ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1003081A3

NUMERO DE DEPOT : 8701459

Classif. Internat.: C03C G11B

Date de délivrance : 19 Novembre 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 17 Décembre 1987 à 10h45
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : GLAVERBEL
chaussée de la Hulpe 166, 1170 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VANDENBERGHEN Lucienne, GLAVERBEL S.A., Chaussée de la Hulpe, 166 - B-1170 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : ARTICLE EN VERRE PORTANT UN DESSIN GRAVE ET PROCEDE POUR FABRIQUER U' TEL ARTICLE.

INVENTEUR(S) : Hecq André, rue Grand Douze Bois, 33, 6120 Nalinnes (BE);Ledroit René, rue Alphonse Planche 19, 6311 Les Bons Villers (BE)

Priorité(s) 23.12.86 LU LUA 86722

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 19 Novembre 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

0370145943

Article en verre portant un dessin gravé et procédé pour fabriquer un tel article

La présente invention concerne un article comprenant une feuille de verre et portant un dessin gravé. L'invention s'étend à un procédé de fabrication d'un article comprenant une feuille de verre et portant un dessin gravé.

Dans le domaine de l'art décoratif notamment, il est connu de graver des feuilles de verre selon des dessins décoratifs déterminés, c'est-à-dire des dessins destinés normalement à être perçus et détaillés à l'oeil nu. Il est également bien connu dans le domaine du verre creux en général, de graver une marque de fabrique ou une marque de qualité dans une surface en verre. De telles gravures, étant destinées à être visibles à l'oeil nu, ont tendance à être composées de traits assez larges.

Il est également connu de fabriquer des feuilles de verre matées en attaquant de manière uniforme substantiellement la totalité de la surface d'un face ou des deux faces d'une feuille de verre.

Il est également connu, notamment par l'enseignement du brevet US n° 4 544 443 déposé par Sharp KK, de fabriquer un disque servant de support à l'enregistrement optique de données en gravant des pistes de guidage sur une feuille de verre ayant la forme d'un disque. De telles pistes sont nécessairement très fines de manière à permettre l'enregistrement sur le disque d'un nombre suffisant de données. Elles peuvent par exemple avoir une profondeur de 50nm et une largeur d'environ 1µm. Cependant, selon la demande ultérieure de brevet européen de Sharp KK n° EP 0 228 814 A1, l'état de surface du substrat en verre selon ce brevet US est endommagé de manière significative par l'opération de gravure, ce qui provoque un accroissement du bruit de fond lors de l'utilisation du disque résultant servant de support d'enregistrement optique de données.

Le verre est un matériau cassant et assez fragile. On peut conférer facilement à des feuilles de verre une dureté supplémentaire et meilleure une résistance à la rupture en augmentant leur épaisseur, mais cela n'est pas toujours possible en pratique. Par exemple, la dimension physique de nombreux lecteurs de disques d'enregistrement optique existants requiert une épaisseur de disque inférieure à 2mm. Des disques en verre ayant de telles épaisseurs sont très fragiles et présentent un risque important d'endommagement lors de leur manipulation. De même, si le disque doit être entraîné en rotation très rapide, par exemple pour lire ou écrire les informations enregistrées, il peut se briser sous l'effet des forces centrifuges auxquelles il est soumis. Un rapport élevé résistance-/poids est également souhaitable dans d'autres domaines d'utilisation de feuilles de verre gravées.

Un des objets de la présente invention est de fournir un article comprenant une feuille de verre et portant un dessin gravé qui présente une solidité et une résistance à la rupture améliorées.

La présente invention se rapporte à un article comprenant une feuille de verre et portant un dessin gravé, caractérisé en ce que la dite feuille de verre est une feuille de verre trempée chimiquement, et en ce que le dessin comprend un ou plusieurs trait(s) gravé(s) dans l'article au moyen d'ions de fluor, sur une profondeur de moins de 2µm.

Il est extrêmement surprenant qu'il soit possible de graver un dessin sur une feuille de verre trempé. Du verre trempé est bien connu pour être très sensible aux attaques superficielles, et la formation de tout trait gravé sur sa surface est susceptible d'agir en tant qu'amorce de rupture. En raison des contraintes superficielles en compression très élevées induites dans la surface du verre pendant la trempe chimique, et suite à la manière dont ces contraintes décroissent depuis la surface vers l'intérieur de la feuille de verre, on pourrait

s'attendre à ce que toute attaque superficielle non uniforme, spécialement celle qui aurait pour résultat la formation de traits à section en V ou rectangulaire, créerait une forte probabilité de rupture, ou au moins une forte distorsion de la feuille de verre trempé. A notre grande surprise, nous avons constaté que tel n'est pas le cas et que, pourvu que la profondeur de la gravure du verre ne dépasse pas 2µm, il est possible de graver un dessin tout en maintenant les avantages de dureté et de résistance élevée, et sans détériorer la planéité du verre trempé.

La trempe chimique du verre est évidemment bien connue en soi, et il n'est pas nécessaire ici de décrire en détail les processus de la trempe chimique. Il suffit de noter qu'une telle trempe est basée sur la substitution, par diffusion d'ions, d'ions de sodium dans les couches superficielles du verre. Les ions de sodium peuvent être remplacés par des ions de potassium qui sont plus gros que les ions de sodium et donnent ainsi naissance à des contraintes superficielles en compression. Dans une variante de ce procédé, les ions de sodium sont remplacés par des ions de lithium qui confèrent un plus faible coefficient de dilatation thermique aux couches superficielles du verre: de nouveau, des contraintes superficielles en compression sont créées.

La gravure au moyen d'ions de fluor étant un traitement dans lequel il y a généralement libération d'ions de métaux alcalins, il est surprenant que la plupart des avantages liés à la trempe chimique du verre ne soient pas perdus lorsqu'il est gravé. De manière surprenante, nous avons constaté que tel n'est pas le cas avec un article selon l'invention.

Un article présentant la combinaison de caractéristiques de la présente invention a, pour une épaisseur donnée de la feuille de verre, une solidité et une résistance à la rupture améliorées. Il confère de plus les avantages de transparence (si on le désire), d'obtention

facile d'un niveau élevé de planéité, de stabilité chimique, de résistance au vieillissement, et de dureté, tous associés à l'emploi de verre.

Dans des formes préférées de réalisation de l'invention, le dessin comprend des traits gravés très rapprochés qui ont une largeur inférieure à 10 µm et l'intervalle entre deux traits voisins est inférieur à 10 µm.

Un telle feuille en matière vitreuse est particulièrement intéressante car elle offre des traits de gravures pratiquement microscopiques susceptibles d'applications nombreuses et nouvelles.

Il est surprenant qu'une matière aussi dure que du verre puisse porter des traits de gravure aussi minces et aussi proches l'un de l'autre. La demanderesse a constaté avec surprise qu'il était possible d'obtenir une telle gravure directement dans une surface ayant au moins la dureté du verre.

L'invention offre dès lors un avantage très important par rapport à la pratique habituelle qui nécessite le dépôt d'une couche de résine destinée à porter le dessin gravé, car elle offre une feuille de verre trempé qui porte une gravure très fine et ayant une haute résolution réalisée dans une surface très dure.

De préférence, les traits de gravure ont une largeur inférieure à 1,5 µm et une profondeur supérieure à 50 nm et l'intervalle entre deux traits voisins est inférieur à 2 µm.

Cette caractéristique améliore indiscutablement la haute résolution du dessin gravé, ce qui permet l'utilisation directe d'une telle feuille de verre, par exemple, pour la réalisation d'un disque support d'informations. De plus, cette profondeur assure un effet de relief relativement important par rapport à la largeur des traits, ce qui s'avére généralement être un avantage très appréciable lorsque le dessin doit servir de piste de guidage pour un disque d'enregistrement de données, par

08701459

exemple.

Selon des formes préférées de réalisation de l'invention, le dessin est gravé dans une couche superficielle de la feuille de verre trempé. Cette solution est très intéressante du fait que le verre constitue lui-même le support d'une gravure très fine et de haute résolution et qu'il y a donc absence de toute matière étrangère sur le substrat ce qui permet de bénificier des propriétés particulières à la matière vitreuse telles que l'inaltérabilité, la planéité, la transparence...

Dans certains cas cependant, la complexité de la composition chimique de la matière vitreuse rend le travail de gravure très délicat. C'est notamment pourquoi, selon d'autres formes avantageuses de réalisation de l'invention, on préfère que les traits de gravure soient réalisés dans une couche de matière inorganique, déposée sur la matière vitreuse, qui possède une dureté substantiellement égale ou supérieure à la dureté de ladite matière vitreuse. Cette solution permet, tout en conservant les qualités de la surface relatives à la dureté, d'obtenir un dessin extrêmement fin dans une surface qui soit mieux adaptée à la gravure que la matière vitreuse elle-même. Ceci permet aussi par exemple de réaliser en même temps la passivation de la surface de la matière vitreuse pour éviter, si le cas échet, la diffusion d'ions tels que des ions de sodium ou de potassium dans des couches destinées à l'enregistrement d'informations déposées ultérieurement. Par le choix judicieux d'une couche ayant un indice de réfraction approprié, ceci peut également permettre la réduction des réflexions parasites à l'interface entre le substrat et des couches ultérieures, ce qui peut s'avérer avantageux dans le cas d'une lecture optique d'informations enregistrées par exemple.

