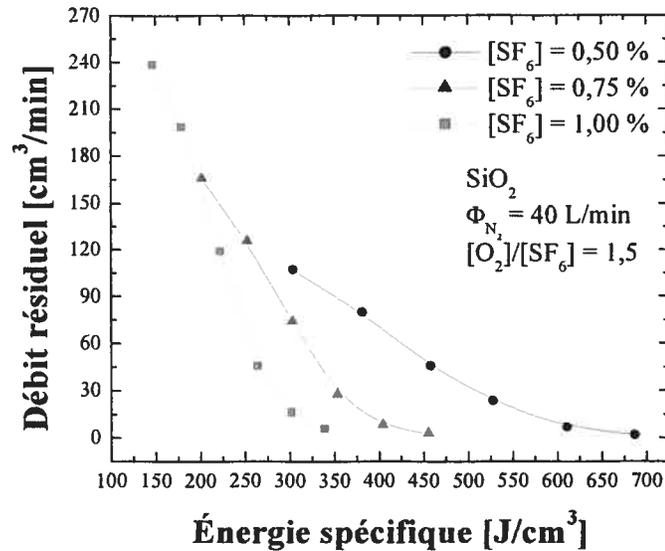


Figure 3.25 : Influence de la concentration de SF₆ sur son débit résiduel, pour un système avec vortex. Résultats tirés de la figure 3.24.

Deuxièmement, la figure 3.26 ci-dessous montre les cinq courbes obtenues à 0,75 % de SF₆, pour différents débits d'azote. Contrairement au cas sans vortex, où les courbes de même concentration se superposent, on voit, sur cette figure, que le débit total de gaz influence significativement le débit sortant de PFC. Dans nos conditions expérimentales, le DR de SF₆ est plus faible à 60 L/min d'azote qu'à 40 ou 50 L/min entre environ 250 et 400 joules par centimètre cube de SF₆. Cependant, lorsque l'énergie spécifique atteint 400 J/cm³, la tendance des courbes semble indiquer que le débit d'azote n'influence plus vraiment le débit de SF₆ résiduel. Comme c'est le cas sans vortex, le procédé de destruction obéit alors à une loi d'échelle. Précisons également que le comportement des courbes prises à 0,5 % et 1 % de SF₆ (non montrées) est très similaire à celui des courbes de la figure 3.26.

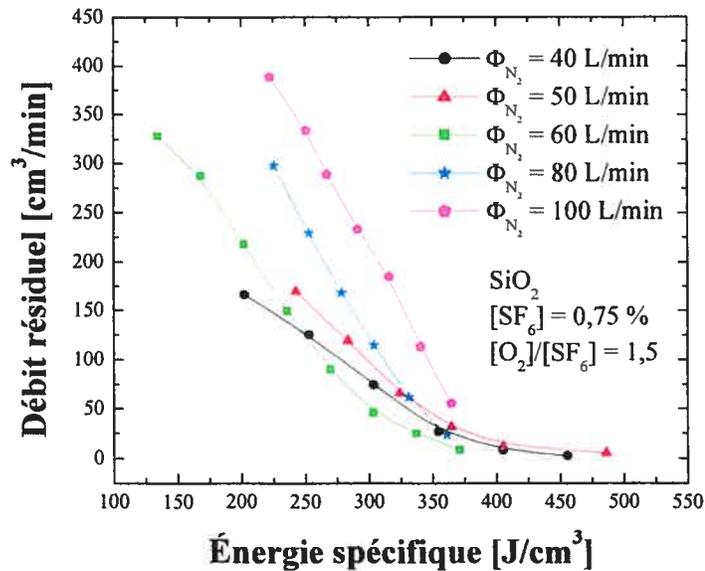


Figure 3.26 : Influence du débit d'azote sur le débit résiduel de SF₆, pour un système avec vortex. Résultats tirés de la figure 3.24.

Dans le cas d'un plasma en régime de vortex, le débit des gaz influence le DR de PFC puisqu'il affecte leur vorticité, ce qui a un impact direct sur le transport de l'énergie à l'intérieur de la décharge, et donc sur les propriétés physiques de celles-ci, telles T_g et n_e . Il semble donc y avoir un débit d'azote qui minimise le DR de PFC pour chaque configuration du lanceur de vortex.

Par ailleurs, nous avons remarqué que lorsque nous travaillons à haute puissance avec des tubes de 30 cm de longueur, la grandeur de la colonne de plasma est limitée, en amont de l'applicateur, par la fin du tube diélectrique qui permet la propagation de l'onde de surface. Nous avons donc entrepris de relever quelques courbes de destruction en augmentant de 5 cm la longueur du tube de ce côté du lanceur d'onde. Ceci nous a effectivement permis d'augmenter la longueur de la colonne (surtout à haute puissance) et, par conséquent, le temps de séjour des molécules de PFC dans la décharge. Cependant, comme nous le constatons sur la figure 3.27 ci-dessous, l'efficacité de destruction reste exactement la même. Il semble donc qu'en régime de vortex, un allongement de la colonne de plasma de 5 cm n'est pas significatif car comme nous le verrons un peu plus loin, une décharge en vortex est déjà beaucoup plus longue qu'une décharge sans vortex.

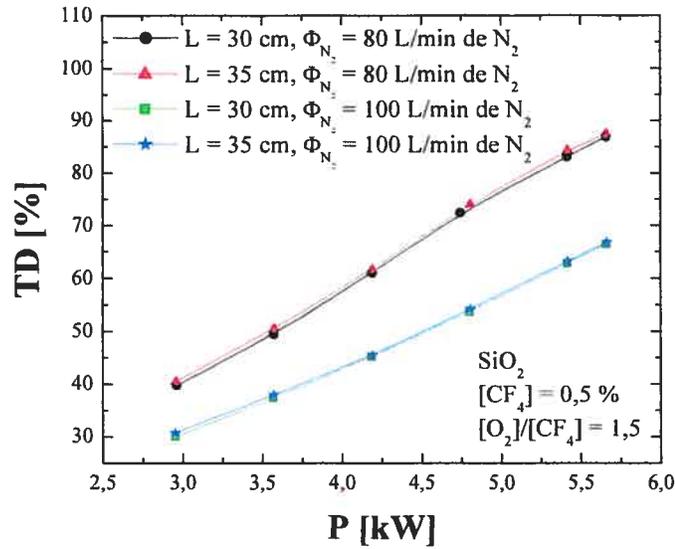


Figure 3.27 : Influence de la longueur du tube à décharge sur le TD du CF₄.

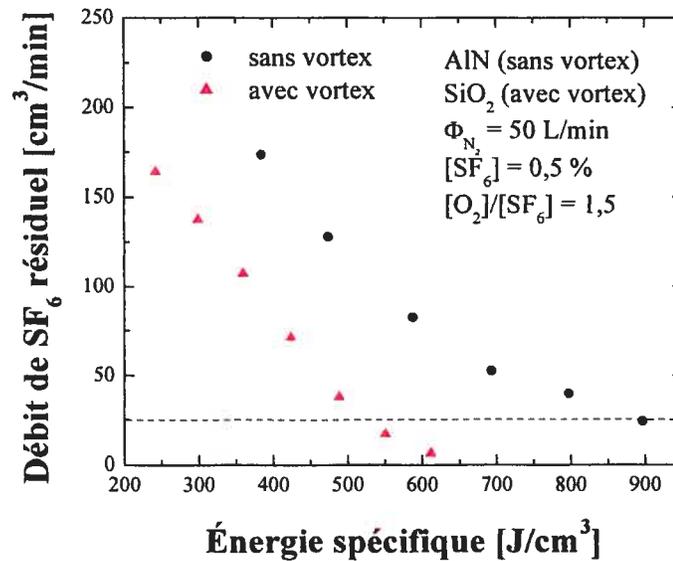


Figure 3.28 : Débit résiduel de SF₆ en fonction de l'énergie spécifique, pour des décharges avec et sans vortex.

La figure 3.28 compare les courbes du DR de SF₆ en fonction de l'énergie spécifique pour des décharges avec et sans vortex à 50 L/min d'azote, 0,5 % de SF₆ et avec un rapport [O₂]/[SF₆] de 1,5. Nous sommes à même de constater, sur cette figure, le bénéfice énergétique important que procure le régime de vortex : celui-ci diminue

d'environ 40 % l'énergie spécifique requise pour obtenir un DR de SF₆ de 25 cm³/min, dans nos conditions expérimentales. La nature du tube à décharge diffère sur ces deux courbes de destruction mais comme nous l'avons montré précédemment, la nature du tube n'a qu'une influence minime sur le procédé de destruction en régime de vortex (fig. 3.20).

3.4.2.4 Étude spectroscopique

Dans cette section, nous allons présenter quelques résultats d'une étude spectroscopique portant sur la caractérisation d'un plasma d'azote entretenu à la PA avec et sans vortex.

La figure 3.29 présente tout d'abord des photos prises à l'aide d'une caméra CCD (Charge Coupled Device) de deux décharges d'onde de surface avec et sans vortex, pour une même puissance absorbée et un débit d'azote fixe. Il apparaît, sur cette figure, que la décharge avec vortex est beaucoup plus longue que celle sans vortex et ne subit pas de filamentation en amont de l'applicateur de champ (c'est-à-dire à droite de la figure). Comme nous le verrons ci-dessous et dans les sections 3.5.2.1 et 3.5.2.2, la longueur de la colonne de plasma augmente car le vortex diminue les pertes d'énergie causées par le transport radial de la chaleur par conduction de même que le transport axial par convection, ce qui diminue le gradient axial de T_g et, par conséquent, l'atténuation de l'onde de surface.

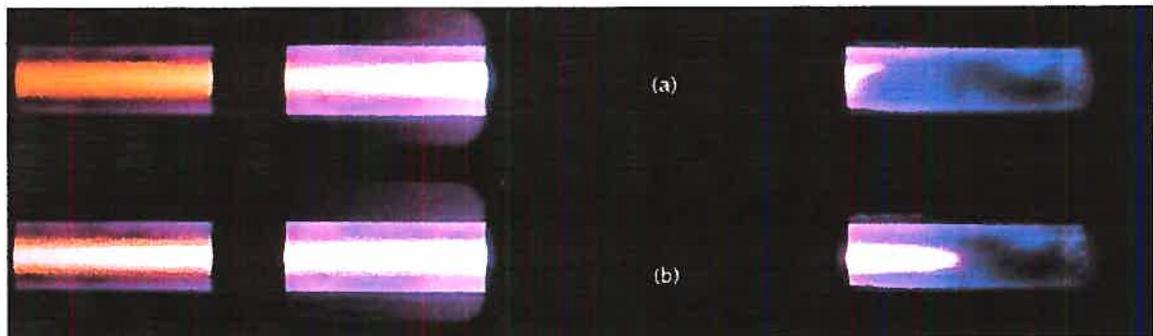


Figure 3.29 : Photographie de la décharge tubulaire d'onde de surface, (a) sans et (b) avec vortex, pour une puissance absorbée fixe et un débit d'azote donné. La zone noire la plus courte, à gauche, est causée par la structure de la cage de Faraday, alors que la plus grande, à droite, vient de la présence du surfaguide à crête.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la température du gaz est un paramètre très important pour le procédé de destruction des gaz perfluorés car la reformation des molécules de PFC à partir de ses fragments dépend fortement de celle-ci. Plus T_g est faible et plus la reformation est importante [12]. Afin de déterminer l'influence du débit d'azote et du vortex sur la valeur de la température du gaz et sur son profil radial, nous avons mesuré ce paramètre pour des décharges avec et sans vortex par spectroscopie optique d'émission résolue spatialement.

