

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 812 664

(21) N° d'enregistrement national :

00 10149

(51) Int Cl⁷ : C 23 C 14/10, C 23 C 14/58, 14/24, G 02 B 1/12

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 01.08.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.02.02 Bulletin 02/06.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : ESSILOR INTERNATIONAL - COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : SCHERER KARIN, LACAN PASCALE et BOSMANS RICHARD.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

(54) PROCÉDÉ DE DÉPÔT D'UNE COUCHE DE SILICE DOPEE AU FLUOR ET SON APPLICATION EN OPTIQUE OPHTALMIQUE.

(57) Le procédé de l'invention consiste à évaporer de l'oxyde de silicium pour former une couche d'oxyde de silicium à la surface d'un substrat et à bombarder, au cours de sa formation, cette couche de silicium par un faisceau d'ions positifs issu à la fois d'un composé polyfluorocarboné et d'un gaz rare.

Application à la fabrication de couches bas indice anti-réfléchissantes.

FR 2 812 664 - A1



L'invention concerne d'une manière générale un procédé de dépôt sur une surface d'un substrat, en particulier d'une lentille ophtalmique, d'une couche de silice dopée au fluor (SiO_xF_y).

Les couches minces à base de silice (SiO_2) sont largement utilisées en optique et plus particulièrement dans le domaine de l'optique ophtalmique. De telles couches minces à base de silice sont notamment utilisées dans les revêtements anti-reflets. Ces revêtements anti-reflets sont classiquement constitués d'un empilement multi-couches de matériaux inorganiques. Ces empilements anti-reflets multi-couches comportent généralement une ou plusieurs couche(s) ayant un bas indice de réfraction dans le domaine spectral visible. Classiquement, ces couches de bas indice de réfraction sont constituées par une couche mince à base de silice.

Les techniques de dépôt de telles couches minces à base de silice sont les plus diverses, mais le dépôt par évaporation sous vide est une des techniques les plus largement répandues. Ces couches minces à base de SiO_2 présentent des propriétés mécaniques tout à fait satisfaisantes et des indices de réfraction généralement de l'ordre de 1,48, pour une longueur d'onde voisine de 630 nm.

Cependant, afin de pouvoir, d'une part, améliorer les performances optiques de l'empilement anti-reflets et réaliser de nouveaux systèmes d'empilement anti-reflets, il serait souhaitable de pouvoir abaisser l'indice de réfraction de cette couche bas indice tout en conservant ses propriétés mécaniques satisfaisantes.

Pour résoudre ce problème technique, on a déjà proposé de réaliser des couches de silice (SiO_2) poreuses, c'est-à-dire dans laquelle on a emprisonné de l'air.

Malheureusement, outre des techniques de fabrication complexes, les couches ainsi obtenues présentent des propriétés mécaniques non satisfaisantes et dégradées par rapport à une couche mince de silice classique.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser des couches minces de silice dopée au fluor dans d'autres domaines techniques, en particulier dans le domaine de la microélectronique.

Les couches obtenues le sont par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma sur des disques pour semi-conducteurs.

Cette technique induit un échauffement de substrat qui est porté à des températures élevées, incompatibles avec le traitement de verres organiques ophtalmiques.

De plus, ces couches posent des problèmes de stabilité. La demande de brevet EP-0.957.017 rend compte de problèmes de diffusion de fluor à l'extérieur de la couche de silice dopée au fluor, ce qui entraîne des problèmes d'adhérence.

Le dépôt d'une couche de silice est proposée pour empêcher cette diffusion sans toutefois donner totalement satisfaction.

L'article « Characteristics of SiO_xF_y Thin Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition » (Caractéristiques des films minces SiO_xF_y préparés par dépôt assisté par faisceau d'ions), F.J. Lee and C.K. Hwangbo décrit des films minces en oxyde de silicium dopés au fluor (SiO_xF_y). L'article décrit en particulier le dépôt de minces films de SiO_xF_y d'épaisseur environ 600 nm sur des substrats de verre et de silicium. La pression du vide de base est de $1,2 \times 10^{-4}$ Pa et la température du substrat est d'environ 150°C. Le silicium est évaporé au moyen d'un faisceau d'électrons en présence d'oxygène dans la chambre et le dépôt d'oxyde de silicium est bombardé pendant sa formation par un faisceau d'ions polyfluorocarbonés formé au moyen d'un canon à ions à partir de gaz CF_4 .

