

⑫ DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION
A UN BREVET D'INVENTION

A2

⑫② Date de dépôt : 22.02.89.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.05.93 Bulletin 93/21.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CLAUSSE Georges — GB.

⑦② Inventeur(s) : CLAUSSE Georges.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Cabinet Meyer & Courtassol.

⑤④ Méthode et principe de métallisation sous vide par évaporation par effet Joule d'éléments prémélangés aux fins de former une couche d'alliage homogène sur un substrat ou plusieurs couches de celui-ci ou d'autres éléments en un seul cycle de vide.

⑤⑦ L'invention a pour objet une amélioration de la métallisation sous vide par évaporation par effet Joule d'éléments prémélangés pour former à partir d'un creuset et sur un substrat un alliage homogène, à épaisseur établie selon le nombre d'évaporations définies et faites durant un cycle de mise à vide de la cuve d'évaporation ou pour créer selon le même principe des couches successives d'alliages et autres composants qui forment une épaisseur stratifiée à volonté. Cette amélioration est apportée à la demande de brevet 8809898 et son certificat d'addition N° 8811556.

FR 2 684 111 - A2



METHODE ET PRINCIPE DE METALLISATION SOUS VIDE PAR EVAPORATION PAR EFFET JOULE D'ELEMENTS PREMELANGES AUX FINS DE FORMER UNE COUCHE D'ALLIAGE HOMOGENE SUR UN SUBSTRAT OU PLUSIEURS COUCHES DE CELUI-CI OU D'AUTRES ELEMENTS EN UN SEUL CYCLE DE VIDE.

L'invention a pour objet une amélioration de la métallisation sous vide par évaporation par effet Joule d'éléments prémélangés pour former à partir d'un creuset et sur un substrat un alliage homogène, à épaisseur établie selon un nombre d'évaporations définies et faites durant le temps d'un cycle de mise à vide de la cuve d'évaporation ou pour créer selon le même principe des couches successives d'alliages de diverses natures et d'autres composants qui forment une épaisseur stratifiée à volonté. Cette amélioration est apportée à la demande de brevet 8809898 et son certificat d'addition N° 8811556.

Un but de l'amélioration est entre autre l'obtention d'une couche homogène et d'épaisseur choisie en cas d'une métallisation à but spécifique tel que par exemple le blindage contre les champs électromagnétiques.

En effet, dans ce cas d'espèce, le but du blindage étant de drainer les flux électromagnétiques parasites dans l'épaisseur même du métal, il s'agit d'appliquer une couche métallique de qualité et d'épaisseur optimales sur un substrat. Une méthode se devait d'être développée pour métalliser des substrats par un système adapté à la nature même de ces derniers, spécialement lorsque ces substrats sont par exemple une feuille en polymère de faible épaisseur ou un réseau tissé qui nécessitent beaucoup de précautions à la manipulation.

Il est bien entendu que la métallisation de telles structures ne peut se faire que de façon délicate si l'on veut obtenir les paramètres recherchés. Des essais de métallisation par une évaporation sous vide (effet Joule) comme décrite plus loin ont été appuyés par un programme de recherche et ont abouti à une méthode et des résultats définis ci-après.

La méthode elle-même a pour objet une direction nouvelle pour la définition de la métallisation sous vide de substrats, en l'occurrence des surfaces délicates par plusieurs métaux en une seule opération, et dans un cas d'espèce, dans le but d'ajouter au substrat la faculté d'être le blindage recherché contre les champs électromagnétiques.

Les blindages contre les champs perturbateurs électromagnétiques sont connus et font partie d'un choix d'alliages Fer-Nickel à haute perméabilité magnétique. Ces blindages réalisés à partir de Fer pur et de Nickel doivent obligatoirement subir après usinage et façonnage un cycle thermique soit sous ammoniac craqué, soit sous hydrogène pur et sec pour éviter une oxydation de ceux-ci et pour éliminer les impuretés. Ce traitement suivi d'un refroidissement contrôlé se fait pendant plusieurs heures à des températures voisinant 1200°C. Il faut de plus éviter après ce traitement thermique, toute déformation physique du blindage qui risquerait de diminuer largement son efficacité. L'évaporation sous vide sur un substrat, d'un alliage Fer-Nickel a été essayée mais les résultats obtenus n'ont pas été suffisamment concluants, d'autant plus que les traitements coûteux subis par cet alliage en fonderie pour l'obtention de la structure cristalline recherchée, sont perdus pendant l'évaporation. La recherche d'une méthode efficace et économique pour obtenir des résultats de blindage à haute performance sans partir d'un alliage déjà formé, fut entreprise.

Pour obtenir ce qui précède, l'évaporation sous vide doit permettre un dépôt métallique en une seule opération au départ des différents métaux choisis et intimement mélangés à l'état de poudre dans un ou plusieurs creusets. A vide constant (10^{-5} Torr) les températures de tension de vapeur de surface de ces métaux ne sont proches que pour certains d'entre eux. En condensant l'échelle des températures d'évaporation on devait obtenir le résultat suivant; sous des conditions bien définies quant à la spécificité du vide à obtenir, à la température d'évaporation, à celle du substrat, à la granulométrie des matériaux de couverture, au mélange de ceux-ci, et à d'autres paramètres, les métaux devraient se déposer non pas en couches stratifiées mais former un alliage de type μ . Pour cela il fallait également que les conditions requises pour l'adhésion au substrat soient remplies. On sait que les surfaces en Polymères organiques (surtout les surfaces planes) posent des problèmes dus à leur complexité intrinsèque physico-chimique.

De plus l'adhésion entre métaux et matières organiques n'est pas bien définie car on ne sait pas si elle est due aux énergies de surface, aux forces de dispersion ou aux transferts de charge. Ces surfaces peuvent en certains endroits souffrir de micro-crevasses. Elles doivent dans ce cas être préalablement traitées pour modifier ces défauts et obtenir une bonne adhésion de la couche mince de métallisation.

A cet effet le traitement des substrats délicats est fait de façon simple par trempage à froid dans une solution adéquate car toutes les autres méthodes habituelles comme par chauffage à haute température pour les séparer de leurs impuretés volatiles ainsi que par d'autres méthodes dont le trempage en milieu acide ou l'exposition aux ultra-violets en présence d'Oxygène (O_3) qui volatilise le contaminant (par exemple Co ou Co_2) abiment irrémédiablement les substrats.

Dans les cas où l'on recherche la formation d'une couche d'alliage sur un substrat, dans le but de former un blindage contre des champs électromagnétiques, il faut créer la métallisation magnétiquement la plus perméable possible.

Les essais de métallisation par évaporation sous vide effectués pour prouver l'invention selon la méthode décrite ci-après, l'ont été avec des métaux formant un alliage à haute perméabilité magnétique appliquée sur un substrat défini comme un réseau en monofilaments de polymère tissés. Des essais par divers laboratoires pour former sous vide des alliages, pour la plupart, binaires, ont été réalisés dans le passé au départ de sources d'évaporation séparées pour chaque matériau de déposition. Ce système, par effet Joule, a donné des résultats, mais le contrôle de chaque creuset séparé est compliqué et les différentes densités de vapeur métalliques émises font que la couverture du substrat n'est pas égale à cause des mouvements aléatoires des éléments vaporisés les plus légers d'une part, et de la distance entre les sources d'évaporation d'autre part. Il est également nécessaire dans certains cas de contrôler rigoureusement les évaporations par un oscillateur à quartz. En partant directement de l'alliage Nickel-Fer, qui peut être évaporé, dans certains cas, assez facilement au départ d'un creuset, une température du substrat d'environ $200^\circ C$ est nécessaire, température totalement inadéquate pour les substrats en polymères ou autres ne supportant pas ces températures.

Les évaporations séquentielles de métaux séparés ont été faites. Ceci produit des dépôts stratifiés qui, pour former un alliage doivent être ensuite recuits à des températures variant selon le

cas, mais qui dépassent largement celle supportable par les substrats définis précédemment.

Un arrangement de sources multiples pour dépôt d'alliage en production constante par effet Joule dans les conditions requises ne semble pas exister à ce jour ni, à fortiori, à partir d'une source unique.

En plus des essais décrits ci-dessus qui ont été exécutés dans une chambre sous vide, par l'évaporation des matériaux de déposition par effet Joule, d'autres essais effectués par différentes institutions au moyen de systèmes d'évaporation sous vide autres que par effet Joule (dispositifs à faisceau électronique, bombardement ionique, implantation ionique etc...) ont été réalisés avec une certaine réussite. La plupart du temps ce fut entrepris pour obtenir des alliages binaires, mais il faut surtout se rappeler que ces essais ont des résultats ponctuels basés sur des modèles théoriques. Toutefois des couches de composition quaternaire formant un alliage de protection sont utilisées pour une application connue qui est le dépôt par faisceau électronique de l'alliage M-Cr-Al-Y sur les pales de rotors de moteurs à réaction utilisés en milieu marin (M est soit du Cobalt, du Nickel ou du fer). Cette technologie est appliquée en production aux U.S.A et en U.R.S.S.

D'autres dépôts d'alliages divers sont utilisés en microélectronique et pour les bandes magnétiques où une coercivité et une mémorisation importantes sont nécessaires. Ces dépôts sont faits par évaporation et condensation de produits ultrafins sur des surfaces froides en présence d'un gaz à haute pression. De toutes ces méthodes, (expérimentales ou non), aucune n'est valablement applicable aux surfaces décrites ci-dessus, que ce soit dû à des facteurs soit techniques, soit physiques ou bien encore économiques, ces facteurs étant d'ailleurs le plus souvent concomitants.