Par l'expression "surface dont la dureté est substantiellement égale ou supérieure à la dureté de ladite matière vitreuse", on entend exprimer, dans la présente description ainsi que dans les revendications, le

fait que cette surface possède une dureté qui soit au moins du même ordre de grandeur que la dureté des matières vitreuses classiques ordinaires. Il s'agit donc d'une surface que l'on peut qualifier de dure par opposition notamment à une couche de résine ordinaire ou à une matière plastique.

Dans ce cadre, différentes couches très dures peuvent être envisagées, mais de préférence, cette couche dure comprend substantiellement un seul constituant. Cette caractéristique est un élément très favorable pour l'obtention d'une gravure de qualité car les problèmes inhérents à la gravure en présence d'ions de fluor sont plus facilement surmontés avec une matière comprenant un constituant unique qu'avec une matière comprenant plusieurs constituants obtenue au départ de plusieurs composés comme c'est le cas de la plupart des matières vitreuses courantes. Si l'opération de gravure est facilitée, le résultat sera de meilleure qualité.

Comme exemple de telles couches, on peut notamment citer des oxydes tels que TiO_2, mais de préférence on choisira SiO_2. Ce composé permet l'obtention de couches uniformes et transparentes, ce qui est un atout particulièrement important puisqu'elles conservent le bénéfice des propriétés du verre. Les couches ainsi formées peuvent être très compactes et elles ne détériorent pas la planéité élevée que l'on peut obtenir pour le verre. On peut aussi les graver relativement plus facilement que le verre.

Il est assez surprenant qu'il soit possible de déposer une telle couche inorganique dure sur une feuille de verre trempé chimiquement sans perdre une part importante des avantages du traitement de trempe. Les techniques connues pour le dépôt de couches telles que SiO_2 par exemple impliquent inévitablement le chauffage du verre. On pourrait s'attendre à ce que ce chauffage permette la libération à une certaine échelle des contraintes superficielles en compression conférées au verre par le traite-

ment de trempe. Il est surprenant que ce ne soit pas nécessairement le cas.

Dans le cas où le dessin est gravé dans une couche inorganique dure, il est particulièrement avantageux que la profondeur des traits de gravure soit substantiellement égale à l'épaisseur de ladite couche dure. Si la couche dure a pu être déposée de manière uniforme, cette particularité assurera une régularité exemplaire pour l'épaisseur des traits de gravure de l'ensemble du dessin, particulièrement lorsque la couche inorganique est formée d'une matière plus facile à graver que le verre, ce qui facilite l'obtention d'un dessin d'une grande précision.

De préférence, la feuille en matière vitreuse selon l'invention porte une couche anti-réfléchissante. Cette couche permet d'éviter les réflexions parasites lorsqu'on observe le dessin gravé. Cette amélioration s'avére très intéressante lorsque l'exploitation du dessin gravé se fait par voie optique. Dans de nombreux cas, cet effet pourra être obtenu au moyen d'une couche ayant un indice de réfraction intermédiaire entre celui de la surface du substrat et celui de la matière qui recouvrira à l'usage la face du substrat, ce qui permet de réduire les diffractions à cet interface. A titre d'exemple, pour le disque magnéto-optique, la couche magnétique spéciale destinée à recevoir les informations possède généralement un indice de réfraction de l'ordre de 2. Une couche possédant un indice de réfraction situé entre 1,5 et 2 ou légèrement inférieur à 2 donnera des résultats appréciables. Dans le cas de disques magnéto-optiques, une telle couche antiréfléchissante augmente l'effet Kerr.

Le verre utilisé peut être du verre étiré, mais dans des formes préférées de réalisation de l'invention, la dite feuille de verre est une feuille de verre flotté de manière à procurer l'avantage d'une planéité superficielle généralement plus élevée.

La feuille de verre peut être réalisée en toute

épaisseur souhaitée, mais les avantages offerts par la présente invention sont particulièrement importants si l'épaisseur de la feuille de verre est inférieure à 2mm, ainsi qu'on le préfère. Des feuilles de verre de telles épaisseurs présentent l'avantage supplémentaire d'être utilisables en tant que disques d'enregistrement d'informations qui peuvent être lus par un équipement connu et disponible dans le commerce.

Selon des formes de réalisation préférées de l'invention, les traits de gravure forment, sur au moins une des faces de l'article, un dessin d'allure générale en forme de quadrillage dont les mailles ont une dimension inférieure à 0,5 µm et la réflexion lumineuse totale de ladite face dans le domaine visible du spectre est inférieure à 4%. De préférence, la largeur des traits de gravure est sensiblement la même que la largeur des interstices entre les traits.

On a constaté de manière surprenante qu'une feuille de verre transparente gravée selon un tel dessin possédait une transmission lumineuse totale supérieure à la même feuille de verre mais non gravée. Ceci est assez surprenant car des traits de gravure en relief pratiqués sur une face de la feuille ont normalement tendance à créer des réflexions parasites qui diffusent une partie relativement importante de la lumière si bien que la transmission lumineuse peut en être fortement réduite. En réalité, selon une explication probable, la dimension des mailles du quadrillage est si petite qu'elle est inférieure à la longueur d'onde de la lumière, si bien qu'on évite ainsi la diffusion.

Pour obtenir une feuille en matière vitreuse à haute transmission lumineuse, il est connu d'appliquer sur la feuille plusieurs couches transparentes successives formant un filtre anti-réfléchissant interférentiel ayant un indice de réfraction variant depuis l'indice de réfraction propre à la matière vitreuse jusqu'à l'indice de réfraction de l'air, c'est-à-dire n = 1. Dans le cas d'un

verre sodocalcique ordinaire, l'indice de réfraction "n" est environ égal à 1,5. L'idéal serait que n varie de manière continue entre 1,5 et 1 en partant de la matière vitreuse jusqu'à la couche superficielle externe. Ceci supposerait toutefois une infinité de couches successives, ce qui est évidemment totalement prohibitif.

Grâce à la gravure particulière en forme de quadrillage dont les mailles ont une dimension inférieure à 0,5 µm et si de plus les rainures gravées sont plus larges en surface de la feuille qu'en profondeur, la feuille de matière vitreuse selon l'invention permet une simulation de cette situation idéale sans nécessiter la présence d'aucune couche déposée sur la feuille. Selon une explication possible de ce phénomène, comme les dimensions des mailles sont extrêmement petites, chaque tranche successive de la face gravée peut être sensiblement assimilée à une couche homogène. La tranche superficielle externe contient peu de matière vitreuse et beaucoup d'air, elle possède donc un indice de réfraction proche de celui de l'air. Au contraire, la tranche située au fond de la gravure peut être assimilée à une couche de matière vitreuse du point de vue de l'indice de réfraction.

De manière optimale, pour obtenir le meilleur effet de continuité entre l'indice de réfraction de la matière vitreuse et celui de l'air, les rainures, c'est-à-dire les traits de gravure, et les parties saillantes du quadrillage ont de préférence, en coupe, l'allure générale de triangles, les sommets de ces triangles étant quelque peu arrondis.

Cependant, même si les rainures et les parties saillantes du quadrillage possèdent, en coupe, une allure générale rectangulaire avec des flancs sensiblement perpendiculaires à la feuille, l'invention est déjà d'un intérêt fort appréciable puisque la couche de matière vitreuse gravée présentera un indice de réfraction situé entre celui de la feuille à coeur et celui de l'atmosphère environnante. On obtiendra ainsi la simulation d'une

couche à indice de réfraction intermédiaire.

De préférence, la profondeur des traits de gravure est supérieure à 0,1 µm. Cette profondeur permet d'obtenir une réduction très appréciable de la réflexion lumineuse de la face gravée. Une gamme de profondeurs adéquates peut être définie entre 0,1 et 1 µm.

La meilleure dimension des mailles du quadrillage dépendra essentiellement de la longueur d'onde du rayonnement auquel est normalement soumise la feuille pendant son utilisation. S'il s'agit d'un rayonnement situé dans le domaine allant environ du jaune au proche infra-rouge, une valeur légèrement inférieure à 0,5 µm donne des résultats très appréciables pour l'obtention d'une face très peu réfléchissante. Pour obtenir de bons résultats dans le domaine visible en entier, on donne aux mailles une dimension nettement inférieure à 0,5 µm. Dans cette optique, la dimension des mailles du quadrillage est de préférence inférieure à 0,1 µm. Grâce à cette faible dimension, on peut éviter l'aspect légèrement bleuté de la face de la feuille et obtenir ainsi un aspect incolore.

