

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/007459 A1

(43) Date de la publication internationale
19 janvier 2012 (19.01.2012)

PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
B05D 1/18 (2006.0 1) B05D 3/04 (2006.0 1)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP201 1/061850
- (22) Date de dépôt international :
12 juillet 2011 (12.07.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1055 82 1 16 juillet 2010 (16.07.2010) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS 6) [FR/FR]; 4, Place Jussieu, F-75005 Paris (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).
UNIVERSITE PARIS-SUD 11 [FR/FR]; 15 avenue Georges Clémenceau, F-91405 Orsay Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GROSSO, David [FR/FR]; 20 rue des Francs Bourgeois, F-91630 Cheptainville (FR). BOISSIERE, Cédric [FR/FR]; 9 Résidence de la Haie du Pont A, F-91 140 Villebon Sur Yvette (FR). SANCHEZ, Clément [FR/FR]; 48 avenue du Maréchal Foch, F-01440 Bure Sur Yvette (FR). ALBOUY, Pierre Antoine [FR/FR]; 10 rue Charles Fourier, F-75013 Paris (FR).
- (74) Mandataires : PARZY, Benjamin et al.; Cabinet Boettcher, 16 rue Médéric, F-75017 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR DEPOSITING A LAYER ON THE SURFACE OF A SUBSTRATE

(54) Titre : PROCEDE DE DEPOT D'UNE COUCHE A LA SURFACE D'UN SUBSTRAT

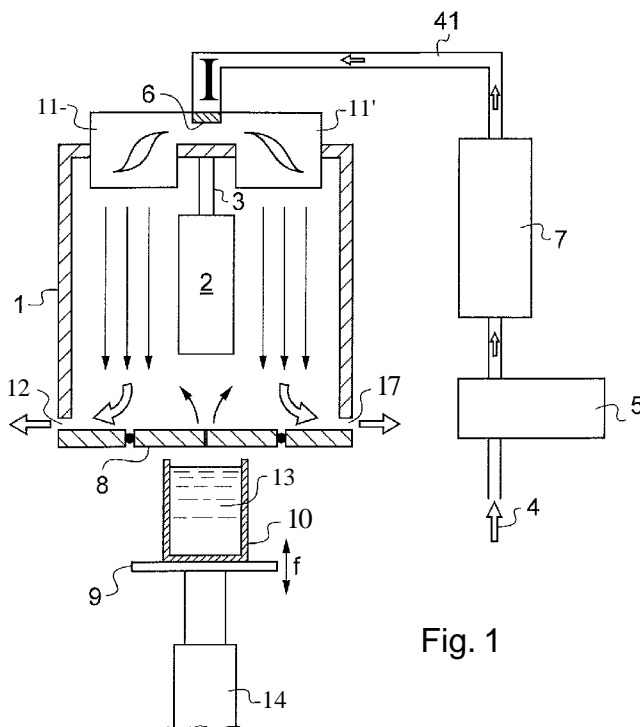


Fig. 1

(57) Abstract : The aim of the invention is to provide a method for depositing a layer on at least part of the surface of a substrate by at least partially immersing the substrate in a solution including a solvent and at least one compound for forming the layer, then drying the substrate, which is carried out at least partially in an atmosphere which is isolated from the solution. According to the invention, the immersion in the solution and the drying of the substrate are carried out in a single chamber in a controlled atmosphere.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de dépôt d'une couche sur au moins une partie de la surface d'un substrat par immersion au moins partielle du substrat dans une solution comprenant un solvant et au moins un composé destiné à former la couche, puis par séchage du substrat qui s'effectue au moins partiellement dans une atmosphère qui est isolée de la solution. Selon l'invention, l'immersion dans la solution et le séchage du substrat s'effectuent dans une même enceinte à atmosphère contrôlée.

WO 2012/007459 A1

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.1 7.iii)*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Procédé de dépôt d'une couche à la surface d'un substrat

L'invention concerne un procédé de dépôt d'une couche sur au moins une partie de la surface d'un substrat.