La solution retenue pour le programme d'essais sur le réseau prétraité comme décrit plus haut a donc été l'évaporation sous vide par effet Joule, dans la plus classique des installations sous vide qui fut définie comme la plus adéquate pour le projet (figure 1). Le profil du modèle théorique a été basé sur plusieurs paramètres dont les suivants sont les plus importants :

1) Formation d'une ou de plusieurs couches métallisées comprenant chacune plusieurs métaux à déposer dans le but de former au moment du dépôt sur un substrat un alliage, préférentiellement pour ce cas d'espèce, à haute perméabilité magnétique (minimum $2kA^\circ$ d'épaisseur de peau totale)

2) Choix de métaux prémélangés à vaporiser permettant l'orientation cristalline la plus adéquate pour obtenir cette perméabilité.

3) Choix de métaux dont l'alliage offre une surface à haut indice de réflexion.

4) Évaporation simultanée de tous les éléments du prémélange pour obtenir les points précédents sans écaillage, tache et fissurage de fatigue.

5) Choix de la granulométrie de chacun des métaux pour obtenir cette évaporation simultanée.

- 6) Choix des paramètres physiques (vide, température,...) en fonction du point 5 ci-dessus pour obtenir les points 1 et 4 ci-dessus.
- 7) Bonne adhésion au substrat de la couche mince résultante et des couches successives entre elles en cas de couches répétées semblables ou différentes.
- 8) Maintien impératif de la stabilité dimensionnelle du substrat et de son taux de rigidité initial par le contrôle de sa température pendant le processus d'évaporation.
- 9) Production horaire adéquate pour la viabilité économique du produit.
- 10) Obtention de l'évaporation simultanée requise au départ d'une ou plusieurs sources d'évaporation, chacune chargée des matériaux de déposition pré-mélangés et recharge des sources par godets multiples pendant le même cycle de mise sous vide de la chambre d'évaporation.
- 11) Choix de sources réfractaires ou métalliques ou autres adéquates pour éviter que les éléments à vaporiser ne s'allient à la source.

Des sources d'évaporation de toutes tailles et épaisseurs ont été essayées et le tungstène a le mieux résisté aux opérations, la plupart des autres sources s'alliant aux éléments de l'alliage à obtenir.

Des substances de déposition variées passibles de résulter en des dépôts magnétiquement perméables ont été utilisées dans des proportions pré-établies et divers alliages binaires, ternaires ou quaternaires en ont été issus. Un alliage quaternaire a été finalement sélectionné pour le programme d'essais dont les composants sont pré-mélangés dans les pourcentages suivants: Nickel (+/-75%) Cuivre (+/- 5%), Fer (+/- 18%) et Chrome (+/- 2%). Tous ont une forme cristalline soit à cristaux cubiques à face centrée, soit à cristaux centrés (tableau 9). Ce choix permet d'éviter des fluctuations anisotropiques indésirables et de créer un film proche de zéro de magnétostriction, dont les deux composants principaux après évaporation se retrouvent dans l'alliage obtenu à raison de 80% pour le Nickel et 15% pour le Fer pour une couche suffisamment épaisse pour un blindage défini.

Un temps d'évaporation économiquement valable a été calculé, qui donne une couche mince faite d'une seule évaporation du mélange ou de plusieurs évaporations de celui-ci (épaisseur de peau adéquate) pour les fréquences impliquées.

Une température basse du substrat a été maintenue sans dommage pour celui-ci qui garde sa stabilité dimensionnelle et sa tenue initiale. Cette température basse aide également à obtenir une bonne orientation cristalline.

Le substrat a été maintenu en place sur un porte-substrats cylindrique en fer du système planétaire dans la chambre à vide horizontale de l'installation de dépôt par deux bandes souples en ferrite aimantée qui, en plus du maintien en place du substrat, peuvent également aider tant soit peu l'orientation cristalline des éléments pendant leur déposition.

L'évaporation s'est déroulée sous un vide s'approchant de 10^{-5} Torr aux fins de rétrécir l'échelle absolue des deltas de températures de tension de vapeur de chacun des matériaux de déposition selon un schéma d'alliages en chaîne (tableau 9).
Les quatre métaux ont été utilisés sous forme de poudres ultra-fines et mélangés dans les proportions reprises ci-dessus. Une couche très fine du mélange a été étendue sur la source d'évaporation (creuset) pour obtenir la couverture déterminée.

La visualisation durant l'opération a montré, à leur température d'évaporation vérifiée au pyromètre optique, une évaporation des éléments sans "crachin", nette et continue. L'examen des substrats après différents temps de métallisation n'a pas indiqué une couverture de ceux-ci préférablement par l'un des métaux plutôt que par les autres.

Aux premiers examens les résultats ont indiqué qu'un alliage homogène magnétiquement perméable a été obtenu et qu'il représente l'alliage μ recherché (tableau 10).
La méthode et les résultats qui en découlent tels qu'ils sont décrits aux paragraphes précédents et qui ont trait à la métallisation par évaporation sous vide d'un substrat par plusieurs métaux en poudre pré-mélangés dans une seule source d'évaporation sont adaptables à de nombreux autres substrats pour d'autres applications.

Les réseaux métallisés sous vide selon ce procédé pendant le programme d'essai ont été soumis à des tests rigoureux à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris - Département Surface et Tribologie - Sophia Antipolis. (CEMEF).

Le matériel employé : Un microscope à balayage JEOL JSM 35 CF jumelé à un spectromètre d'analyse en énergie dispersive par rayons X TRACOR 5500.
L'édition des tests fait suite (Tableaux de 1 à 7).

Objet du test :

- 1) Analyse du côté métallisé du réseau et de la composition de l'alliage obtenu.
- 2) Analyse du côté opposé du réseau pour déterminer les composants des filaments et de l'apprêt.
- 3) Vérification du porte-échantillon pour définir des impuretés résiduelles sur celui-ci.
- 4) Analyse du mélange résiduel des 4 éléments de base dans les creusets (sources d'évaporation).
- 5) Evaluation des différentiels obtenus et des résultats.

Les analyses précitées, ont, en plus des quatre éléments de l'alliage, permis de déceler notamment du titane, du zinc, un surplus de cuivre, du calcium, du chlore, du phosphore, et quelques autres éléments de fond. Ils ont été éliminés par les analyses différentielles établies. En effet ces éléments proviennent, soit de la couche du prétraitement du réseau filtrant, soit de la composition des filaments de celui-ci (titane), soit du porte-échantillon et également de l'enceinte (chlore et zinc) et se retrouvent en proportions identiques, que la source d'évaporation (creuset) soit en molybdène ou en tungstène.

L'alliage lui-même est bien composé des quatre éléments de base utilisés durant le processus d'évaporation sous vide. Les valeurs quantitatives sont les suivantes pour la surface globale de l'échantillon du réseau filtrant soumis aux essais :

% poids Test	% poids dans le mélange prévaporisation
Cr 1.02%	2%
Fe 16.71%	18%
Ni 78.81%	76%
Cu 3.47%	4%

L'analyse quantitative est soumise à des variations de l'ordre de $\pm 3\%$ pour les pourcentages de poids élevés. Ces variations sont inversement proportionnelles aux poids des composants.

Il est à noter que ni le tungstène, ni le molybdène formant les sources d'évaporation utilisées, ne se retrouvent sur le substrat et que Ni et Fe ne se retrouvent pas non plus dans ces sources alors que ce sont les deux éléments qui tentent habituellement de s'associer à elles. Ceci semblerait prouver que la formation de vapeur des quatre éléments en présence dans la source est au départ d'une tension de surface qui empêche une telle association à la source.

Pendant le test global de surface lors du balayage du substrat par le bombardement de particules du côté non métallisé du réseau sous analyse, des déformations importantes et des coulages de matière ont pu être remarqués visuellement à l'écran du microscope. (figure 2).

Par contre, le côté métallisé sous analyse ne souffrait d'aucune déformation sur aucune partie de sa surface. Ceci semble indiquer une évacuation parfaite des charges électromagnétiques auxquelles était soumise cette surface et une protection totale du matériau sous-jacent. Même pendant l'analyse ponctuelle, lorsque le bombardement électronique était focalisé sur l'équivalent d'un diamètre de moins du micron, seule une encoche de cette taille apparaissait sur la surface métallisée sans déformation aucune de la matière sous-jacente (figure 3).

Pour parfaire les analyses obtenues par le TRACOR 5500, une analyse par spectrométrie à érosion ESCA (XPS) toujours dans l'enceinte de l'Ecole des Mines, a été mise en place.

Les résultats se lisent de la façon suivante :

Les dépôts sont constitués de Ni, Fe, Cu, Cr. Le substrat est en polyester, polyamide et polyamide carboné. Les pics analysés sont les suivants (les énergies de liaisons sont indiquées à titre indicatif entre parenthèses) :

Ni 2P1/2 - 2P3/2	(873-855 eV)
Fe 2P1/2 - 2P3/2	(723-710 eV)
Cu 2P1/2 - 2P3/2	(954-934 eV)
Cr 2P1/2 - 2P3/2	(536-577 eV)
O 1S	(531 eV)
C 1S	(287 eV)

La surface du réseau utilisé pour l'analyse, fait partie du même échantillon que celui utilisé pour l'analyse au TRACOR 5500. Les analyses ont été effectuées avec la raie $K\alpha$ de l'aluminium. Comme dans ce cas, les pics Auger du Nickel se superposent aux

pics 2P3/2 du fer, une deuxième série d'analyses a donc été réalisée avec la raie K α du magnésium. Dans ce cas, les pics du fer ne sont plus perturbés et il a été possible d'évaluer le facteur de sensibilité correspondant à Fe 2P1/2, seul pic du fer mesurable avec la source Aluminium.

