



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006967A3

NUMERO DE DEPOT : 09300378

Classif. Internat. : C23C

Date de délivrance le : 07 Février 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 16 Avril 1993 à 15H15 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : RECHERCHES ET DEVELOPPEMENT DU GROUPE COCKERILL SAMBRE, en abrégé "RD-CS"
Quai d'Ougnée, OUGREE(BELGIQUE)

représenté(e)s par : CLAEYS Pierre, GEVERS Patents S.A., Brussels Airport Bus. Park-Holidaystr. 5-1831 DIEGEM.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA FORMATION D'UN REVETEMENT SUR UN SUBSTRAT PAR PULVERISATION CATHODIQUE REACTIVE.

INVENTEUR(S) : Winand René, U.L.B., avenue Jean XXIII 24, B-1330 Rixensart (BE); Lucas Stéphane, U.L.B., rue J. Colson 13, B-5000 Namur (BE); Vanden Brande Pierre, U.L.B., Place Aimé Dandoy 2, B-1040 Bruxelles (BE); Weymeersch Alain, R.D.C.S., rue des Liniers 52/58, B-1300 Wavre (BE); Renard Lucien, R.D.C.S., rue de la Forrière 82, B-4100 Seraing (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Février 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

"Procédé pour la formation d'un revêtement sur un substrat par pulvérisation cathodique réactive".

La présente invention est relative à un procédé pour la formation d'un revêtement sur un substrat par pulvérisation cathodique réactive ("sputtering") dans une enceinte fermée en présence d'un plasma d'un gaz non réactif, tel que de l'argon, et d'un gaz réactif contenant les éléments dont doit être formé le revêtement susdit, suivant lequel on fait usage d'une cible présentant une couche superficielle orientée vers le substrat et contenant au moins un des éléments à déposer sur ce dernier par pulvérisation cathodique, cette pulvérisation étant réalisée dans des conditions telles que cet élément puisse se déposer sur la cible pour former la couche superficielle susdite au départ du gaz réactif et être extraite de cette dernière sous l'effet des ions frappant cette couche pour ensuite se déposer sur le substrat.

Dans les procédés connus du type précité, il y a lieu de renouveler régulièrement la cible par suite du fait que la couche superficielle précitée de celle-ci se consomme lors de la pulvérisation cathodique.

Ceci exige l'arrêt complet de l'installation pour le démontage de la cible et la mise en place d'une nouvelle cible.

Il s'agit généralement d'une opération relativement encombrante nécessitant une main d'oeuvre qualifiée, ce qui la rend donc relativement coûteuse. De plus, le remplacement d'une cible usée par une nouvelle cible risque d'avoir une influence sur

- 2 -

l'homogénéité et la qualité du revêtement formé sur le substrat.

Un tel procédé a notamment été décrit dans un article de L.M. Briggs, D.R. Mc Kenzie and
5 R.C. Mc Phedran "Optical constants and microstructure of stainless steel carbon films prepared by reactive magnetron sputtering" Solar Energy Materials 6 (1982) 455/466.

Un des buts essentiels de
10 l'invention est de remédier aux inconvénients des procédés existants et ceci d'une manière relativement simple et économiquement justifiée.

A cet effet, suivant l'invention,
15 l'on contrôle l'épaisseur de la couche superficielle précitée de la cible au cours de la pulvérisation cathodique par un réglage de la concentration des gaz dans l'enceinte fermée.

Avantageusement, l'on contrôle l'épaisseur de la couche superficielle de la cible au
20 cours de la pulvérisation cathodique en réglant le rapport des débits respectifs du gaz non réactif et du gaz réactif dans l'enceinte précitée.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description
25 donnée ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, de quelques formes de réalisations particulières de l'invention avec référence au dessin schématique annexé montrant une installation permettant la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention.

30 Le procédé pour la formation d'un revêtement sur un substrat par pulvérisation cathodique, appelé généralement "sputtering" a lieu dans une enceinte fermée 1 mise sous vide, dans laquelle est montée une cible 2 et un substrat 3 disposé en regard de la cible,
35 à une certaine distance de cette dernière. La cible 2 présente une couche superficielle 4 orientée vers la face

- 3 -

du substrat 3 sur laquelle un revêtement 5 doit être formé. Cette couche superficielle 4 présente au moins un des éléments dont doit être constitué le revêtement 5 à déposer sur le substrat 3 par pulvérisation cathodique.