ARRIERE -PLAN DE L'INVENTION

5 II est connu un dépôt d'une couche sur au moins une partie de la surface d'un substrat par mise en contact de ladite surface avec une phase liquide contenant générale-
ment un ou plusieurs composés en suspension ou dissous dans un solvant, ou une phase de type sol gel. La mise en
10 contact peut être réalisée par enduction par une phase liquide ou immersion dans une phase liquide du substrat, ou encore par passage du substrat sous un rideau de phase liquide. La couche est ensuite formée par évaporation du solvant à la surface du substrat, évaporation éventuellement
15 suivie d'un ou plusieurs traitements de la couche en formation, de type chauffage afin de faire réagir/transformer/durcir les composés ou de modifier au moins superficiellement la couche en formation, et obtenir ainsi la couche avec la composition et les propriétés vou-
20 lues. On connaît des techniques de ce type sous respectivement les termes anglo-saxons de « spin coating » et « dip coating » .

Avec ce type de technique de dépôt, on comprend que le contrôle de l'épaisseur, de l'homogénéité, et, de façon
25 plus générale, de la qualité de la couche est délicat, car il dépend de nombreux paramètres. En effet, notamment quand on choisit d'immerger le substrat dans une solution, l'épaisseur de la couche finale obtenue peut être choisie en fonction de la vitesse avec laquelle on retire le sub-
30 trat de la solution, mais le contrôle des différents paramètres de dépôt de ce type (vitesse de retrait du substrat de la solution, conditions de température...) ne suffit pas toujours à maîtriser parfaitement les caractéristiques de la couche.

35 II est connu du document W0 93/11079 un procédé de dépôt d'une couche sur un substrat pour lequel l'étape

d'immersion du substrat se fait dans une première enceinte et l'étape d'évaporation du solvant à la surface du substrat dans une deuxième enceinte, les deux enceintes étant séparées par une paroi et un élément d'isolation. De cette façon, l'évaporation du solvant s'effectue dans une atmosphère isolée de la solution, la solution restant dans la première enceinte.

Toutefois, il est nécessaire de déplacer le substrat d'une enceinte à une autre à travers l'élément d'isolation ce qui a tendance à contrarier ou à modifier l'évacuation de la couche.

BUT DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des techniques de dépôt d'une couche évoquées précédemment, en proposant un nouveau procédé de dépôt et un nouveau dispositif de dépôt qui puissent, notamment, permettre d'améliorer davantage le contrôle des propriétés des couches ainsi obtenues.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de dépôt d'une couche sur au moins une partie de la surface d'un substrat par immersion au moins partielle du substrat dans une solution comprenant un solvant et au moins un composé destiné à former la couche, puis par séchage du substrat qui s'effectue au moins partiellement dans une atmosphère qui est isolée de la solution. Selon l'invention, l'immersion dans la solution et le séchage du substrat s'effectuent dans une même enceinte à atmosphère contrôlée.

Le composé au sens de l'invention comprend un ou plusieurs composés non volatils qui, une fois séchés et éventuellement traités, vont devenir les constituants majeurs de la couche, éventuellement après transformation chimique et/ou réaction entre eux.

En effet, il s'est avéré que la période de séchage du procédé de dépôt, c'est-à-dire la période correspondant à l'évaporation du solvant (et éventuellement de certains au-

très composants de la solution) avait une influence certaine sur les propriétés de la couche obtenue: l'évaporation du solvant de la phase liquide déposée à la surface du substrat, en l'absence de précautions particulières, se trouve être en compétition avec l'évaporation naturelle du solvant de la solution dans lequel a été immergé le substrat, si, une fois le substrat retiré de la solution, la solution reste dans la même atmosphère que le substrat en cours de séchage. Cet inconvénient est encore augmenté lorsque la solution reste dans la même atmosphère confinée d'une enceinte. L'évaporation de solvant provenant de la solution vient en fait perturber la pression de vapeur saturante de l'atmosphère dans laquelle se trouve le substrat, et vient contrarier/modifier l'évaporation du solvant provenant du substrat en cours de séchage.

Les inventeurs ont pris en considération ce phénomène et ont pris soin d'isoler le substrat en cours de séchage de la solution dans lequel il a été préalablement immergé, de façon à supprimer cette compétition difficile à maîtriser, ou tout au moins à la limiter à un laps de temps très court. De fait, avec cette précaution, on maîtrise nettement mieux le séchage de la couche par évaporation du solvant qu'elle contient, la tension de vapeur de solvant régnant dans l'atmosphère où se trouve le substrat ne résultant que de la quantité de solvant provenant de la couche en formation. Et si l'on pratique le dépôt de la couche dans une enceinte fermée, on a alors les moyens de contrôler finement la composition de l'atmosphère de l'enceinte, d'en contrôler l'évolution, par exemple d'évacuer progressivement les vapeurs de solvant ou d'ajouter dans l'atmosphère de l'enceinte des composés volatils qui vont agir sur la composition de la couche, sans qu'il n'y ait, en plus, à prendre en compte des perturbations créées par des vapeurs de solvant qui proviendraient de la solution.