Chaque échantillon est érodé au moyen d'un faisceau d'ions Argon (4 KeV, 3 μ A) à balayage sur un carré de 8 mm de côté pendant environ 90 minutes. Cette érosion est arrêtée à intervalles réguliers pour permettre l'acquisition des spectres (l'acquisition se fait sur une surface d'environ 8 mm²). La surface sous les pics, après retrait du bruit de fond, est ensuite mesurée et utilisée pour le calcul des concentrations atomiques. Ces concentrations sont calculées à partir des coefficients de sensibilité donnés dans le manuel XPS (X-ray Photoelectronic Spectrometry).

Les résultats se lisent comme suit : L'épaisseur de la monocouche métallique analysée évaluée de 30 à 50 nanomètres, est déterminée à partir des profils de concentration du Nickel et du Carbone, par comparaison avec des profils obtenus pour des couches de même épaisseur de NiCr/SiO₂.

Pour cette première couche qui peut rester unique selon le besoin la concentration Nickel-Fer est homogène sur toute l'épaisseur du dépôt alors que celle du Chrome l'est moins ainsi que celle du Cuivre qui tend vers un maximum à l'interface couche métallique-substrat.

Les concentrations atomiques des 6 éléments (Ni, Fe, Cu, Cr, O, C) sont reportées sur le tableau 11. Sur le tableau 12, ces concentrations sont reportées sans tenir compte du carbone ni de l'oxygène. Une intégration de ces valeurs sur l'épaisseur totale de la couche donne les pourcentages suivants qui sont beaucoup plus précis que ceux obtenus par le Tracor 5500.

Cr:	2%
Fe:	18%
Ni:	76%
Cu:	4%
C :	(dit de "pollution" disparaissent pendant
O :	les 5 premières minutes de l'érosion).

Ces pourcentages sont ceux des éléments au départ du mélange pré-vaporisation. Toutefois pour une épaisseur de couche plus importante de l'alliage ainsi formé, par évaporations successives par exemple, une diminution du pourcentage du Nickel au profit de celui du Fer apparaîtra, comme on le verra ci-dessous, le Cuivre et le Chrome ne subissant que de faibles diminutions. On se dirige vers un alliage recherché de composition 80% Ni/ 15% Fe/ + Cu + Cr.

Des échantillons pour essais supplémentaires traités par des évaporations successives additives sur des substrats faits de réseau en tous points identique à celui utilisé pour tous les essais précédents furent créés selon le mode suivant :

- vide constant 10⁻⁵ Torr
- poids constant de 0,15 grs de mélange pré-métallisation dans le creuset calibré en tungstène.
- ampérage constant de 14A.
- temps d'évaporation constant de 120 secondes.

De ces préparations trois échantillons furent retenus, l'un métallisé deux fois successivement, l'autre trois fois successivement et le dernier quatre fois successivement.

Les échantillons furent soumis à une analyse au Spectromètre TRACOR 5500 à l'Ecole des Mines. Le tracé est net et définit parfaitement les Pics des divers éléments. Les pourcentages de poids obtenus pour l'échantillon soumis à quatre évaporations successives, se lisent:

3,52%	Cr
14,24%	Fe
77,92%	Ni
4,33%	Cu

Cette analyse quantitative (Tableau 8) soumise aux tolérances du TRACOR 5500 indique un Δ % plus important entre Ni et Fe pour cette couche à épaisseur largement plus importante que celle analysée précédemment (tableaux de 1 à 7).

Ces échantillons étudiés également par érosion ESCA donnent les résultats suivants:

Le peu d'hétérogénéité Cu-Cr visible pour la première couche mince évaporée directement sur le substrat (tableaux 11 et 12), disparaît pour montrer une homogénéité parfaite pour les couches suivantes successives. On peut voir que les paramètres des mailles cristallines d'une couche sur l'autre créent une épitaxie optimale vu leur identité et l'orientation cristalline constante ainsi créée. Les "atomes-vapeur" résultant de l'évaporation pluri-éléments reçoivent du substrat un "appel de collage" et glissent le long de la surface de réception jusqu'à un moment fini où ils s'unissent entre eux en flots totalement adsorbés parmi les atomes de cette surface. A ce moment fini, ils deviennent solides par un processus de condensation exothermique et les multiples flots s'unissent entre eux, alors même qu'ils se forment, pour créer une couche d'épaisseur homogène.

Le "collage" de départ des "atomes-vapeur", est initié probablement par leur énergie cinétique quelle que soit la température du substrat. La pénétration d'adsorption crée de fait une soudure atomique au point d'interface de couches faites d'alliages identiques soit une épitaxie de "continuité".

Les pourcentages de poids définis par intégration sur les épaisseurs obtenues pour 3 et 4 évaporations successives de 120 secondes chacune sont Ni 80/81%, Fe 14/15%, Cu 3%, Cr 2%. Ces résultats confirment ceux obtenus au TRACOR 5500, à savoir une augmentation du pourcentage de poids de Nickel par rapport à celui du fer qui tend vers les pourcentages recherchés pour le dépôt d'alliage (80% Ni / 15% Fe) + autres.

Les épaisseurs obtenues montrent une progression d'incrément de celles-ci par couche d'évaporation de l'ordre de 80% de l'épaisseur de la couche précédente (tableaux 13 et 14).

Des essais supplémentaires furent entrepris qui avaient pour but de définir des courbes représentatives des incréments de volumes et épaisseurs de métallisation.

A cet effet 3 cm² de chacun des 3 échantillons furent enrobés d'une résine à deux composants de dureté égale à celle du substrat.

Deux des trois échantillons référencés sous les numéros 22 et 23 et représentant respectivement les pièces soumises à trois et quatre évaporations successives furent finalement sélectionnés.

Des lames formées par Cryo-ultramicrotomie et ultramicrotomie furent observées au microscope électronique de type CM12 Philips à 100 KeV au centre commun de Microscopie appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Nice. Pour pallier les écrasements et les arrachements qui peuvent arriver durant les

coupes des lames, chaque échantillon fut débité en un nombre n de fois trois lames de directions de coupe différentes A) de bas en haut B) de haut en bas et C) latéralement (figure 4). On établit ensuite une moyenne selon:

$$\frac{(A+A'+...)+(B+B'+...)+2(C+C'+...)}{4n} = \text{épaisseur de couche.}$$

Les épaisseurs de couche obtenues par cette méthode se lisent comme suit : 1) épaisseur de couche de l'échantillon 22 = 225 nm, 2) épaisseur de couche de l'échantillon 23 = 405 nm. En joignant les épaisseurs évaluées au cours des analyses précédentes pour une évaporation unique et pour deux évaporations successives à celles obtenues ci-dessus on obtient la courbe du tableau 15.

On peut remarquer qu'à chaque épaisseur supplémentaire on obtient un incrément presque égal à l'épaisseur de la couche précédente. Ceci a été vérifié jusqu'à quatre évaporations successives.

L'ensemble des études et leurs résultats ont permis d'entreprendre la fabrication d'un système de mise sous tension des creusets en alternance, avec dosage et remplissage automatique de ceux-ci pour maintenir une métallisation en continu dans la chambre sous vide constant. Cette évaporation "continue" composée en fait d'évaporations successives sans temps d'arrêt, permet d'obtenir sur le ou les mêmes substrats par des systèmes d'enroulement en va-et-vient ou à planétaire en continu, les épaisseurs requises pour des blindages définis, par exemple en cas de protection contre les champs électromagnétiques (figure 1)

Les couches formées par évaporations successives dans la même enceinte sous vide constant par la méthode qui est un des sujets de l'invention permettent, par le système de dosage et de remplissage du ou des creusets à chacune des mises sous tension successives rapprochées, d'alterner ou de créer des couches d'alliage différents à chacune des évaporations, l'une ou plusieurs de ces couches pouvant être au départ d'un métal seul ou d'autres matériaux aux fins de créer une stratification de multi-couches d'épaisseurs choisies sur le substrat pour des propriétés requises. On peut aussi faire alterner 2 ou 3 couches évaporées du même alliage à plusieurs composants, ceci résultant comme on l'a vu, en une épaisseur d'alliage homogène, et faire suivre cela d'une évaporation de matériau isolant, réfractaire ou autre et ainsi de suite avec les variantes voulues.

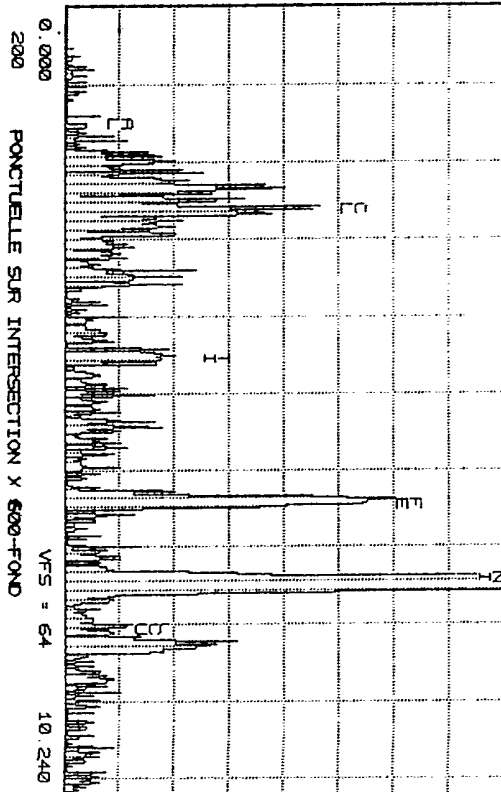
Dans la méthode choisie pour exécuter la mise en oeuvre des principes de l'invention (figure 1) le système par évaporation par effet Joule comporte une chambre d'évaporation (1) munie d'une porte (14) par laquelle on fait glisser un ensemble planétaire soit un système épicycloïdal fait d'un berceau (7) qui maintient deux couronnes porte-planètes (2) dont les planètes (8) sont les porte-substrats, le berceau étant muni de galets à friction (6) dont l'un est mû rotativement par un moteur (8), le système épicycloïdal étant assuré par la chaîne (15) et son tendeur (16).