Comme la fréquence de collision des particules lourdes est très importante à la PA et que le couplage entre les états énergétiques rotationnels et vibrationnels l'est aussi, les degrés de libertés de translation et de rotation sont en équilibre thermodynamique. La température de rotation reflète alors fidèlement celle du gaz.

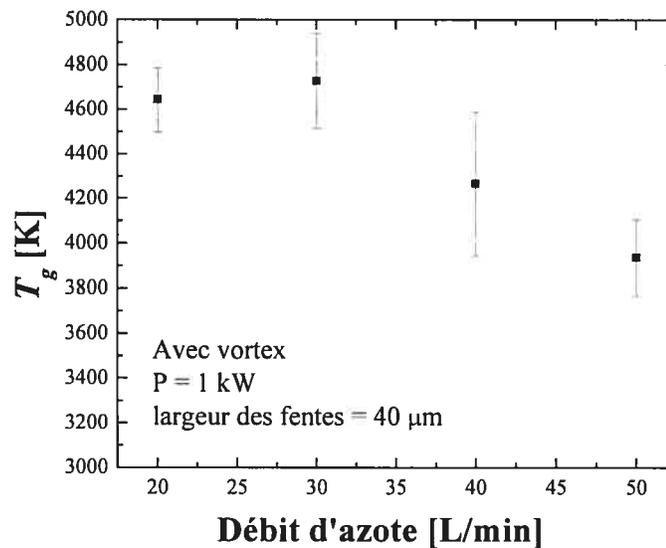


Figure 3.30 : Variation de la température de rotation en fonction du débit d'azote, pour une décharge en régime de vortex.

La figure 3.30 présente tout d'abord la variation de la température de rotation (prise au centre de la décharge et à une position axiale fixe) en fonction du débit de gaz, pour une décharge d'azote à 2,45 GHz en présence d'un vortex. Nous voyons, sur cette figure, que la température chute d'environ 800 K lorsque le débit d'azote augmente de 30 à 50 L/min.

Cette diminution est en partie responsable de la décroissance du TD observée lorsque le débit d'azote est augmenté (figure 3.8).

La figure 3.31 qui suit présente le profil radial de la température du gaz pour un plasma d'azote entretenu à 2,45 GHz dans un tube à décharge de 4 mm de rayon, avec et sans vortex. Le débit de gaz est de 1 L/min dans le cas du plasma sans vortex et de 30 L/min dans celui avec vortex. Il est impossible de prendre des mesures spectroscopiques au même débit pour les deux conditions car dans le cas sans vortex, l'augmentation du débit rend la décharge instable et le filament de plasma se met à bouger (empêchant une mesure spectroscopique de qualité), alors que dans le cas avec vortex, un débit trop faible empêche le vortex de se maintenir. Nous remarquons que les deux profils de température obtenus ne couvrent pas toute la section radiale du tube à décharge à cause d'une forte diminution de l'intensité des raies rotationnelles lorsqu'on se rapproche de la paroi. Dans ce cas, la technique d'inversion de l'intégrale d'Abel devient imprécise. On remarque, sur cette figure, que les distributions radiales des deux systèmes sont assez semblables. En effet, malgré un débit 30 fois supérieur dans le cas avec vortex, les valeurs de température du gaz restent élevées (autour de 5000 K). Si l'on considère les résultats de la figure 3.30, cela indique que le régime de vortex permet de réduire de façon importante le transport radial de l'énergie par conduction²⁴ ainsi que son transport axial par convection afin de maintenir une forte température du gaz même à haut débit. En effet, comme nous allons le voir dans la section 3.5.2.1, sans vortex, T_g aurait fortement diminué à un débit aussi élevé. Nous pouvons donc affirmer que pour une puissance absorbée fixe et un débit d'azote donné, la température du gaz est beaucoup plus importante pour un système avec vortex qu'un système sans vortex, ce qui améliore les performances de destruction.

De plus, nous constatons que pour un système avec vortex, le gradient radial de température est légèrement plus élevé (d'environ 100 K) que dans le cas sans vortex. Bien que la différence ne soit pas si importante, ceci est conforme au confinement de la température du gaz autour de l'axe causé par le vortex, comme nous le verrons dans le chapitre qui suit et qui traite de la modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique. Finalement, le pic hors axe présent sur la courbe sans vortex n'est

²⁴ Sans vortex, comme le gaz s'écoule uniquement dans la direction axiale, les pertes d'énergie au niveau de la paroi du tube à décharge sont causées par le transport de chaleur par conduction.

probablement pas significatif puisque les travaux antérieurs [12, 21] ont montré que la température du gaz dans un POS sous tube est toujours maximale au centre du tube car en raison de la conductivité thermique du gaz, la température chute de l'axe vers la paroi.

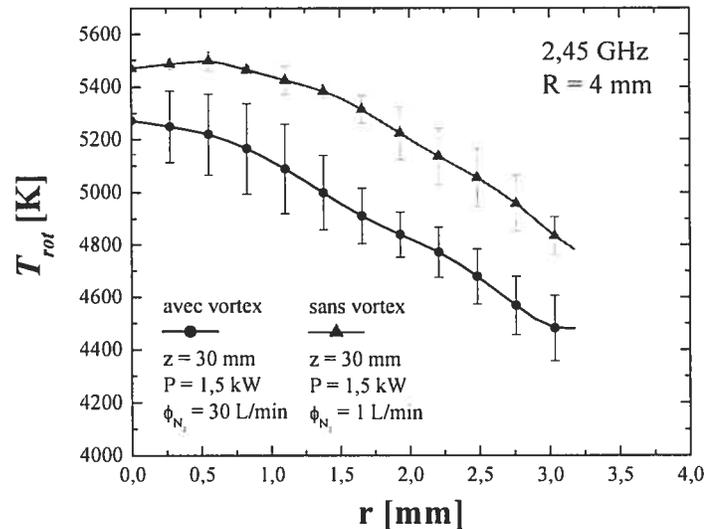


Figure 3.31 : Distribution radiale de la température de rotation de l'ion moléculaire N_2^+ pour une décharge d'azote, avec et sans vortex, entretenue à 2,45 GHz.

3.5 Modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique

Dans les sections précédentes, nous avons vu que le débit des gaz ainsi que la manière dont ils sont injectés dans le tube à décharge affectent directement l'efficacité de destruction de l'UPAS. Nous avons donc entrepris une modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique en deux et trois dimensions, afin de mieux comprendre l'influence du régime de vortex et du débit des gaz sur les propriétés de la décharge et sur le processus de destruction.

Dans ce qui suit, nous traiterons tout d'abord d'une modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz injecté axialement dans un tube cylindrique. Par la suite, nous présenterons les résultats de calculs isothermes et non isothermes où l'injection du gaz se fait tangentiellement à la paroi du tube.

3.5.1 Régime d'écoulement sans vortex

Dans ce modèle, un gaz compressible (de l'azote), s'écoule dans un tube cylindrique de 4 mm de rayon et de 30 cm de longueur sous l'effet de la pression (voir fig. 3.32). Nous faisons l'hypothèse que le gaz est formé d'un seul type de molécules et est chauffé par le biais des collisions élastiques avec les électrons du plasma. Ce transfert de puissance au gaz est modélisé par un terme de densité de puissance qui correspond à la répartition spatiale des électrons dans une décharge d'onde de surface à la pression atmosphérique, soit une variation exponentielle dans la direction radiale (décharge contractée) et linéaire dans la direction axiale (voir fig. 3.33).

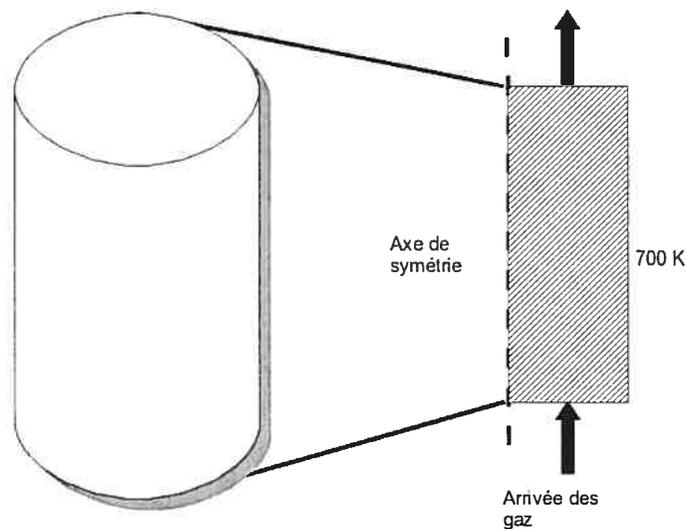


Figure 3.32 : Passage du tube à décharge à la configuration du modèle de symétrie cylindrique.

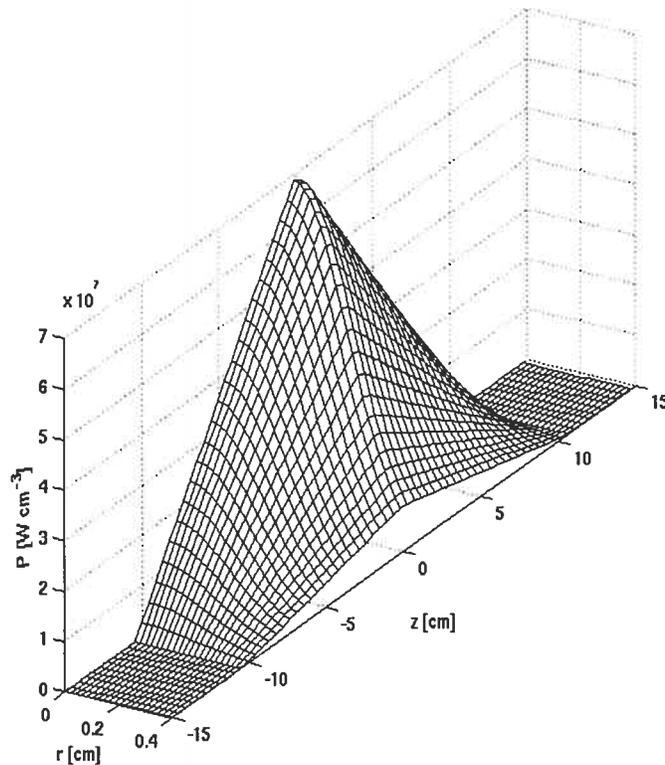


Figure 3.33 : Distribution spatiale de la densité de puissance (terme source dans l'équation de conservation de l'énergie).