L'invention s'étend à un panneau comprenant au moins une feuille de verre trempé telle que décrite ci-dessus. Ce panneau peut par exemple constituer une cellule solaire et comprendre une feuille portant un dessin gravé en forme de quadrillage selon l'invention. La réduction des réflexions parasites améliore dès lors le rendement de la cellule solaire.

Dans d'autres formes préférées de réalisation de l'invention, les traits de gravure dessinent une piste de guidage en forme de spirale dont le pas est inférieur à 2 µm. En variante, les traits de gravure dessinent une piste de guidage sous la forme d'une série de cercles concentriques dont le pas est inférieur à 2 µm. De préférence, un tel article a la forme d'un disque.

De tels disques contribuent de manière importante à l'amélioration de la qualité et du prix de revient des disques supports d'enregistrement d'informations. Ceci est

également intéressant pour tout autre substrat où la nécessité d'avoir une piste-guide ou une rainure réceptrice ayant un pas micrométrique est impérative.

Dans le domaine des disques supports d'enregistrement d'informations, tels que notamment les disques à lecture et/ou écriture optiques, qu'ils soient effaçables (réutilisables) ou pas, comme le disque optique numérique ou le disque magnéto-optique, il est en général nécessaire de disposer d'une piste servant de guide au système d'enregistrement ou de lecture. Un exemple caractéristique que l'on peut citer se trouve dans le cas où l'enregistrement et/ou la lecture des informations s'effectuent au moyen d'un faisceau laser focalisé sur la surface portant l'information et condensé selon un diamètre d'environ 1µm. Pour permettre de stocker un grand nombre d'informations sur une surface relativement petite, il est nécessaire de constituer une piste dont le pas est micrométrique. Lors de l'écriture ou de la lecture, le déplacement axial du faisceau laser doit être si précis qu'il est très difficile de se baser sur un mouvement purement mécanique. Pour cette raison, le disque porte une piste qui sert de guide au faisceau laser et on utilise un système asservi faisant appel à l'électronique. Un tel système peut être basé sur la diffraction du faisceau laser par les lignes gravées, en particulier par les flances de la piste, qui module un signal électrique en fonction des changements d'amplitude et/ou de phase du faisceau diffracté de manière qu'un système d'asservissement corrige continuellement la position et la focalisation du faisceau de manière à ce qu'il suive correctement la piste-guide.

On comprendra que, pour former le dessin, on peut adopter différentes possibilités, en fonction du résultat qu'on souhaite obtenir. Le suivi de la piste-guide peut être réalisé par balayage d'une paire de traits gravés, ou par balayage d'un trait gravé unique. Les traits gravés peuvent être continus, ou ils peuvent être interrompus; le dessin peut par exemple être constitué de traits interrom-

08701459

pus régulièrement dont la conformation générale représente néanmoins une spirale, ou de plusieurs arcs de cercle interrompus qui présentent l'allure générale de cercles concentriques. La piste-guide peut donc être constituée d'une succession de courts traits gravés distants l'un de l'autre. Dans le cas où le suivi de la piste se fait par balayage d'une paire de lignes interrompues, les courts traits gravés, qui peuvent être de simples trous, peuvent être en registre ou non, et leurs longueurs et espacements peuvent être uniformes, ou ils peuvent avoir des longueurs différentes, codées de manière à donner l'information d'adressage.

Il est généralement admis qu'un disque en verre présente des avantages appréciables grâce à sa planéité et à son état de surface notamment, essentiellement à cause de son aspect poli au feu. Il possède aussi une stabilité chimique incomparable. La présence d'une couche de résine sur un tel substrat, comme le fait la technique connue pour y former la piste-guide, fait perdre au moins partiellement le bénéfice de ces propriétés et peut être désavantageuse vis-à-vis d'une couche d'enregistrement des informations.

La feuille en matière vitreuse selon l'invention rend superflue cette couche particulière car elle porte elle-même, gravée sur une de ces faces, la piste-guide désirée. Les rainures définies par les traits de gravure sur la face de la feuille pour constituer ladite spirale ou les dits cercles concentriques servant de guide au faisceau laser aura, par exemple, une profondeur d'environ 70 nm. Si ces traits de gravure sont réalisés dans une couche dure déposée sur la matière vitreuse telle une couche SiO_2, cette couche aura de préférence aussi 70 nm.

Pour le disque optique numérique (D.O.N.) ou pour le disque magnéto-optique par exemple, il est généralement demandé que le pas de la piste-guide soit de 1,6 µm et que le trait ait une largeur d'environ 0,6 µm. La couche destinée à contenir les informations sera en général

déposée sur la face prégravée, après nettoyage adéquat de la surface, pour profiter ainsi de l'aspect poli au feu du verre. Les informations peuvent être enregistrées dans le fond d'une piste gravée continue ou sur une surface non gravée entre une paire de traits de gravure discontinus.

De préférence , le fond des traits définissant ladite pistee possède une rugosité moyenne Ra inférieure à 10nm, et de préférence inférieure à 5 nm. Cette valeur de la rugosité, qui est calculée comme étant la moyenne arithmétique des écarts du profil de rugosité à partir de la ligne moyenne, peut valablement se rapprocher de celle d'un verre étiré ou flotté. Dans le cas d'une lecture optique par exemple, ceci améliore sensiblement les effets dus à la réflexion et réduit fortement les sigaux parasites ou le bruit de fond. Cette particularité procure aussi un état de surface acceptable pour supporter une couche destinée à recevoir des informations enregistrées par exemple sous forme numérique.

De préférence également, les flancs des traits de gravure présentent une inclinaison substantiellement symétrique par rapport à un axe perpendiculaire au fond du trait. Cette particularité facilite l'asservissement du mouvement imposé au dispositif qui doit éventuellement suivre ledit trait, car les signaux provenant de la détection de ces flancs sont ainsi plus faciles à traiter.

Un tel disque convient particulièrement pour le stockage d'informations enregistrées. Si le dessin gravé représente une piste-guide d'un tel disque, ce dessin est de préférence modulé selon un format d'adressage. L'invention concerne dès lors un disque d'enregistrement de données préformaté qui peut par exemple porter des informations pour synchroniser et adresser différents secteurs et pistes.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, le dessin gravé est surmonté d'une couche d'enregistrement de données. L'invention concerne dès lors un disque d'enregistrement de données qui peut être ins-

08701459

crit et/ou lu par l'utilisateur, par exemple au moyen d'un laser.

Dans d'autres formes préférées de réalisation de l'invention, le dessin gravé est modulé selon les données enregistrées. On peut dès lors utiliser l'invention pour fabriquer un disque de lecture seulement de données, dans lequel l'information est enregistrée directement sur le verre ou sur une couche inorganique dure, sans que soit requise l'utilisation d'une couche de résine relativement tendre. Cette caractéristique est particulièrement intéressante à des fins d'archivage, parce qu'un tel dessin gravé présente une pérennité élevée.

La présente invention inclut un procédé de fabrication d'un article comprenant une feuille de verre et portant un dessin gravé.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que la feuille de verre est trempée chimiquement, en ce qu'au moins une face de cette feuille est recouverte d'une matière sensible aux radiations qui est exposée à des radiations de manière à former une image latente d'un dessin voulu, en ce que la matière sensible aux radiations est développée de manière à former une épargne et en ce que la feuille est exposée, au travers de l'épargne, à l'action d'ions de fluor dans un milieu corrosif pour graver des traits selon le dessin voulu sur une profondeur de moins de 2µm.

La gravure au moyen d'ions de fluor étant un traitement dans lequel il y a généralement libération d'ions de métaux alcalins, il est surprenant que la plupart des avantages liés à la trempe chimique du verre ne soient pas perdus lorsqu'il est gravé. De manière surprenante, nous avons constaté que tel n'est pas le cas avec un procédé selon l'invention.

Un procédé présentant la combinaison de caractéristiques de la présente invention réalise, pour une épaisseur donnée de la feuille de verre, un article ayant une solidité et une résistance à la rupture améliorées. Il

2701459

confère aussi les avantages de transparence (si on le désire), d'obtention facile d'un niveau élevé de planéité, de stabilité chimique et de résistance au vieillissement, et de dureté, tous associés à l'emploi de verre.

Les radiations impressionnent la matière sensible. Ces radiations peuvent par exemple être dirigées vers la matière sensible sous la forme d'un mince faisceau qui se déplace selon le dessin à graver en suivant un gabarit ou en étant piloté de manière précise par voie électronique, ce qui permet de former l'image latente désirée dans la matière sensible. A titre d'exemple, on peut utiliser un faisceau laser et réaliser un mouvement relatif entre le substrat portant la matière sensible et ce faisceau laser de manière à tracer ledit dessin. On peut ainsi générer dans la matière sensible une image du dessin à graver. Suivant le type de matière sensible utilisée et le type de radiations, l'image peut apparaître directement, par exemple parce que les zones irradiées se colorent, s'évaporent ou disparaissent sous l'action de ces radiations, ou il peut s'agir d'une image latente qui est développée ou révélée au cours d'une étape ultérieure de développement.