Au centre de l'ensemble planétaire un plateau (9) sert de plateforme aux sources d'évaporation ou creusets (4) alimentés chacun en courant par les électrodes en cuivre nickelé (5) qui comprennent un neutre commun aux creusets et une arrivée de phase

séparée par creuset pour permettre un réglage précis de chacun d'eux. Des séries de godets (11) avec leur becs verseurs (13) avancent ou reculent sur commande manuelle ou automatique le long de rails (10) munis de cames (12) qui règlent le remplissage des creusets (4) avant chaque mise sous tension d'évaporation de ceux-ci selon le choix de l'alliage ou d'un autre matériau à déposer et de la séquence à suivre. Ceci se passe comme décrit pendant un cycle de mise à vide, les godets étant prédosés avant la fermeture de la porte (14). Le nombre de godets par creuset permet un nombre égal d'évaporations successives pour ce creuset et la méthode permet l'utilisation d'un nombre important de creusets.

Les becs verseurs (13) ont la longueur voulue et sont à une distance suffisante des creusets (4) pendant l'évaporation pour ne pas créer des perturbations aux cônes d'évaporations (17). Il est clair qu'un substrat formé de matériau enroulé telle que de la feuille en polymère, peut être traité de la même façon, le substrat se déroulant d'une bobine d'un côté de la chambre à vide (1) pour s'enrouler de l'autre côté, après être passé sur deux rouleaux fins et parallèles entre lesquels se déroule la surface à traiter qui défile lentement au-dessus des systèmes de creusets (4) et de leur godets-doseurs (11).

RECULE DES MINES DE PARIS - CEMEF * TUE 11-OCT-88 12:35
 Cursor: 0.000keV = 0 ROI (42) 0.000: 0.000



PONCTUELLE SUR INTERSECTION X600 -FOND
 Standardless Analysis
 25.0 KV 40.0 Degrees

i-sqd = 4.35

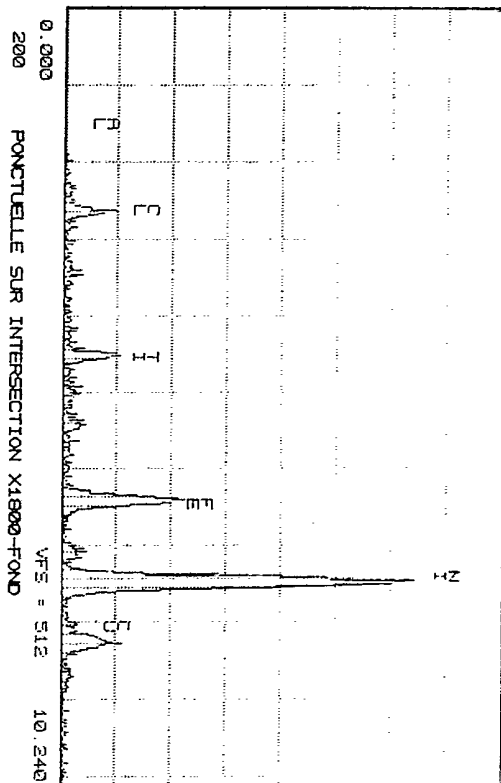
Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Cr-K	0.00981 +/- 0.00620	62 +/-
Fe-K	0.17430 +/- 0.01143	854 +/-
Ni-K	0.80539 +/- 0.02675	2951 +/-
Cu-K	0.01050 +/- 0.01890	33 +/-

ZAF Correction 25.00 KV 40.00 deg
 No. of Iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom%	Wt%
Cr-K	0.010	1.024	1.031	0.858	1.01	0.90
Fe-K	0.176	1.018	1.012	0.793	15.00	14.38
Ni-K	0.814	0.996	1.031	1.000	82.96	83.59
Cu-K	0.011	1.043	1.021	1.000	1.04	1.13
Total=					100.00%	

TABLEAU 1

RECULE DES MINES DE PARIS - CEMEF * TUE 11-OCT-88 12:41
 Cursor: 0.000keV = 0 ROI (42) 0.000: 0.000



PONCTUELLE SUR INTERSECTION X1800-FOND
 Standardless Analysis
 25.0 KV 40.0 Degrees

i-sqd = 13.13

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Cr-K	0.01886 +/- 0.00175	334 +/-
Fe-K	0.17639 +/- 0.00478	2435 +/-
Ni-K	0.78533 +/- 0.01211	8108 +/-
Cu-K	0.01942 +/- 0.00421	171 +/-

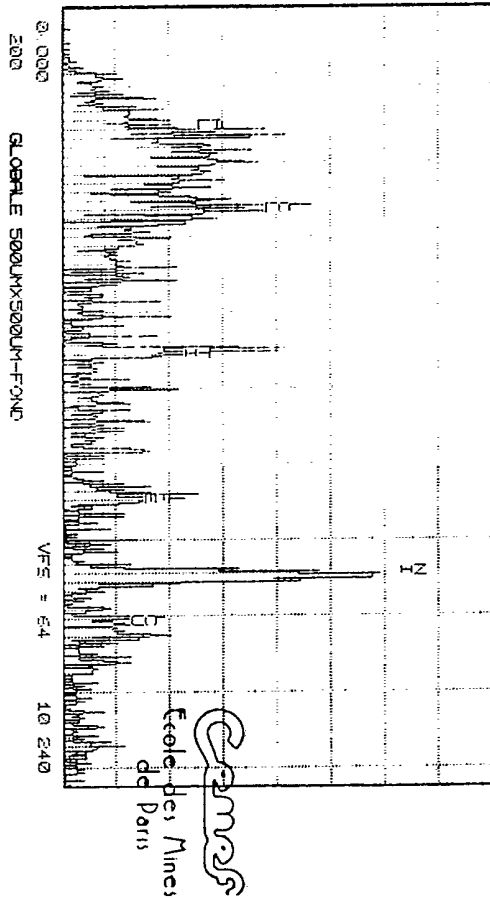
ZAF Correction 25.00 KV 40.00 deg
 No. of Iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom%	Wt%
Cr-K	0.019	1.023	1.031	0.861	1.94	1.73
Fe-K	0.178	1.017	1.014	0.800	15.31	14.68
Ni-K	0.793	0.996	1.023	1.000	80.84	81.50
Cu-K	0.020	1.042	1.023	1.000	1.91	2.09
Total=					100.00%	

TABLEAU 2

Camel
 Ecole des Min
 de Paris

RECULE DES MINES DE PARIS - CENEH A TUE 11-OCT-88 12:19
 Cur sor : 0.000kev = 0 ROI (42) 0 000: 0 000



GLOBAL 500UMX500UM-FOND
 Standardless Analysis
 25.0 KV 40.0 Degreee
 Chi-sqd = 7.64

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Cr-K	0.0110 +/- 0.01948	22 +/- 39
Fe-K	0.19959 +/- 0.06884	311 +/- 45
Ni-K	0.75715 +/- 0.05315	883 +/- 68
Cu-K	0.03215 +/- 0.03130	32 +/- 51

ZAF Correction 25.00 KV 40.00 deg
 No. of iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	f	Atom%	wt%
Cr-K	0.011	1.022	1.031	0.860	1.14	1.02
Fe-K	0.202	1.016	1.042	0.806	17.44	18.74
Ni-K	0.785	0.995	1.036	1.000	78.24	78.61
Cu-K	0.082	1.041	1.025	1.000	3.18	3.47
Total:					100.00%	