Les minces films SiO_xF_y obtenus ont des indices de réfraction variant de 1,394 à 1,462 et peuvent être utilisés comme films optiques.

Toutefois, les couches de SiO_xF_y obtenues par le procédé de l'article ci-dessus présentent l'inconvénient de se charger en eau au cours du temps et d'avoir un indice de réfraction instable qui s'accroît au cours du temps.

La présente invention a donc pour objet un procédé de dépôt sur une surface d'un substrat d'une couche de silice dopée au fluor (SiO_xF_y) qui présente un indice de réfraction bas, stable au cours du temps et ayant des propriétés mécaniques au moins comparables aux couches de l'art antérieur.

Selon l'invention, le procédé de dépôt sur une surface d'un substrat d'une couche de silice dopée au fluor (SiO_xF_y) comprend :

- a) L'évaporation de silicium et/ou d'oxyde de silicium ;
- b) Le dépôt de silicium et/ou d'oxyde de silicium évaporé à la surface du substrat pour former sur ladite surface de substrat une couche d'oxyde de silicium ; et

5 c) Le bombardement, lors de sa formation, de la couche d'oxyde de silicium par un faisceau d'ions positifs issu d'un composé polyfluorocarboné ou d'un mélange de composés polyfluorocarbonés, le procédé étant caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium est également bombardée, lors de sa formation, par un faisceau d'ions positifs issu d'un gaz rare ou d'un mélange de gaz rares.

Comme indiqué ci-dessus, le dépôt d'oxyde de silicium lors de l'étape b) du procédé de l'invention est obtenu en évaporant du silicium et/ou un oxyde de silicium.

10 On peut utiliser un oxyde de silicium de formule SiO_x avec $x < 2$ ou SiO_2 . Lorsqu'on utilise SiO_x avec $x < 2$, il est nécessaire que le milieu ambiant renferme de l'oxygène O_2 .

Bien entendu, on peut utiliser un mélange $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. La silice SiO_2 est préférée dans le cadre de l'invention.

15 Le composé polyfluorocarboné peut être un composé perfluorocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence linéaire ou cyclique.

Parmi les composés perfluorocarbonés linéaires, on peut citer CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 et C_4F_{10} ; parmi les composés perfluorocarbonés cycliques, on peut citer C_3F_6 et C_4F_8 ; le composé perfluorocarboné linéaire préféré est CF_4 et le composé cyclique C_4F_8 .

On peut également utiliser un mélange des composés perfluorocarbonés.

Le composé polyfluorocarboné peut être également un hydrogénofluorocarbone, choisi de préférence parmi CHF_3 , CH_2F_2 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$. L'hydrogénofluorocarbone peut être lui aussi linéaire, ramifié ou cyclique.

25 Bien entendu, on peut utiliser un mélange de composés perfluorocarbonés et d'hydrogénofluorocarbones.

Le gaz rare est préférentiellement choisi parmi le xénon, le krypton et leurs mélanges. Le gaz rare préféré est le xénon.

30 Lors du dépôt de la couche de silice dopée au fluor, le substrat est généralement à une température inférieure à 150°C , de préférence inférieure ou égale à 120°C et mieux encore de 30°C à 100°C .

Dans une réalisation préférentielle de l'invention, la température du substrat varie de 50 à 90°C .

35 Le fait que le dépôt selon l'invention peut se faire à une température relativement basse, permet de former des couches minces sur une grande variété

de substrats et en particulier des substrats en verre organique, tels que des lentilles ophtalmiques en verre organique.

5 Généralement, le procédé de l'invention est mis en œuvre dans une chambre à vide à une pression de 10^{-2} à 10^{-3} Pa. Eventuellement, du gaz oxygène peut être introduit dans la chambre à vide lors du dépôt de la couche.

Les couches d'oxyde de silicium dopées au fluor de l'invention ont en général une épaisseur de 10 à 500 nm, de préférence de 80 à 200 nm, et la teneur en fluor des couches est généralement de 6 à 10% atomique.

Le teneur en silicium est généralement de l'ordre de 30% atomique.

10 Les couches d'oxyde de silicium dopées au fluor obtenues par le procédé de l'invention ont un indice de réfraction $n \leq 1,48$, de préférence de 1,42 à 1,45 (pour un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm à 25°C).