5 L'enceinte 1 contient un plasma d'un gaz non réactif, tel que de l'argon, et d'un gaz réactif comprenant le ou les élément(s) précité(s).

Dans un procédé de pulvérisation cathodique des atomes sont éjectés de la surface de la
10 couche superficielle 4 et sont déposés sous forme d'un revêtement 5 sur le substrat 3.

Une tension négative est appliquée à la cible 2 et, par conséquent, à la matière de la couche superficielle 4 à éjecter.

15 Ceci a comme résultat qu'une décharge est générée qui crée le plasma précité formé d'ions, d'électrons et de particules gazeuses neutres.

Des ions chargés positivement sont ainsi accélérés vers la cible à un potentiel négatif
20 pour atteindre cette dernière avec une énergie suffisante provoquant l'éjection d'atomes de la couche superficielle 4. Ces atomes se déplacent en direction du substrat 3 et sont déposés sur ce dernier sous forme d'un revêtement sensiblement uniforme, reproductible et présentant une
25 bonne adhésion à la face du substrat 3.

A la figure annexée la flèche 6 montre schématiquement le déplacement d'un ion positif 7 du plasma vers la cible, tandis que la flèche 8 montre schématiquement l'éjection d'un atome 9 vers le substrat.

30 La pulvérisation cathodique est réalisée dans des conditions telles que ce ou ces élément(s) du gaz réactif puissent se déposer sur la cible 2 pour former la couche superficielle 4 et être éjecté de cette dernière sous l'effet du gaz ionisé dont
35 les ions positifs frappent cette couche, pour ensuite se déposer sur le substrat 3.

- 4 -

Suivant l'invention, on contrôle l'épaisseur de la couche superficielle 4 sur la cible au cours de la pulvérisation cathodique par un réglage de la concentration des gaz dans l'enceinte fermée 1.

5 Comme déjà signalé ci-dessus l'on introduit dans l'enceinte 1 un gaz non réactif permettant de former le plasma et un gaz réactif qui contient le ou les élément(s) dont doit être formé le revêtement 5.

10 Il s'agit plus concrètement d'un gaz réactif susceptible soit de réagir avec les atomes 9 extraits de la cible 2 par pulvérisation de celle-ci, soit de former par ionisation-décomposition des radicaux libres afin d'obtenir sur le substrat 3 le dépôt de composés chimiques contenant des atomes provenant de la
15 cible 2 et d'autres atomes provenant du gaz réactif.

Dans ce cas l'on obtient automatiquement sur la cible la formation de la couche superficielle 4 à partir d'atomes provenant du gaz réactif précité.

20 L'invention porte sur l'idée de tirer avantage de cette constatation et de créer, par le choix de la nature du gaz réactif, une couche superficielle 4 à partir de laquelle peut être formé le revêtement 5 sur le substrat 3 en appliquant la technique
25 connue de pulvérisation cathodique.

Suivant l'invention on fait usage d'un gaz réactif qui contient tous les atomes nécessaires à la formation du revêtement 5 sur le substrat 3 et l'on règle les paramètres de la pulvérisation cathodique d'une
30 manière telle qu'au moins une partie de ces atomes puissent se déposer sur la cible pour former la couche superficielle 4 susdite et être éjectés de cette dernière sous l'action du gaz ionisé pour se déposer ensuite sur le substrat 3.

35 Avantageusement, afin d'éviter de consommer la cible, les paramètres du procédé sont

- 5 -

choisis de telle sorte que la cible soit pulvérisée sensiblement à la même vitesse que celle à laquelle se forme ladite couche superficielle 4.

5 Ainsi, suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, on maintient les conditions de génération du plasma sensiblement constante. De même on choisit et on maintient constante la proportion de gaz réactif dans le mélange gazeux introduit dans l'enceinte 1.

10 Il a été constaté, suivant l'invention, qu'afin d'améliorer la formation sur la cible 2 de la couche superficielle 4, il est utile de diriger le gaz réactif vers le plasma et notamment vers la cible 1.

15 Suivant une forme de réalisation particulière, le gaz réactif est amené dans l'enceinte 1 au moyen d'une douche 10 dont les éjecteurs sont orientés vers la cible 2, comme indiqué sur la figure par les flèches 11.