TABLEAU 3

RECULE DES MINES DE PARIS - CENEH A TUE 11-OCT-88 14:56
 Cur sor : 0.000kev = 0 ROI (42) 0 000: 0 000

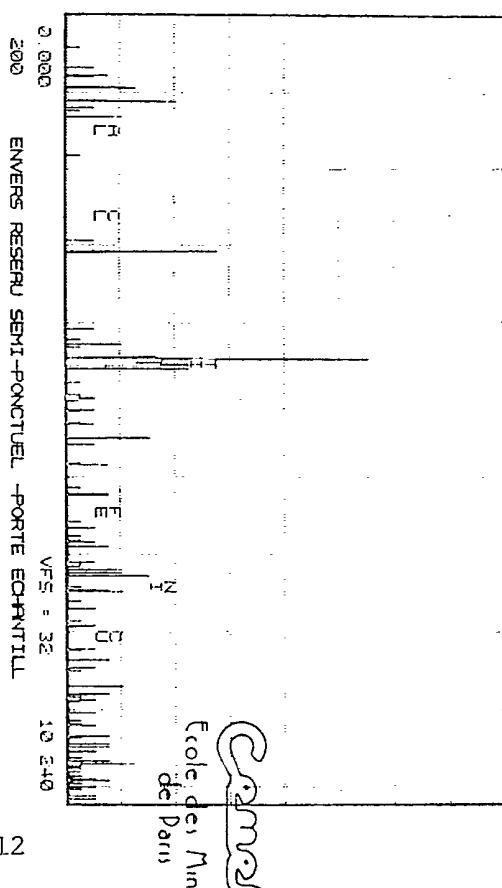


TABLEAU 4

*ÉCOLE DES MINES DE PARIS - CEMEF * TUE 11-OCT-88 12:00
 CURSOR: 0 000keV = 0 F01 (42) 0 000: 0 000

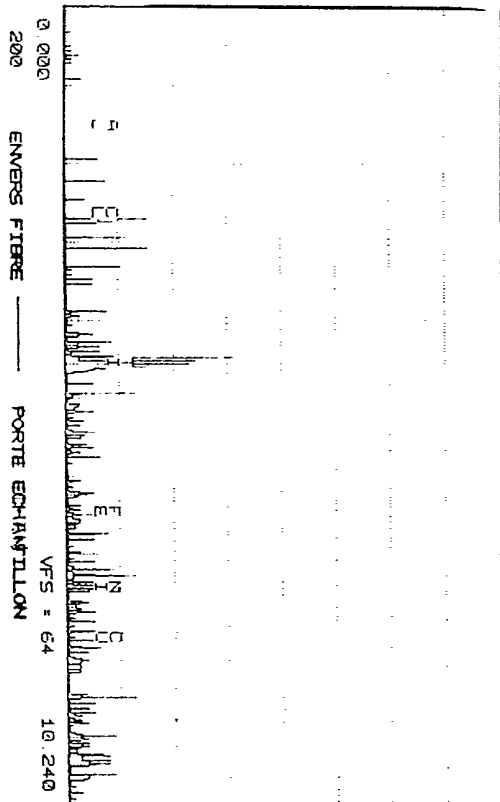


TABLEAU 5

*ÉCOLE DES MINES DE PARIS - CEMEF * TUE 11-OCT-88 12:00
 RESIDU SUR CREUSET NO 2MX2MX-FOND
 ZAF Correction 25.00 KV 40.00 deg
 No. of Iterations = 2

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom%	Wt%
Cr-K	0.000	1.025	1.032	0.655	0.00	0.00
Fe-K	0.156	1.019	1.010	0.776	13.04	12.45
Ni-K	0.556	0.397	1.025	1.000	86.96	87.51
Cr-K	0.000	1.044	1.017	1.000	0.00	0.00
Qualitative Element Identification						Total = 100.00%

SAMPLE ID: RESIDU SUR CREUSET NO 2MX2MX-FOND

POSSIBLE IDENTIFICATION

S KA OR NO LAP OR TL MA
 NI KA KB
 P KA OR ZR LAP
 FE KA
 CL TE OR PD LA

PEAK LISTING

1	2	3	4	5	6
2.000	2.314	2.853	6.401	7.462	8.285
1425 P KA OR ZR LAP	156167 S KA OR NO LAP	577 PD LA	891 FE KA	3665 NI KA	798 NI KB

*ÉCOLE DES MINES DE PARIS - CEMEF * TUE 11-OCT-88 13:36
 CURSOR: 0 000keV = 0 F01 (42) 0 000: 0 000

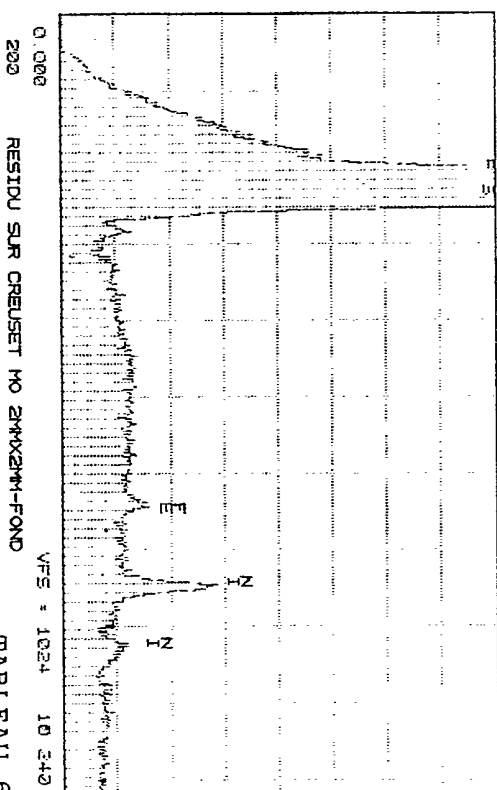
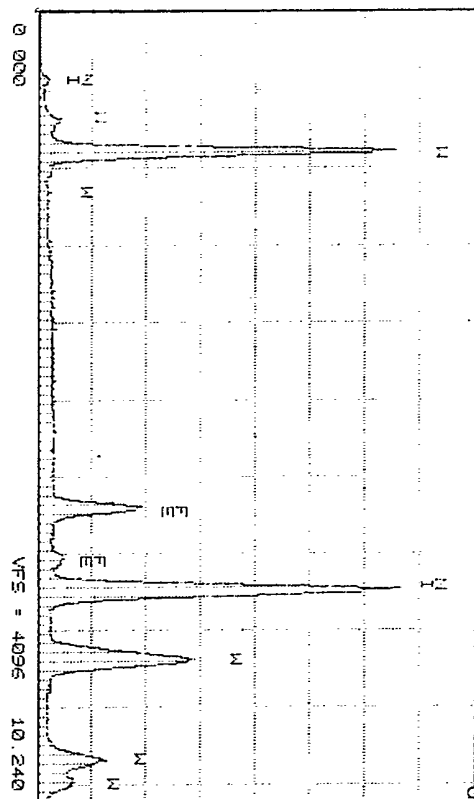


TABLEAU 6

Cam
 École des Min
 de Paris

ÉCOLE DES MINES DE PARIS - CEMEF *
 CURSOR: 0 000kev 0 ROI C122 0 000: 0 000

TUE 11-OCT-88
 École des Mines de Paris



RESIDU SUR CREUSET M 200X20M-FOND
 Standardless Analysis
 25.0 KV 40.0 Degrees

Chi-sqd = 118.87

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Cr-K	0.00126 +/- 0.000089	162 +/- 14
Fe-K	0.16129 +/- 0.00807	16108 +/- 207
Ni-K	0.82831 +/- 0.00710	61850 +/- 530
Cu-K	0.00914 +/- 0.000234	581 +/- 149

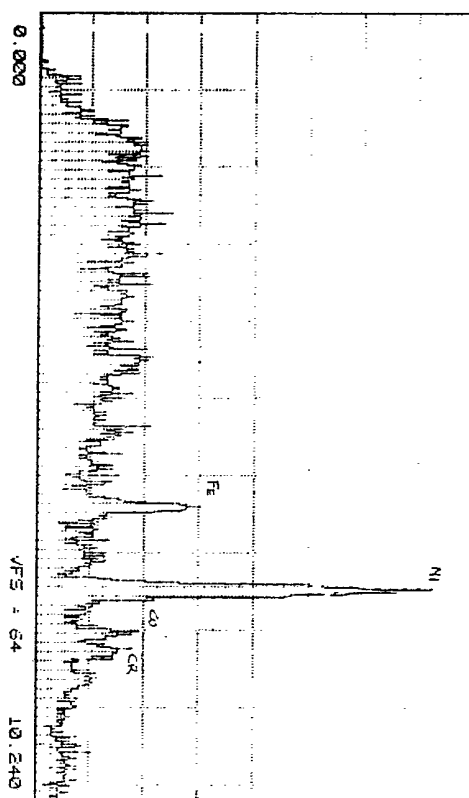
ZAF Correction 25.00 KV 40.00 deg
 No. of iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom%	Wt%
Cr-K	0.001	1.024	1.032	0.856	0.13	0.12
Fe-K	0.163	1.018	1.010	0.781	13.70	13.11
Ni-K	0.833	0.997	1.027	1.000	85.27	85.79
Cu-K	0.009	1.044	1.018	1.000	0.90	0.98

TABLEAU 7

ÉCOLE DES MINES DE PARIS - CEMEF *
 CURSOR: 0 000kev 2

MON 30-JAN-89 10:10C



4 EVAP M
 Standardless Analysis
 25.0 KV 35.0 Degrees

Chi-sqd = 0.90

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Cr-K	0.03815 +/- 0.02345	51 +/- 5
Fe-K	0.16388 +/- 0.03533	316 +/- 62
Ni-K	0.75307 +/- 0.05833	1045 +/- 25
Cu-K	0.04040 +/- 0.05248	48 +/- 27

ZAF Correction 25.00 KV 35.00 deg
 No. of iterations = 2

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom%	Wt%
Cr-K	0.038	1.021	1.034	0.871	3.34	3.52
Fe-K	0.165	1.015	1.021	0.814	14.84	14.24
Ni-K	0.755	0.994	1.039	1.000	77.82	77.92
Cu-K	0.040	1.041	1.028	1.000	3.97	4.23
Total= 100.00%						

École des Mines de Paris

TABLEAU 8

INFORMATIONS RELATIVES A L'EVAPORATION SOUS VIDE D' ELEMENTS PREMELANGES

Element	Atom. Nbre Pds	Dens.(20°C) Gr/cm ³	Fusion C°	Ebul. C°	Struct. Crist.	Const. Réseau Crist.	Conduct. (Ω -m) ⁻¹	Perméab.	Epaisseur de peau (s)		
									60Hz	1KHz	1MHz
Ni	28 58,69	8,9	1455	2730	CFC	3,5167	$1,3 \times 10^7$	1×10^2	0,18	4,40	0,014
Fe	26 55,85	7,87	1539	2740	CC	2,8606	$1,0 \times 10^7$	2×10^2	0,14	0,35	0,011
Cr	24 52,01	7,19	1890	2500	CC	2,8787	$3,8 \times 10^7$	1	1,00	2,6	0,081
Cu	29 63,64	8,96	1083	2600	CFC	3,6080	$5,8 \times 10^7$	1	0,85	2,1	0,066

Evaporations successives (C°) et formations estimées d'alliages intermédiaires.

Pourcentages du prémélange et de l'alliage résultant.