Le développement ultérieur de l'image latente, si le cas échet, peut être du type photographique avec l'utilisation d'un révélateur et d'un fixateur. On peut aussi différencier les zones du dessin en leur conférant une résistance mécanique ou chimique différente sous l'action des radiations et enlever ensuite les zones les moins résistantes. Par exemple, les zones irradiées peuvent se durcir sous l'action des radiations et on enlèvera alors les zones non irradiées ou au contraire les zones irradiées seront moins résistantes de manière à permettre leur enlèvement sans abîmer les zones qui n'auront pas été irradiées. Suivant le cas, cet enlèvement sera par exemple effectué par un simple brossage ou à l'aide d'un solvant.

Moyennant des précautions adéquates, l'utilisa-

tion d'une matière sensible aux radiations permet l'obtention d'une épargne précise et de grande résolution sur le substrat. En soumettant le substrat muni de cette épargne à l'action d'un agent de corrosion contenant des ions de fluor, on peut ainsi le graver selon un dessin très précis.

On peut réaliser par exemple une épargne métallique. Dans ce cas, on peut opérer en plusieurs étapes en réalisant tout d'abord une première épargne qui sera en général organique. Sur cette première épargne, on peut alors déposer une couche métallique qui s'accroche à la matière de la face du substrat non protégée par l'épargne organique. On enlève ensuite l'épargne intermédiaire organique pour ne conserver qu'une épargne métallique qui restera sur le substrat après action de l'agent de corrosion de manière à constituer une protection. Il est évident que les différentes épargnes doivent être soit positives soit négatives, suivant le cas, de manière à obtenir le dessin final escompté.

Après l'action de l'agent de corrosion, la matière sensible encore présente sur le substrat et ayant servi d'épargne peut donc y rester pour servir éventuellement de protection ultérieure. De préférence cependant, l'épargne est éliminée du substrat après l'action de l'agent de corrosion. Ceci fournit un produit fini net de toute trace inutile provenant du procédé de gravure.

Le dessin peut être gravé dans la matière vitreuse elle-même auquel cas l'agent de corrosion enlèvera du verre. Cette solution permet l'obtention d'un substrat gravé dans la masse qui permet de profiter des propriétés du verre en l'absence de toute autre matière et sera en général très apprécié en tant que tel. Dans d'autre cas, on préférera qu'une couche inorganique soit présente sur la face de la feuille de verre préalablement au dépôt de la matière sensible et la matière enlevée pendant l'action de l'agent de corrosion comprendra dès lors de la matière provenant de cette couche inorganique. On choisit de

préférence une couche inorganique qui possède une dureté du même ordre de grandeur que le verre, qui ne déprécie pas l'état de surface et notamment la planéité du verree, qui puisse être facilement déposée de manière uniforme sans abimer ou déformer le substrat et qui soit plus facile à graver que le verre lui-même. Ceci a donc pour avantage important de faciliter la gravure sans nuire aux propriétés intrinsèques du verre. La difficulté pour graver du verre provient en général du fait qu'il s'agit d'une matière dure formée de plusieurs constituants qui peuvent avoir des réactions toutes différentes vis-à-vis de l'agent de corrosion. On évite ce problème si le substrat vitreux porte une couche inorganique formée d'un constituant unique, un oxyde par exemple. Une couche inorganique qui mérite une attention particulière est la couche de SiO_2. C'est une couche transparente très dure pouvant être déposée de manière uniforme en couche très mince sans nuire à la planéité de la matière vitreuse. En ce qui concerne la gravure, les couches d'un composé de silicium ont l'avantage important de pouvoir former un composé volatil SiF_4 en présence d'ions fluor dans l'agent de corrosion, ce qui facilite une gravure fine et précise.

Il est assez surprenant qu'il soit possible de déposer une telle couche inorganique dure sur une feuille de verre trempé chimiquement sans perdre une part importante des avantages du traitement de trempe. Les techniques connues pour déposer les couches de SiO_2 par exemple impliquent inévitablement le chauffage du verre et on pourrait s'attendre à ce que ce chauffage permette la libération à une certaine échelle des contraintes superficielles en compression conférées au verre par le traitement de trempe. Il est surprenant que ce ne soit pas nécessairement le cas.

De préférence, la couche inorganique est déposée selon une épaisseur substantiellement égale à la profondeur du dessin à graver. Ceci permet de profiter au maximum de la présence de la couche sans matière exédentaire.

08701459

Une épaisseur de 70 nm peut par exemple convenir pour une couche inorganique dans laquelle on grave une rainure servant de guide à un faisceau laser.

Dans ce cas, l'action de l'agent de corrosion est préférablement arrêtée lorsque celui-ci atteint la matière vitreuse sur substantiellement toute la surface du dessin à graver. Cette manière de procéder permet l'obtention d'un dessin dont la régularité d'épaisseur est exemplaire. On peut en effet profiter du fait que la vitesse de réaction est différente entre la matière de la couche inorganique et la matière vitreuse. On peut notamment profiter du fait que lorsque l'agent de corrosion atteint la matière vitreuse il se forme un composé qui bloque la réaction. On peut ainsi graver un dessin selon une profondeur sensiblement égale en tous points à l'épaisseur de la couche inorganique, donc avec une excellente régularité.

Même si on n'utilise pas d'épargne métallique, la matière sensible exposée aux radiations peut aussi éventuellement servir à former une épargne intermédiaire qui ne sera pas celle servant à protéger la matière vitreuse ou la matière de la surface du substrat de l'action de l'agent de corrosion. Cette dernière épargne sera alors constituée au moyen de l'épargne intermédiaire.

De préférence toutefois, ladite épargne qui protège directement la face du substrat pendant l'action de l'agent de corrosion est constituée par ladite matière sensible après exposition aux radiations. Cette manière de procéder assure une meilleure fiabilité et une meilleure précision de la gravure grâce à la réduction des étapes intermédiaires, et le prix de revient de l'opération de gravure en est réduit.

Les radiations utilisées pour impressionner la matière sensible peuvent être par exemple constituées par un rayonnement particulaire. Il peut s'agir d'un faisceau de neutrons. Il suffit alors d'utiliser une matière sensible à ce genre de rayonnement. On peut utiliser aussi un rayonnement alpha ou béta.

2701459

De préférence, lesdites radiations sont constituées par un rayonnement électromagnétique. Ce type de rayonnement est plus simple à produire et à utiliser. Il peut s'agir de rayons X ou gamma, mais aussi d'un rayonnement à longueur d'onde micrométrique.

Avantageusement cependant, la matière sensible est une résine photosensible et lesdites radiations comprennent un rayonnement lumineux et de préférence un rayonnement ultraviolet. Les sources de rayonnement lumineux sont d'un emploi très facile et ce type de rayonnement permet l'utilisation aisée de systèmes optiques même très complexes, et très performants. De plus, il existe sur le marché une large gamme de résines photosensibles qui permettent l'obtention aisée d'une épargne précise. Le rayonnement ultraviolet est très utile pour différencier des zones dans une résine photosensible car il peut facilement agir sur la polymérisation de la résine. Il existe des résines photosensibles dites négatives et des résines photosensibles dites positives qui ont un comportement opposé sous l'effet des rayons ultraviolets, c'est-à-dire par exemple soit qu'elles durcissent par polymérisation sous l'action d'une lumière intense et deviennent insolubles dans un certain nombre de solvants, soit qu'au contraire elles sont détruites et deviennent solubles.

Dans le cas de l'utilisation d'un rayonnement lumineux, la face de la feuille opposée à celle dans laquelle le dessin doit être gravé est avantageusement recouverte d'une couche opaque préalablement à l'exposition au rayonnement lumineux. Dans le cas d'une matière vitreuse substantiellement transparente au rayonnement lumineux, comme c'est en général le cas de la plupart des matières vitreuses, cette précaution augmente sensiblement la précision de la gravure et la résolution du dessin obtenu. En effet, dans le cas d'une matière transparente, la réflexion lumineuse sur la face opposée du substrat dépend du support sur lequel est posé le substrat et peut donc être très variable d'un endroit à l'autre selon

08701459

l'aspect du support et son contact superficiel avec le verre. Comme l'insolation de la résine photosensible dépend également du trajet de retour des rayons lumineux au travers de la résine, c'est-à-dire de la réflexion sur la face opposée, le résultat risque d'être fort variable d'un endroit à l'autre du substrat. Le dépôt d'une couche opaque sur la face opposée permet d'obtenir une réflexion régulière et contrôlée procurant ainsi un meilleur résultat.

A la place de ou en combinaison avec cette couche opaque déposée sur la face opposée, ladite résine photosensible est avantageusement une résine transparente au rayonnement lumineux qui devient absorbante lors de l'exposition à ce rayonnement. Cette résine réduit ainsi fortement l'influence de la réflexion sur la face opposée.