La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent respectivement :

15 Figure 1, une vue schématique d'un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention ; et

Figure 2, une vue schématique de dessus du dispositif de la Figure 1.

Le dispositif de dépôt assisté par faisceau d'ions de films minces des figures 1 et 2 est un dispositif classique. Ce dispositif comprend une chambre à vide 1 dont une première extrémité 2 est réunie à une ou plusieurs pompes à vide et l'autre extrémité opposée comporte une porte 3. Un piège froid 4 peut être disposé dans la chambre à proximité de l'extrémité 2 reliée aux pompes à vide. A l'intérieur de la chambre 1, se trouve un canon à électrons 5 comportant un creuset 6 destiné à contenir la silice à vaporiser. Les substrats à revêtir A sont disposés sur un support à proximité d'une micro-balance à quartz 9. Une alimentation en gaz oxygène de la chambre 10 peut éventuellement être prévue. La pression dans la chambre peut être mesurée au moyen d'une jauge de pression à cathode chaude 8. La conduite d'alimentation 11 du canon à ions 7 est reliée à trois dispositifs de commande d'alimentation en gaz permettant d'alimenter simultanément ou indépendamment le canon à ions avec les gaz de nature et/ou débits voulus.

Dans le cas présent, la chambre à vide est une chambre Leybold Heraeus capable d'atteindre un vide de base de 5.10^{-5} Pa, le canon à ions est un canon MARK II Commonwealth, et le canon à électrons est un canon Leybold ESV.

Pour les dispositifs de commande de l'alimentation en gaz du canon à ions, on utilise un dispositif de commande de débit massique BROOKS pour le gaz argon, lui-même commandé par le dispositif de commande MARK II. Pour l'alimentation en xénon et en composé polyfluorocarboné, on utilise des dispositifs de commande des débits massiques tels que le dispositif de commande multigaz MKS 647 B dans lequel la nature et le débit des gaz peut être programmé.

Le dépôt sur les substrats de la couche de silice dopée au fluor selon l'invention peut être mis en œuvre de la façon suivante :

La chambre 1 est mise sous un vide 2.10^{-3} Pa (mesuré au moyen de la jauge de pression à cathode chaude 8). Le canon à ions 7 est amorcé avec du gaz argon, puis on introduit du gaz CF₄ et du xénon aux débits choisis et le flux d'argon est interrompu. Les grains de silice (SiO₂) disposés dans le creuset 6 sont préchauffés par le canon à faisceau d'électrons. Lorsque du gaz d'oxygène est utilisé, il est introduit dans la chambre avec un débit réglé. A la fois, le canon à faisceau d'électrons et le canon à ions sont équipés d'un obturateur, et les deux obturateurs du canon à faisceau d'électrons et du canon d'ions sont ouverts simultanément. L'épaisseur du dépôt est réglée par la microbalance à quartz 9 à proximité des substrats échantillons. Lorsque l'épaisseur voulue des films est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, les canons à faisceau d'électrons et à ions sont coupés, l'alimentation des différents gaz arrêtée, et le vide de la chambre rompu. Les substrats échantillons revêtus de la couche de silice dopée au fluor selon l'invention sont alors récupérés.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

En procédant comme décrit précédemment, on a revêtu des échantillons plans de silicium avec des couches de silice dopées au fluor. L'indice de réfraction à la longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm et à 25°C des couches de silice dopées au fluor formées a été mesuré à différents moments après la formation des couches. On a également déterminé, par spectrométrie infrarouge, l'absorption d'eau par les couches formées à différents moments après la réalisation des couches, cette absorption étant caractéristique de l'évolution de la couche au cours du temps. Les conditions de dépôt des couches de silice dopées au fluor sont indiquées au Tableau I, cependant que les propriétés des couches obtenues, en particulier l'indice de réfraction et la détection de

présence d'eau par spectrométrie infrarouge et l'épaisseur des couches obtenues, sont indiquées dans le Tableau II.