C° à 10 ⁻⁴ Torr		% mélange	% alliage
Ni	1535	75	80
Fe	1207	8	14
Cr	1430	2	2
Cu	1032	5	4

(1032) % au départ

(fuite en enceinte et impuretés)

Notes 1) CFC = cubique face centrée
CC = cubique centré

2) L'alliage obtenu a une perméabilité relative de $= 2 \times 10^4$ et l'épaisseur de peau se lit 0,037 (60Hz) 0,092 (1KHz) 0,0029 (1MHz)

3) Pour éviter aux composants de s'allier à la source en tungstène (w) la composition ne doit pas avoir plus de 1/3 de Fer doux (à moins de 20 p.p de carbone)

TABLEAU 9

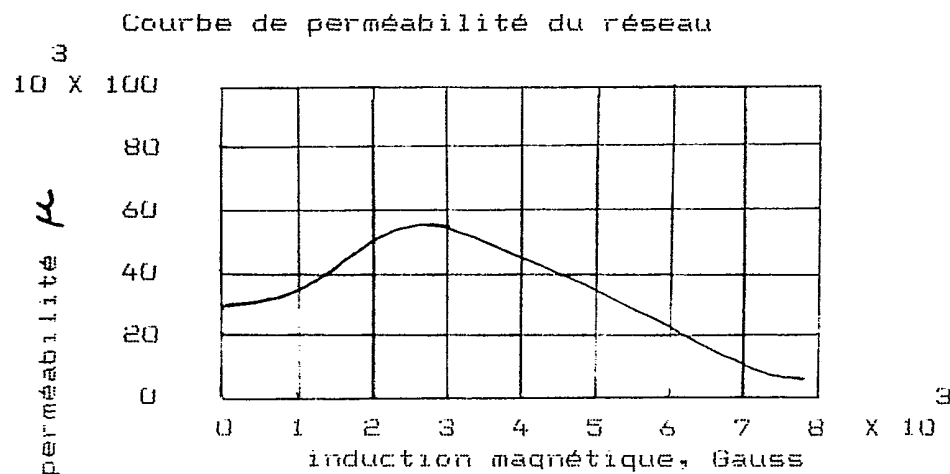
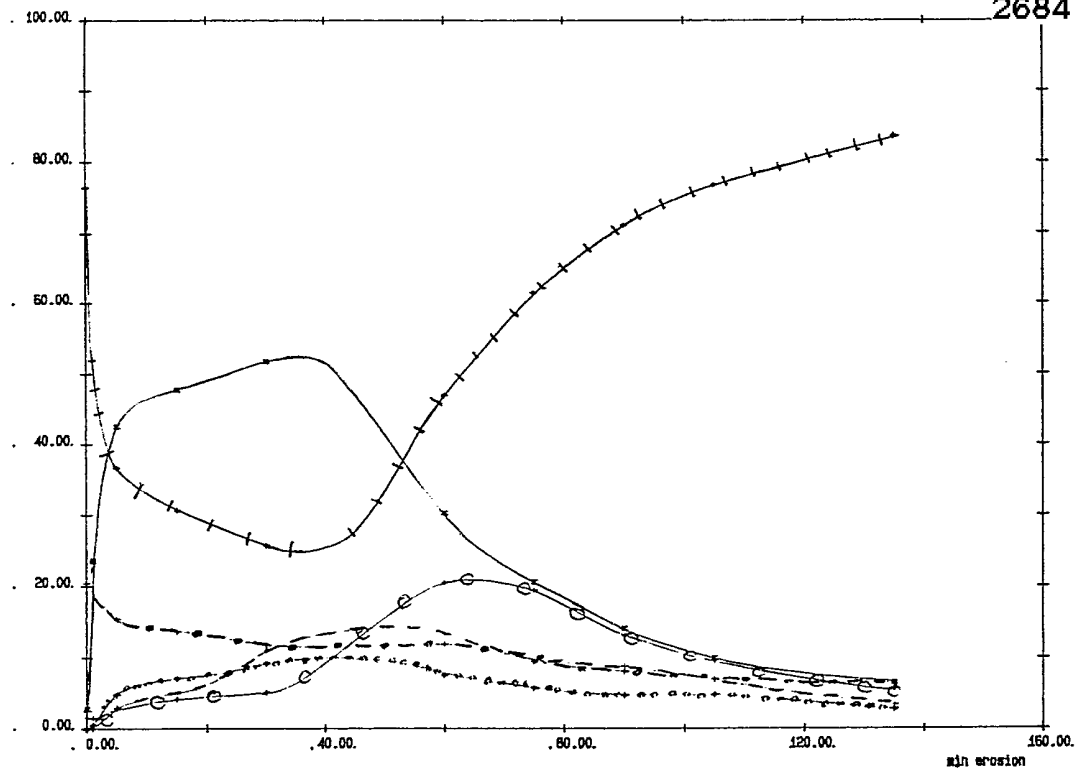


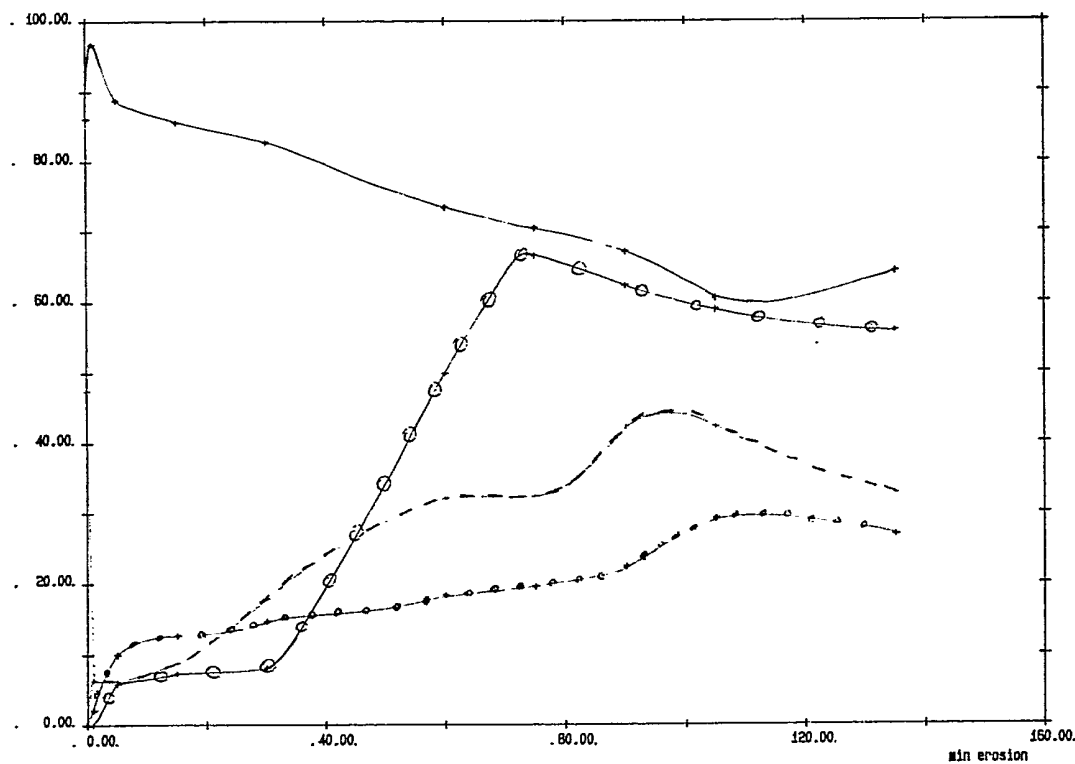
TABLEAU 10



PROFIL DES CONCENTRATIONS (XPS)

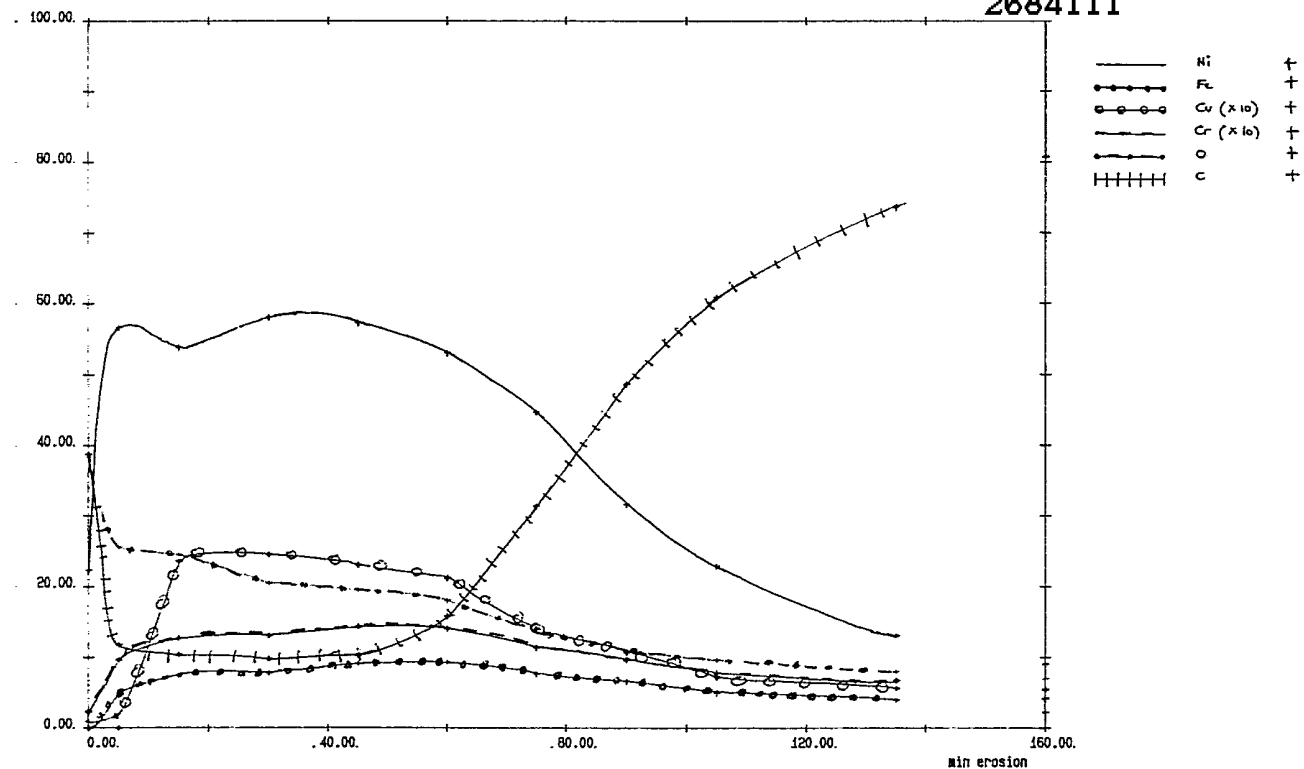
TABLEAU 11

Evap.Oct.88 / W 2.30 min



PROFIL DES CONCENTRATIONS (XPS)