Avantageusement, une couche d'augmentation du contraste est déposée sur la résine photosensible préalablement à l'exposition au rayonnement lumineux. Ces couches spéciales ont la particularité d'être opaques avant exposition et de devenir transparentes sous l'action du rayonnement, ce qui veut dire que les zones fortement éclairées seront transparentes en premier lieu. L'augmentation du contraste qui en résulte favorise l'obtention d'un dessin plus net et donc d'une gravure plus précise.

Avantageusement, ladite face du substrat est soumise à une attaque ionique à faible énergie au moyen d'un plasma à base d'oxygène avant d'être soumise à l'action de l'agent de corrosion de manière à mettre la matière à corroder substantiellement à nu aux endroits correspondant au dessin à graver et non protégés par l'épargne. Cette précaution facilite l'action de l'agent de corrosion et permet la réalisation de dessins extrêmement fins.

Comme expliqué plus haut, les radiations peuvent être celles d'un rayon laser et le dessin peut être réalisé grâce à un mouvement relatif entre ce rayon et le substrat. On peut utiliser un faisceau laser concentré unique qui trace le dessin désiré, ou un faisceau laser

multiple obtenu par une technique interférentielle. De préférence toutefois, un masque est interposé sur le trajet desdites radiations entre la source des radiations et la matière sensible. Le masque représente un dessin qui est fonction du dessin à graver. Comme il est placé entre la source des radiations et le verre revêtu de matière sensible, les radiations n'atteignent la matière sensible qu'à certains endroits en fonction du dessin à graver, ce qui permet de différencier des zones prédéterminées par rapport à d'autres dans la matière sensible. On peut ainsi y générer une image du dessin à graver.

Le masque peut donc, selon la nature de la matière sensible choisie, représenter le dessin à graver de manière à laisser passer les radiations là où une gravure est désirée ou au contraire de manière à masquer les radiations à ces endroits.

L'utilisation d'un masque placé sur le trajet des radiations permet l'obtention d'une épargne précise, de grande résolution et facilement reproductible.

Selon des formes préférées de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, ledit masque représente une portion seulement de l'entièreté du dessin à graver et on expose successivement différentes portions de la matière sensible à l'intervention dudit masque former la dite image latente. On peut ainsi graver des dessins de grandes dimensions, pour autant qu'ils présentent un motif répétitif, au moyen d'un masque très petit, c'est-à-dire d'un masque relativement peu onéreux par rapport à un masque reprenant tout le dessin.

Selon d'autres formes préférées de mise en oeuvre de l'invention, le masque représente l'entièreté du dessin à graver. Cette manière de procéder permet la réalisation précise de dessins à motif non répétitif ou dont le raccordement entre les motifs identiques ne supporte aucun décalage. Ceci requiert toutefois l'utilisation d'un masque dont la grandeur est celle du dessin à graver ou d'un équipement de lentilles et d'un équipement d'insola-

tion suffisant pour accomoder le dessin en entier. Le dessin peut par exemple présenter un diamètre de 13cm ou de 30cm.

Quand on utilise un masque, pour permettre l'obtention d'une très haute résolution des traits du dessin à graver, surtout lorsque ceux-ci sont extrêmement fins et très proches l'un de l'autre, il est nécessaire de placer le masque le plus près possible de la matière sensible à irradier pour éviter toute dispersion du faisceau de radiations entre le masque et ladite matière. Dans certains cas, selon la finesse et la proximité des traits du dessin et selon la tolérance admise, il sera même nécessaire de presser le masque contre la matière sensible à irradier. Cette dernière technique nécessite un masque résistant pour qu'il ne soit pas endommagé, ce qui déprécierait la reproductibilité au départ du même masque.

De préférence les radiations sont focalisées sur la matière sensible. Cette technique permet l'obtention d'une image bien nette. Lorsqu'on utilise un masque, elle évite le contact entre le masque et la matière sensible à irradier tout en assurant une reproduction fidèle du dessin à graver. Lorsqu'on utilise un rayonnement lumineux par exemple, il est possible selon cette variante du procédé selon l'invention d'utiliser un système optique, comprenant par exemple un miroir et des lentilles, qui permet une focalisation très précise sur la matière sensible en évitant tout contact avec le masque. Ce dernier peut même être situé à une distance relativement élevée de la matière sensible à irradier. Pour certains autres types de radiations, on fera appel à une focalisation basée sur l'établissement d'un champs magnétique.

L'agent de corrosion doit être choisi de telle manière qu'il attaque la matière vitreuse sans altérer l'épargne. L'attaque corrosive peut se faire par un agent liquide ou gazeux, ou un plasma.

Selon une forme préférée de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'agent de corrosion est un

milieu liquide. On peut utiliser par exemple de l'acide fluorhydrique et/ou un sel de fluor en solution aqueuse. Ces solutions permettent d'attaquer aisément un réseau de matière siliceuse.

On ajustera de préférence la réactivité du milieu acide vis-à-vis de la matière vitreuse de manière que le temps d'attaque pour l'obtention de la profondeur désirée ne soit pas trop bref, par exemple qu'il soit supérieur à 1 minute. Cette précaution facilite le contrôle de la profondeur d'attaque, et donc une bonne reproductibilité, car elle permet une certaine tolérance sur le temps de traitement qui ne soit pas totalement négligeable. On préférera dès lors utiliser un agent de corrosion contenant un sel de fluor, tel que NaF par exemple, en solution aqueuse sous faible concentration, par exemple inférieure à 1% en poids de fluorure.

De préférence, ledit milieu utilisé comme agent de corrosion contient de plus un agent de polissage. Pour des gravures très précises et à haute résolution, il est souvent nécessaire que les endroits gravés possèdent une rugosité relativement faible. Dans certains cas de gravure peu profonde, il faut éviter que la rugosité ne prenne une valeur qui ne soit plus négligeable par rapport à la profondeur de la gravure. En associant un agent de polissage à l'agent de corrosion, on parvient à réduire la rugosité de manière à la rendre négligeable par rapport à la profondeur gravée et à obtenir un profil qui soit moins sensible aux contraintes générées par le traitement de trempe. On peut ajouter un agent qui agit sur la taille et/ou le nombre des sites d'attaque et/ou qui contribue à écarter les produits de la réaction de gravure du site réactionnel. Par exemple, on peut ajouter avantageusement de l'acide sulfurique et/ou phosphorique en tant qu'agent de polissage.

Selon une autre forme préférée de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'agent de corrosion est un plasma (contenant des ions de fluor) capable de réaliser

une attaque ionique du substrat. Ce type d'attaque permet d'obtenir des dessins gravés dont les traits sont extrêmement fins avec une grande précision.

On choisit de préférence un plasma dont les ions actifs comprennent des ions d'argon, ce qui permet une attaque bien directionnelle.

De préférence, ledit plasma comprend un composé fluoré pour former des ions de fluor. On peut par exemple y introduire des hydrocarbures fluorés tels que du C_2F_4 et notamment des fréons tels CHF_3. Ces produits fluorés sont particulièrement efficaces dans le cas de la présence de silicium dans la face à graver. En effet, en présence d'électrons dans le plasma, il y a formation de radicaux fluorés qui sont très réactifs vis-à-vis d'un réseau à base de silicium, ce qui accentue l'agressivité du plasma vis-à-vis de la matière siliceuse. Il se forme ainsi du SiF_4 qui est volatil et facilite l'enlèvement de matière. Ceci permet également une attaque plus précise.

De préférence, l'énergie moyenne induite aux ions du plasma lors de l'impact sur la surface est inférieure à 50 eV, et de préférence inférieure à 20 eV. Ceci permet d'éviter que les ions ne pénètrent trop profondément dans la face à graver, ce qui favorise l'obtention d'une faible rugosité. Pour une profondeur d'attaque d'environ 70 nm, une énergie située aux environs de 4 ou 5 eV doit être considérée comme un minimum. La pression au cours de l'attaque ionique ne doit pas être trop élevée, de manière à augmenter le libre parcours moyen des ions et à éviter qu'ils ne soient déviés; on peut ainsi former des traits gravés nets ayant des flancs symétriques.

Le procédé selon l'invention permet de réaliser sur du verre trempé chimiquement n'importe quel type de dessin de manière précise, comme par exemple une marque de fabrique ou une décoration. Il permet aussi de réaliser des traits d'une grande finesse avec une bonne précision. Des traits de l'ordre du dixième de millimètre, séparés par un intervalle ayant le même ordre de grandeur, peuvent

être formés aisément.

De préférence cependant, au moins un trait du dessin à graver présente une largeur inférieure à 1,5 µm, et de préférence l'intervalle entre deux traits voisins sur le dessin à graver est inférieur à 2 µm. Des traits de gravure aussi fins et aussi proches n'ont pu être obtenus précédemment sur du verre trempé. C'est dans ce cas que l'invention présente le plus grand intérêt.

Selon certaines formes de réalisation de l'invention, le procédé est appliqué à la fabrication d'un disque d'enregistrement de données.

Dans certaines de ces formes de réalisation, les traits sont gravés de manière à former une série de cercles concentriques dont le pas est inférieur à 2µm, tandis que dans d'autres, les traits sont gravés selon une piste en forme de spirale dont le pas est inférieur à 2µm. Chacune de ces caractéristiques favorise une capacité élevée d'enregistrement du disque.