TABLEAU IConditions de dépôt

5

Exemple N°	Vitesse de dépôt (nm/s)	Courant d'anode du canon à ions (A)	Tension d'anode de canon à ions (V)	Composé polyfluoro-carboné	Débit composé polyfluoro-carboné (cm ³ /minute)	Débit Xe (cm ³ /minute)	Débit O ₂ (cm ³ /minute)	Pression de la chambre (Pa) (1)	Température du substrat (°C)
Comparatif C1	0,51	0,53	160	CF ₄	2,3	-	-	4.10 ⁻³	70°C (2)
Comparatif C2	0,18	0,3	100	CF ₄	1,8	-	-	5,3.10 ⁻³	180°C (3)
1	0,75	4	150	CF ₄	2,5	2,9	4	1,8.10 ⁻²	70°C (2)
2	0,75	0,5	100	CF ₄	1,5	0,5	4	7,9.10 ⁻³	70°C (2)
3	0,5	4	150	C ₄ F ₈	1	2,7	15	2,4.10 ⁻²	70°C (2)

(1) Mesurée au cours du dépôt

(2) Température obtenue par échauffement du substrat sous l'effet du canon à ions

(3) Température maintenue pendant tout le dépôt par un dispositif de chauffage.

5
Propriétés des couches de SiOxFy

TABLEAU II

Exemple N°	Epaisseur (nm)	Indice de réfraction à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$						Présence d'eau (IR)		
		Après 1 heure	Après 24 heures	Après 2 jours	Après 2 semaines	Après 2 mois	Après 1 heure	Après 2 jours	Après 2 semaines	
Comparatif C1	125	1,415	-	1,465	-	-	Non	Oui	-	-
Comparatif C2	110	1,400	1,448	-	-	-	-	-	-	-
1	190	1,429	-	-	1,432	1,435	Non	Non	Non	Non
2	180	1,444	-	-	1,449	1,450	Non	Non	Non	Non
3	190	1,434	-	-	1,437	-	Non	non	Non	Non

Les résultats du Tableau II montrent que le bombardement avec un faisceau d'ions issu à la fois d'un composé polyfluorocarboné et d'un gaz rare, 5 dans ce cas le xénon, permet d'obtenir une stabilisation particulièrement notable de l'indice de réfraction au cours du temps. En effet, l'indice de réfraction des couches des exemples comparatifs C1, C2 a augmenté de 3,5% après deux jours et de 3,4% après 24 heures, respectivement, alors que l'indice de réfraction des couches des exemples 1 à 3 obtenues par le procédé de l'invention ne présente 10 qu'une augmentation inférieure à 0,35% après deux semaines, et inférieure à 0,42% après 2 mois.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt sur une surface d'un substrat d'une couche de silice dopée au fluor ((SiO_xF_y) comprenant :

- (a) l'évaporation de silicium et/ou d'oxyde de silicium ;
- (b) le dépôt de silicium et/ou d'oxyde de silicium évaporé à la surface du substrat pour former sur ladite surface de substrat une couche d'oxyde de silicium ; et
- (c) le bombardement, lors de sa formation, de la couche d'oxyde de silicium par un faisceau d'ions positifs issu d'un composé polyfluorocarboné ou d'un mélange de composés polyfluorocarbonés ;

caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium est également bombardée, lors de sa formation, par un faisceau d'ions positifs issu d'un gaz rare ou d'un mélange de gaz rares.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé polyfluorocarboné est un composé perfluorocarboné linéaire ou cyclique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé perfluorocarboné linéaire est choisi parmi les composés CF₄, C₂F₆, C₃F₈ et les composés perfluorocarbonés cycliques sont choisis parmi les composés C₃F₆ et C₄F₈, de préférence C₄F₈.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé polyfluorocarboné est un hydrogénofluorocarbone.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'hydrogénofluorocarbone est choisi parmi CHF₃, CH₂F₂, C₂F₄H₂.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz rare est choisi parmi le xénon et le krypton, de préférence le xénon.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lors du dépôt de l'oxyde de silicium et du bombardement, le substrat est à une température inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 120°C.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le substrat est à une température de 30°C à 100°C, de préférence de 50°C à 90°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans une chambre à vide à une pression de 10^{-2} à 10^{-3} Pa.
- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que du gaz oxygène est introduit dans la chambre au cours du dépôt.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium dopée au fluor formée à une épaisseur de 10 à 500 nm, de préférence de 80 à 200 nm.
- 10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en fluor de la couche d'oxyde de silicium dopée au fluor est de 6% à 10% atomique.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium a un indice de réfraction n à une longueur d'ondes de 632,8 nm et à 25°C inférieur à 1,48 et de préférence de 1,42 à 1,45.
- 15 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le substrat est une lentille ophtalmique.
- 15 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le substrat est un échantillon plan de silicium.

1/2

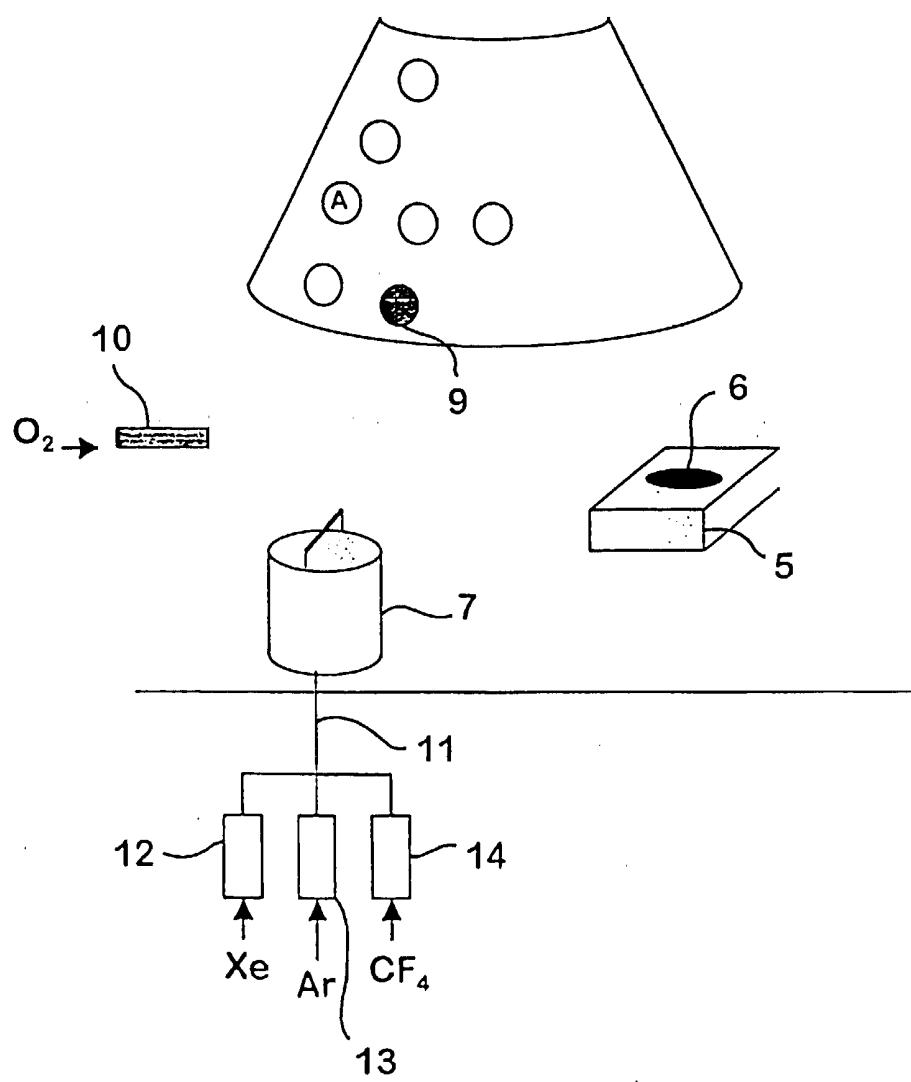


FIG. 1

2/2

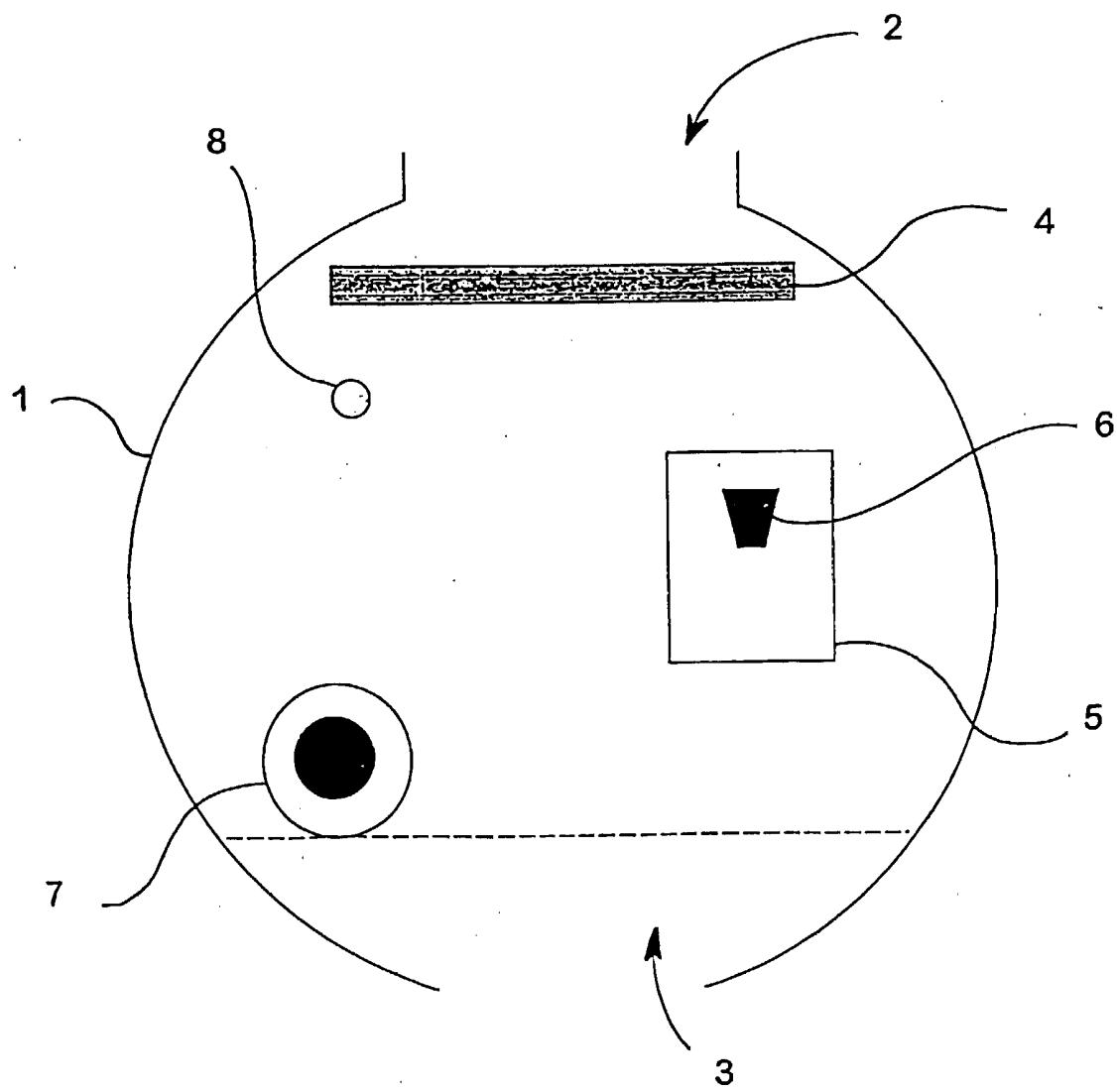


FIG. 2

RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

2812664

N° d'enregistrement
nationalFA 593868
FR 0010149

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>LEE J H ET AL: "Inhomogeneous refractive index of Si₀/sub X/F/sub Y/ thin films prepared by ion beam assisted deposition" ELEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE MODIFICATIONS OF METALS BY ION BEAMS, BEIJING, CHINA, 19-24 SEPT. 1999, vol. 128-129, pages 280-285, XP000997583 Surface and Coatings Technology, June-July 2000, Elsevier, Switzerland ISSN: 0257-8972 * alinéa '0002!; figure 1 *</p> <p>---</p>	1-15	C23C14/10 C23C14/58 C23C14/24 G02B1/12
A	<p>DATABASE INSPEC 'en ligne! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB;</p> <p>LEE F J ET AL: "Preparation of low refractive index Si₀/sub x/F/sub y/ optical thin films by ion beam assisted deposition" Database accession no. 6023368 XP002165261 * abrégé *</p> <p>& HANKOOK KWANGHAK HOEJI, JUNE 1998, OPT. SOC. KOREA, SOUTH KOREA, vol. 9, no. 3, pages 162-167, ISSN: 1225-6285</p> <p>---</p>	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) H01L C23C
A	<p>US 5 122 483 A (SAKAI SHIGEKI ET AL) 16 juin 1992 (1992-06-16) * exemple 1 *</p> <p>-----</p>	1-15	
2		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		12 avril 2001	Ekhult, H
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	