Pour déterminer les propriétés du gaz en écoulement dans le tube à décharge, il faut résoudre le système d'équation 3.4 qui comprend les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie du fluide. Ce système d'équations est fermé avec l'équation d'état des gaz rares. Les propriétés de transport de l'azote (c'est-à-dire la chaleur spécifique, la viscosité et la conductivité thermique) sont déterminées à partir du logiciel de calcul thermodynamique T&T Winner de l'Université de Limoges [37] et nous négligeons sa dissociation thermique. La température à l'entrée et au niveau de la paroi du tube à décharge est fixée à 700 K. Le débit volumétrique du gaz aux conditions standard (101,325 kPa et 300 K) est spécifié à l'entrée du tube pour déterminer le débit massique²⁵. La pression en sortie du tube à décharge est fixée à 101,325 kPa (pression atmosphérique).

²⁵ Le débit massique doit être constant sur une section radiale le long du tube, comme l'exige l'équation de conservation de la masse (voir équations 3.4).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{u}) = 0$$

$$\rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + (\rho \bar{u} \cdot \nabla) \cdot \bar{u} = -\nabla p - \nabla \cdot \tau \quad (3.5)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p (\bar{u} \cdot \nabla) T = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - p \nabla \cdot \bar{u} + P$$

3.5.1.1 Résultats de la modélisation hydrodynamique sans vortex

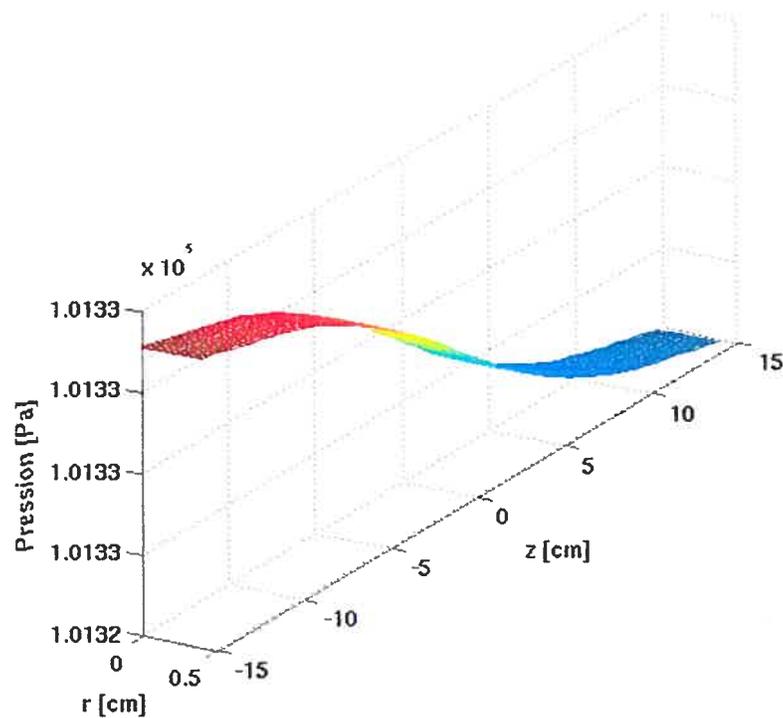


Figure 3.34 : Distribution spatiale de la pression dans le tube à décharge, pour un débit de 1 L/min sans vortex.

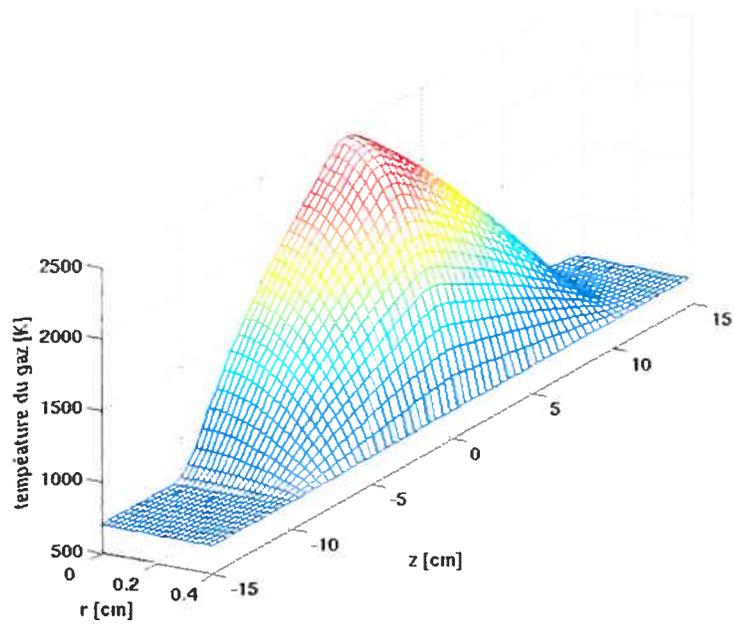
La figure 3.34 montre tout d'abord la distribution spatiale de la pression dans le tube à décharge, pour un débit d'azote de 1 L/min. La pression du gaz décroît en allant vers la sortie du tube du fait que le gaz est chauffé dans la région du plasma, entre -10 cm et 10 cm, mais aussi par suite de la conductance hydrodynamique limitée du tube à décharge.

Ensuite, la figure 3.35 ci-dessous présente les distributions axiale et radiale calculées a) de la température du gaz et b) de la vitesse axiale du gaz pour ce même débit. Nous voyons que la température du gaz commence à augmenter vers $z = -10$ cm, atteint une valeur maximale de 2500 K au centre du tube, à $z = 0$ cm, puis décroît graduellement jusqu'à 700 K vers $z = 13$ cm. Ainsi, à faible débit, l'énergie transmise au gaz est principalement perdue sur les parois du tube à décharge. Comme le gaz s'écoule uniquement dans la direction axiale, nous pouvons en déduire que le transport radial de chaleur par convection est faible comparativement au transport radial par conduction. Pour ce qui est de la vitesse axiale du gaz (V_z), elle est d'environ 0,75 m/s de l'entrée du tube jusqu'à $z = -10$ cm, augmente ensuite jusqu'à environ 1,7 m/s vers $z = 1$ cm, puis diminue jusqu'à 0,75 m/s vers $z = 13$ cm.

Cependant, comme nous le voyons sur la figure 3.36, les profils axiaux de T_g et V_z ne sont pas tout à fait symétriques par rapport au centre de la décharge. Cela témoigne du fait que le transport axial par convection n'est pas nul, même à faible débit.

Par ailleurs, les figures 3.35 et 3.36 montrent que la notion de temps de séjour (liée à la vitesse axiale moyenne du fluide) est une notion relative lorsque la densité du gaz varie en raison du chauffage de la décharge. En effet, pour un gaz compressible et non isotherme, la vitesse du fluide s'ajuste pour conserver le débit massique.

a)



b)

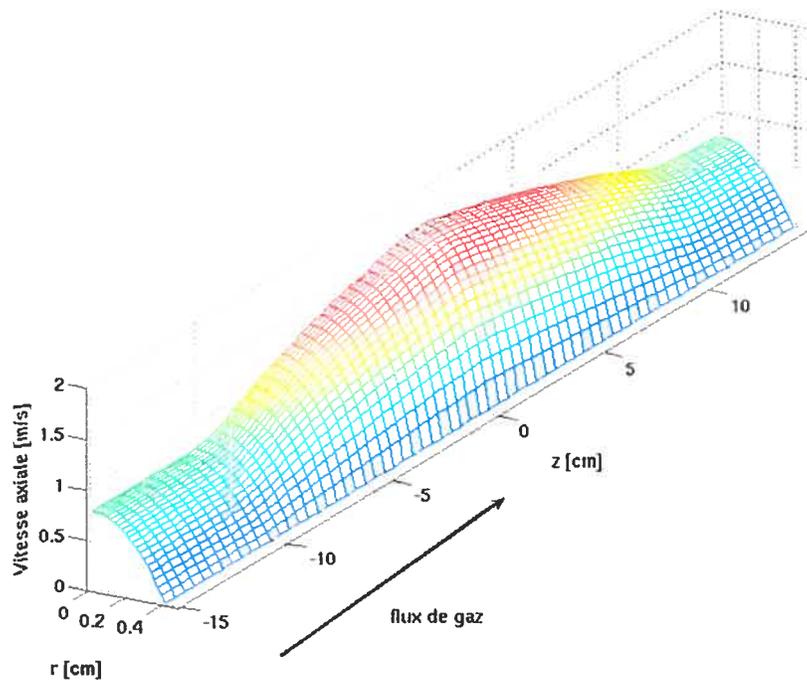


Figure 3.35 : Distributions spatiales de a) la température du gaz et b) la vitesse axiale du gaz, pour un débit de 1 L/min sans vortex.

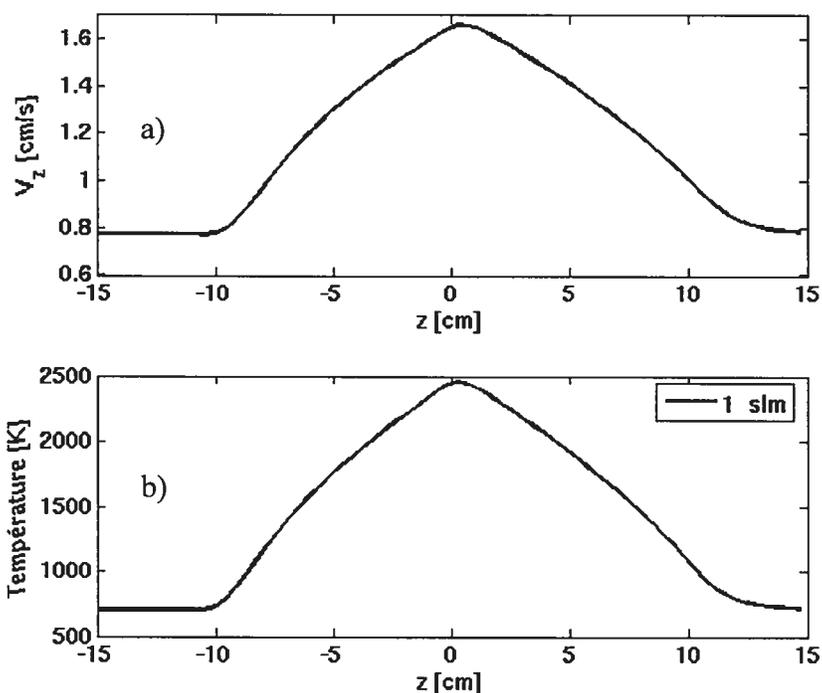


Figure 3.36 : Distribution spatiale a) de la vitesse axiale et b) de la température du gaz au centre du tube à décharge, pour un débit de 1 L/min sans vortex.