Dans de telles formes de réalisation, le fond des traits gravés possède une rugosité moyenne Ra inférieure à 10nm, et de préférence inférieure à 5nm. Ceci favorise un rapport signal/ bruit élevé qui est avantageux pour la localisation des données enregistrées. Une telle faible rugosité peut facilement être obtenue en prenant certaines précautions pendant la gravure, par exemple, en utilisant une attaque ionique au moyen d'un plasma à énergie assez faible ou un agent de polissage dans un agent liquide de corrosion, ainsi qu'on l'a décrit plus haut.

Avantageusement, la gravure est réalisée de telle sorte que les flancs des traits gravés présentent une inclinaison substantiellement symétrique par rapport à un axe perpendiculaire au fond du trait. Ceci facilite le traitement de signaux dûs à la lumière réfléchie provenant du trait.

De préférence, le dession gravé est modulé selon un format d'adressage.

Dans certaines formes de réalisation préférées,

08701459

le dessin gravé est recouvert d'une couche d'enregistrement de données. En variante, le dessin gravé est modulé selon les données enregistrées.

Dans certaines autres formes de réalisation préférées, le procédé est appliqué à la fabrication de verre maté. Un tel verre est utile pour réduire ou éviter des réflexions parasites.

Dans certaines formes préférées de réalisation, la feuille est gravée pour former des traits disposés selon un dessin d'allure générale en forme de quadrillage dont les mailles ont une dimension inférieure à 0,5 µm et la réflexion lumineuse totale de la face gravée dans le domaine visible du spectre est inférieure à 4%. La largeur des traits à graver peut être sensiblement égale à la largeur des interstices entre les traits. Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux pour graver un tel dessin dont les mailles sont microscopiques. Dans ce cas, on peut tracer un motif parfaitement répétitif en utilisant un masque qui représente un morceau seulement du quadrillage et qui pourra ainsi être réutilisé de nombreuses fois pour permettre la gravure du dessin en entier.

La gravure d'un tel dessin quadrillé dont les mailles possèdent des dimensions inférieures au micron, au moyen d'un procédé selon l'invention, permet la réalisation d'un verre très peu réfléchissant, c'est-à-dire à haute transmission lumineuse, comme décrit plus avant dans le présent mémoire descriptif.

Afin de favoriser de telles propriétés optiques souhaitées, les traits sont gravés sur une profondeur supérieure à 0,1µm et/ou la dimension des mailles du quadrillage est inférieure à 0,1µm.

Avantageusement, le verre qui est trempé est du verre flotté. Du verre flotté est produit facilement avec un degré élevé de planéité de surface, parce qu'il subit un polissage au feu pendant son déplacement sur un bain de métal fondu, habituellement d'étain.

Cependant, parce que le verre flotté est produit

08701459

par flottage sur un bain d'étain fondu, il arrive qu'il se crée un déséquilibre entre les populations d'ions dans les couches superficielles opposées du verre. La face qui est en contact avec le bain d'étain contient des ions d'étain qui ont diffusé à l'intérieur du verre et elle est plus pauvre en ions de métaux alcalins que la face opposée du verre. Il en résulte que des difficultés peuvent parfois survenir pendant la trempe chimique du verre flotté, spécialement lorsque le verre flotté est mince, et il peut arriver que le processus de trempe engendre une courbure du verre. Il est possible de soumettre le verre flotté à un prétraitement de diffusion d'ions de sodium en mettant le verre en contact avec un bain de nitrate de sodium fondu à une température comprise entre 350°C et 600°C. Des ions de sodium provenant du bain diffusent dans la surface du verre pour rétablir l'équilibre entre les ions de sodium et de silicium entre les deux faces du verre. Après refroidissement et lavage, le verre peut être soumis à un traitement de trempe chimique, par exemple en le mettant en contact avec un bain de nitrate de potassium à 470°C pendant un temps suffisant.

Une variante de ce prétraitement consiste à polir la face étain du verre flotté avant de le tremper. Un tel polissage peut être effectué mécaniquement ou chimiquement, et puisque le problème survient dans une couche superficielle mince, il est généralement suffisant d'enlever une couche d'environ 5µm d'épaisseur.

Nous avons maintenant découvert un prétraitement assez simple qui réduit substantiellement le risque que du verre flotté ne s'incurve pendant qu'il est soumis à un traitement ultérieur de trempe chimique. Dès lors, préalablement à la trempe, le verre flotté est maintenu à une température élevée ne dépassant pas 550°C pour favoriser la migration ionique à l'intérieur du verre et rendre plus semblables les populations en ions de sodium sur les deux faces du verre flotté. Par exemple, le verre peut être maintenu à une température de 465°C pendant une période

comprise entre 6 et 16 heures. Il est souhaitable d'éviter une température trop élevée pendant ce prétraitement afin que le verre ne se déforme pas sous son propre poids. Ceci constitue un prétraitement très simple qui réduit substantiellement tout risque que le verre ne s'incurve lorsqu'il est ensuite trempé. Le verre peut être trempé chimiquement immédiatement après, sans refroidissement intermédiaire.

L'invention s'étend à un article comprenant du verre trempé qui a été gravé par un procédé tel que décrit ci-dessus.

Certaines formes préférées de réalisation de l'invention seront maintenant décrites à titre d'exemple seulement, et en faisant référence aux figures schématiques annexées dans lesquelles:

La figure 1 montre de manière schématique une façon d'exposer la matière sensible aux radiations à l'intervention d'un masque comme une étape dans la formation de l'épargne,

La figure 2 montre une vue partielle en coupe d'un substrat en verre muni d'une épargne et prête à être soumis à l'action d'un agent de corrosion selon l'invention,

La figure 3 montre une vue partielle en coupe d'une feuille de verre portant un dessin gravé selon l'invention, et

La figure 4 représente une vue partielle en coupe d'une autre feuille de verre portant un dessin gravé selon l'invention.

Pour plus de clarté, étant donné la dimension extrêmement petite des dessins gravés, les figures ne sont pas à l'échelle.

Sur la figure 1, on a représenté une feuille de verre trempé chimiquement 1 sur une face de laquelle on a déposé une couche de matière sensible aux radiations 2. Dans cet exemple particulier de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la feuille 1 est un feuille de verre sodocalcique ordinaire de 1,3 mm, la couche 2 est une

couche de résine photosensible HPR 204 d'Olin-Hunt Chemical et les radiations 4 sont essentiellement constituées d'un rayonnement ultra-violet.

La trempe chimique a été effectuée en plaçant le verre en contact avec du nitrate de potassium fondu à une température de 465°C pendant une période comprise entre deux heures et demie et huit heures afin d'obtenir le degré voulu de contraintes superficielles en compression de 450 à 600MPa dans la surface du verre. Le verre est du verre flotté, et préalablement à la trempe, il a été maintenu à une température de 465°C pendant une période de 8 heures pour rétablir l'équilibre des populations ioniques des couches superficielles opposées du verre. En variante, le verre utilisé est du verre étiré, et on omet ce prétraitement.

La couche de matière sensible aux radiations 2 est exposée aux radiations 4 au travers d'un masque 3.

Pour éviter tout problème de réflexions différentes d'un endroit à l'autre sur la face arrière de la feuille 1 en fonction de l'état et de la forme du support sur lequel est disposé la feuille, réflexions qui pourraient modifier le degré d'exposition de la matière sensible 2, cette face arrière a été préalablement recouverte d'une couche uniforme 5 opaque au rayonnement utilisé. Dans l'exemple particulier, on a utilisé une couche d'aluminium de 70 nm d'épaisseur. Cette épaisseur a été choisie de façon à ce que cette couche soit totalement décapée lors de la gravure du verre par voie chimique qui sera décrite ci-dessous. Grâce à cette couche uniforme, la réflexion sur la face arrière de la feuille est uniforme et régulière, ce qui permet une exposition régulière de la matière sensible.

Le masque 3 est placé presque contre la couche de matière sensible 2 pour éviter une diffusion du rayonnement entre le masque et la couche. On a toutefois évité un contact franc pour ne pas risquer d'endommager le masque. Le masque 3 porte l'empreinte du dessin que l'on désire

graver sur le verre.

Dans l'exemple particulier décrit, le masque 3 a été réalisé de la manière suivante. On a choisi un substrat en quartz 6, à cause de sa bonne transparence aux rayonnement ultra-violets et de sa faible dilatation thermique. Sur ce substrat on a déposé un film opaque constitué d'une couche de chrome noir légèrement oxydé. Sur ce film, on a déposé une couche de résine PMMA non polymérisée. Ce substrat a été placé sur un support rotatif et la résine a été impressionée par un faisceau laser se déplaçant linéairement de manière précise et micrométrique. Après développement de la résine et attaque ionique de la couche de chrome, on a obtenu un masque constitué d'une feuille de quartz 6 portant des bandes de chrome 7 qui forment l'image d'une spirale.