Or retirer rapidement le substrat de la solution pour le placer dans une enceinte à atmosphère contrôlée expose-

rait temporairement le substrat à l'air libre ce qui
contrarierait ou modifierait l'évacuation de la couche. De
façon avantageuse, en gardant le substrat dans une même en-
ceinte, on peut mieux maîtriser l'évacuation du solvant
5 provenant de la couche en formation, voire modifier la com-
position chimique ou les propriétés physico-chimiques de la
couche en modifier les paramètres de cette atmosphère (tem-
pérature, composition ...).

Concrètement, selon un mode de réalisation privilégié
10 de l'invention, la solution est introduite dans l'enceinte
à atmosphère contrôlée pour procéder à l'immersion du subs-
trat, et est évacuée de l'enceinte à atmosphère contrôlée
lors du séchage du substrat. Par exemple, la solution est
contenue dans une cuve déplaçable pour être introduite dans
15 l'enceinte et évacuée de celle-ci, notamment par un mouve-
ment de translation de la cuve par rapport à l'enceinte.

Il est aussi envisageable que ce soit l'enceinte qui
soit mobile par rapport à la solution. Il est aussi envisa-
20 geable que le substrat ne soit pas disposé dans une en-
ceinte lors de son immersion et de son séchage et que la
solution soit contenue dans une cuve munie d'un système de
fermeture de type couvercle pour éviter l'évaporation des
composés volatils que la solution peut comprendre entre
25 deux immersions de substrat.

De préférence, on maintient une atmosphère contrôlée
dans l'enceinte en organisant à l'intérieur de celle-ci un
flux de gaz traversant.

Le gaz peut être inerte ou non, il peut avoir des pro-
30 priétés venant modifier celles de la couche en formation,
par exemple il peut présente des propriétés réductrices ou
oxydantes, acide ou basique, ou être à une température par-
ticulière influençant la composition de la couche en forma-
tion.

35 On peut prévoir de chauffer le flux de gaz traversant,
notamment avant d'entrer dans l'enceinte à atmosphère

contrôlée. On peut également prévoir de chauffer directement l'intérieur de la chambre, celle-ci comportant alors des éléments chauffants comme des résistances ou des circuits de circulation d'un fluide caloporteur.

5 Le chauffage peut être modéré, de 50 à 100° C par exemple, pour accélérer l'évacuation d'un solvant de type organique ou aqueux. On peut aussi choisir de chauffer ce flux de gaz à une température nettement plus élevée (jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius), directement,
10 ou dans un second temps après l'évaporation de l'essentiel du solvant, afin, notamment, de durcir la couche.

On peut effectuer dans l'enceinte des traitements de la couche avant, pendant et/ou après séchage total, notamment du type traitement chimique en phase vapeur, traitement
15 à haute température. La composition de la couche traitée avant, pendant et/ou après séchage dépendra de celle de l'atmosphère contrôlée et des échanges chimiques entre couche et atmosphère. Ces échanges sont régis par des équilibres condensation/évaporation, équilibres existants pour
20 toutes les espèces chimiques connues.

L'invention a également pour objet un dispositif pour mettre en œuvre du procédé décrit précédemment et qui comporte :

- une enceinte ;
- 25 - des moyens de maintien du substrat à l'intérieur de l'enceinte ;
- des moyens d'introduction de la solution dans l'enceinte et d'évacuation de celle-ci ;
- des moyens de contrôle de l'atmosphère à
30 l'intérieure de l'enceinte.

Les moyens d'introduction et d'évacuation de la solution peuvent aussi comprendre :

- une cuve recevant la solution montée mobile par rapport à l'enceinte pour y entrer et en sortir ;
- 35 - des moyens de passage au travers de la paroi de l'enceinte pour permettre l'entrée et la sortie de la cuve

par ces moyens de passage.

Les moyens de passage peuvent comprendre avantageusement au moins une trappe qui est poussée par la cuve pour s'ouvrir lors de l'introduction de la cuve dans l'enceinte et qui se referme automatiquement lors de l'évacuation de la cuve.