20 Grâce au procédé suivant l'invention, il est possible de former un revêtement 5 sur le substrat formé, d'un film de carbone hydrogéné au départ d'une cible auto-alimentée en carbone par un gaz hydrocarboné .

25 Il est également possible de former d'autres revêtements (métaux, non-métaux, composés définis, solutions solides, amorphes ou cristallisées,... en alimentant l'enceinte 1 par des gaz réactifs adéquats.

30 La cible 2 peut être alimentée en courant continu ou alternatif. De plus, un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique peut être créé au moyen d'un aimant permanent ou d'un électro-aimant, non représenté à la figure, afin d'augmenter l'ionisation des gaz du plasma.

35 La distance entre la cible 2 et le substrat 3 est généralement de l'ordre de quelques cm,

- 6 -

dépendant des autres paramètres du procédé, tels que dimension de l'enceinte, débit des gaz, tension du courant électrique etc...

5 Par ailleurs, la cible est
avantageusement refroidie. Ceci a été montré
schématiquement à la figure par la conduite spiralée 12
incorporée dans la cible 2, dans laquelle peut par
exemple circuler de l'eau de refroidissement.

10 Généralement, on règle la
pression dans l'enceinte 1 entre 1 et 10^{-5} torr, de
préférence entre 0,1 et 10^{-4} torr.

Le plasma peut être généré par un
courant électrique continu à effet de champ magnétique
dont la densité de courant sur la cible est comprise
15 entre 10^{-3} et 1 A.cm⁻², de préférence entre 10^{-3} et 0,03
A.cm⁻².

Afin de pouvoir former un
revêtement 5 hydrocarboné, on utilise un gaz réactif
constitué essentiellement d'acétylène, tandis que le gaz
20 non réactif est avantageusement constitué d'argon.

Dans un tel cas, on règle
avantageusement les débits respectifs de ces deux gaz
pour obtenir un rapport en volume gaz réactif/gaz non
réactif dans l'enceinte 1 compris entre 1 et 10^{-3} , de
25 préférence entre 10^{-1} et 10^{-2} .

Le contrôle de l'épaisseur de la
couche superficielle 4 sur la cible 2 peut être effectué
par des moyens connus, telle qu'une analyse de la
composition des gaz dans l'enceinte 1, par spectrométrie
30 d'émission optique ou par spectrométrie de masse.

A cet effet, on fait
avantageusement usage d'une cible 2 dont la surface, sur
laquelle est formée la couche superficielle 4, contient
des éléments non-nocifs pour le revêtement à former sur
35 le substrat et ne pouvant pas perturber le bon
fonctionnement de la pulvérisation cathodique. Ainsi, au

- 7 -

moment où la couche superficielle est pratiquement
consommée de tels éléments pourraient être éjectés de la
cible et donc être présents dans les gaz contenus dans
l'enceinte. Dès que l'on constate la présence de tels
5 éléments, il suffit d'augmenter le débit en gaz réactif.
De cette façon, on obtient une variation périodique de
l'épaisseur de la couche superficielle 4 sur la cible 2.

Toutefois, suivant une forme
préférentielle de l'invention, on règle le débit et la
10 proportion des gaz de manière à maintenir l'épaisseur de
la couche superficielle sensiblement constante durant
toute l'opération de pulvérisation cathodique.

Ci-après sont donnés deux
exemples concrets de formation d'un revêtement sur un
15 substrat par le procédé de pulvérisation cathodique
réactive suivant l'invention.

Exemple 1

Cet exemple concerne la formation
d'un revêtement 5 à base de carbone. Le gaz réactif
20 utilisé était constitué d'acétylène, tandis que le gaz
non-réactif était constitué d'argon.

L'installation utilisée était
uniquement à courant continu à effet de champ magnétique
(magnétron d.c.).

25 La pression dans l'enceinte des
gaz était de $5 \cdot 10^{-3}$ torr, tandis que la densité de courant
électrique sur la cible était de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Le débit respectif des deux gaz
était réglé de manière à obtenir des teneurs en volume
30 d'acétylène = 7 et argon = 93.

Du carbone a été déposé sur la
cible à la même vitesse qu'il est pulvérisé et contenait
environ 10 % d'hydrogène.

Le dépôt effectué sur le substrat
35 était formé d'un polymère à rapport C/H = 1.

Le plasma observé par spectrométrie d'émission optique était constitué de Ar, Ar⁺, C, C₂, H, CH⁺ et CH.