La figure 3.37 qui suit présente la distribution de la température du gaz pour des débits de 1, 5 et 10 L/min. Nous voyons premièrement, sur ces graphiques, que plus le débit augmente et plus le gaz est chaud à la sortie du tube à décharge. Cela indique que le transport de la chaleur par convection devient de plus en plus important lorsque le débit croît. Deuxièmement, nous constatons que pour des débits supérieurs à 1 L/min, le maximum de T_g n'est plus localisé à l'interstice de couplage mais se déplace en aval de la décharge : il est situé vers $z = 2$ cm à 5 L/min et vers $z = 4$ cm à 10 L/min. En fait, comme nous le voyons sur la figure 3.38, la forte convection du gaz induit un gradient axial de T_g beaucoup plus important en amont du lanceur d'onde qu'en aval, ce qui entraîne une atténuation de l'onde de surface plus importante dans cette première partie. Troisièmement, nous remarquons, sur la figure 3.37, que plus le débit de gaz est important et plus la valeur maximale de T_g diminue. En effet, elle est d'environ 2500 K à 1 L/min, de 2300 K à 5 L/min et d'un peu plus de 2000 K à 10 L/min. Ainsi, pour une puissance micro-ondes fixe, plus le débit de gaz augmente, plus le transport par convection devient important et plus le gradient axial de T_g en amont de la décharge est accru. Cela atténue de plus en plus

l'onde de surface dans cette région, ce qui provoque une « contraction » axiale croissante de la colonne de plasma.

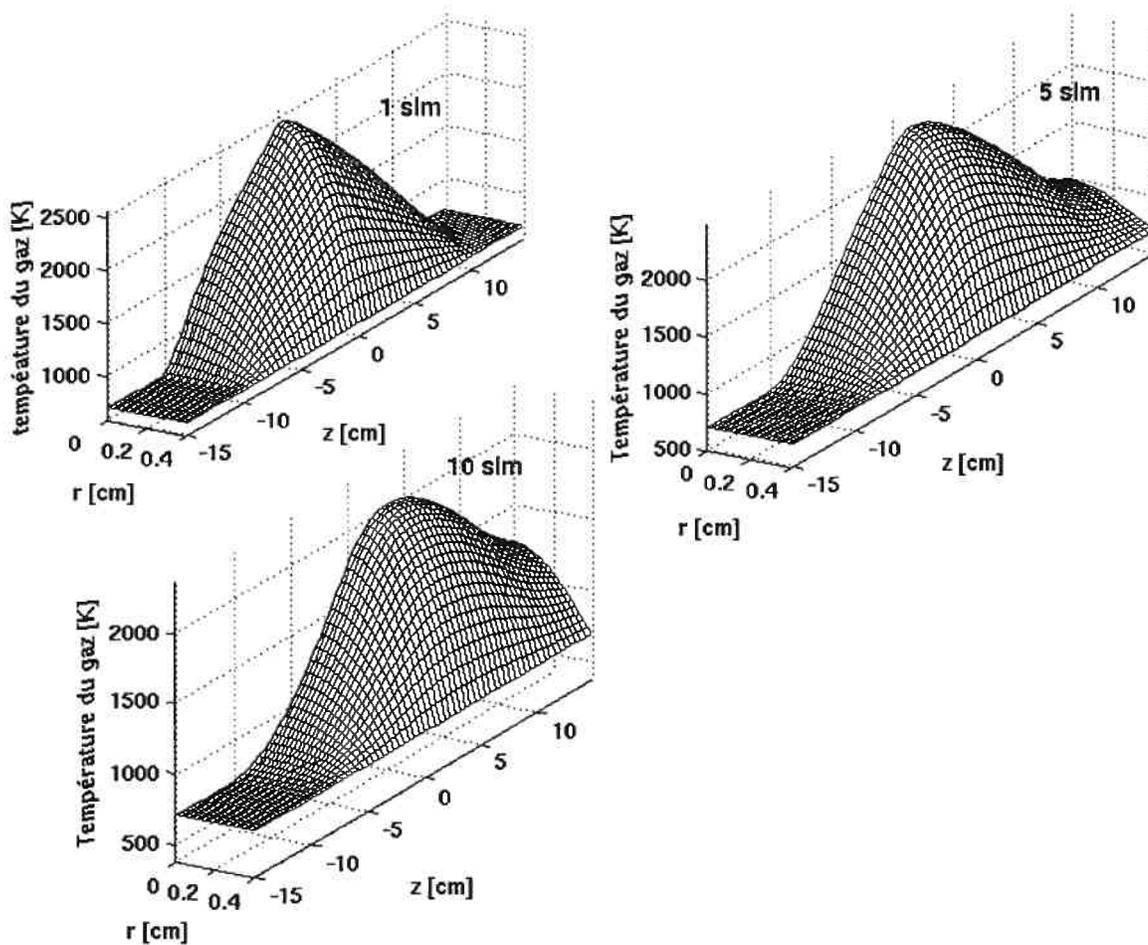


Figure 3.37 : Évolution de la distribution spatiale de la température du gaz en fonction du débit de gaz sans vortex. L'arrivée des gaz se fait du côté gauche des graphiques, à $z = -15$ cm.

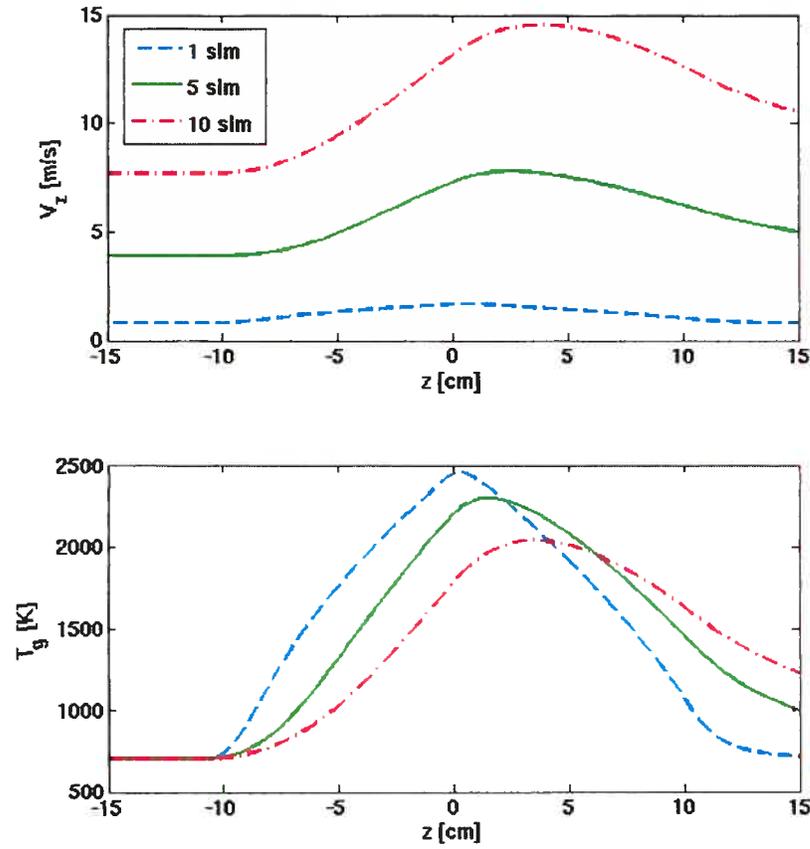


Figure 3.38 : Évolution des distributions axiales de V_z et T_g au centre du tube à décharge en fonction du débit, sans vortex.

3.5.2 Régime d'écoulement en vortex

En présence d'un vortex, la modélisation de l'écoulement du gaz est beaucoup plus complexe que celle présentée à la section précédente. Bien que les équations de conservation soient très similaires, il faut aussi tenir compte de la turbulence qu'engendre le vortex et des pertes d'énergie qui en résultent. Il faudrait alors choisir un modèle de turbulence approprié à la situation qui nous intéresse, ce que nous ne ferons pas dans le cadre de cette étude. Néanmoins, pour obtenir des résultats préliminaires, Alain Vincent (professeur au département) nous a suggéré d'utiliser les mêmes équations de conservation mais d'augmenter la valeur de la viscosité du gaz pour tenir compte de la turbulence.

3.5.2.1 Résultats de la modélisation hydrodynamique avec vortex

Les figures 3.39, 3.40 et 3.41 présentent le champ de vitesse d'une section horizontale du tube à décharge, pour des débits de gaz de 1, 2,5 et 5 L/min, respectivement. Les traits rouges représentent les lignes d'écoulement du gaz, les flèches indiquent la direction de cet écoulement et la surface colorée représente le module de la vitesse dont les valeurs sont données en mètres par seconde sur la barre verticale située à droite du graphique. Le rayon du tube est de 3 mm et les orifices de lancement et de sortie des gaz ont un rayon de 0,25 mm. Nous voyons, sur ces figures, que lorsque le débit est très faible (1 L/min), le gaz passe principalement par le centre du tube car les lignes d'écoulement sont plus denses à cet endroit. Nous remarquons aussi la formation d'un faible courant circulaire (vortex) près de l'entrée de gaz. Au fur et à mesure que le débit augmente, ce courant circulaire s'intensifie (ce qui indique une plus grande vorticité) et le centre des anneaux se déplace graduellement vers l'axe du tube.

La figure 3.42 présente le module de la vitesse des gaz pour un débit de 5 L/min. Nous constatons qu'en régime de vortex, il y a un différentiel de vitesse très important entre la paroi et l'axe du tube à décharge. En effet, les gaz atteignent une vitesse maximale d'environ 105 m/s à l'entrée et à la sortie du tube, alors qu'il y a un point de stagnation sur l'axe du tube, où la vitesse est presque nulle.