Ceci peut être réalisé de façon purement mécanique, les parois de la cuve venant appuyer sur une trappe de l'enceinte et provoquer son ouverture, la trappe se refermant, par exemple, sous le simple effet de la gravité ou par retour élastique. On peut prévoir aussi un système automatisé avec l'utilisation, par exemple, de capteurs de présence détectant que la cuve est au voisinage immédiat du moyen d'ouverture de l'enceinte.

L'invention a également pour objet l'application du procédé ou du dispositif précédemment décrits à la formation de couches sol gel de type oxyde, oxynitride et/ou oxycarbure de métal et/ou de silice, ou encore de couches organique ou siliciée, les épaisseurs des couches pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Les substrats auxquels peut s'appliquer l'invention peuvent aussi être très variés : il peut s'agir de substrats plans ou courbes, par exemple en verre, la couche étant déposée sur l'une des faces ou sur l'ensemble des faces de ce type de substrats. Le procédé de dépôt de l'invention est particulièrement approprié pour couvrir entièrement des substrats tridimensionnels. Le dépôt de couches peut servir à conférer aux substrats différentes propriétés, notamment d'ordre optique, mécanique, voir servir d'enrobage de produits dans le domaine agroalimentaire ou de la galénique.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière de la description qui va suivre et des dessins annexés, illustrant un mode de réalisation non limitatif de l'invention.

Il sera fait référence aux figures des dessins an-

nexés, où :

- la figure 1 représente en coupe un dispositif selon l'invention,

5 - les figures 2a, 2b, 2c, 2d représentent les étapes du dépôt d'une couche sur un substrat à l'aide du dispositif selon la figure 1.

Ces figures sont volontairement très schématiques et ne respectent pas l'échelle entre les différents composants représentés afin d'en faciliter la lecture, chaque élément représenté conservant la même référence dans l'ensemble des figures.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DES FIGURES

La figure 1 représente un dispositif selon l'invention comprenant une enceinte, ici une chambre d'évaporation 1 délimitant un logement interne sensiblement parallélépipédique. La chambre d'évaporation 1 contient un substrat 2 sur lequel on veut déposer une couche, le substrat étant fixé à la paroi interne supérieure de ladite chambre par des moyens de maintien 3 connus en soi et qui ne seront donc pas détaillés ici.

Le dispositif comporte des moyens de contrôle de l'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte. A cet effet, la chambre d'évaporation 1 est traversée par un flux de gaz 4 contrôlé par les moyens de contrôle et acheminé par un conduit 41 en partie haute de la chambre 1.

Ici, les moyens de contrôle comportent un contrôleur de débit massique 5 et une grille de diffusion 6. Le flux de gaz 4 est ainsi contrôlé en débit à l'aide du contrôleur 5, et parvient dans la chambre par deux entrées 11,11' en traversant la grille de diffusion 6. La grille de diffusion 6 permet de répartir régulièrement le flux de gaz 4 entrant dans la chambre 1 et de l'homogénéiser afin que le flux de gaz 4 balaye toute la chambre 1 en étant animé d'un mouvement descendant de la paroi supérieure vers la partie inférieure de la chambre 1, d'où il est évacué par deux sorties latérales 12,12'. Selon un mode de réalisation privilégié-

gié, le flux de gaz 4 est chauffé, préalablement à son entrée dans la chambre d'évaporation 1. A cet effet, les moyens de contrôle comportent un module chauffant 7 comprenant une série de résistances chauffantes. Le chauffage
5 consiste à faire traverser la conduite 41 transportant le gaz 4 par le module chauffant 7. Ce module chauffant 7 peut être éteint, ou allumé avec une possibilité de réglage permettant au gaz 4 d'atteindre des températures de, par exemple, 50 à 500°C.

10 Le dispositif selon l'invention comporte également des moyens d'introduction d'une solution 13 dans l'enceinte et d'évacuation de celle-ci. A cet effet, les moyens d'introduction comportent des moyens de passage au travers de la paroi de l'enceinte pour permettre l'entrée et la
15 sortie de la solution par ces moyens de passage. Selon un mode de réalisation particulier, les moyens de passage comportent une trappe 8 venant obturer une ouverture ménagée dans la paroi inférieure de la chambre d'évaporation 1, la trappe 8 s'ouvrant vers le haut selon les flèches indiquées. Cette trappe est constituée de deux volets 81, 82
20 (qu'on verra mieux à l'aide des figures 2a à 2d) articulés sur deux de leurs bords opposés, de façon à ce qu'en position repliée, les deux volets assurent à eux deux l'étanchéité de la paroi inférieure de la chambre 1 au niveau de cette ouverture. Les bords des volets 81,82 peuvent
25 être munis de garnitures d'étanchéité sur tout ou partie de leur pourtour.

