



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C23C 16/44, 16/50	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/16801 (43) Date de publication internationale: 22 juin 1995 (22.06.95)
---	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01422

(22) Date de dépôt international: 7 décembre 1994 (07.12.94)

(30) Données relatives à la priorité:
93/15111 15 décembre 1993 (15.12.93) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SINDZINGRE, Thierry [FR/FR]; 33, rue du Loing, F-94230 Cachan (FR). RABIA, Stéphane [FR/FR]; 14, résidence du Parc du Château de Courcelles, 160, avenue du Général-Leclerc, F-91100 Gif-sur-Yvette (FR). COEURET, François [FR/FR]; 63, boulevard Beethoven, Résidence les Symphonies, F-78280 Guyancourt (FR).

(74) Représentant commun: L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).

(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

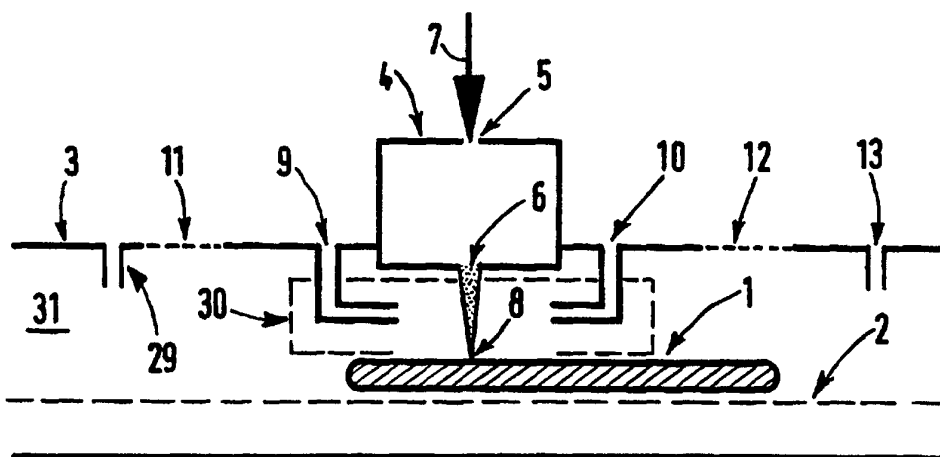
(54) Title: USE OF AN EXCITED GAS FORMING APPARATUS

(54) Titre: UTILISATION D'UN APPAREIL DE FORMATION DE GAZ EXCITÉ

(57) Abstract

The use of at least one downstream excited or unstable gas species forming apparatus (4), in which an initial processing gas mixture (7) is converted, for depositing a silicon-containing film on a non-metallic substrate (1) is disclosed. Said apparatus is the seat of an electrical discharge generated between a first electrode (14) and a second electrode (17) extending in a main lengthwise direction, and

the initial processing gas mixture passes through the discharge transversely to the electrodes and to said main direction. The primary processing gas mixture (8) delivered through the gas outlet (6) of the apparatus includes excited or unstable gas species but is substantially free of electrically charged species, and forms, with an adjacent processing gas mixture (9, 10) which includes at least one gaseous silicon precursor and has not passed through said apparatus, a gaseous processing atmosphere (30) that is contacted with the substrate to deposit said film.



(57) Abrégé

L'invention concerne l'utilisation, pour former un dépôt d'un film contenant du silicium sur un substrat non métallique (1), d'au moins un appareil aval (4) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, dans lequel est transformé un mélange gazeux initial de traitement (7), l'appareil étant le siège d'une décharge électrique créée entre une première électrode (14) et une seconde électrode (17), qui s'étendent selon une direction principale allongée, le mélange gazeux initial de traitement traversant la décharge transversalement aux électrodes et à cette direction principale, le mélange gazeux primaire de traitement (8) qui est obtenu à la sortie (6) de gaz dudit appareil, qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables et qui est substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées, formant avec un mélange gazeux adjacent de traitement (9, 10) qui comprend au moins un précurseur gazeux du silicium et qui n'a pas transité par ledit appareil, l'atmosphère gazeuse de traitement (30) qui est mise en contact avec le substrat pour réaliser le dépôt.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

UTILISATION D'UN APPAREIL DE FORMATION DE GAZ EXCITÉ

5

L'invention concerne le domaine des traitements de surface de substrats non métalliques, en particulier les substrats polymères, textiles (fibres ou pièces de laine de coton etc..) papier, verre, ou encore, bois, plâtre, ou tuile, que ces substrats soient plats ou qu'ils se présentent sous la forme d'un volume. Ces traitements de surface sont le plus souvent pratiqués dans le but d'améliorer l'aptitude de ces substrats à l'adhésion et à la mouillabilité. Ils ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux, permettant notamment de dégager les catégories suivantes de méthodes :

10

15

- Les traitements en phase liquide,
- Les traitements plasma (à basse pression),
- Les traitements par décharges couronnes,
- Le flammage,
- Les dépôts de silice en phase gazeuse sous plasma ou par pulvérisation cathodique.

20

Ces méthodes ne sont toutefois pas pleinement satisfaisantes et comportent un certain nombre d'inconvénients non négligeables.

Ainsi, pour ce qui est du flammage, la méthode s'avère difficile à contrôler, en particulier difficile à appliquer à des surfaces non planes.

25

Les inconvénients des méthodes en phase liquide sont liés à des problèmes d'environnement, notamment du fait du retraitement des bains avant rejet, mais sont aussi liés à des problèmes de séchage après traitement.

30

Pour ce qui est des traitements plasma, que ces traitements soient utilisés pour réaliser l'activation de la surface du substrat ou pour effectuer un dépôt de silice sur cette surface, ils sont le plus souvent pratiqués sous vide ou sous basse pression, ce qui représente une complexité et un surcoût non négligeable, relativement incompatible avec la faible valeur ajoutée de ces produits, notamment des polymères.