La variation de la pression du gaz dans le tube pour un débit de 5 L/min est présentée sur la fig. 3.43. Celle-ci est 1,2 fois supérieure à la pression atmosphérique sur toute la section du tube.

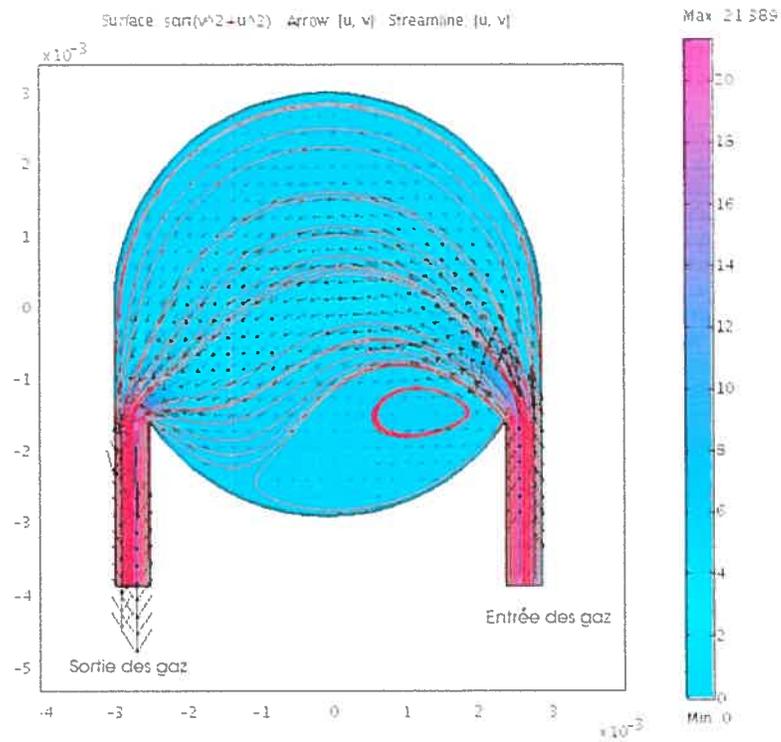


Figure 3.39 : Champ de vitesse d'une section horizontale du tube à décharge à 1 L/min, cas isotherme.

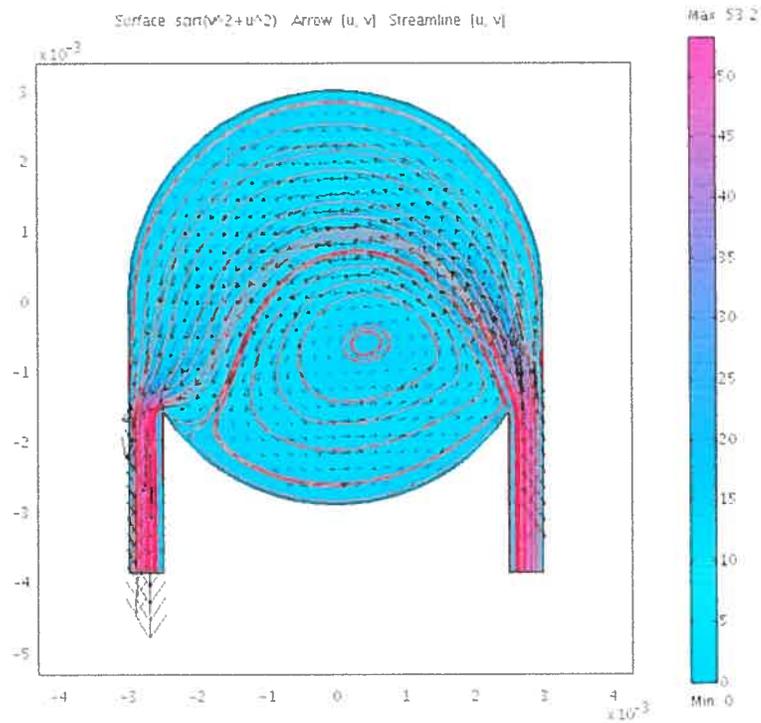


Figure 3.40 : Champ de vitesse d'une section horizontale du tube à décharge à 2,5 L/min, cas isotherme.

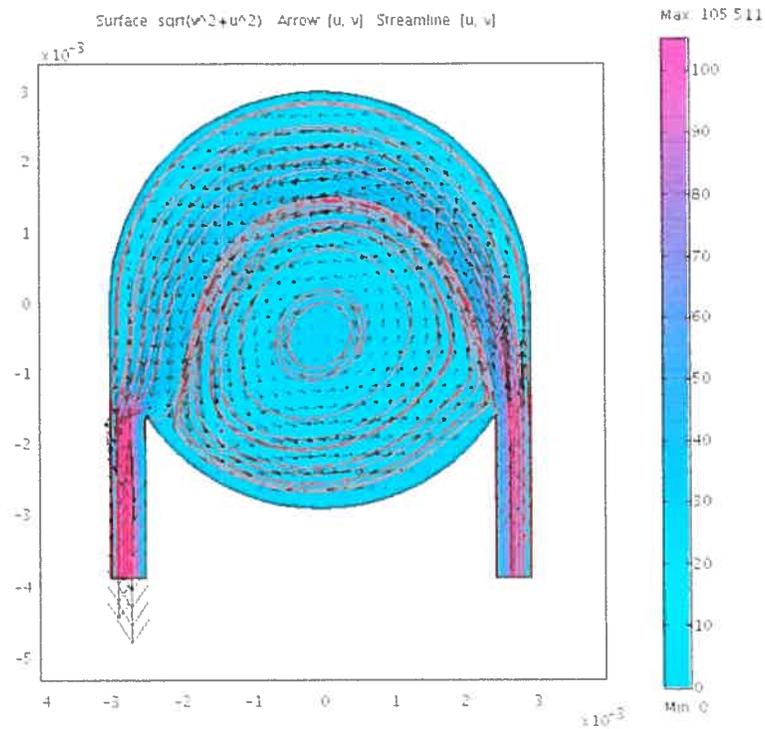


Figure 3.41 : Champ de vitesse d'une section horizontale du tube à décharge à 5 L/min, cas isotherme.

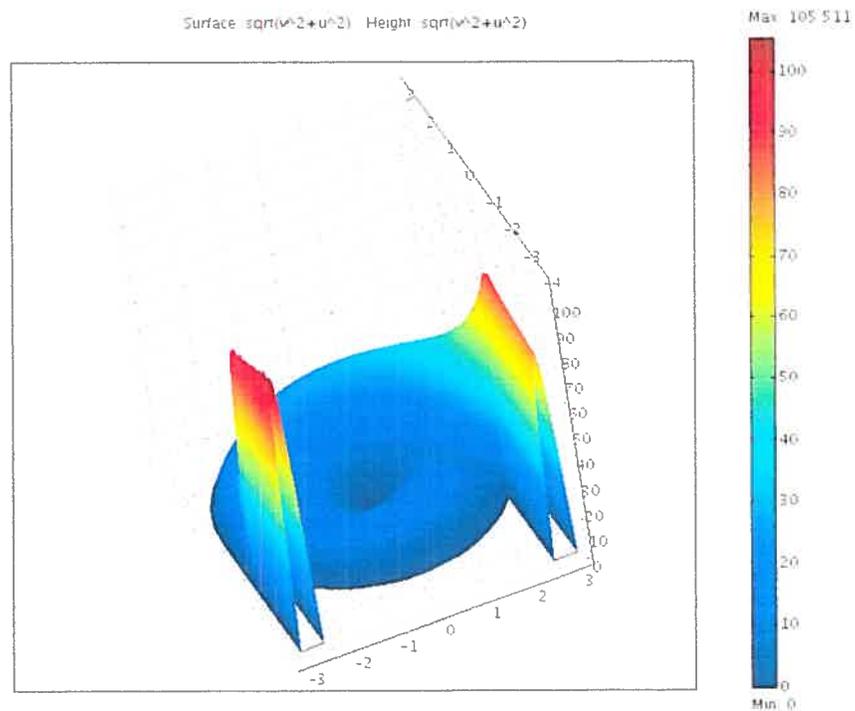


Figure 3.42 : Module de la vitesse d'une section horizontale du tube à décharge à 5 L/min, cas isotherme.

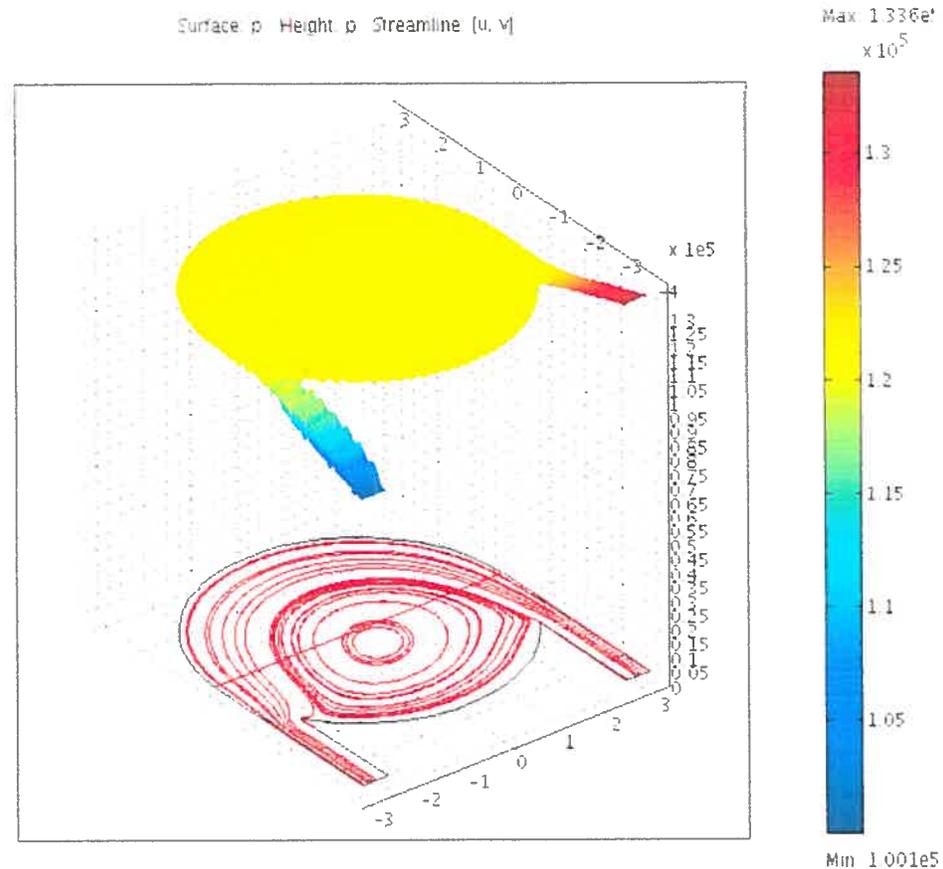


Figure 3.43 : Champ de pression d'une section horizontale du tube à décharge à 5 L/min, cas isotherme.