Les moyens d'introduction comportent également une cuve 10, contenant la solution 13, qui est montée sur une
30 plateforme 9 disposée sous la chambre d'évaporation 1. La plateforme 14, et donc la cuve 10, est déplaçable à l'aide de moyens motorisés 14, par exemple ici un vérin télescopique dont on aperçoit le corps et la tige. Les moyens motorisés 14 permettent de déplacer la plateforme 9 et la cuve
35 10 verticalement vers le haut et vers le bas (selon la flèche f indiquée), de façon à ce que la cuve 10 puisse être

introduit dans la chambre d'évaporation 1 par la trappe 8. La figure 1 représente le stade où la cuve 10 se trouve en dehors de la chambre d'évaporation 1.

Un exemple de procédé de dépôt selon l'invention utilisant ce dispositif est détaillé ci-après à l'aide des figures 2a à 2d.

Dans cet exemple, le flux de gaz 4 est un gaz inerte, du type azote ou argon, introduit sous pression par les entrées 11,11' dans la chambre d'évaporation 1. Le substrat 2 est une lame de verre et est ici destiné à être recouvert d'une couche sol gel SiO_2 . Les moyens de maintien 3 du substrat 2 à la paroi interne supérieure de l'enceinte comportent ici une tige de liaison et d'accrochage. La plateforme 9 est disposée sous la chambre d'évaporation 1 et porte la cuve 10 contenant une solution 13 de composés (alcoxyde de silicium, acide chloridrique et eau) dans un solvant, ici de l'éthanol.

La première étape du procédé de dépôt correspond à la figure 2a : la cuve 10 et la plate-forme 9 entament un mouvement de translation verticale ascendante sous commande des moyens motorisés 14 en direction de la trappe 8 de la chambre d'évaporation 1, de sorte que le bord supérieur de la cuve 10 vient pousser la trappe 8 de la chambre. La trappe 8, sous l'effet la pression exercée par le bord de la cuve 10, s'ouvre progressivement en deux volets 81,82, laissant entrer la plateforme 9 et la cuve 10 dans la chambre d'évaporation 1.

La deuxième étape correspond à la figure 2b : le mouvement ascendant de la cuve 10 est stoppé quand le substrat 2, disposé à l'aplomb de la trappe 8, se trouve immergé dans la solution 13 sur la hauteur voulue. Les deux volets 81,82 de la trappe 8 sont alors en position d'ouverture maximale. On remarque que le positionnement relatif et le dimensionnement du substrat 2, de la trappe 8 et des parois latérales de la cuve 10 sont tels que, dans cette position, les parois latérales de la cuve 10 sont en

contact avec les bords des volets 81,82, de façon à assurer conjointement une certaine étanchéité de la paroi inférieure de la chambre 1.

La troisième étape correspond à la figure 2c : la plate-forme 9 et la cuve associée 10 entament sous commande des moyens motorisés 14 un mouvement de translation descendant, de sorte que le substrat 2 ressort de la solution 13, un film de la solution restant sur la surface du substrat 2 qui a été immergée, et que la cuve 10 ressorte progressivement de la chambre d'évaporation 1, laissant les volets 81,82 se refermer l'un vers l'autre sous l'effet de la simple gravité.

La quatrième étape correspond à la figure 2d : la trappe 8 s'est complètement refermée, la plateforme 9 et la cuve associée 10 sont complètement en dehors de la chambre d'évaporation 1. C'est l'étape de séchage du film de solution qui a été déposé à la surface du substrat 2. L'évaporation du solvant du film de solution conduit à l'obtention d'une couche mince à la surface du substrat 2, ladite couche mince ayant une épaisseur entre 20 et 1000 nm en fonction de la vitesse de retrait du substrat 2 de la solution 13. Ladite couche mince est alors constituée de silice faiblement réticulée. On constate que cette étape cruciale du séchage du substrat 2 aboutissant à la constitution d'une couche solide se fait dans la chambre à atmosphère contrôlée 1, toujours balayée par le flux de gaz 4 entraînant avec lui les vapeurs de solvant en cours d'évaporation provenant du film déposé sur le substrat 2. Les vapeurs de composés volatils susceptibles d'être émises de la surface de la solution 13 contenue dans la cuve 10 ne peuvent pas modifier/perturber l'atmosphère de la chambre 1, puisque la solution 13 est évacuée de la chambre dès l'immersion du substrat 2 terminée.