Exemple 2

5 Dans cet exemple le revêtement est formé d'aluminium.

Le gaz non réactif utilisé était l'argon, tandis que le gaz réactif était formé de triméthyl aluminium. Le même équipement que celui de
10 l'exemple 1 a été utilisé.

Le gaz était maintenu à une pression de 5.10^{-3} torr dans l'enceinte, tandis que la densité de courant sur la cible était de 15 mA.cm⁻².

Le mélange gazeux contenait en
15 volume 25 % de triméthyl aluminium et 75 % d'argon.

La couche superficielle 4 sur la cible 2 contenait essentiellement de l'aluminium. Le revêtement sur le substrat était formé d'un film d'aluminium de haute pureté.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la formation d'un revêtement (5) sur un substrat (3) par pulvérisation cathodique réactive ("sputtering") dans une enceinte fermée (1) en présence d'un plasma d'un gaz non réactif, tel que de l'argon, et d'un gaz réactif contenant le ou les éléments dont doit être formé le revêtement susdit, suivant lequel on fait usage d'une cible (2) présentant une couche superficielle (4) orientée vers le substrat et contenant au moins un des éléments à déposer sur ce dernier par pulvérisation cathodique, cette pulvérisation étant réalisée dans des conditions telles que ce ou ces élément(s) puissent se déposer sur la cible (2) pour former la couche superficielle (4) susdite et être éjecté(s) de cette dernière sous l'effet du gaz ionisé pour ensuite se déposer sur le substrat (3), ce procédé étant caractérisé en ce que l'on contrôle l'épaisseur de cette couche superficielle (4) au cours de la pulvérisation cathodique par un réglage de la concentration des gaz dans l'enceinte fermée susdite (1).

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on contrôle l'épaisseur de la couche superficielle (4) de la cible (2) au cours de la pulvérisation cathodique en réglant le rapport des débits respectifs du gaz non réactif et du gaz réactif dans l'enceinte précitée (1).

3. Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il est fait usage d'une pulvérisation cathodique à courant continu et/ou alternatif.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise un gaz réactif contenant de l'acétylène et/ou du triméthyl aluminium.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce

- 10 -

que l'on règle la pression dans l'enceinte entre 1 torr et 10^{-5} torr.

5 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'on règle la pression dans l'enceinte entre 0,1 et 10^{-4} torr.

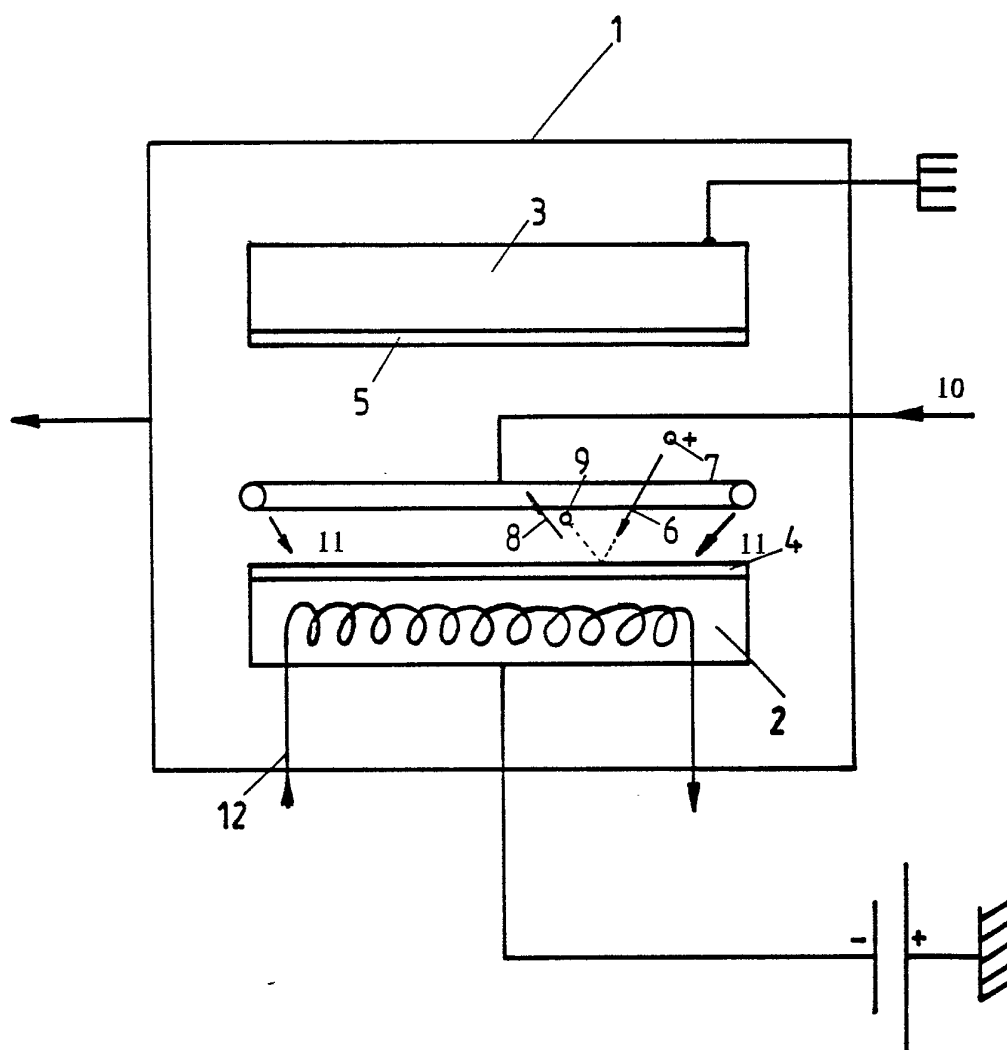
10 7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on génère le plasma par un courant électrique continu à effet de champ magnétique dont la densité sur la cible est comprise entre 10^{-3} et 1 A.cm⁻².