La figure 3.44 présente maintenant l'écoulement du gaz dans le tube à décharge lorsque celui-ci est chauffé (cas non isotherme). Nous remarquons quelques différences avec le cas isotherme illustré à la figure 3.41 :

- 1) La vitesse maximale du gaz augmente d'environ 35 m/s.
- 2) La vorticité est meilleure car les lignes d'écoulement formant les courants circulaires sont plus denses, ce qui indique que plus de gaz passe davantage par ce chemin.

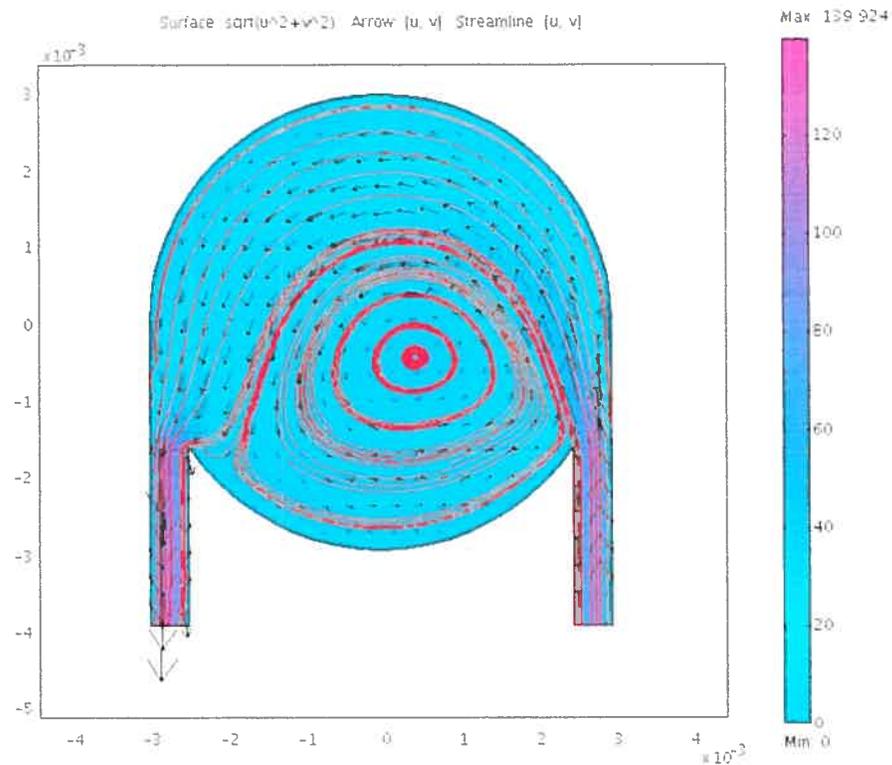


Figure 3.44 : Champ de vitesse d'une section horizontale du tube à décharge pour un débit de 5 L/min, cas non isotherme.

La figure 3.45 illustre maintenant la distribution de la température du gaz pour un débit de 5 L/min. Nous voyons que le gaz chaud est confiné dans la région centrale du vortex et atteint une température maximale d'environ 1500 K au point de stagnation. De plus, la région froide adjacente aux parois est plus importante en régime de vortex. Une telle répartition de la température du gaz est conforme à nos résultats expérimentaux (fig. 3.31) et confirme que le transport radial d'énergie par conduction est moindre en régime de vortex que sans vortex, ce qui réduit grandement la sollicitation thermique du tube à décharge.

Pour ce qui est de la modélisation en trois dimensions (3D), la géométrie du tube à décharge est présentée à la figure 3.46. Étant donné la lourdeur des calculs en 3D, nous avons dû nous restreindre au cas isotherme ($T_g = 300$ K) et à des débits totaux de 10 L/min et moins. L'intérêt de tels calculs est d'explorer la possibilité d'utiliser FEMLAB pour modéliser le lanceur de vortex.

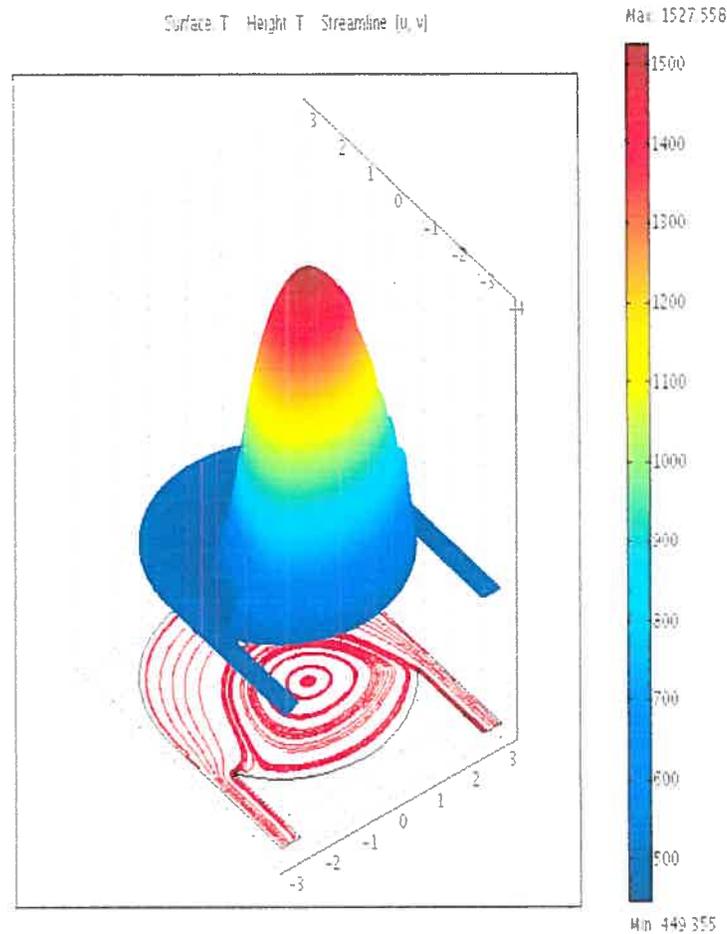


Figure 3.45 : Distribution spatiale de la température du gaz d’une section horizontale du tube à décharge pour un débit de 5 L/min, cas non isotherme.

La figure 3.47 montre l’écoulement du gaz en trois dimensions dans le tube pour un débit de 5 L/min par orifice. Nous voyons qu’il y a bien formation d’un vortex près du lanceur de vortex mais l’écoulement redevient rapidement laminaire (vers $z = 1$ cm). Il est donc nécessaire d’avoir accès à une grande puissance de calcul pour étudier l’hydrodynamique du régime de vortex. Toutefois, nous avons quand même pu vérifier que l’augmentation de la température du gaz diminue la vorticité de l’écoulement. En effet, pour un débit constant, le vortex s’estompe lorsque la température devient trop élevée.

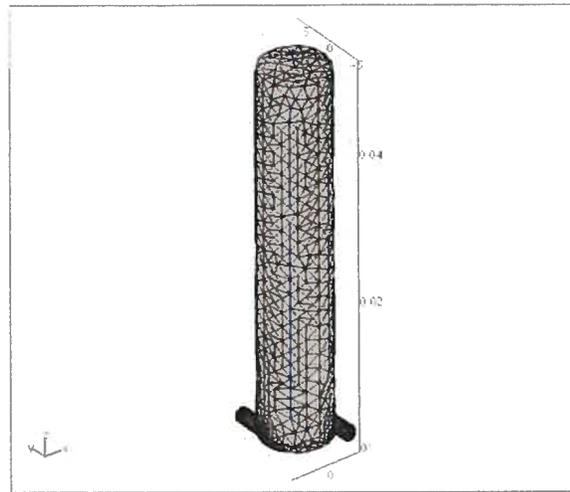


Figure 3.46 : Géométrie du tube à décharge en 3D : $R = 5$ mm, $L = 5$ cm et le rayon des orifices de lancement est de 0,5 mm.

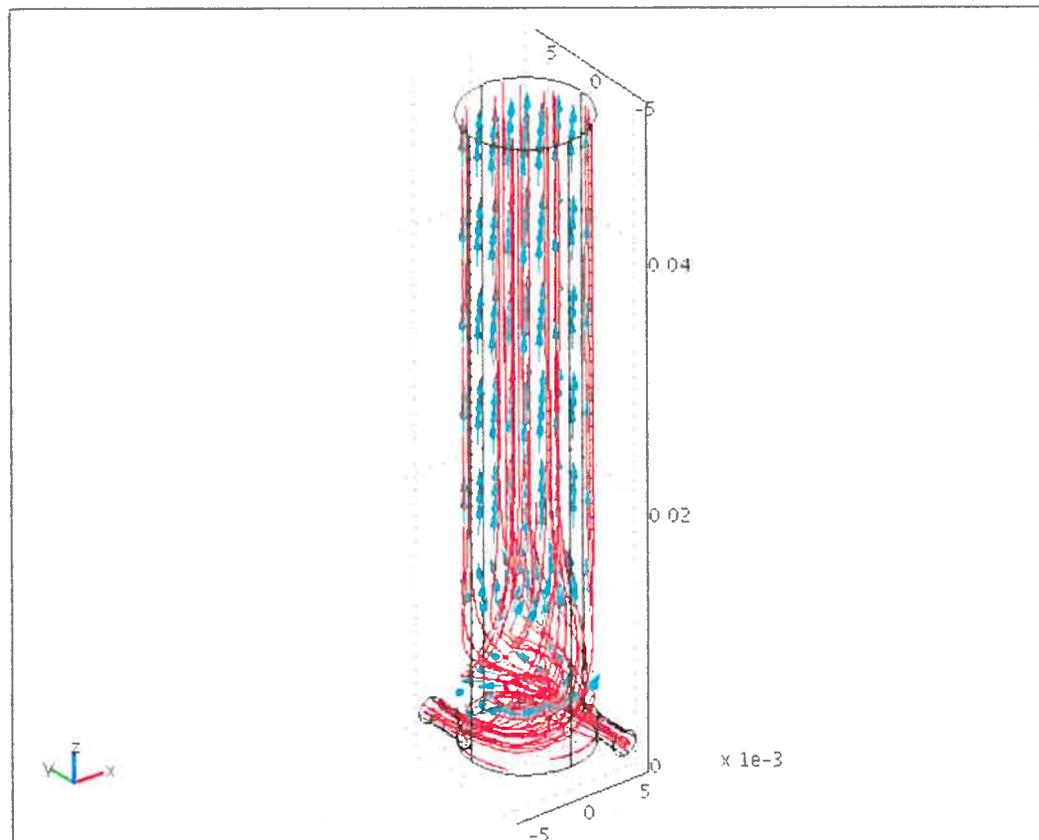


Figure 3.47 : Lignes d'écoulement du gaz dans un tube avec un lanceur de vortex comprenant deux orifices.