TABLEAU 12

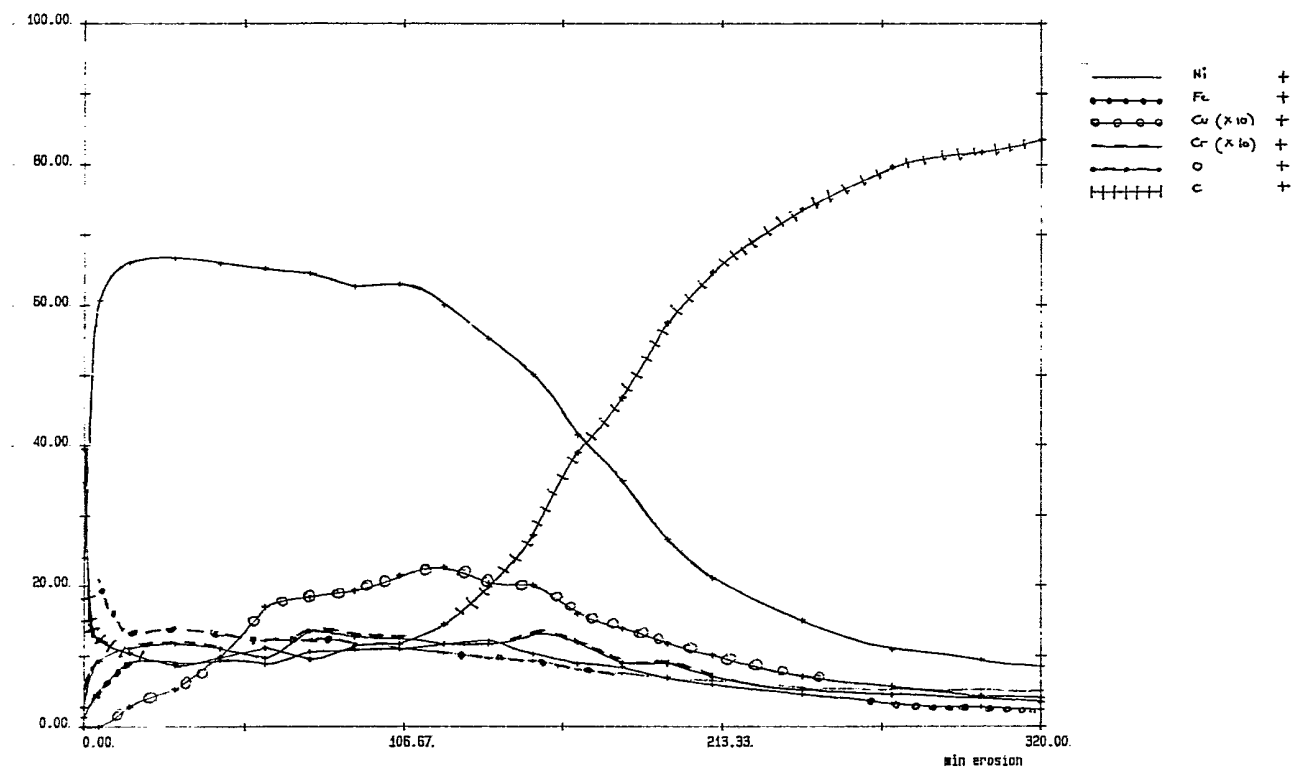


PROFIL DES CONCENTRATIONS (XPS)

TABLEAU 13

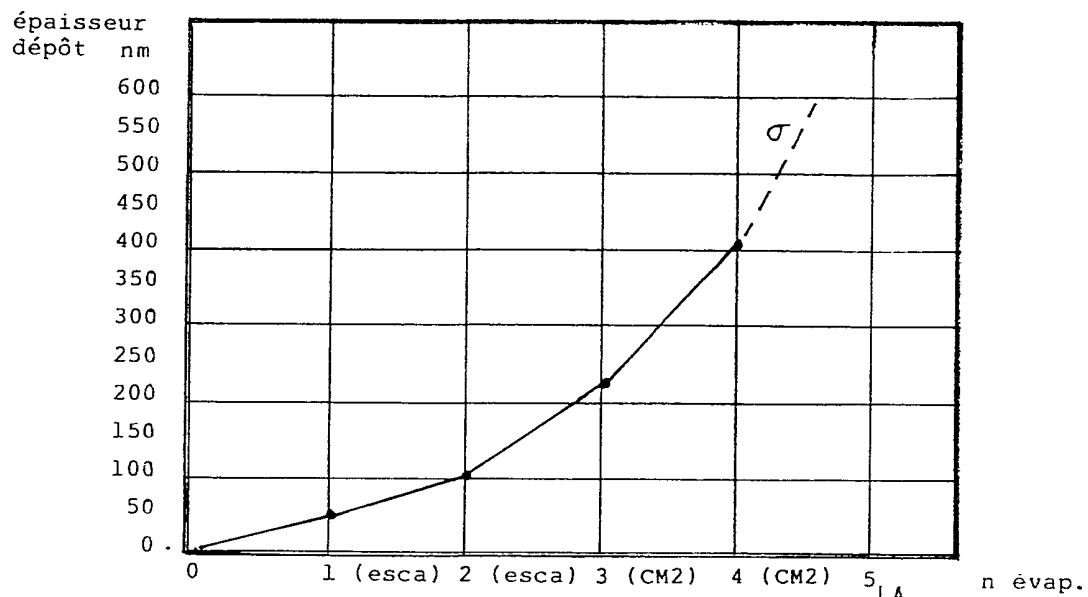
pourc.at.

23 / 4 EVAP. 2 min / W



PROFIL DES CONCENTRATIONS (XPS)

TABLEAU 14



Evap. :	0,15 grs
t :	120 s
A :	14

$$\sigma = \text{MOYENNE } \frac{A+B+2C}{4}$$

DIRECTION DES COUPES

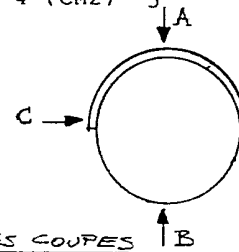


TABLEAU 15

REVENDICATIONS

- 1) Evaporation par effet Joule dans une chambre mise sous vide, de plusieurs matériaux de déposition choisis selon un procédé caractérisé par le fait que ces matériaux préférentiellement des métaux en poudre ou en fins granules, sont d'abord intimement mélangés entre eux, ensuite placés dans une source d'évaporation ou creuset, et portés à un point de tension de vapeur qui les fait s'évaporer simultanément pour se déposer sur un substrat sous la forme d'un alliage homogène à haut indice de réflexion de sa surface et à bonne orientation cristalline.
- 2) Evaporation selon la revendication 1) caractérisée par le fait que celle-ci peut se faire au départ de plusieurs creusets en fonction de la surface à recouvrir.
- 3) Evaporation selon les revendications 1) et 2) caractérisée par le fait que le dépôt qui en résulte est fait sur un substrat maintenu à basse température pour que celui-ci, s'il est fragile, ne subisse pas de dommage et garde une bonne stabilité dimensionnelle.
- 4) Evaporation selon les revendications 1) et 2) permettant en utilisant une température basse du substrat d'obtenir une orientation cristalline améliorée.
- 5) Evaporation selon les revendications 1) et 2) caractérisée par le fait que le substrat est maintenu par des bandes souples, magnétisées pour aider également l'orientation cristalline de l'alliage à déposer.
- 6) Procédé d'évaporation sous vide par effet Joule plus particulièrement selon les revendications 1) et 2), caractérisé par le fait que pendant le même cycle de vide de la chambre d'évaporation, plusieurs évaporations identiques sont faites successivement pour augmenter l'épaisseur du dépôt et obtenir une couche dont l'épaisseur peut être définie d'avance et cette couche forme un dépôt d'alliage homogène.
- 7) Procédé d'évaporation sous vide par effet Joule plus préférentiellement selon les revendications 1) et 2), caractérisé par le fait que pendant le même cycle de vide de la chambre d'évaporation, plusieurs évaporations non identiques ou partiellement identiques sont faites successivement pour former des couches d'épaisseurs variables séparées selon le choix par des couches d'autres matériaux et même pour former des couches totalement différentes les unes des autres, le tout formant ainsi une couche finale stratifiée selon les variances désirées.