35

Dans ce contexte, la demanderesse a récemment proposé dans le document FR-A-2,670, 506, un procédé pour le dépôt d'une couche mince d'oxyde de silicium sur un substrat en polyoléfine. Ce procédé permettait d'effectuer successivement ou de façon concomitante la préactivation de la surface polymère par décharge couronne, puis le dépôt d'une couche d'oxyde de silicium par exposition de la surface ainsi préactivée à une atmosphère contenant un silane, ceci s'effectuant à la pression atmosphérique.

Si ce procédé constitue indiscutablement une avancée par rapport aux techniques existantes, la Demanderesse a mis en évidence le fait qu'il peut être amélioré, notamment en ce que :

5 - La distance entre l'échantillon à traiter et l'électrode est critique pour l'obtention d'un traitement parfaitement homogène, ce qui constitue une contrainte lorsqu'il est nécessaire de traiter des substrats d'épaisseur variable ou variable d'un substrat à l'autre.

10 - D'autre part, la mise en oeuvre du procédé nécessite que les substrats passent au sein de la décharge, d'où une source de pollution pour les électrodes du fait de la présence de poussières ou de particules grasses à la surface de ces substrats.

- Lorsque le procédé réalise de façon concomitante la préactivation et le dépôt, le précurseur gazeux du silicium (silane) est introduit directement dans la décharge, d'où le risque de déposer des oxydes de silicium sur les électrodes.

15 - Enfin, la configuration géométrique permettant la mise en oeuvre de ce procédé limitait la densité de puissance que l'on pouvait mettre en oeuvre, une augmentation de la densité de puissance au delà de cette limite risquant d'entraîner une délocalisation du nuage ionisé.

20 - Par ailleurs, dans une telle configuration de décharge couronne, le substrat est exposé à un plasma, qui comme son nom l'indique comporte des espèces électriquement chargées, ce qui n'est pas sans poser des problèmes dans le cas de matériaux isolants comme le sont les polymères pour lesquels on assiste à une accumulation de charges.

25 Dans un contexte plus général, la demanderesse a dans le document FR-A-2,692,730, dont le contenu est supposé intégré ici pour référence, récemment proposé un dispositif de formation de molécules excitées ou instables fonctionnant sensiblement à la pression atmosphérique, et permettant d'atteindre des densités énergétiques améliorées.

30 Dans ce contexte, la présente invention a pour objet de proposer un procédé amélioré pour former un dépôt d'un film contenant du silicium sur un substrat non métallique, permettant :

- d'opérer à pression atmosphérique,
- de pouvoir travailler à basse température, selon le substrat considéré,
- une grande flexibilité de distance entre l'objet à traiter et le dispositif utilisé pour effectuer ce traitement,
- 35 - d'offrir une densité énergétique améliorée, permettant d'atteindre une vitesse de traitement accrue,
- d'éviter la mise en contact du substrat avec des espèces électriquement chargées,

- d'éviter que le précurseur gazeux du silicium utilisé ne soit mis en situation de donner lieu à des réactions à l'intérieur du dispositif en question (dépôt de poudre),

5 - d'éviter que le substrat sur lequel doit être effectué le dépôt n'ait à passer au sein de ce dispositif.

Pour ce faire, selon l'invention, on utilise, pour former un dépôt d'un film contenant du silicium sur un substrat non métallique, un appareil aval de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, dans lequel un mélange gazeux initial de traitement est transformé en un mélange gazeux primaire de traitement, l'appareil
10 aval étant le siège d'une décharge électrique créée entre une première électrode et une seconde électrode, qui s'étendent selon une direction principale allongée, le mélange gazeux initial de traitement traversant la décharge transversalement aux électrodes et à cette direction principale, le mélange gazeux primaire de traitement obtenu à la sortie de gaz de l'appareil, qui comprend des espèces gazeuses excitées
15 ou instables et qui est substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées, formant avec un mélange gazeux adjacent de traitement qui comprend au moins un précurseur gazeux du silicium et qui n'a pas transité par l'appareil, l'atmosphère gazeuse de traitement qui est mise en contact avec le substrat pour réaliser le dépôt.

20 Une couche d'un matériau diélectrique est avantageusement disposée sur la surface d'au moins une des électrodes, en regard de l'autre électrode.

L'énergie mise en oeuvre dans l'appareil aval, ramenée à l'unité de surface de diélectrique sera alors avantageusement supérieure à $1\text{W}/\text{cm}^2$, préférentiellement supérieure à $10\text{W}/\text{cm}^2$.

25 La mise en contact de l'atmosphère gazeuse de traitement avec le substrat, pour réaliser le dépôt, est avantageusement effectuée à une pression voisine de la pression atmosphérique.

On entend par pression voisine de la pression atmosphérique selon l'invention, une pression se situant dans l'intervalle $[0,1 \times 10^5 \text{ Pa}, 3 \times 10^5 \text{ Pa}]$.

30 On entend par substrat non métallique, selon l'invention, un substrat dans un matériau organique ou encore céramique, par exemple polymère, textile (fibres ou pièces de laine de coton etc..) papier, verre, ou encore bois, platre ou tuile, que ces substrats soient plats ou qu'ils se présentent sous la forme d'un volume.

On entend par l'expression "précurseur gazeux du silicium" selon l'invention,
35 un gaz tel que par exemple le silane, le disilane ou tout autre précurseur gazeux classiquement utilisé pour de telles applications de dépôt à base de silicium.