Références

- [1] Jewett, R., *Future Fab Intl.* **12**, 77 (2002).
- [2] Hartz, C. L., Bevan, J. W., Jackson, M. W. et Wofford, B. A., *Environ. Sci. Technol.* **32**, 682 (1998).
- [3] Wofford, B. A., Jackson, M. W., Hartz, C. L. et Bevan, J.W., *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1892 (1999).
- [4] Mohindra, V., Chae, H., Sawin, H. H. et Mocella, M. T., *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **10**, 399 (1997).
- [5] Vital, S. A. et Sawin, H., *J. Vac. Sci. Technol. A.* **18**, 2217 (2000).
- [6] Tonnis, E., Graves, D., Vartanian, V., Jewett, R., Beu, L. et Lii, T., *J. Vac. Sci. Technol. A.* **18**, 393 (2000).
- [7] Fiala, A., Mahnovski, S., Kiehlbauch, M. W. et Graves, D. B., *J. Appl. Phys.* **86**, 152 (1999).
- [8] Kiehlbauch, M. W. et Graves, D. B., *J. Appl. Phys.* **89**, 2047 (2001).
- [9] Liao, M. Y., Wong, K., McVittie, J. P. et Saraswat, K. C., *J. Vac. Sci. Technol. B.* **17**, 2638 (1999).
- [10] Yu, S. J. et Chang, B., *Plasma Chem. Plasma Process.* **21**, No. 3, 311 (2001).
- [11] Fabian, L., *Future Fab Intl.* **12**, 61 (2002).
- [12] Kabouzi, Y., Moisan, M., Rostaing, J. C., Trassy, C., Guérin, D., Kéroack, D. et Zakrzewski, Z., *J. Appl. Phys.* **93**, 9483 (2003).
- [13] Rostaing, J. C., *Future Fab Intl.* **14**, 55 (2003).
- [14] Hong, Y. C., Kim, H. S. et Uhm, H., *Thin Solid Film.* **435**, 329 (2003).
- [15] Kim, Y., Kim, K. T., Cha, M. S., Song, Y-H. et Kim, S. J., *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33**, 1041 (2005).
- [16] Nagai, M., Hori, M. et Goto, T., *J. Appl. Phys.* **97**, 123 304 (2005).
- [17] Moisan, M. et Pelletier, J. *Physique des plasmas collisionnels, Application aux décharges haute fréquence.* Collection Grenoble Sciences, 2006.

- [18] Kabouzi, Y., Calzada, M. D., Moisan, M., Tran, K. C. et Trassy, C., *J. Appl. Phys.* **91**, 1008 (2002).
- [19] Castañanos-Martinez, E., Kabouzi, Y., Makasheva, K. et Moisan, M., *Phys. Rev. E.* **70**, 066405 (2004).
- [20] d'Agostino, R. et Flamm, D. L., *J. Appl. Phys.* **52**, 162 (1981).
- [21] Castañanos-Martinez, E., Mémoire de maîtrise, Département de physique, Université de Montréal (2004).
- [22] Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 73^e édition, CRC Press, 1992.
- [23] Van Brunt, R. J. et Herron, J. T., *IEEE Trans. Elec. Insul.* **25**, 75 (1990).
- [24] Ryan, K. R. et Plumb, I. C., *Plasma Chem. Plasma Procces.* **6**, 205 (1986).
- [25] Ryan, K. R. et Plumb, I. C., *Plasma Chem. Plasma Procces.* **6**, 231 (1986).
- [26] Ryan, K. R. et Plumb, I. C., *Plasma Chem. Plasma Procces.* **8**, 263 (1988).
- [27] Ryan, K. R. et Plumb, I. C., *Plasma Chem. Plasma Procces.* **10**, 207 (1990).
- [28] Picard, A., Turban, G. et Crolleau, B., *J. Phys. D.* **19**, 991 (1986).
- [29] Christophorou, L. G., Oltoff, K. et Rao, M. V. V. S., *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **25**, 1341 (1996).
- [30] Christophorou, L. G. et Oltoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **29**, 267 (2000).
- [31] Rostaing, J. C., Guérin, D., Larquet, C., Ly, C. H., Moisan, M. et Dulphy, H., *SEMI Technical. Symposium : Innovations in semiconductor Manufacturing*. Semicon West 2001, pp. 165-179.
- [32] Ito, M., Goto, M., Toyoda, H. et Sugai, H., *Contrib. Plasma Phys.* **35**, 405 (1995).
- [33] Hong, Y. C. et Uhm, H. S., *Physics of Plasmas.* **10**, 3410 (2003).
- [34] Yu, S. J. et Chang, M. B., *Plasma Chem. Plasma Process.* **21**, 311 (2001).
- [35] Penetrante, B. M., Bradsley, J. N. et Hsiao, M. C., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5007 (1997).
- [36] Rosocha, L. A. et Korzekwa, R. A., *J. Adv. Oxyd. Technol.* **4**, 247 (1999).
- [37] Pateyron, B, Delluc, G et Calve, N., *Mécanique & Industries.* **6**, 651 (2005). (<http://ttwinner.free.fr>)
- [38] Rostaing, J. C., Dépôt de brevet français au nom d'Air Liquide concernant la préconcentration de PFC pour améliorer le rendement du système UPAS (contenu pour l'instant confidentiel).

Chapitre 4

Résumé et conclusion

Même s'ils sont rejetés en très faible quantité dans l'atmosphère, l'hexafluorure de soufre (SF_6) et le tétrafluorocarbone (CF_4), utilisés entre autres dans l'industrie de la microélectronique, sont des gaz à effet de serre (GES) très problématiques puisqu'ils possèdent des potentiels de réchauffement planétaire (PRP) qui sont des milliers de fois plus importants que celui du dioxyde de carbone (CO_2) avec des durées de vie atmosphérique de 3200 et 50 000 ans, respectivement. Il est donc utile pour notre environnement de disposer de solutions efficaces pour réduire au maximum les émissions de ces gaz. Parmi les quelques méthodes qui se sont avérées efficaces, le recours à l'UPAS (Universal Plasma Abatement System), un dispositif mis au point dans nos laboratoires et commercialisé par la société Air Liquide, est particulièrement intéressant puisqu'il ne nécessite pas de modifier les présents procédés polluants utilisés en micro-électronique (ce qui pourrait être long et coûteux) et qu'il permet de traiter de grands débits de gaz (jusqu'ici inégalés) avec un très bon rendement énergétique. Par ailleurs, ce réacteur a déjà fait ses preuves pour des usages de longues durées sur les sites-clients d'Air Liquide.

Optimisation du procédé de destruction des PFC

Afin de rendre cette solution encore plus compétitive sur le marché, nous avons comme mission de la part d'Air Liquide d'optimiser l'efficacité énergétique du procédé de destruction des perfluorocarbures (PFC). Les résultats de notre étude expérimentale effectuée à la pression atmosphérique (PA) ont révélé que la fréquence du champ électromagnétique ainsi que le mode d'injection des gaz dans le tube à décharge sont des paramètres qui permettent d'agir significativement sur l'efficacité énergétique de l'UPAS.

a) Influence de la fréquence du champ électromagnétique

Nous avons découvert que la diminution de la fréquence d'excitation de l'onde de surface permet d'accroître l'efficacité de destruction de l'UPAS, car cela augmente la longueur de la colonne de plasma et diminue l'énergie requise pour créer et maintenir une paire électron-ion dans la décharge. Ainsi, pour une puissance absorbée et un débit d'azote donnés, le chemin parcouru par les molécules de PFC dans la décharge de même que le nombre total d'électrons croissent lorsqu'on abaisse la fréquence du champ électromagnétique.

b) Influence du mode d'injection des gaz de procédé

Nous nous sommes aussi rendus compte que le fait d'injecter les gaz de procédé tangentiellement à la paroi du tube à décharge permet de créer un vortex qui procure plusieurs avantages intéressants : 1) il améliore le rendement énergétique du procédé de destruction ; 2) il permet de maintenir la colonne de plasma au centre du tube à décharge et d'augmenter grandement sa stabilité (ce qui augmente considérablement la durée de vie du tube et fait en sorte que sa nature n'influence presque plus l'efficacité de destruction de l'UPAS) ; 3) comparativement au cas sans vortex, il accroît légèrement le TD du réacteur lorsqu'on agrandit le rayon du tube à décharge et ce, peu importe le débit de gaz. Il nous est donc possible, en régime de vortex, d'utiliser des tubes de plus grands diamètres et de réduire ainsi davantage le stress thermique sur les parois et la perte de charge en pression dans le réacteur, ce qui augmente encore plus la longévité des tubes à décharge et diminue la probabilité de perturber les chambres de procédé situées en amont de l'UPAS. Ces avantages découlent du fait que le vortex réduit significativement les pertes d'énergie causées par le transport radial de la chaleur par conduction de même que le transport axial de la chaleur par convection, ce qui réduit considérablement le gradient axial de T_g et, par conséquent, l'atténuation de l'onde de surface. Ainsi, pour une même puissance absorbée, la colonne de plasma est plus longue en présence d'un vortex que sans vortex.

De plus, nous avons également remarqué que la géométrie du lanceur de vortex influence l'efficacité du processus de destruction. Nos résultats ont montré que les deux paramètres du lanceur de vortex qui agissent le plus sur le rendement de l'UPAS sont le

nombre d'étages d'entrées de gaz et l'inclinaison de ces dernières par rapport à l'horizontale. Nous avons observé que le fait d'avoir deux ou trois étages dont les entrées sont peu ou pas inclinées par rapport à l'horizontale permet d'améliorer le TD d'environ cinq pourcents à haute puissance (autour de 4,5 kW et plus) à 80 NL/min d'azote. D'autres tests effectués à 100 NL/min d'azote révèlent, par contre, qu'à très hauts débits, la configuration du lanceur de vortex n'influence plus le TD.

Analyse des résultats de destruction en termes d'énergie spécifique

a) Sans vortex

D'autre part, nous avons démontré qu'il est plus judicieux de comparer les résultats de destruction en traçant le débit résiduel (DR) de PFC en fonction de l'énergie spécifique (ES) plutôt que le TD en fonction de la puissance absorbée par le plasma. Comme ce dernier paramètre est celui qui a la plus grande influence sur l'efficacité de destruction, il était important de trouver les conditions opératoires où chaque watt absorbé par le plasma était le mieux utilisé pour la destruction des molécules perfluorées. C'est exactement ce que le traitement des résultats de destruction en termes de DR de PFC et d'énergie spécifique (énergie dépensée par molécule de PFC introduite dans l'UPAS) nous permet d'accomplir. Comme le DR est indépendant de la quantité de gaz entrant dans le réacteur et que l'énergie spécifique est indépendante du temps de séjour des molécules de PFC dans la décharge, ces quantités permettent de comparer directement l'efficacité énergétique de différentes configurations expérimentales ou de divers systèmes employés pour la destruction de gaz polluants. Cette nouvelle façon de traiter nos résultats de destruction nous a permis de tirer des conclusions auxquelles il était impossible d'arriver seulement à partir des courbes de destruction illustrant la variation du TD en fonction de la puissance micro-ondes absorbée. Nos résultats sans vortex montrent que pour une concentration de PFC donnée, le DR de PFC dépend uniquement de l'énergie spécifique, quel que soit le débit d'azote. Le processus de destruction obéit donc à une loi d'échelle. Nous avons également constaté que plus la concentration de SF₆ est élevée (au moins jusqu'à 1 %), plus le processus de destruction est énergétiquement efficace. Nous croyons que ce meilleur rendement s'explique par le fait que lorsque la concentration de SF₆ est très faible et qu'on l'augmente

légèrement, on influence très peu la densité et la température électronique mais, par contre, on augmente sensiblement la dissociation des PFC. La puissance absorbée par le plasma se trouve donc à être mieux utilisée.

b) Avec vortex

En régime de vortex, lorsque nous effectuons des tests de destruction à plusieurs débits d'azote et avec différentes concentrations de PFC, nous constatons que les courbes du DR de PFC en fonction de l'énergie spécifique correspondant à une même concentration de perfluorocarbure ne se superposent plus, contrairement au cas sans vortex. Le processus de destruction n'obéit donc plus à une loi d'échelle car le débit des gaz affecte la vorticité, ce qui a un impact direct sur le transport de l'énergie à l'intérieur de la décharge, et donc sur les propriétés physiques de celles-ci, telles T_g et n_e . Il semble donc y avoir un débit d'azote qui minimise le DR de PFC pour chaque configuration du lanceur de vortex.

Étude spectroscopique d'un POS d'azote avec et sans vortex

Pour mieux comprendre l'influence du vortex et du débit de gaz sur les propriétés de la décharge, nous avons effectué une étude spectroscopique d'un plasma d'azote entretenu à la PA avec et sans vortex. Nos résultats nous ont permis de confirmer certaines de nos hypothèses : 1) la colonne de plasma est plus longue en régime de vortex que sans vortex (cet allongement est dû à la réduction des pertes d'énergie causées par le transport radial de la chaleur par conduction de même qu'à la diminution du transport axial par convection qui abaissent le gradient axial de T_g et, par conséquent, réduisent l'atténuation de l'onde de surface), 2) T_g diminue lorsque le débit d'azote augmente (cela est en partie responsable de la décroissance du TD observée lorsque le débit d'azote est augmenté) et 3) pour un débit d'azote donné, T_g est beaucoup plus importante pour un système avec vortex qu'un système sans vortex. Ceci confirme que le transport radial et axial de l'énergie de la décharge est grandement réduit en régime de vortex.

Étude des sous-produits de réaction et détermination de la cinétique de conversion des PFC

Comme une meilleure compréhension des mécanismes de destruction des PFC peut grandement aider à améliorer ou à adapter les systèmes de destruction par plasma aux nouvelles technologies utilisées dans l'industrie de la micro-électronique, nous avons identifié les mécanismes physico-chimiques menant à la destruction du SF₆ et du CF₄ dans une décharge micro-ondes de N₂/O₂ entretenue à la PA. Des schémas de conversion pour ces deux gaz ont été proposés. Ceux-ci sont basés sur les sous-produits de destruction que nous avons observés par spectroscopie IR ainsi que sur des estimations des coefficients de réaction de plusieurs réactions obtenues à partir de la littérature scientifique. Selon notre étude, les deux PFC sont convertis en sous-produits oxydés via un processus très similaire. La dissociation du CF₄ se produit principalement par attachement dissociatif plutôt que par dissociation par impact électronique, comme c'est le cas à basse pression. Les radicaux CF_x ainsi créés peuvent ensuite réagir avec l'oxygène atomique pour former les sous-produits finaux. Pour ce qui est du SF₆, sa nature électronégative complexifie le processus menant à sa destruction. La production de radicaux neutres SF_x se fait principalement par des réactions d'attachement dissociatif et d'attachement électronique suivies d'une réaction de transfert de charge ou de recombinaison mutuelle avec les ions N₂⁺. Ensuite, tous les radicaux neutres, à l'exception du SF₄, réagissent rapidement avec l'oxygène atomique pour former des sous-produits de réaction stables.

Il est aussi possible de considérer l'UPAS comme une boîte noire dont l'efficacité de destruction est principalement déterminée par trois paramètres qui sont les valeurs intégrées, sur l'ensemble du volume de la décharge, de la température du gaz, de la température électronique (T_e) et de la densité électronique. Plus ceux-ci sont grands et plus le rendement énergétique du procédé de destruction est bon. En effet, l'augmentation de T_g réduit la reformation des molécules de PFC alors que l'augmentation de T_e et n_e accroissent le taux de dissociation. Par ailleurs, la valeur de ces paramètres influence également la vitesse des réactions physico-chimiques qui ont lieu dans la décharge, car comme celles-ci se produisent toutes en même temps, certaines d'entre elles sont interdépendantes (le produit d'une réaction pouvant être le réactant d'une autre réaction).

Modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique

Nous avons également présenté les résultats d'une modélisation de l'écoulement d'un gaz dans un tube cylindrique. Ceux-ci nous ont permis de mieux comprendre l'influence du débit de gaz sur l'efficacité de destruction des PFC dans un plasma d'onde de surface entretenu à la PA. Ce qui ressort de cette étude est que sans vortex, les pertes d'énergie du plasma se produisent surtout au niveau de la paroi du tube à décharge, lorsque le débit de gaz est faible. Celles-ci sont alors causées par le transport radial de la chaleur par conduction. Toutefois, lorsque le débit de gaz est augmenté, le transport axial de la chaleur par convection s'intensifie, ce qui accroît le gradient axial de T_g en amont de la décharge et provoque une « contraction » axiale importante de la colonne de plasma (surtout dans cette région). Ce résultat est parfaitement en accord avec nos observations expérimentales. Par ailleurs, les résultats de notre modélisation en régime de vortex nous ont permis de confirmer que le transport radial d'énergie par conduction est grandement réduit comparativement au cas sans vortex, ce qui a pour effet d'augmenter le volume actif de la décharge et ce, même à fort débit.

Influence des conditions opératoires sur le taux de destruction

Finalement, nous avons synthétisé et mis à jour, à la lumière de nos derniers travaux, les résultats obtenus antérieurement sur l'influence des différents paramètres affectant l'efficacité de destruction de l'UPAS.

a) Puissance micro-ondes absorbée par le plasma

L'augmentation de la puissance micro-ondes absorbée par le plasma accroît la température du gaz, la longueur de la colonne et le nombre total d'électrons présents dans la décharge. Cela favorise la dissociation des molécules de PFC et, par conséquent, la formation des sous-produits de réaction stables.

b) Nature et dimensions du tube à décharge

La nature du tube à décharge est extrêmement importante pour assurer la sécurité du réacteur et fournir un bon rendement énergétique. Celui-ci doit posséder une grande conductivité thermique, une faible permittivité diélectrique, une très faible perte tangentielle et ne doit pas être érodé par les atomes de fluor. La chimie qui se produit au niveau de la surface interne du tube à décharge peut influencer la formation des sous-produits de réaction et ainsi avoir des répercussions sur l'efficacité de destruction du réacteur. Pour un système fonctionnant sans vortex, le rayon du tube à décharge est un paramètre qui influence grandement l'efficacité de destruction, car la densité électronique moyenne sur une section radiale du tube chute lorsque le rayon augmente. Ceci réduit donc le taux de dissociation des molécules perfluorées et nuit au processus de destruction. Par contre, en régime de vortex, l'augmentation du rayon ne réduit plus l'efficacité de destruction car le transport radial par conduction est grandement réduit.

c) Nature des PFC

Les deux caractéristiques des PFC qui influencent le plus le rendement énergétique de l'UPAS sont l'enthalpie de formation de la molécule et l'énergie de ses liaisons chimiques. Plus celles-ci sont importantes et plus le gaz perfluorés est difficile à détruire.

d) Débit d'azote

Sans vortex, l'accroissement du débit d'azote réduit le rendement énergétique de l'UPAS car cela intensifie le transport axial par convection, ce qui induit un gradient axial de T_g plus important en amont qu'en aval de la décharge et augmente, par le fait même, l'atténuation de l'onde de surface. Ainsi, pour une puissance absorbée fixe, l'augmentation du débit s'accompagne d'une diminution de la longueur de la colonne de plasma et donc de l'efficacité de destruction.

En régime de vortex, l'augmentation du débit d'azote ne fait plus nécessairement chuter l'efficacité de destruction du réacteur. En effet, le débit de gaz affecte le transport de

chaleur dans la décharge et permet d'optimiser l'efficacité du procédé de destruction pour une valeur de débit donnée, selon la configuration du lanceur de vortex.

e) Rapport [O₂]/[PFC]

Le rapport [O₂]/[PFC] joue un rôle extrêmement important dans le processus de destruction, car la présence d'atomes d'oxygène dans la décharge permet aux radicaux libres créés lors de la dissociation des molécules perfluorées de former des sous-produits oxydés. Il est donc primordial de s'assurer d'avoir un débit d'oxygène suffisant afin de réduire au maximum la reformation des PFC et d'optimiser l'efficacité de destruction du dispositif.

Conclusion

En définitive, nos travaux ont permis d'élargir le domaine d'utilisation des plasmas hors équilibre thermodynamique local pour réaliser de la chimie dans les décharges entretenues à la pression atmosphérique. De plus, nous avons fait avancer la compréhension de la cinétique réactionnelle qui a lieu à l'intérieur de celles-ci et défini une nouvelle méthode permettant de déterminer les conditions opératoires (notamment la quantité de molécules à éliminer) correspondant à l'efficacité optimale de procédés de dépollution variés.