Il a été constaté que les couches ainsi obtenues étaient particulièrement homogènes dans leurs caractéristiques physico-chimiques, et qu'elles présentaient, notam-

ment, une épaisseur très uniforme.

L'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits, et elle englobe toute variante restant dans le cadre des revendications. Il est aussi possible, en alternative à l'exemple de réalisation représenté aux figures, que ce soit le substrat 2 et l'enceinte qui le contient qui se déplacent par rapport à la solution 13. Il est aussi possible que la solution 13 reste dans l'enceinte, mais en soit isolée lors du séchage de la couche par une paroi rétractable par exemple, ou encore que la solution 13 et le substrat 2 soient dans deux enceintes communicantes via un tunnel ou un sas. Il est aussi possible de ne pas déplacer la cuve 10 en aspirant simplement la solution 13 contenue dans la cuve 10 hors de l'enceinte avant de sécher le substrat 2. Il est aussi possible que le mouvement relatif entre la cuve 10 et le substrat 2 se fasse par translation horizontale, ou par une combinaison de mouvements de translation et de rotation.

Bien qu'ici, le procédé contienne uniquement une étape d'immersion du substrat 2 et de séchage du substrat 2, le procédé pourra également comporter une étape de traitement de la couche, formée à l'immersion du substrat dans la solution 13, directement dans l'enceinte. On pourra réaliser par exemple un traitement de la couche pendant et/ou après séchage notamment du type traitement chimique en phase vapeur ou traitement à haute température.

Il est à noter que le procédé selon l'invention propose de chauffer l'enceinte de dépôt par un flux de gaz préalablement chauffé, mais on peut aussi, alternativement, choisir de chauffer directement l'enceinte, ce qui peut contribuer à réduire les phénomènes de convections internes de gaz dans l'enceinte.

L'invention est intéressante à plus d'un titre : elle est particulièrement adaptée aux dépôts de couches à partir de solutions aqueuses, en contribuant à réduire les phénomènes de démouillage associés à la grande tension superfici-

cielle des solvants aqueux. Elle permet aussi de réduire les éventuelles séparations de phase lors de dépôts de couches à partir de solutions contenant des composés solubles dans le solvant mais non miscibles une fois le solvant évaporé. Elle permet également, de choisir et contrôler précisément l'atmosphère de dépôt et de séchage de la couche, et autorise toutes sortes de traitement de la couche.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt d'une couche sur au moins une partie de la surface d'un substrat (2) par immersion au moins partielle du substrat dans une solution (13) comprenant un solvant et au moins un composé destiné à former la couche, puis par séchage du substrat qui s'effectue au moins partiellement dans une atmosphère qui est isolée de la solution, le procédé étant caractérisé en ce que l'immersion dans la solution (13) et le séchage du substrat (2) s'effectuent dans une même enceinte à atmosphère contrôlée.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution (13) est introduite dans l'enceinte à atmosphère contrôlée pour procéder à l'immersion du substrat (2), et est évacuée de l'enceinte à atmosphère contrôlée lors du séchage du substrat.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la solution (13) est contenue dans une cuve (10) déplaçable pour être introduite dans l'enceinte et évacuée de celle-ci, notamment par un mouvement de translation de la cuve par rapport à l'enceinte.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on maintient une atmosphère contrôlée dans l'enceinte en organisant à l'intérieur de celle-ci un flux de gaz traversant (4).

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on chauffe le flux de gaz traversant (4), notamment avant d'entrer dans l'enceinte à atmosphère contrôlée.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on effectue directement dans l'enceinte des traitements de la couche pendant et/ou après séchage, notamment du type traitement chimique en phase vapeur, traitement à haute température.