- 8) Procédé d'évaporation sous vide par effet Joule préférablement selon les revendications 1) et 2), caractérisé par le fait que l'obtention des résultats décrits aux revendications 6) et 7) se fait par l'utilisation dans l'enceinte d'évaporation sous vide d'un système de godets verseurs dosés préalablement de matériaux ou de mélanges de matériaux à évaporer permettant un choix de remplissages successifs alternant avec les mises sous tension des des creusets selon des ampérages choisis en fonction du ou des matériaux à évaporer successivement, le vide étant lui-même, si nécessaire, augmenté ou diminué pour les mêmes raisons.
- 9) Procédé d'évaporation selon les revendications 8) et 9) et de préférence également selon les revendications 1) et 2) caractérisé par le fait que des évaporations successives de matériaux sélectionnés par creuset forment des couches en bandes parallèles de composition différente sur un même substrat.

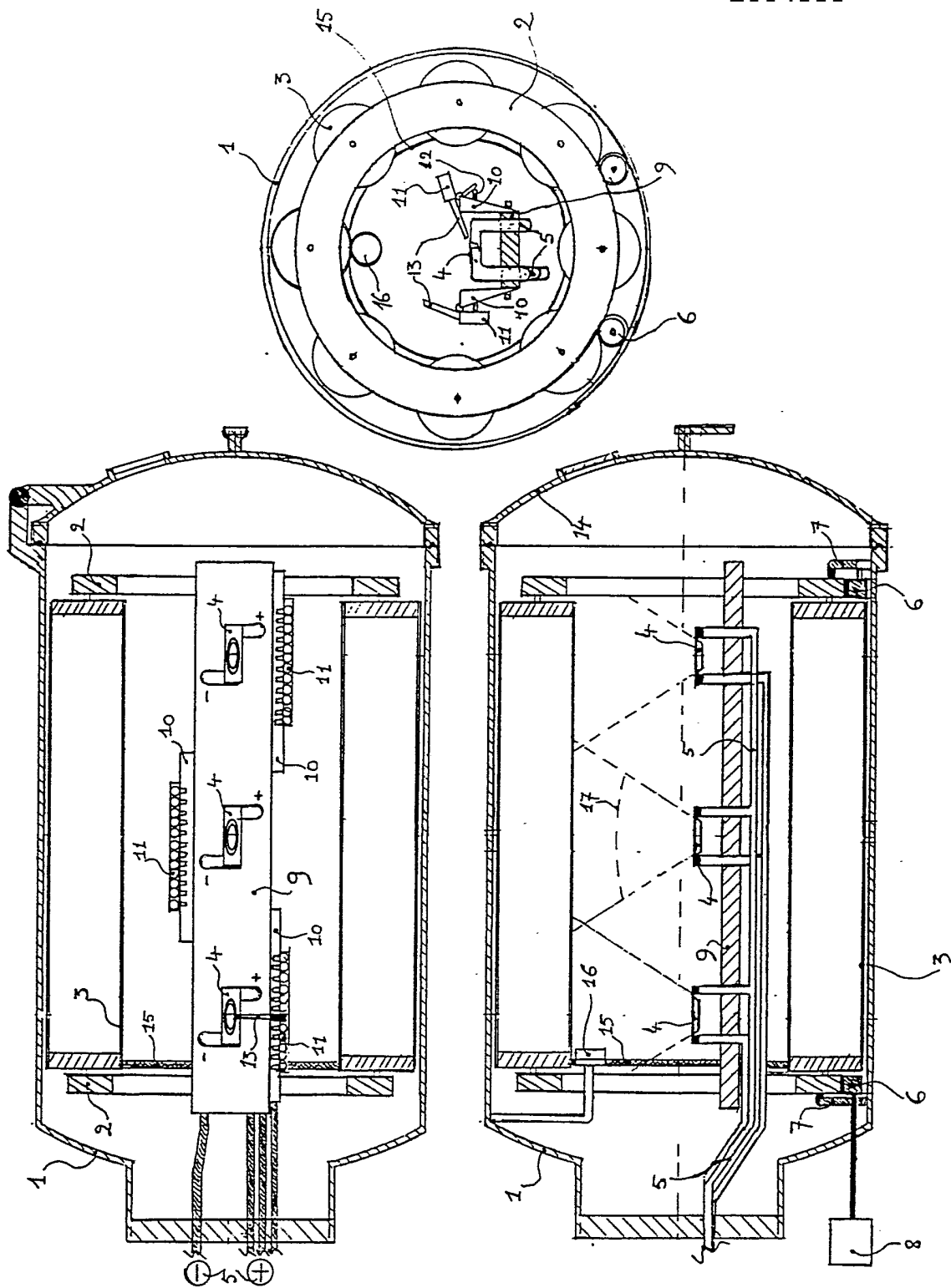
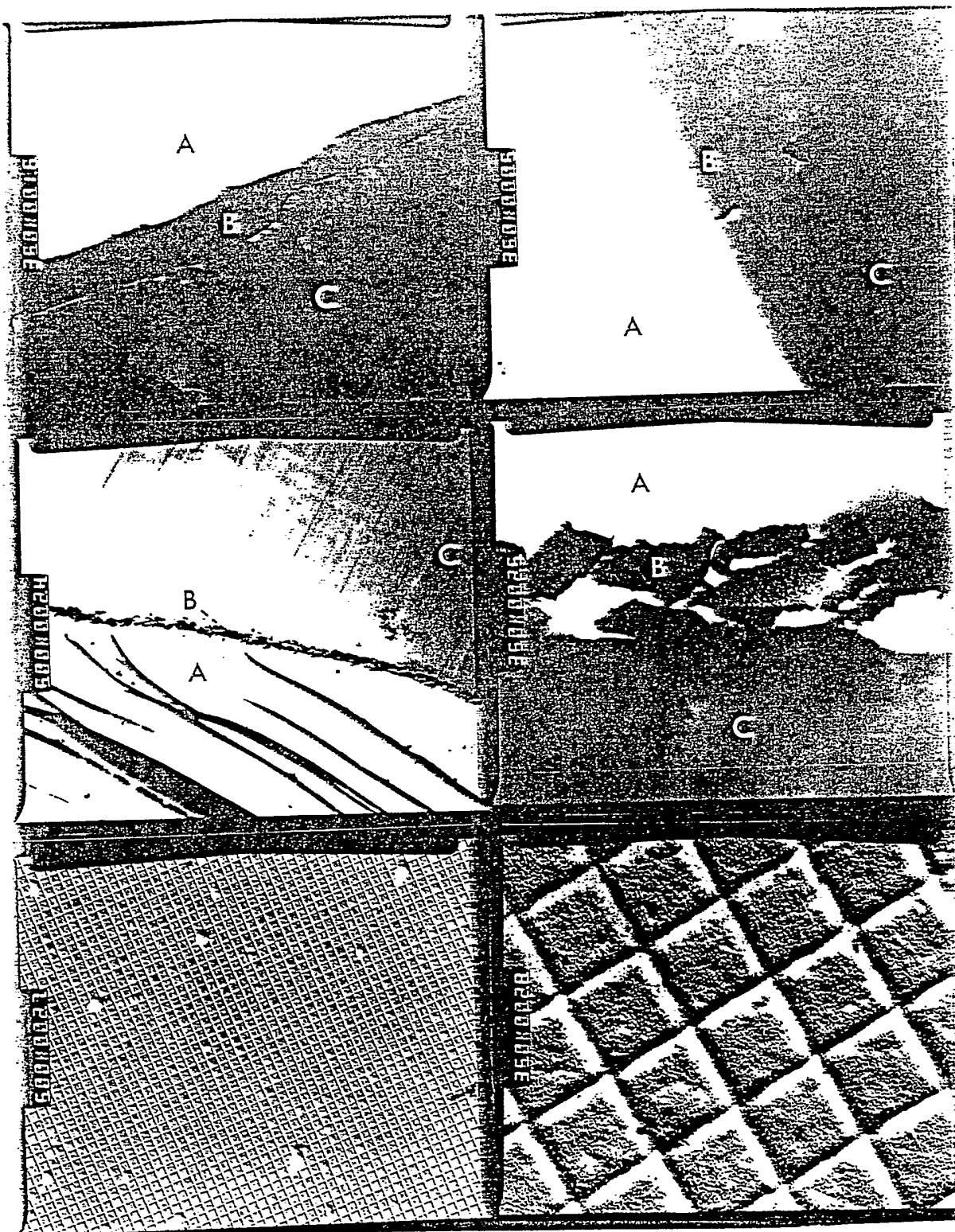


FIGURE 1





EXEMPLE DE GRANDISSEMENTS - RESEAU OPTIQUE 2160 LIGNES

FIGURE 4

- cliché 27 - étalonnage de grandissement 5 K = réel 4580
 cliché 28 - étalonnage de grandissement 35 K = réel 42120
 Section A = fibre Section B = dépôt Section C = enrobage résine.
 cliché 24 - fragmentation du dépôt B sinon homogène, due à la microtomie.
 cliché 25 - grandissement confirmant 24 - Les fragments, s'ils sont réunis, se marient entre eux
 cliché 16 - montre l'homogénéité du dépôt B (un écrasement partiel dû à la microtomie).
 cliché 05 - montre l'homogénéité du dépôt B (une prise et un fragment dus à la microtomie).

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	30/94
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US-A-3 202 951 (KRINSKY) * colonne 4, ligne 47 - colonne 5, ligne 14 * ---	1,8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.C.I.S) C23C
A	BE-A-565 082 (METROPOLITAN VICKERS ELECTRICAL CO.) * page 3, ligne 22 - page 4, ligne 25 * ----	1,5	
A	US-A-4 544 571 (MILLER) * revendications 1,7 * -----	3,7	
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
20 Avril 1994		Patterson, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire			