

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 604 050

②1 N° d'enregistrement national :

87 11965

⑤1 Int Cl⁴ : H 05 H 3/02, 6/00; H 01 S 3/10.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26 août 1987.

③0 Priorité : US, 26 août 1986, n° 900,616.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 11 du 18 mars 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *PHYSICAL SCIENCES, INC.* — US.

⑦2 Inventeur(s) : George E. Caledonia ; Robert H. Krech ;
Byron D. Green ; Anthony N. Pirri.

⑦3 Titulaire(s) :

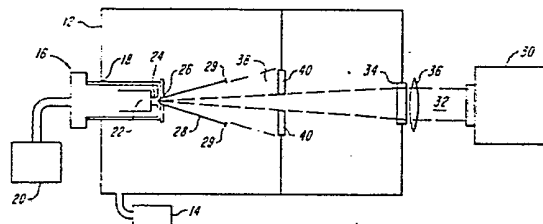
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Appareil et procédé de création d'un faisceau monoénergétique de particules et produits obtenus par leur mise en œuvre.

⑤7 L'invention concerne la création d'un faisceau presque monoénergétique d'atomes.

Elle se rapporte à un appareil dans lequel un gaz est chassé dans le col d'une tuyère 28 de manière que le gaz soit accéléré en formant un courant confiné. Un rayonnement d'un laser 30 est appliqué au courant de gaz dans l'ouverture formée dans une plaque 26 afin que le gaz soit désintégré et dissocié et forme un plasma atomique. Celui-ci subit une expansion dans le cône 28 de la tuyère, les atomes se déplaçant à grande vitesse vers des cibles 40 sur lesquelles l'effet du plasma est étudié.

Application à l'étude du comportement des matériaux dans l'espace.



FR 2 604 050 - A1

D

Au cours des vols de la navette spatiale de la NASA, on a noté la dégradation des surfaces de plusieurs éléments de la navette pendant les révolutions du vaisseau sur des orbites terrestres basses. On a théoriquement déterminé que
5 cette dégradation était due aux chocs de particules atomiques, essentiellement des atomes d'oxygène, présents à ces altitudes avec des vitesses orbitales de 8,0 km/s. On a constaté que l'importance de la détérioration était d'une nature telle qu'elle exigeait des essais des matériaux dans
10 des conditions simulées.

La simulation des conditions créées par des atomes à grandes vitesses présents sur la trajectoire de la navette en orbite basse n'est pas à la portée de la technologie actuelle étant donné la difficulté de l'obtention de vitesses
15 aussi élevées dans un faisceau de particules ou d'un gaz décomposé, avec des flux élevés de particules.

L'invention a pour but la réalisation d'un appareil et d'un procédé de création d'un faisceau presque monoénergétique, de flux élevé, formé de particules atomiques de
20 gaz à grande vitesse.

L'invention concerne un appareil comprenant une chambre sous vide, un dispositif à tuyère placé dans la chambre sous vide et destiné à éjecter un courant confiné d'un gaz par une ouverture étroite, un dispositif destiné à
25 provoquer une désintégration du courant gazeux en un plasma, dans l'ouverture étroite, et un dispositif destiné à permettre l'expansion volumique du plasma afin qu'un faisceau atomique presque monoénergétique et à grande vitesse soit formé.

30 Ainsi, un faisceau presque monoénergétique, à flux élevé, formé de particules atomiques, est réalisé par circulation forcée d'un gaz contenant le matériau dont le faisceau doit être formé, dans le col d'une tuyère, sous forme d'une colonne confinée et étroite d'un courant qui se
35 détend, dans une chambre sous vide, évacuée à une très faible pression. La colonne est irradiée afin que le gaz en expansion se désintègre et se dissocie avec formation d'un

plasma. Le plasma en expansion peut donner des vitesses très grandes aux éléments du plasma. Le refroidissement dû à la détente permet au plasma de neutraliser les charges avec formation de particules atomiques neutres dans le faisceau, mais les densités restent suffisamment faibles pour que la reconstitution de molécules de gaz soit évitée.

Dans un exemple de réalisation, le gaz ou le mélange de gaz est chassé dans le col de la tuyère sous forme d'impulsions, avec une valve moléculaire. Très peu après l'éjection initiale du gaz par la tuyère, dans son col conique, une impulsion d'un rayonnement laser de grande puissance est focalisée dans le gaz éjecté. Une quantité suffisante d'énergie est appliquée, compte tenu de la densité moléculaire du gaz dans la tuyère, pour que le gaz soit désintégré et dissocié en un plasma très chaud. L'énergie du plasma provoque à son tour une expansion du plasma qui est guidée vers l'extérieur par les parois de la tuyère, vers la sortie de la tuyère avec formation d'un gaz de sortie qui a une vitesse très élevée et sensiblement uniforme, dans la plage allant de 1 à 10 km/s. Une cible d'un matériau dont la surface doit être modifiée intercepte le courant formé par les atomes. Suivant la nature des atomes et du matériau de la cible, divers effets peuvent être obtenus, à la suite du bombardement atomique, comprenant notamment une érosion de la surface, un revêtement de la surface, une réaction des atomes du faisceau de bombardement avec le matériau de la cible, et un nettoyage ou une décontamination de la surface.

Parmi les gaz dont l'utilisation est particulièrement bien adaptée à la création d'un faisceau de particules de grande vitesse, selon l'invention, on peut citer les gaz diatomiques stables, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le fluor et le chlore. D'autres gaz stables, tels que le monoxyde de carbone, l'acide chlorhydrique et de nombreux hydrocarbures, peuvent aussi être utilisés comme précurseurs du faisceau de particules atomiques.

De nombreuses autres espèces atomiques telles que

des métaux ou des éléments réfractaires, peuvent aussi être créés par cette technique, par désintégration par un laser, dans des mélanges gazeux ; des espèces telles que les composés carbonylés des métaux, les composés organométalliques, SiH_4 , des halogénures métalliques, etc peuvent être
5 utilisées pour la formation de revêtements métalliques ou réfractaires extrêmement minces sur des substrats utiles pour la fabrication des semi-conducteurs et dans d'autres applications.

10 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'un exemple de mise en oeuvre, faite en référence au dessin annexé sur lequel :

la figure 1 est une élévation schématique d'un appa-
15 reil destiné à la mise en oeuvre de l'invention ;

la figure 2 est un schéma illustrant les différentes étapes du procédé selon l'invention ; et

la figure 3 est un spectre du rayonnement d'un faisceau d'azote produit selon l'invention.

20 L'invention concerne la création de faisceaux atomiques à grande vitesse, formés par des types divers de particules, et l'application de ces faisceaux à la modification de la surface du matériau d'une cible choisie.

La figure 1 représente un appareil destiné à la mise
25 en oeuvre de l'invention, comprenant une chambre 12 sous vide évacuée par un système 14 de pompage à une faible pression, par exemple de l'ordre de 10^{-2} Pa au moins, afin que la présence d'impuretés soit évitée au cours de la création du faisceau. Des fenêtres d'observation et d'accès
30 peuvent être placées sur la chambre sous vide à volonté, de manière classique dans les traitements sous vide.

Un ensemble 16 à tuyère pénètre dans la chambre 12 par un orifice 18 bouché de manière étanche. Un gaz ou un mélange de gaz est transmis à l'ensemble 16 par une alimen-
35 tation 20, à une pression convenable, par exemple de plusieurs bars. Il est utile que le gaz soit transmis à l'intérieur de la chambre 12 par un système pulsé de dis-

tribution afin que les effets de surface puissent être maîtrisés et permettent la formation d'une couche monoatomique et que le travail à la pompe à vide 14 soit réduit. Un fonctionnement en continu est aussi possible. Dans un mode de réalisation, l'opération de commutation permettant l'application pulsée du gaz est réalisée à l'aide d'une valve moléculaire 22 qui peut être une valve à faisceau moléculaire pulsé du type "BV-100" fabriqué par Newport Research. Cette valve est capable de transmettre des bouffées de gaz dont la durée est aussi faible que 100 μ s. Des bouffées de faible durée sont utiles car le nombre d'atomes est limité et permet un réglage fin des effets de modification de surface de la cible et une réduction de la charge de pompage nécessaire pour l'entretien du vide voulu.

La valve moléculaire 22 transfère chaque bouffée de gaz par l'intermédiaire d'un joint torique 24 de 3,175 mm et d'une ouverture de 1,0 mm formée dans une plaque 26 d'appui vers le cône ou le col 28 d'une tuyère, ayant par exemple un angle d'élargissement de 20° et une longueur de 10 cm. Ceci permet l'éjection d'une étroite colonne de gaz, ayant par exemple un diamètre de 1,0 mm, dans la chambre 12, à chaque bouffée.

Un système 30 à laser constitue une source d'énergie rayonnante destinée à provoquer une désintégration et une dissociation du gaz sortant par l'ouverture de la plaque 26. Ce système 30 à laser est par exemple un laser à anhydride carbonique travaillant à une longueur d'onde de 10,6 μ m, bien que d'autres longueurs d'onde soient possibles. Le système à laser peut former des impulsions de courte durée, par exemple de 2,5 μ s, ayant chacune une énergie d'environ 5 à 10 J. La durée et l'énergie de l'impulsion sont fonction de la nécessité de l'expansion très rapide qui doit être obtenue avec un nombre limité d'atomes de gaz dans chaque bouffée de gaz, afin que le faisceau d'atomes soit obligé de sortir à très grande vitesse. Pour une vitesse terminale déterminée, l'énergie nécessaire à l'impulsion est proportionnelle à la quantité de gaz

traité.

Le système 30 à laser crée un faisceau pulsé 32 de sortie qui pénètre dans la chambre 12 par l'intermédiaire d'une fenêtre 34 de chlorure de sodium et qui est focalisé
5 par une lentille 36 afin qu'elle donne une faible dimension de concentration, par exemple un diamètre de 0,1 mm, au sommet du col 28 auquel l'ouverture formée dans la plaque 26 éjecte le gaz dans la tuyère. L'impulsion d'énergie de courte durée provoque une désintégration du gaz avec forma-
10 tion d'un plasma. L'intensité nécessaire à cette désintégration est fonction à la fois de la nature et de la pression du gaz traité. Les températures extrêmement élevées du plasma résultant, combinées avec le vide régnant, provoquent une expansion 38 du plasma qui est confiné par les
15 parois du col et qui donne un courant presque monoénergétique de gaz ayant une vitesse qui atteint la plage allant de 1 à 10 km/s à la sortie de la tuyère.

La figure 3 représente un spectre d'un faisceau d'atomes d'azote réalisé selon l'invention. L'expansion 38
20 du plasma provoque un refroidissement et la création d'un courant d'atomes presque monoénergétique ou de vitesse uniforme.

Des cibles 40 sont disposées sur le trajet d'expansion 30 afin qu'elles subissent une modification superficielle, comprenant un revêtement par un matériau et la
25 production d'une couche mince, au choix de l'opérateur. La cible 40 peut être désaxée par rapport au faisceau laser 32. La zone affectée activement sur la cible 40 peut atteindre 100 cm^2 ou plus. L'application de l'invention n'est
30 pas limitée à un matériau cible particulier. De même, le type d'espèce atomique qui peut être créé dans le faisceau 38 en expansion n'est aucunement limité. Des gaz diatomiques homonucléaires classiques et stables tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le fluor et le chlore ainsi que
35 les gaz stables formés de plusieurs éléments, diatomiques ou contenant un plus grand nombre d'atomes, peuvent être utilisés comme précurseurs du plasma. En outre, un faisceau

d'autres espèces, telles que des métaux ou des matériaux réfractaires, peut être formé par application d'un mélange de gaz précurseurs provenant de l'alimentation 20, par exemple une combinaison d'un gaz d'élément des terres rares avec un composé carbonylé d'un métal, un composé organométallique, SiH_4 ou un halogénure métallique notamment. Le plasma appliqué peut réagir avec la cible 40 avec formation, dans le cas d'un composé carbonylé, de SiC ou TiC , lors de l'utilisation de silicium ou de titane dans le gaz d'alimentation. La température élevée du plasma permet une utilisation des cibles à froid ou à température ambiante.

Le procédé selon l'invention est illustré par la figure 2 sur laquelle un gaz d'un élément voulu ou un mélange de gaz d'un seul élément ou de plusieurs est formé dans une étape 50. Ce gaz est transmis par une tuyère telle que représentée par le système 16 à tuyère, dans une étape 52, et est éjecté dans la région du col d'un cône d'expansion. Le gaz ainsi éjecté est désintégré dans une étape 54, par exemple par utilisation d'énergie rayonnante, avec création d'un plasma chaud et sous pression. Ce plasma peut se détendre dans la direction voulue, déterminée par les parois de la tuyère, dans une étape 56, et il est dirigé vers une cible convenable dans l'étape 58.

L'exemple qui suit illustre le cas particulier de l'application de l'invention à la création d'un faisceau atomique à grande vitesse.

De l'oxygène à une pression d'environ $6,3 \cdot 10^5$ Pa est transmis d'une alimentation 20 en gaz à la tuyère dans laquelle la valve moléculaire crée des bouffées répétées de gaz ayant une durée réglée pouvant atteindre 1,0 ms. Par exemple, après les 200 premières microsecondes d'éjection de gaz dans le col, une impulsion de rayonnement du laser à $10,6 \mu\text{m}$ durant $2,5 \mu\text{s}$, est focalisée dans une partie contractée de 0,1 mm au sommet du col de la tuyère. La chambre sous vide est maintenue à une pression comprise entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa pendant l'opération. On détermine que les vitesses de l'oxygène atomique sont comprises entre 9 et

10 km/s à l'aide d'instruments appliqués sur la chambre 12.

Des cibles de polyéthylène et d'aluminium ont été placées de manière qu'elles interceptent le faisceau atomique et qu'elles soient exposées à des centaines de cycles de ce traitement par l'oxygène atomique. Les résultats ont montré clairement une érosion du matériau. Une analyse au microscope électronique à balayage d'une cible de polyéthylène exposée au faisceau d'oxygène a montré un enrichissement de la surface en oxygène, alors que les régions de la cible se trouvant au-delà du faisceau n'ont présenté aucun enrichissement. L'analyse spectrale d'une cible irradiée d'aluminium a indiqué un spectre caractéristique en partie du faisceau d'irradiation.

La présente invention concerne donc une source d'atomes de divers types, ayant une vitesse élevée et capable d'assurer une modification superficielle de divers matériaux cibles.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux appareils et procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDECATIONS

1. Appareil générateur d'un faisceau presque mono-
énergétique de particules atomiques à grande vitesse prove-
nant d'un gaz, avec un flux élevé, caractérisé en ce qu'il
5 comprend :
- une chambre sous vide (12),
 - un dispositif à tuyère placé dans la chambre sous
vide (12) et destiné à éjecter un courant confiné de gaz
dans une ouverture étroite,
 - 10 un dispositif (30) destiné à provoquer une désinté-
gration du courant de gaz sous forme d'un plasma, dans
l'ouverture étroite, et
 - un dispositif (28) destiné à permettre une expansion
volumique du plasma afin qu'il forme un faisceau atomique
15 presque monoénergétique à vitesse élevée.
2. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en
ce que la chambre sous vide contient un dispositif (14)
destiné à assurer le maintien d'une pression inférieure ou
égale à $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa environ.
- 20 3. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en
ce que la tuyère (16) comporte un dispositif (24) destiné à
former l'ouverture étroite dont le diamètre est d'environ
1,0 mm.
4. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en
25 ce que la tuyère (16) comporte un dispositif (22) destiné à
provoquer une éjection pulsée du courant confiné.
5. Appareil selon la revendication 4, caractérisé en
ce que le dispositif destiné à provoquer une éjection
pulsée comporte une valve (22) à faisceau moléculaire
30 pulsé.
6. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en
ce que le dispositif (22) destiné à provoquer une éjection
pulsée assure la transmission d'impulsions d'éjection dont
la durée mesurée est comprise entre une centaine et quel-
35 ques centaines de microsecondes.
7. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en
ce que le dispositif (30) destiné à provoquer la désinté-

gration comporte un dispositif générateur d'énergie rayonnante.

8. Appareil selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dispositif (30) générateur d'énergie rayonnante
5 comporte un dispositif destiné à former un rayonnement pulsé.

9. Appareil selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dispositif générateur d'énergie rayonnante comporte un laser (30).

10 10. Appareil selon la revendication 9, caractérisé en ce que le laser (30) est un laser à CO_2 .

11. Appareil selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dispositif (30) générateur d'énergie rayonnante comporte un dispositif destiné à appliquer l'énergie
15 rayonnante à une partie d'une région d'expansion volumique du plasma.

12. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dispositif destiné à permettre l'expansion volumique comprend un cône (28) d'une tuyère.

20 13. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre un dispositif destiné à positionner une cible (40) sur le trajet du courant afin qu'une modification superficielle du matériau de la cible soit assurée.

25 14. Appareil selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'une cible (40) est placée dans le dispositif de positionnement.

15. Appareil selon la revendication 14, caractérisé en ce que le dispositif destiné à provoquer la désintégration met en oeuvre un faisceau laser (30), et la cible (40)
30 est disposée en dehors de l'axe du faisceau laser.

16. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz est choisi dans le groupe qui comprend les gaz diatomiques mononucléaires, les gaz diatomiques et à
35 plus grand nombre d'atomes, ainsi que les mélanges de gaz précurseurs de métaux et de matériaux réfractaires.

17. Appareil selon la revendication 16, caractérisé

en ce que le gaz est en outre choisi dans le groupe qui comprend un mélange d'un gaz d'élément des terres rares avec un composé métallique carbonylé, un composé organométallique, des composés du silicium, un hydroxyde et un
5 halogénure métallique.

18. Procédé de formation d'un faisceau presque mono-énergétique de particules atomiques de vitesse élevée, provenant d'un gaz et ayant un flux élevé, dans une chambre sous vide (12), le procédé étant caractérisé en ce qu'il
10 comprend :

l'éjection d'un courant confiné de gaz dans une ouverture étroite par l'intermédiaire d'une tuyère (16), dans la chambre sous vide,

la désintégration du courant de gaz en un plasma
15 dans l'ouverture étroite, et

l'expansion volumique du plasma afin qu'il forme un faisceau atomique presque monoénergétique à grande vitesse.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comporte en outre le maintien dans la chambre
20 sous vide (12) d'une pression inférieure ou égale à environ $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa.

20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape d'éjection comprend la disposition de l'ouverture étroite afin que son diamètre soit d'environ
25 1,0 mm.

21. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape d'éjection comporte l'éjection pulsée d'un courant confiné.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé
30 en ce que l'étape d'éjection pulsée comprend l'utilisation d'une valve moléculaire.

23. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'étape d'éjection pulsée assure la formation d'impulsions d'éjection dont la durée mesurée est comprise
35 entre une centaine et quelques centaines de microsecondes.

24. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape de désintégration comprend la création

d'énergie rayonnante.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'étape de création d'énergie rayonnante comporte l'étape de création d'un rayonnement pulsé.

5 26. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'étape de création d'énergie rayonnante comprend la création d'un rayonnement laser.

27. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'étape de création d'énergie rayonnante comprend
10 l'application de l'énergie rayonnante à une partie d'une région d'expansion volumique du plasma.

28. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape d'expansion comprend le guidage de l'expansion par un cône (28) d'une tuyère.

15 29. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le positionnement d'une cible (40) sur le trajet du courant formé afin que le matériau de la cible subisse une modification superficielle.

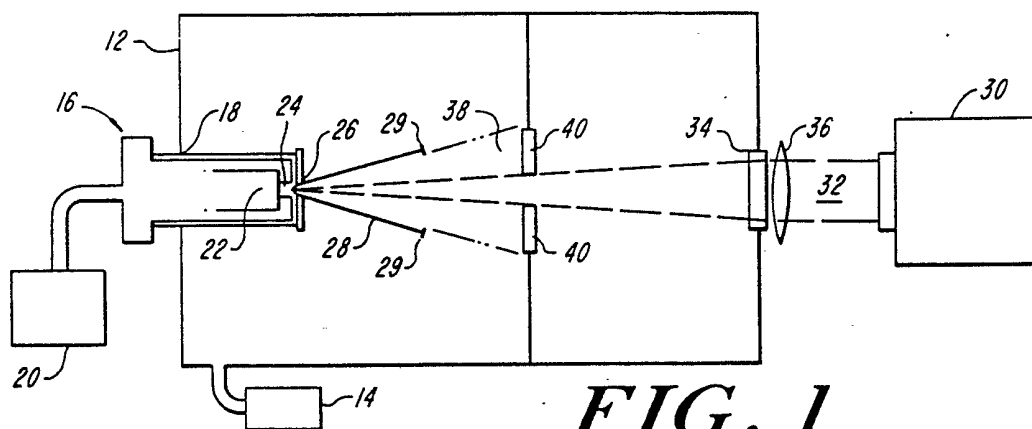
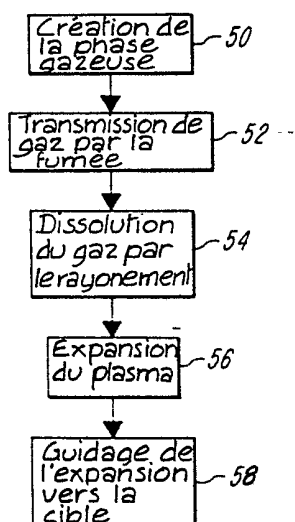
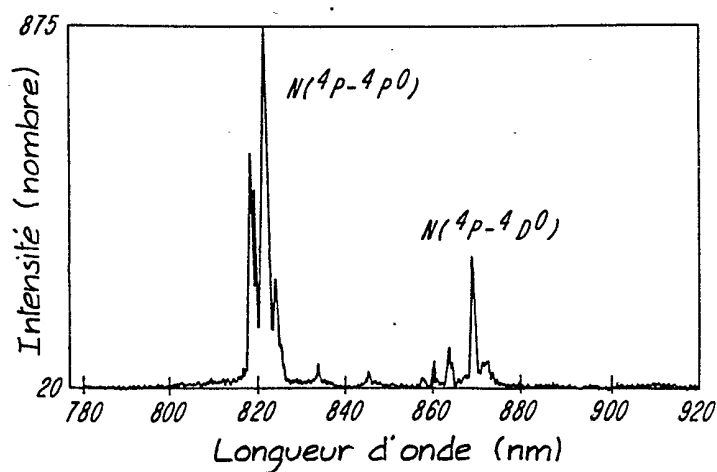
30. Procédé selon la revendication 18, caractérisé
20 en ce que l'étape d'expansion comprend la neutralisation de la charge du plasma.

31. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape d'éjection comprend l'éjection d'un gaz choisi dans le groupe qui comprend l'oxygène, l'hydrogène,
25 l'azote, le fluor, le chlore, le monoxyde de carbone, et les mélanges d'un gaz d'élément des terres rares avec un composé carbonylé d'un métal, un composé organométallique, SiH_4 et un halogénure métallique.

32. Procédé selon la revendication 29, caractérisé
30 en ce que l'étape de modification de la surface comporte le revêtement de la surface de la cible.

33. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que l'étape de modification de la surface comprend la formation d'un film mince sur la cible (40).

1/1

**FIG. 1****FIG. 2****FIG. 3**