7. Dispositif pour mettre en œuvre le procédé selon l'une des revendications précédentes comportant :

- une enceinte ;
- des moyens (3) de maintien du substrat (2) à

l'intérieur de l'enceinte ;

- des moyens d'introduction (14) de la solution (13) dans l'enceinte et d'évacuation de celle-ci ;

- des moyens de contrôle (5,6,7) de l'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte.

8. Dispositif selon la revendication 7, dans lequel les moyens (14) d'introduction et d'évacuation de la solution comportent :

- une cuve (10) recevant la solution (13) montée mobile par rapport à l'enceinte pour y entrer et en sortir ;

- des moyens de passage (8) au travers de la paroi de l'enceinte pour permettre l'entrée et la sortie de la cuve par ces moyens de passage.

9. Dispositif selon la revendication 8, dans lequel les moyens de passage comportent au moins une trappe (8) qui est poussée par la cuve (10) pour s'ouvrir lors de l'introduction de la cuve dans l'enceinte et qui se referme automatiquement lors de l'évacuation de la cuve.

10. Application du procédé selon la revendication 1 ou du dispositif selon la revendication 7 à la formation d'une couche sol gel SiO₂ sur un substrat en verre.

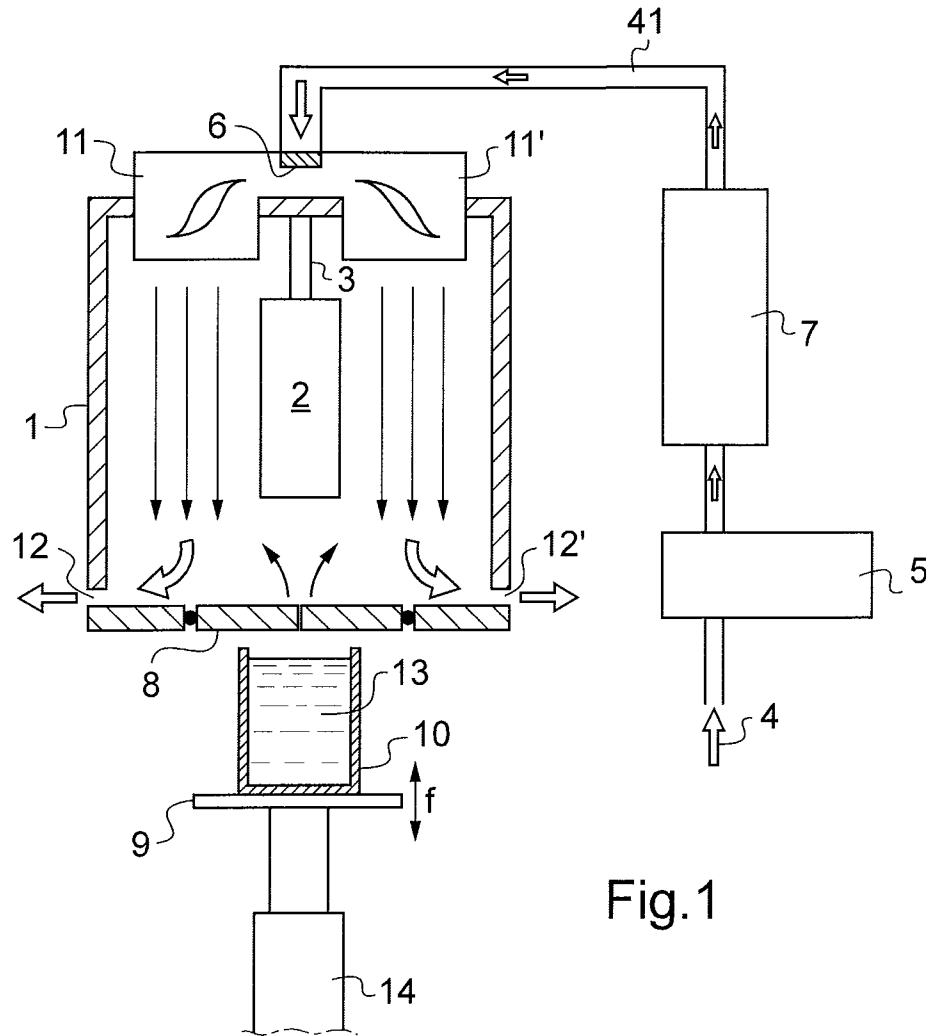


Fig. 1

Fig.2a

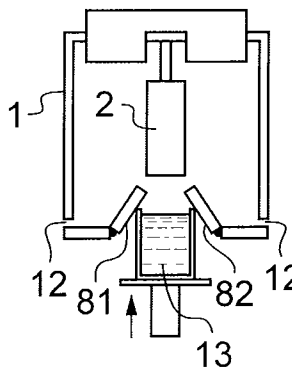


Fig.2b

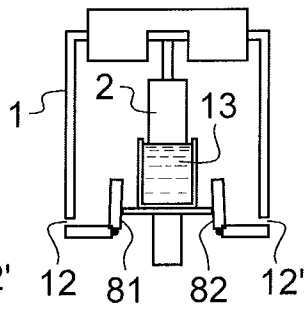


Fig.2c

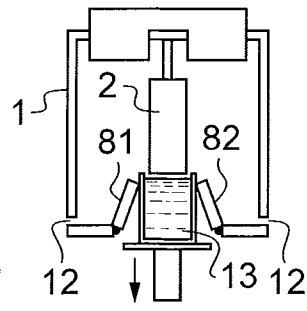
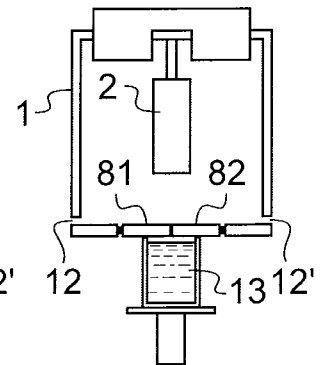


Fig.2d



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/061850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B05D1/18 B05D3/04
 ADD.
 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**)
B05D C03C

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)
EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Wo 93/11079 AI (INT PARTNERS GLASS RES [AU]; BOC GROUP PLC [GB]) 10 June 1993 (1993-06-10) page 13, line 12 - line 17; claims 1,4,6; figure 1	1,4-7
A	FR 1 357 990 A (ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE NV) 10 April 1964 (1964-04-10) page 2, column 2; figures	1
A	GB 1 251 418 A (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 27 October 1971 (1971-10-27) page 2, line 98 - line 116; claim 1; figure 1	1

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 7 October 2011	Date of mailing of the international search report 14/10/2011