Selon un des aspects de l'invention, au préalable, le substrat aura subi une préparation de surface par mise en contact avec une atmosphère gazeuse de

préparation de surface, l'atmosphère gazeuse de préparation comprenant un mélange gazeux primaire de préparation, et le cas échéant, un mélange gazeux adjacent de préparation, le mélange gazeux primaire de préparation étant obtenu à la sortie de gaz d'au moins un appareil amont de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables dans lequel a été transformé un mélange gazeux initial de préparation comprenant un gaz réducteur ou un gaz oxydant et le cas échéant au moins un gaz inerte, le mélange gazeux primaire de préparation étant substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées, et le mélange gazeux adjacent de préparation n'ayant pas transité par l'appareil amont et ne contenant aucun précurseur gazeux du silicium.

Ici encore, la mise en contact avec l'atmosphère gazeuse de préparation de surface sera avantageusement effectuée à une pression voisine de la atmosphérique.

L'appareil amont selon l'invention est constitué par tout dispositif permettant "d'exciter" le mélange gazeux initial de préparation, pour obtenir, en sortie de gaz de l'appareil, un autre mélange gazeux comportant des espèces gazeuses instables ou excitées, ce dernier mélange gazeux (primaire de préparation) étant substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées, donc d'ions ou d'électrons.

Un tel appareil amont, dans lequel est transformé le mélange gazeux initial de préparation, est avantageusement le siège d'une décharge électrique créée entre une première électrode et une seconde électrode, toutes deux s'étendant selon une direction principale allongée, le mélange gazeux initial de préparation traversant la décharge transversalement aux électrodes et à cette direction principale.

Une couche d'un matériau diélectrique est avantageusement disposée sur la surface d'au moins une des électrodes, en regard de l'autre électrode.

L'énergie mise en oeuvre dans l'appareil amont, ramenée à l'unité de surface de diélectrique sera alors avantageusement supérieure à 1W/cm^2 , préférentiellement supérieure à 10W/cm^2 .

Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, l'atmosphère de traitement selon l'invention est obtenue par la combinaison du mélange gazeux primaire de traitement obtenu en sortie d'un tel appareil (dit aval) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, mélange gazeux primaire de traitement qui comprend donc de telles espèces gazeuses excitées ou instables, et du mélange gazeux adjacent de traitement, le mélange gazeux primaire de traitement transférant tout ou partie de son énergie au précurseur gazeux du silicium compris dans le mélange gazeux adjacent de traitement et à la surface du substrat à traiter, permettant ainsi le dépôt.

De même, l'atmosphère de préparation, selon l'invention, est obtenue par la combinaison du mélange gazeux primaire de préparation, obtenu en sortie d'un tel appareil (dit amont) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, mélange gazeux primaire de préparation qui comprend donc de telles espèces gazeuses excitées ou instables, et le cas échéant, du mélange gazeux adjacent de préparation.

Le précurseur gazeux du silicium n'ayant pas transité par l'appareil aval, le risque de dépôt de poudre de silice (ou plus généralement de composé de silicium) à l'intérieur de la décharge est de ce fait éliminé. Le substrat n'est par ailleurs en contact qu'avec la sortie de gaz de l'appareil considéré, il n'a pas "séjourné" dans l'appareil.

On peut qualifier cette configuration de "post-décharge" puisque la composante primaire de l'atmosphère de traitement, qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables, est obtenue en sortie d'appareil, ce qui assure l'absence substantielle de toute espèce électriquement chargée dans cette composante primaire. La composante adjacente de l'atmosphère de traitement, qui n'a pas transité par l'appareil, en est à fortiori dépourvue.

Par ailleurs, cette configuration permet de nettement séparer le lieu de la génération de la composante primaire de l'atmosphère du lieu de son utilisation, ce qui présente un avantage non négligeable en terme de pollution de l'appareil (éviter que les dégagements divers résultant de l'opération de dépôt n'aillent polluer l'intérieur de l'appareil, par exemple ses électrodes). Enfin, la pièce, qui n'est pas traitée au sein de l'appareil (par exemple au sein de la décharge entre les électrodes), bénéficie d'une bien meilleure flexibilité sur l'aspect "distance" évoqué plus haut.

La nature et la structure du composé du silicium déposé (SiO_xN_y , SiO_x , voire $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$) sera étroitement liée aux conditions expérimentales utilisées, notamment aux pressions partielles d'oxygène et d'azote dans l'atmosphère de traitement. Il sera par exemple possible de contrôler la nature du film déposé en jouant notamment sur la nature du gaz inerte utilisé tant dans le mélange initial de traitement que dans le mélange adjacent de traitement, mais aussi sur le niveau de la pression partielle d'oxygène maintenue au sein de l'atmosphère de traitement.

Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, le substrat à traiter, tant pour l'opération de traitement proprement dite que pour l'opération préliminaire de préparation de surface, pourra être mis en contact avec la sortie de gaz d'un seul appareil ou avec les sorties de gaz de plusieurs appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables placées en parallèle sur la largeur du substrat ou successivement avec les sorties de gaz de plusieurs appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables placées en série.

De même, l'opération de traitement proprement dite comme l'opération préliminaire de préparation de surface pourront intervenir sur une seule des faces du substrat comme sur ses deux faces. Dans ce dernier cas, il conviendra de disposer les appareils requis en regard de chaque face de la pièce.

5 Comme il apparaîtra aussi clairement à l'homme du métier, le ou les appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables utilisés durant l'opération de préparation de surface (du genre amont) pourront être identiques ou de structure différente du ou des appareils utilisés pour l'opération de traitement proprement dite (du genre aval).

10 Le cas échéant, le substrat à traiter aura au préalable subi une autre étape de préparation de surface selon l'une quelconque des multiples méthodes disponibles, que ce soit en phase liquide ou en phase gazeuse.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, le mélange gazeux initial de traitement comprend un gaz inerte et/ou un gaz réducteur et/ou un gaz oxydant. Le gaz inerte peut par exemple consister en de l'azote, de l'argon, de l'hélium ou un mélange de tels gaz inertes. Le gaz réducteur peut par exemple consister en de l'hydrogène, du CH_4 ou encore de l'amoniac ou un mélange de tels gaz réducteurs. Le gaz oxydant peut quant à lui par exemple consister en de l'oxygène, ou du CO_2 , ou encore du N_2O , H_2O , ou un mélange de tels gaz oxydants. La liste de gaz
15 donnés dans chaque catégorie n'étant qu'indicative, nullement limitative.

20 Le mélange gazeux adjacent de traitement comprendra avantageusement, en dehors du ou des précurseurs gazeux du silicium, un gaz inerte et/ou un gaz réducteur, et comprendra le cas échéant un gaz oxydant. Selon une des mises en oeuvre de l'invention, le précurseur gazeux du silicium du mélange gazeux adjacent de traitement est du monosilane SiH_4 .

En revanche, dans le cas du mélange gazeux adjacent de préparation, qui selon l'invention est dépourvu de précurseurs gazeux du silicium, il comprendra avantageusement, un gaz inerte et/ou un gaz réducteur et/ou un gaz oxydant.

30 Selon un des aspects de l'invention, le substrat à traiter est porté à une température comprise entre la température ambiante et 200°C . Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, la température mise en oeuvre dépendra très largement du substrat traité, elle pourra par exemple être réduite (voire maintenue à la température ambiante) dans le cas de polymères ne pouvant supporter des températures élevées.

35 Selon une des mises en oeuvre de l'invention, le substrat à traiter est amené en regard de la sortie de gaz de l'appareil aval de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, le cas échéant, en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils aval placés en parallèle sur la largeur du substrat et/ou successivement en regard des

sorties de gaz de plusieurs appareils aval placés en série par un système de convoyage traversant un espace intérieur délimité par un ensemble de capotage aval (par exemple un tunnel ou un ensemble de capotages élémentaires), isolé de l'atmosphère environnante, ledit ensemble aval étant raccordé de façon étanche audit
5 appareil aval ou incluant ledit appareil aval.

Selon une autre mise en oeuvre de l'invention, le substrat dont la surface est à préparer est amené en regard de la sortie de gaz de l'appareil amont de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables. Le cas échéant, en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils amont placés en parallèle sur la largeur du substrat et/ou
10 successivement en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils amont placés en série par un système de convoyage traversant un espace intérieur délimité par un ensemble de capotage amont, isolé de l'atmosphère environnante, ledit ensemble amont étant raccordé de façon étanche audit appareil amont ou incluant ledit appareil amont.

15 On pourra alors avantageusement passer continûment du tunnel ou ensemble amont au tunnel ou ensemble aval.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, on réalise un zonage de l'atmosphère de traitement rencontrée successivement par la pièce à traiter le long du convoyeur, de la façon suivante :

20 a) au moins un des appareils aval de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, transforme un mélange gazeux initial de traitement différent de celui transformé par l'appareil aval le précédant dans le dit ensemble, et/ou

b) le mélange gazeux adjacent de traitement mis en oeuvre au niveau d'au moins un des appareils aval de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables
25 est différent de celui mis en oeuvre au niveau de l'appareil aval le précédant dans le dit ensemble.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, les étapes a) et b) ci-dessus pourront concerner un même appareil aval.

On pourra ainsi par exemple utiliser des mélanges de pouvoir réducteur croissant, d'un appareil à l'autre ou encore jouer sur ce paramètre "composition successive de l'atmosphère de traitement" pour réaliser des dépôts multicouches, chaque couche étant d'épaisseurs et de structures différentes et contrôlées.

Selon une autre mise en oeuvre de l'invention, on réalise un zonage de l'atmosphère de préparation rencontrée successivement par la pièce, dont la surface
35 doit être préparée, le long du convoyeur, de la façon suivante :

a) au moins un des appareils amont de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, transforme un mélange gazeux initial de préparation différent de celui transformé par l'appareil amont le précédant dans le dit ensemble, et/ou

b) le mélange gazeux adjacent de préparation mis en oeuvre au niveau d'au moins un des appareils amont de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables est différent de celui mis en oeuvre au niveau de l'appareil amont le précédant dans le dit ensemble.

5 Selon une des mises en oeuvre de l'invention, les étapes a) et b) ci-dessus pourront concerner un même appareil amont.

L'invention concerne aussi un dispositif, convenant notamment pour la mise en oeuvre de l'invention, comprenant un ensemble de capotage définissant un espace intérieur traversé par des moyens de convoyage des substrats non métalliques à
10 traiter, isolé de l'atmosphère environnante, se raccordant de façon étanche à ou incluant un ou plusieurs appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables montés en série et/ou parallèle, comprenant au moins un passage de gaz tubulaire ayant un axe, formé entre une électrode extérieure et une électrode intérieure, l'une au moins des électrodes comportant, en regard de l'autre, un
15 revêtement diélectrique, les électrodes étant reliées à une source haute tension et haute fréquence, l'électrode extérieure entourant le diélectrique et comportant une entrée de gaz initial et une sortie de gaz primaire allongées, parallèles à l'axe et sensiblement diamétralement opposées, ladite sortie de gaz débouchant à l'intérieur dudit ensemble, qui est muni d'au moins un moyen d'injection d'un gaz adjacent
20 n'ayant pas transité par le ou lesdits appareils.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description suivante de mode de réalisation donnée à titre illustratif mais nullement limitatif, fait en relation avec les dessins annexés sur lesquels :

- La figure 1 est une représentation schématique d'un dispositif simplifié
25 convenant pour la mise en oeuvre de l'invention.

- La figure 2 est une représentation schématique d'un mode de réalisation de l'invention comprenant un tunnel.

- La figure 3 est une représentation schématique en section d'un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables convenant pour la mise en
30 oeuvre de l'invention.

Est schématisé, sur la figure 1 en 4, un appareil de formation d'espèces gazeuses instables ou excitées (appareil dit "aval" compte tenu qu'il est utilisé pour effectuer le dépôt), alimenté en son entrée de gaz 5 par un mélange gazeux initial de traitement 7. Est obtenu en sortie de gaz 6, un mélange gazeux primaire de
35 traitement 8. Un substrat 1 placé en regard de cette sortie de gaz 6 voit par ailleurs un mélange adjacent de traitement qui arrive, sur le mode de réalisation représenté, par deux entrées de gaz 9, 10, ce mélange adjacent de traitement ne transitant pas par l'appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables 4.

On a symbolisé sur cette figure 1, par le rectangle en tirets 30, la zone où interagissent les mélanges de gaz primaire et adjacent de traitement de façon à réaliser le dépôt contenant du silicium sur le substrat 1.

On reconnaît sur la figure 2 qui est un mode de réalisation particulier de l'invention, un tunnel 3 délimitant un espace intérieur 31, dans lequel est convoyé le substrat 1, grâce à un moyen de convoyage 2.

Le substrat 1 est amené en regard de la sortie de gaz 6 d'un appareil (aval) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables 4 où il entre en contact avec le mélange gazeux primaire de traitement 8 obtenu à partir du mélange initial de traitement 7 et avec le mélange adjacent de traitement qui entre par des entrées de gaz 9 et 10, ce mélange adjacent de traitement n'ayant lui pas transité par l'appareil 4.

Ici encore, on a schématisé par le rectangle en tirets 30, la zone d'interaction entre le mélange gazeux primaire de traitement 8 et le mélange adjacent de traitement arrivant par les entrées de gaz 9 et 10.

Le mode de réalisation représenté sur la figure 2 permet de traiter le substrat 1 par plusieurs appareils aval de formation d'espèces gazeuses instables ou excitées placés en série, les appareils placés en 11 et 12 n'ayant pas été représentés, les symboles 13 et 29 illustrent des exemples supplémentaires d'entrées de mélange adjacent de traitement.

Il est à noter, que l'appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables en localisation 11 pourrait aussi être du genre "amont", et donc être utilisé pour effectuer l'étape préliminaire de préparation de surface selon l'invention, le mélange gazeux adjacent de préparation (29) lui correspondant ne contenant alors aucun précurseur gazeux du silicium.

On reconnaît sur la figure 3, qui représente schématiquement une section d'un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables convenant pour la mise en oeuvre de l'invention, que ce soit pour un appareil du genre amont ou aval (appareil qui est pour ce mode de réalisation de géométrie cylindrique), une première électrode tubulaire 14 formée par exemple par une face interne d'un bloc métallique 15, et dans laquelle est disposé, concentriquement, un ensemble d'un tube en matériau diélectrique 16, par exemple en céramique, sur la face interne duquel est déposée, par métallisation, une deuxième électrode 17 (exagérément épaissie sur la figure 3 pour une meilleure compréhension).

L'ensemble du diélectrique 16 et de la deuxième électrode 17 définis ainsi avec la première électrode 14, un passage tubulaire de gaz 18, et intérieurement, un volume interne 19 dans lequel on fait circuler un réfrigérant, avantageusement un Fréon pour son caractère électronégatif, ou encore de l'eau permutée.

Le passage de gaz interne 18 a une extension axiale inférieure à 1 m, typiquement inférieure à 50 cm, et son épaisseur radiale e n'excède pas 3 mm et est typiquement inférieure à 2,5 mm. Le bloc 15 comporte diamétralement opposées, deux fentes longitudinales 20 et 21, formant respectivement l'entrée du gaz initial à exciter dans le passage 18 et la sortie du flux de gaz primaire comportant des espèces excitées ou instables.

Les fentes 20 et 21 s'étendent sur toute la longueur axiale de la cavité 18 et ont une hauteur qui, pour le mode de réalisation représenté, n'excède pas l'épaisseur e et est typiquement sensiblement identique à cette dernière.

Le corps 15 est formé avantageusement, à la périphérie de la première électrode 14, avec une pluralité de conduits 22 pour le passage d'un réfrigérant, par exemple de l'eau.

L'entrée de gaz 20 communique avec une chambre ou plénum d'homogénéisation 23 formée dans un boîtier 24 accolé au bloc 15 et comportant une tubulure 25 d'amenée de mélange gazeux initial, à une pression comprise dans l'intervalle $[0,1 \times 10^5 \text{ Pa}, 3 \times 10^5 \text{ Pa}]$ en provenance d'une source de mélange gazeux initial 26.

Les électrodes sont reliées à un générateur électrique haute tension et haute fréquence 27 fonctionnant à une fréquence supérieure à 15 kHz et délivrant une puissance par exemple de l'ordre de 10 kW. On pourra d'ailleurs avantageusement exprimer cette puissance délivrée par le générateur en la ramenant à la surface de diélectrique.

Le flux gazeux contenant les espèces excitées disponible à la sortie 21 est adressé à un poste utilisateur 28, par exemple pour le dépôt d'une couche contenant du silicium sur un substrat, ou encore pour effectuer une étape de préparation de surface d'un substrat.

Une installation telle que celle décrite en relation avec la figure 2 comprenant un unique appareil 4 de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables (donc du genre aval) tel que celui décrit en relation avec la figure 3 a été utilisé pour réaliser un exemple de mise en oeuvre de l'invention. Pour ce faire, des échantillons de films plastiques d'emballage en polypropylène de dimensions 10 cm x 10 cm, ont été traités dans les conditions suivantes :

- l'échantillon n'était pas chauffé,
- la densité d'énergie mise en oeuvre sur le diélectrique était de l'ordre de 15 W/cm²,
- le mélange gazeux initial de traitement était de l'azote, à un débit de 10 m³/h,

- le mélange gazeux adjacent de traitement, ne transitant pas l'appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, était constitué par un débit de 5 litres/minute d'une source initiale à 2% de silane dans l'argon,

- 5 - la pression partielle d'oxygène résiduelle au dessus des films était de l'ordre de 10 ppm,
- la distance film/sortie de gaz était de 5 mm, l'échantillon défilait à la vitesse de 7.5 m/mn,

10 L'observation du dépôt effectué dans ces conditions, à l'aide d'un microscope électronique à balayage a montré la formation d'un dépôt de particules submicroniques, le dépôt présentant un aspect parfaitement continu et dense. Il était notamment important de vérifier qu'un tel dépôt de bonne qualité pouvait intervenir dans des conditions de basse température, compatibles avec la nature du substrat traité.

15 Quoique la présente invention est été décrite en relation avec des modes de réalisations particuliers, elle ne s'en trouve pas limité pour autant mais est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art dans le cadre des revendications ci-après.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, pour former un dépôt d'un film contenant du silicium sur un substrat non métallique (1), d'au moins un appareil aval (4) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, dans lequel un mélange gazeux initial de traitement (7) est transformé en un mélange gazeux primaire de traitement (8), l'appareil étant le siège d'une décharge électrique créée entre une première électrode (14) et une seconde électrode (17), qui s'étendent selon une direction principale allongée, le mélange gazeux initial de traitement traversant la décharge transversalement aux électrodes et à cette direction principale, le mélange gazeux primaire de traitement (8) qui est obtenu à la sortie (6) de gaz dudit appareil, qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables et qui est substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées, formant avec un mélange gazeux adjacent de traitement (9, 10) qui comprend au moins un précurseur gazeux du silicium et qui n'a pas transité par ledit appareil, l'atmosphère gazeuse de traitement (30) qui est mise en contact avec le substrat pour réaliser le dépôt.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la mise en contact de l'atmosphère gazeuse de traitement (30) avec le substrat est effectuée à une pression voisine de la pression atmosphérique.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que une couche d'un matériau diélectrique, est disposée sur la surface d'au moins une des électrodes, en regard de l'autre électrode.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que, au préalable, ledit substrat a subi une préparation de surface par mise en contact avec une atmosphère gazeuse de préparation de surface, la dite atmosphère gazeuse de préparation de surface comprenant un mélange gazeux primaire de préparation, qui est obtenu à la sortie de gaz d'au moins un appareil amont (11) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables dans lequel a été transformé un mélange gazeux initial de préparation comprenant un gaz réducteur ou un gaz oxydant et le cas échéant au moins un gaz inerte, ledit mélange gazeux primaire de préparation étant substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées.

5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la dite atmosphère gazeuse de préparation de surface comprend outre ledit mélange gazeux primaire de préparation, un mélange gazeux adjacent (29) de préparation, qui n'a pas transité par ledit appareil amont et qui ne comprend aucun précurseur gazeux du silicium.

6. Utilisation selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que la mise en contact de l'atmosphère gazeuse de préparation avec le substrat est effectuée à une pression voisine de la pression atmosphérique.

5 7. Utilisation selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que au moins un desdits appareils amont (11), dans lequel est transformé ledit mélange gazeux initial de préparation, est le siège d'une décharge électrique créée entre une première électrode (14) et une seconde électrode (17), qui s'étendent selon une direction principale allongée, le mélange gazeux initial de préparation traversant la décharge transversalement aux électrodes et à cette direction principale.

10 8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que une couche (16) d'un matériau diélectrique est disposée sur la surface d'au moins une des électrodes (17), en regard de l'autre électrode.

15 9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le dit mélange gazeux initial de traitement comprend un gaz inerte et/ou un gaz réducteur et/ou un gaz oxydant.

10 10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le dit mélange gazeux adjacent de traitement comprend, en plus du ou des précurseurs gazeux du silicium, un gaz inerte et/ou un gaz réducteur, et le cas échéant un gaz oxydant.

20 11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le précurseur gazeux du silicium est le monosilane SiH_4 .

25 12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le substrat à traiter est amené en regard de la sortie de gaz dudit appareil aval (4), le cas échéant en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils aval placés en parallèle sur la largeur du substrat et/ou successivement en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils aval (4, 12) placés en série, par un système de convoyage (2) traversant un espace intérieur (31) délimité par un ensemble (3) de capotage aval, isolé de l'atmosphère environnante, ledit ensemble aval, étant raccordé de façon étanche audit appareil aval ou incluant ledit appareil aval.

30 13. Utilisation selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisée en ce que le substrat (1) dont la surface est à préparer, est amené en regard de la sortie de gaz dudit appareil amont (11), le cas échéant en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils amont placés en parallèle sur la largeur du substrat et/ou successivement en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils amont placés en série, par un système de convoyage (2) traversant un espace intérieur (31) délimité par un ensemble (3) de capotage amont, isolé de l'atmosphère environnante, ledit ensemble amont, étant raccordé de façon étanche audit appareil amont ou incluant ledit appareil amont.

35

14. Utilisation selon l'une des revendications 3 ou 8, caractérisée en ce que l'énergie mise en oeuvre dans le dit appareil, qu'il soit de type amont ou aval, ramenée à l'unité de surface de diélectrique est supérieure à 1 W/cm^2 , préférentiellement supérieure à 10 W/cm^2 .

5 15. Utilisation selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on réalise un zonage de l'atmosphère de traitement rencontrée successivement par la pièce à traiter le long du convoyeur, de la façon suivante :

a) au moins un des appareils aval de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, transforme un mélange gazeux initial de traitement différent de celui transformé par l'appareil aval le précédant dans le dit ensemble aval, et/ou

10 b) le mélange gazeux adjacent de traitement mis en oeuvre au niveau d'au moins un des appareils aval de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables est différent de celui mis en oeuvre au niveau de l'appareil aval le précédant dans le dit ensemble aval.

15 16. Utilisation selon la revendication 15, caractérisé en ce que les étapes a) et b) ont lieu au niveau d'un même appareil aval.

17. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'on réalise un zonage de l'atmosphère de préparation rencontrée successivement par la pièce, dont la surface doit être préparée, le long du convoyeur, de la façon suivante :

20 au moins un des appareils amont de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, transforme un mélange gazeux initial de préparation différent de celui transformé par l'appareil amont le précédant dans le dit ensemble amont.

18. Utilisation selon la revendication 13, dans son rattachement à la revendication 5, caractérisée en ce que on réalise un zonage de l'atmosphère de préparation rencontrée successivement par la pièce, dont la surface doit être préparée, le long du convoyeur, de la façon suivante :

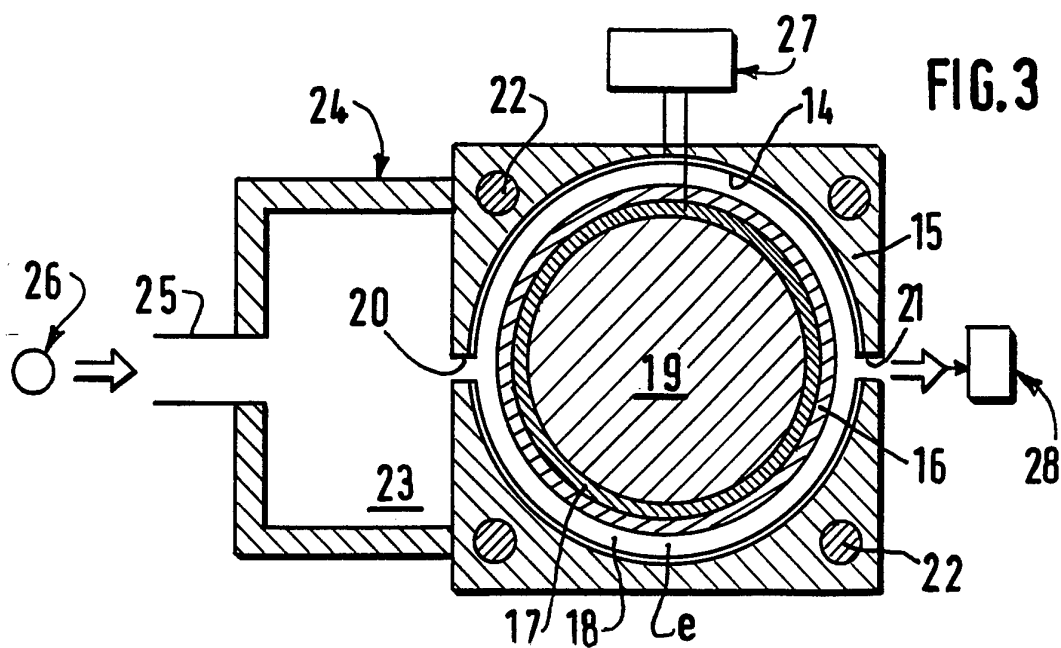
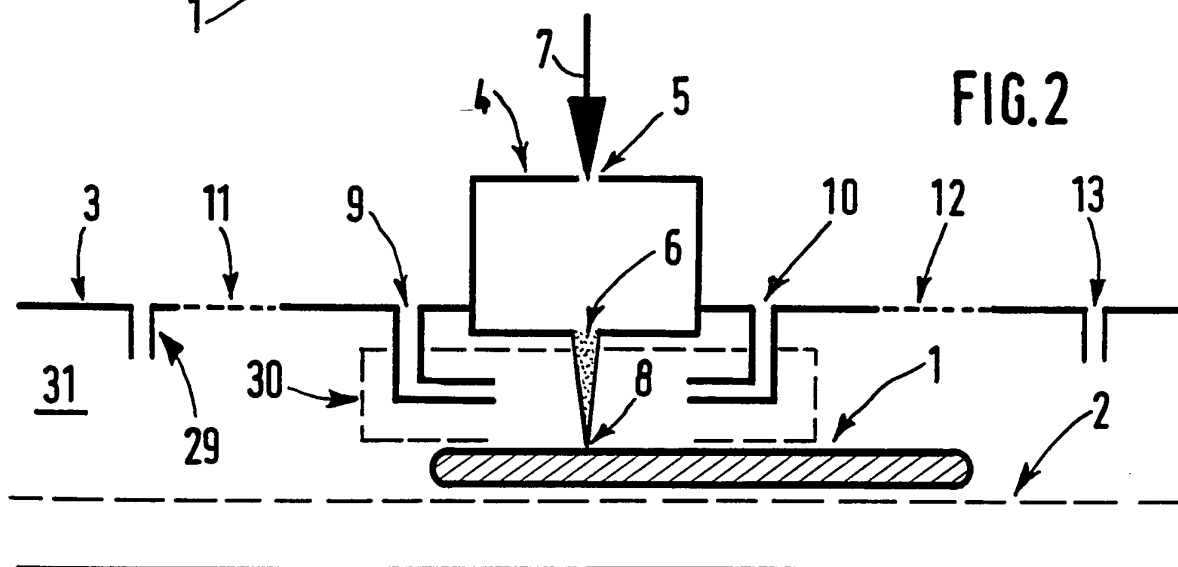
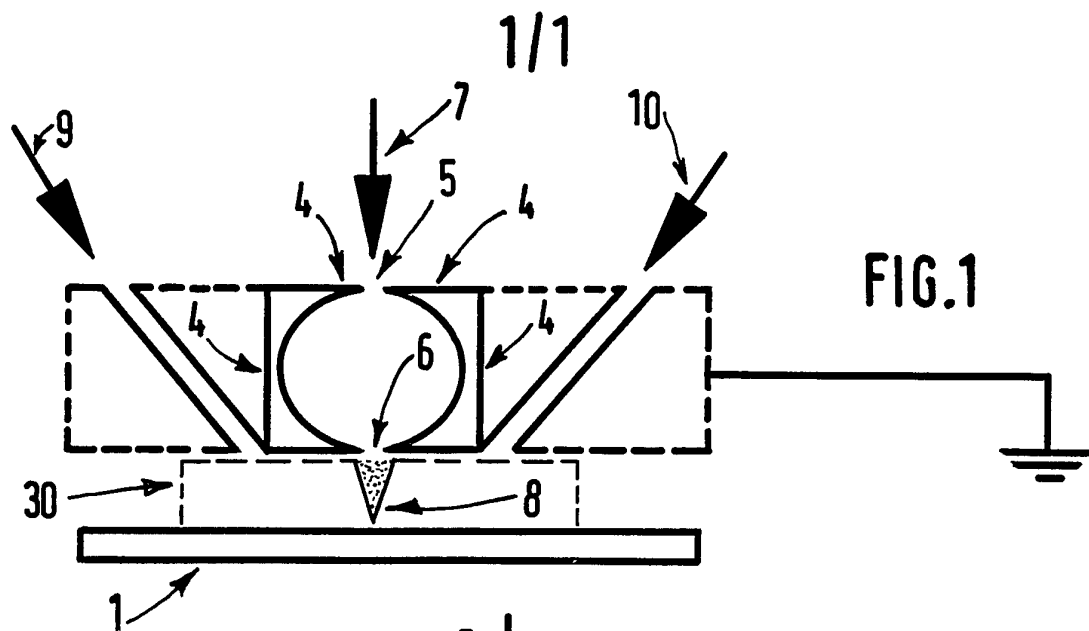
a) au moins un des appareils amont de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, transforme un mélange gazeux initial de préparation différent de celui transformé par l'appareil amont le précédant dans le dit ensemble amont, et/ou

30 b) le mélange gazeux adjacent de préparation mis en oeuvre au niveau d'au moins un des appareils amont de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables est différent de celui mis en oeuvre au niveau de l'appareil amont le précédant dans le dit ensemble amont.

19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que les étapes a) et b) ont lieu au niveau d'un même appareil amont.

20. Dispositif convenant notamment pour la mise en oeuvre de l'une des revendications 1 à 19, comprenant un ensemble (3) de capotage définissant un espace intérieur (31) traversé par des moyens de convoyage (2) des substrats à

traiter, isolé de l'atmosphère environnante, se raccordant de façon étanche à ou incluant un ou plusieurs appareils (11, 4, 12) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables montés en série et/ou parallèle, comprenant au moins un passage (18) de gaz tubulaire ayant un axe, formé entre une électrode extérieure (14) et une électrode intérieure (17), l'une au moins des électrodes comportant, en regard de l'autre, un revêtement diélectrique (16), les électrodes étant reliées à une source haute tension et haute fréquence, l'électrode extérieure (14) entourant le diélectrique (16) et comportant une entrée (20) de gaz initial et une sortie (21) de gaz primaire allongées, parallèles à l'axe et sensiblement diamétralement opposées, ladite sortie de gaz débouchant à l'intérieur dudit ensemble, qui est muni d'au moins un moyen d'injection (9, 10, 13) d'un gaz adjacent n'ayant pas transité par le ou les dits appareils.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/FR 94/01422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C16/44 C23C16/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 513 634 (UHA MIKAKUTO PRECISION ENGINEERING RESEARCH INSTITUTE) 19 November 1992 see page 3, line 14 - line 24; claim 1; figures 10-12; table 1 ---	1-20
A	US,A,4 951 602 (M. KANAI) 28 August 1990 see column 8, line 47 - line 52; example 3 ---	1-20
A	US,A,4 774 062 (K.W. HEINEMANN) 27 September 1988 -----	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 1995

Date of mailing of the international search report

31.03.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhult, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

International Application No
PCT/FR 94/01422

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0513634	19-11-92	JP-A- 4337076	25-11-92
US-A-4951602	28-08-90	JP-A- 2148715	07-06-90
US-A-4774062	27-09-88	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 94/01422

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C23C16/44 C23C16/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C23C H01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 513 634 (UHA MIKAKUTO PRECISION ENGINEERING RESEARCH INSTITUTE) 19 Novembre 1992 voir page 3, ligne 14 - ligne 24; revendication 1; figures 10-12; tableau 1 ---	1-20
A	US,A,4 951 602 (M. KANAI) 28 Août 1990 voir colonne 8, ligne 47 - ligne 52; exemple 3 ---	1-20
A	US,A,4 774 062 (K.W. HEINEMANN) 27 Septembre 1988 -----	1-20

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 Mars 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31.03.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ekhult, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No
PCT/FR 94/01422

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0513634	19-11-92	JP-A- 4337076	25-11-92
US-A-4951602	28-08-90	JP-A- 2148715	07-06-90
US-A-4774062	27-09-88	AUCUN	