Après développement à l'aide du solvant fourni par la même firme que la résine photosensible, ce qui reste de cette dernière sur le substrat forme l'épargne qui protégera certaines portions de la surface du verre vis-à-vis de l'action de l'agent de corrosion qui sera appliqué comme décrit plus loin. Avant cette opération, le substrat muni de l'épargne a été soumis pendant 4 minutes à l'action d'un plasma d'oxygène d'une puissance de 180 watts pour mettre nettement à nu le verre aux endroits à graver.

La feuille de verre munie de l'épargne est ensuite soumise à l'action d'un agent de corrosion. Pour ce faire, elle est trempée pendant moins d'une minute dans une solution d'eau filtrée à 18°C contenant environ 1% d'HF et de 5% à 10% de H_2SO_4 en tant qu'agent de polissage, et ensuite rincée pendant plusieurs minutes. Dans une variante, on a utilisé H_3PO_4 au lieu de H_2SO_4. L'épargne est ensuite enlevée grâce à un décapage pendant quelques minutes avec HNO_3 fumant. On a ainsi obtenu une feuille de verre trempé chimiquement gravée selon le dessin imposé par le masque. La rugosité des traits de gravure était d'environ 3nm.

08701459

Les contraintes induites par le traitement de trempe chimique ne sont susbtantiellement pas affectées par le traitement de gravure. La feuille gravée avait une résistance à la rupture supérieure à 350MPa sur ses bords et supérieure à 500MPa en des endroits éloignés du bord.

Dans une variante de cet exemple, l'exposition de la résine photosensible aux radiations a été réalisée sans l'intervention du masque 3. Pour ce faire on a utilisé un rayon laser focalisé de manière précise sur la matière sensible. La feuille de verre 1 munie de la couche de résine 2 et de la couche d'aluminium 5 a été disposée sur un support rotatif. On a déplacé le faisceau laser linéairement. La combinaison des deux mouvements a permis de différencier des zones dans la matière photosensible 2 selon une spirale ayant un pas de valeur micrométrique.

Dans une autre variante de cet exemple, préalablement à l'enduction de la face d'une feuille de verre 11 avec la résine photosensible 2, on a déposé sur la surface du verre une couche uniforme de SiO_2 ayant une épaisseur de 70 nm. Après exposition à l'intervention du masque 3, développement de la résine photosensible et mise à nu du SiO_2 aux endroits à graver comme dans l'exemple de base ci-dessus, on a obtenu un substrat tel que représenté à la figure 2. Dans cette figure, la feuille de verre 11 porte du côté de la face à graver une couche 8 de SiO_2 de 70 nm sur laquelle se trouve une épargne organique constituée par les typons 9. Le substrat tel que représenté à la figure 2 a ensuite été soumis à l'action d'un agent de corrosion.

Dans cette variante, l'agent de corrosion était un plasma. Ce plasma était constitué d'ions d'argon et on avait introduit dans ce plasma un produit fluoré tel que CHF_3. La décharge électrique était produite dans une enceinte dans laquelle le vide était maintenue à une valeur comprise entre 3.10^{-3} Torr et 8.10^{-2} Torr et la différence de potentiel était de 350 V, et l'espacement était ajusté de manière que l'énergie moyennne générée dans le

plasma d'ions lorsqu'ils entrent en contact avec la surface dans les conditions d'attaque soit environ 18eV. Aux endroits non protégés par l'épargne, la couche SiO_2 a subi l'attaque ionique et il s'est notamment formé du SiF_4 volatil et donc un enlèvement de matière. Lorsque le plasma a atteint la couche superficielle du verre, il s'est formé des composés non volatils tels que CaF et AlF_3 qui ont ralenti très fortement la réaction. On a pu ainsi obtenir un dessin gravé selon une épaisseur constante sur toute sa superficie et avec une très faible rugosité à la base des traits du dessin. On a ensuite enlevé l'épargne de la même manière que ci-dessus et on a également décapé la couche d'aluminium 15.

La feuille en matière vitreuse selon l'invention que l'on a ainsi obtenue est représentée partiellement en coupe à la figure 3. Dans cette figure, les traits de gravure sont indiqués en 10 et ils sont séparés par des portions en saillies 12 constituées de SiO_2. Dans un exemple pratique, les rainures 10 représentent les pistes d'une spirale dont le pas p est de 1,6 µm. Cette feuille de verre présente la forme d'un disque ayant un diamètre de 133 mm. Ce disque est destiné à servir de support à une couche d'enregistrement d'informations. Dans d'autres exemples du procédé, un tel disque est gravé selon un dessin formé de cercles concentriques

La figure 4 représente une feuille 21 de verre sodocalcique ordinaire portant un dessin gravé dans une de ses faces. Le dessin est gravé dans la surface même du verre. Ce dessin forme un quadrillage dont les mailles ont une grandeur d d'environ 0,3 µm. La gravure a une profondeur de 0,1 µm. Cette face de la feuille de verre présente une réflexion lumineuse dans le spectre visible, compris entre 350 nm et 750 nm, inférieure à 1%, environ 0,6%, alors qu'elle est d'environ 4% sans le dessin gravé. Ceci permet donc l'obtention d'un feuille de verre à haute transmission lumineuse sans la présence de couches supplémentaires spécialisées à cet effet.

REVENDICATIONS

1. Article comprenant une feuille de verre et portant un dessin gravé, caractérisé en ce que la dite feuille de verre est une feuille de verre trempée chimiquement, et en ce que le dessin comprend un ou plusieurs trait(s) gravé(s) dans l'article au moyen d'ions de fluor, sur une profondeur de moins de 2µm.

2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dessin comprend des traits gravés très rapprochés qui ont une largeur inférieure à 10 µm et en ce que l'intervalle entre deux traits voisins est inférieur à 10 µm.

3. Article selon la revendication 2, caractérisé en ce que les traits de gravure ont une largeur inférieure à 1,5 µm et une profondeur supérieure à 50 nm et en ce que l'intervalle entre deux traits voisins est inférieur à 2 µm.

4. Article selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le dessin est gravé dans une couche superficielle de la feuille de verre trempé.

5. Article selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les traits de gravure sont réalisés dans une couche de matière inorganique, déposée sur le verre trempé, qui possède une dureté substantiellement égale ou supérieure à la dureté du verre.

6. Article selon la revendication 5, caractérisé en ce que cette couche inorganique comprend substantiellement un seul constituant.

7. Article selon la revendication 6, caractérisé en ce que cette couche inorganique est une couche de SiO_2

8. Article selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la profondeur des traits de gravure est substantiellement égale à l'épaisseur de ladite couche inorganique.

9. Article selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il porte une couche anti-

réfléchissante.

10. Article selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la dite feuille de verre est une feuille de verre flotté.

11. Article selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la dite feuille de verre a une épaisseur inférieure à 2mm.

12. Article selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les traits de gravure forment, sur une de ses faces, un dessin d'allure générale en forme de quadrillage dont les mailles ont une dimension inférieure à 0,5 µm et en ce que la réflexion lumineuse totale de ladite face dans le domaine visible du spectre est inférieure à 4%.

13. Article selon la revendication 12, caractérisé en ce que la profondeur des traits de gravure est supérieure à 0,1 µm.

14. Article selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que la dimension des mailles du quadrillage est inférieure à 0,1 µm.

15. Article selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les traits de gravure dessinent une piste-guide en forme de spirale dont le pas est inférieur à 2 µm.

16. Article selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les traits de gravure dessinent des pistes-guide sous la forme d'une série de cercles concentriques dont le pas est inférieur à 2 µm.

17. Article selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un disque.

18. Article selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le fond de la dite piste-guide possède une rugosité moyenne Ra inférieure à 5 nm.

19. Article selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que les flancs de la dite piste-guide présentent une inclinaison substantiellement symé-

08701459

trique par rapport à un axe perpendiculaire au fond de la piste.

20. Disque selon l'une des revendications 17 et 18 ou 19, caractérisé en ce qu'il sert de support d'enregistrement d'informations.

21. Disque selon la revendication 20, caractérisé en ce que le dessin gravé est modulé selon un format d'adressage.

22. Disque selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisé en ce que le dessin gravé est surmonté d'une couche d'enregistrement de données.

23. Disque selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisé en ce que le dessin gravé est modulé selon les données enregistrées.

24. Procédé de fabrication d'un article comprenant une feuille de verre et portant un dessin gravé, caractérisé en ce que la feuille de verre est trempée chimiquement, en ce qu'au moins une face de cette feuille est recouverte d'une matière sensible aux radiations qui est exposée à des radiations de manière à former une image latente d'un dessin voulu, en ce que la matière sensible aux radiations est développée de manière à former une épargne et en ce que la feuille est exposée, au travers de l'épargne, à l'action d'ions de fluor dans un milieu corrosif pour graver des traits selon le dessin voulu sur une profondeur de moins de 2µm.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'il est appliqué à la fabrication d'un disque d'enregistrement de données.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que les traits sont gravés selon une piste en forme de spirale dont le pas est inférieur à 2µm.

27. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que les traits sont gravés de manière à former une série de cercles concentriques dont le pas est inférieur à 2µm.

28. Procédé selon l'une des revendications 25 à

27, caractérisé en ce que le fond des traits gravés possède une rugosité moyenne Ra inférieure à 5nm.

29. Procédé selon l'une des revendications 25 à 28, caractérisé en ce que la gravure est réalisée de telle sorte que les flancs des traits gravés présentent une inclinaison substantiellement symétrique par rapport à un axe perpendiculaire au fond du trait.

30. Procédé selon l'une des revendications 25 à 29, caractérisé en ce que le dession gravé est modulé selon un format d'adressage.

31. Procédé selon l'une des revendications 25 à 30, caractérisé en ce que le dessin gravé est recouvert d'une couche d'enregistrement de données.

32. Procédé selon l'une des revendications 25 à 30, caractérisé en ce que le dessin gravé est modulé selon les données enregistrées.

33. Procédé selon la revandication 24, caractérisé en ce qu'il est appliqué à la fabrication de verre maté.

34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que la feuille est gravée pour former des traits disposés selon un dessin d'allure générale en forme de quadrillage dont les mailles ont une dimension inférieure à 0,5 µm et en ce que la réflexion lumineuse totale de la face gravée dans le domaine visible du spectre est inférieure à 4%.

35. Procédé selon l'une des revendications 33 ou 34, caractérisé en ce que les traits sont gravés sur une profondeur supérieure à 0,1µm.

36. Procédé selon l'une des revendications 33 à 35, caractérisé en ce que la dimension des mailles du quadrillage est inférieure à 0,1µm.

37. Procédé selon l'une des revendications 24 à 36, caractérisé en ce que l'épargne est éliminée du substrat après l'action de l'agent de corrosion.

38. Procédé selon l'une des revendications 24 à 37, caractérisé en ce qu'une couche inorganique est pré-

08701459

sente sur une face du verre préalablement au dépôt de la matière sensible et en ce que la matière enlevée pendant l'action de l'agent de corrosion comprend de la matière provenant de cette couche inorganique.

39. Procédé selon la revendication 38, caractérisé en ce que cette couche inorganique est déposée selon une épaisseur substantiellement égale à la profondeur du dessin à graver.

40. Procédé selon la revendication 39, caractérisé en ce que l'action de l'agent de corrosion est arrêtée lorsque celui-ci atteint le verre sur substantiellement toute la surface du dessin à graver.

41. Procédé selon l'une des revendications 24 à 40, caractérisé en ce que ladite épargne est constituée par ladite matière sensible après exposition aux radiations.

42. Procédé selon l'une des revendications 24 à 41, caractérisé en ce que la matière sensible est une résine photosensible et en ce que lesdites radiations comprennent un rayonnement lumineux et de préférence un rayonnement ultraviolet.

43. Procédé selon la revendication 42, caractérisé en ce que la face de la feuille opposée à celle dans laquelle le dessin doit être gravé est recouverte d'une couche opaque préalablement à l'exposition au rayonnement lumineux.

44. Procédé selon l'une des revendications 42 ou 43, caractérisé en ce que ladite résine photosensible est une résine transparente au rayonnement lumineux qui devient absorbante lors de l'exposition à ce rayonnement.

45. Procédé selon l'une des revendications 42 à 44, caractérisé en ce qu'une couche d'augmentation du contraste est déposée sur la résine photosensible préalablement à l'exposition au rayonnement lumineux.

46. Procédé selon l'une des revendications 42 à 45, caractérisé en ce que la face à graver est soumise à une attaque ionique à faible énergie au moyen d'un plasma

à base d'oxygène avant d'être soumise à l'action de l'agent de corrosion de manière à mettre la matière à corroder substantiellement à nu aux endroits correspondant au dessin à graver.

47. Procédé selon l'une des revendications 24 à 46, caractérisé en ce qu'un masque est interposé sur le trajet desdites radiations entre la source des radiations et la matière sensible.

48. Procédé selon la revendication 47, appliqué à la fabrication de verre maté, caractérisé en ce que ledit masque représente une portion seulement de l'entièreté du dessin à graver et en ce qu'on expose successivement différentes portions de la matière sensible à l'intervention dudit masque pour former la dite image latente.

49. Procédé selon la revendication 47, caractérisé en ce que le masque représente l'entièreté du dessin à graver.

50. Procédé selon l'une des revendications 24 à 49, caractérisé en ce que les radiations sont focalisées sur la matière sensible.

51. Procédé selon l'une des revendications 24 à 50, caractérisé en ce que l'agent de corrosion est un liquide.

52. Procédé selon la revendication 50, caractérisé en ce que l'agent liquide de corrosion contient un agent de polissage.

53. Procédé selon l'une des revendications 24 à 50, caractérisé en ce que l'agent de corrosion est un plasma contenant des ions de fluor.

54. Procédé selon la revendication 53, caractérisé en ce que l'énergie induite aux ions du plasma est inférieure à 50eV, et de préférence inférieure à 20eV.

55. Procédé selon l'une des revendications 24 à 54, caractérisé en ce que le verre qui est trempé est du verre flotté.

56. Procédé selon la revendication 55, caractérisé en ce que, préalablement à la trempe, le verre flotté

est maintenu à une température élevée ne dépassant pas 550°C pour favoriser la migration ionique à l'intérieur du verre et rendre plus semblables les populations en ions de sodium sur les deux faces du verre flotté.

57. Article comprenant du verre trempé qui a subi un traitement d'attaque corrosive par un procédé selon l'une des revendications 24 à 56.

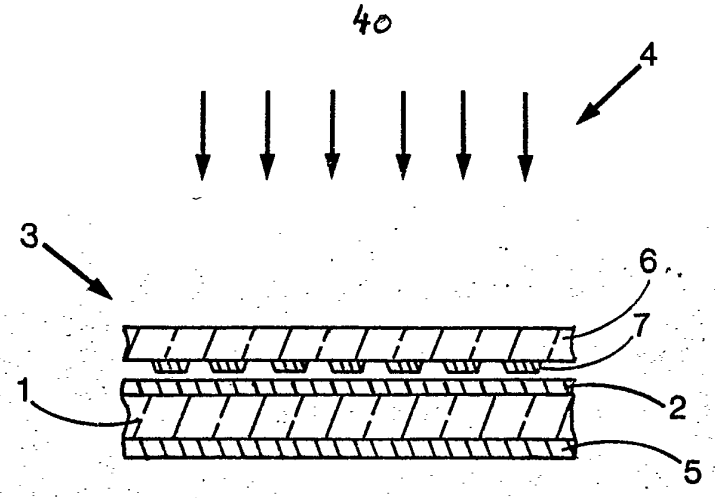


Fig.1

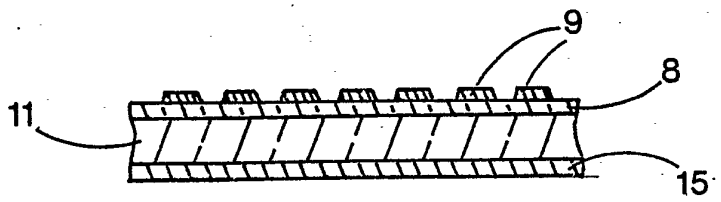


Fig. 2

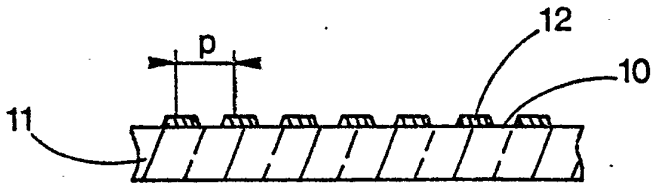


Fig.3

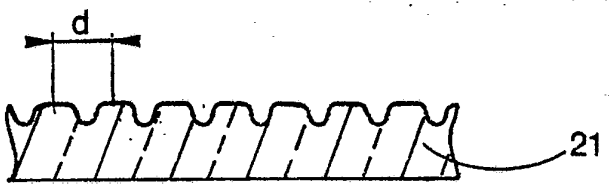


Fig.4

Numero de la demande nationale

BE 8701459
BO 677

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 126 594 (SHARP K.K.) * Revendications 1-17 * ---	1-57	G 11 B 7/24 C 03 C 15/00
P,A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 2, janvier 1988, page 267, résumé no. 10329b, Columbus, Ohio, US; & JP-A-62 187 143 (ASAHI GLASS CO., LTD) 15-08-1987 * Résumé * -----	1-57	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

G 11 B
C 03 C

Date d'achevement de la recherche: 17-06-1991

Examinateur: BATTISTIG M.L.A.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 8701459
BO 677

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 16/07/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0126594	28-11-84	JP-A- 60147946	05-08-85
		JP-A- 59210547	29-11-84
		CA-A- 1234684	05-04-88
		US-A- 4544443	01-10-85