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Sl embrouck, Igor
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/061850

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
Wo 9311079	AI	10-06-1993	AT 148681 T 15-02-1997
			AU 660509 B2 29-06-1995
			CA 2124357 AI 10-06-1993
			DE 69217384 DI 20-03-1997
			DK 0614449 T3 24-03-1997
			EP 0614449 AI 14-09-1994
			ES 2098554 T3 01-05-1997
			JP 3242922 B2 25-12-2001
			JP H07505111 A 08-06-1995

FR 1357990	A	10-04-1964	NONE

GB 1251418	A	27-10-1971	DE 1907258 AI 30-07-1970
			FR 2001818 AI 03-10-1969
			US 3565669 A 23-02-1971

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/061850

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B05D1/18 B05D3/04 ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p> <p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B05D C03C</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>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) EPO-Internal , WPI Data</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>Wo 93/11079 AI (INT PARTNERS GLASS RES [AU]; BOC GROUP PLC [GB]) 10 juin 1993 (1993-06-10) page 13, ligne 12 - ligne 17; revendications 1,4,6; figure 1 -----</p>	1,4-7
A	<p>FR 1 357 990 A (ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE NV) 10 avril 1964 (1964-04-10) page 2, colonne 2; figures -----</p>	1
A	<p>GB 1 251 418 A (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 27 octobre 1971 (1971-10-27) page 2, ligne 98 - ligne 116; revendication 1; figure 1 -----</p>	1
<p><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p style="text-align: center;">7 octobre 2011</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">14/10/2011</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p style="text-align: center;">Sl embrouck, Igor</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/061850

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
Wo 9311079	AI	10-06-1993	AT 148681 T 15-02-1997
			AU 660509 B2 29-06-1995
			CA 2124357 AI 10-06-1993
			DE 69217384 DI 20-03-1997
			DK 0614449 T3 24-03-1997
			EP 0614449 AI 14-09-1994
			ES 2098554 T3 01-05-1997
			JP 3242922 B2 25-12-2001
			JP H07505111 A 08-06-1995

FR 1357990	A	10-04-1964	AUCUN

GB 1251418	A	27-10-1971	DE 1907258 AI 30-07-1970
			FR 2001818 AI 03-10-1969
			US 3565669 A 23-02-1971