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'on applique un courant électrique connu dont la densité sur la cible est de 10^{-3} à 0,03 Acm⁻².

15 9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que, le gaz non réactif étant de l'argon et le gaz réactif de l'acétylène, l'on règle les débits respectifs de ces deux gaz pour obtenir un rapport en volume dans l'enceinte précitée compris entre 1 et 10^{-3} .

20 10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que l'on règle les débits respectifs précités pour obtenir un rapport en volume dans l'enceinte précitée compris entre 10^{-1} et 25 10^{-2} .

30 11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on contrôle l'épaisseur de la couche superficielle par une analyse de la composition des gaz dans l'enceinte fermée (1).



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		COTE DU DOSSIER DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE ¹⁵⁾ V 332.970
Demande nationale N° 1) 9300378	Date du dépôt ¹⁾ 16 avril 1993	
Pays du dépôt ¹⁾	Date de priorité revendiquée ²⁾ --	
Déposant (Nom) ¹⁾ RECHERCHES ET DEVELOPPEMENT DU GROUPE COCKERILL SAMBRE		
Date de la requête d'une recherche de type international 3 septembre 1993	Numéro donné par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN 22268 BE	
I, CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous) ³⁾		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int.Cl. ⁵⁾ : C 23 C 14/34, C 23 C 14/56		
II, DOMAINES RECHERCHES		
Documentation minimale consultée ⁴⁾		
Système de classification	Symboles de la classification	
Int.Cl. ⁵⁾ :	C 23 C	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés ⁵⁾		
III, ☐ IL A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE ⁶⁾ (Observations sur la feuille supplémentaire)		
IV, ☐ ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION ⁷⁾ (Observations sur la feuille supplémentaire)		

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9300378

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 5 C23C14/34 C23C14/56

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 5 C23C

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	EP,A,0 032 788 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION) 29 Juli 1981 zie bladzijde 5, regel 17 - regel 26 ---	1-11
A	EP,A,0 291 044 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LIMITED) 17 November 1988 ---	1-11
A	EP,A,0 383 301 (HITACHI LTD) 22 Augustus 1990 zie kolom 26, regel 46 - kolom 27, regel 16 -----	1-11

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- "A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- "E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- "L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- "O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- "P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

15 December 1993

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

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

De bevoegde ambtenaar

Ekhult, H

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9300378

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP-A-0032788	29-07-81	GB-A, B 2069008	19-08-81
		JP-B- 3006223	29-01-91
		JP-A- 56146876	14-11-81
		US-A- 4394400	19-07-83

EP-A-0291044	17-11-88	JP-A- 1056868	03-03-89
		US-A- 4866032	12-09-89

EP-A-0383301	22-08-90	JP-A- 2213467	24-08-90
		JP-A- 3024262	01-02-91
		US-A- 5064520	12-11-91
