

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 03306

⑤④ Procédé et appareil pour former un dépôt sur un support à partir des vapeurs d'une substance.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 23 C 13/08.

②② Date de dépôt..... 23 février 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : EUA, 24 février 1981, n° 237 670.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 27-8-1982.

⑦① Déposant : Société de droit américain : WELBILT ELECTRONIC DIE CORPORATION, résidant
aux EUA.

⑦② Invention de : Eduard Pinkhasov.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Germain et Maureau,
20, bd E.-Déruelle, 69003 Lyon.

La présente invention concerne le dépôt de vapeurs et, plus particulièrement, un procédé et un appareil pour effectuer le dépôt des vapeurs d'une substance, généralement un métal, sur un subjectile. Plus spécifiquement, elle concerne un procédé et un appareil pour l'application de revêtements anticorrosifs, protecteurs, décoratifs ou semi-conducteurs sur un subjectile ou la formation de composés sur ce dernier avec la substance qui y est déposée, par exemple dans la formation de carbures et de siliciures.

10 Lorsqu'on dépose des substances d'une phase vapeur sur un subjectile, opération qui s'effectue généralement sous vide, on vaporise habituellement avec une grande énergie la substance à déposer sur le dit subjectile et l'on provoque sa migration vers celui-ci, où a lieu le dépôt.

15 Les techniques déjà utilisées pour produire de la vapeur en chauffant une masse de la substance à déposer ne donnent pas toujours des dépôts uniformes satisfaisants sur de grandes surfaces.

20 L'invention a donc principalement pour objet de fournir pour le dépôt d'une substance sur un subjectile un procédé et un appareil perfectionnés qui ne présentent pas les inconvénients des techniques connues.

25 Elle a aussi pour objet un procédé pour déposer à partir d'une phase vapeur des substances de différentes compositions, comprenant pratiquement tous les métaux et alliages existants, sur pratiquement n'importe quel subjectile et ce, d'une manière très uniforme, à un faible coût et avec une grande efficacité.

30 Un autre objet encore de l'invention est de fournir un procédé et un appareil permettant l'application très rapide de revêtements à de grandes surfaces.

35 L'invention a également pour objet de fournir un procédé perfectionné pour former des siliciures, carbures et autres composés sur un subjectile.

A cet effet, le procédé selon l'invention pour déposer des vapeurs d'une substance sur un subjectile con-

siste à amorcer un arc électrique entre une flaque de la substance fondue à vaporiser, en vaporisant ainsi directement la substance à la surface de la flaque, puis à permettre le transfert de la substance vaporisée, à l'état de
5 vapeur, au projectile, par exemple dans une chambre à vide.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la flaque de métal fondu peut être formée aussi par l'arc électrique, par exemple en amorçant cet arc entre une élec-
10 trode et une masse de la substance à déposer. Avantageusement, la masse de substance à vaporiser a une section supérieure à celle de l'électrode d'amorçage de l'arc, de sorte qu'une flaque se forme avec la substance fondue dans une cavité formée dans la masse par cette fusion.

On a constaté qu'il est avantageux d'amener l'élec-
15 trode en contact avec la flaque de métal fondu et de l'en écarter, afin qu'une certaine quantité du métal fondu se dépose sur l'électrode et que le chauffage de la pointe de cette dernière vaporise au moins en partie la substance qui
20 doit être déposée sur le projectile.

Il peut être prévu comme variante ou en supplément un creuset ou autre récipient pour le bain ou flaque de substance en fusion et l'on peut amorcer l'arc à la surface de ce bain ou de cette flaque ou laisser la substance
25 fondue tomber goutte à goutte, par exemple à travers des orifices ménagés dans le creuset, vers un arc amorcé au-dessous, où s'effectue la vaporisation.

Selon une autre caractéristique encore de l'invention, le creuset ou autre récipient pour la substance en
30 fusion peut comporter une sphère munie d'une électrode qui s'étend le long de son diamètre, de préférence verticalement, la dite sphère ouvrant latéralement, par exemple à travers un sas à vide, dans une chambre qui s'élargit vers l'extérieur et se termine au projectile.

On peut utiliser le procédé et le dispositif selon
35 l'invention pour produire des revêtements de silice, de siliciure ou de carbure sur le projectile, pour produire

des siliciures par la réaction du silicium avec la matière dont est fait le subjectile lors du dépôt de la vapeur de Si sur ce dernier, ou pour recouvrir des subjectiles d'une couche de n'importe quel métal ou alliage désiré et former ainsi des revêtements protecteurs ou servant à d'autres usages. Le procédé selon l'invention peut être utilisé dans l'industrie métallurgique, chimique, électrique, électronique, vacuoélectrique, optique, des fusées et de l'aéronautique, ainsi que dans l'industrie nucléaire, et il s'est révélé spécialement efficace pour la production de revêtements à poli spéculaire, de réflecteurs, de revêtements anti-corrosifs et de films pour des produits de configuration plate ou compliquée, pour produire des revêtements à couches multiples dans des films, par exemple pour des composants semi-conducteurs et des composants à résistance électrique élevée, et, plus simplement, chaque fois qu'une modification de la surface d'un subjectile est nécessaire et peut être effectuée par transfert à partir de la phase vapeur d'une substance qui peut exister à l'état fondu.

De toute façon, l'invention sera bien comprise à l'aide de la description qui suit, en référence au dessin schématique annexé, représentant, à titre d'exemples non limitatifs, plusieurs formes d'exécution du dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Fig. 1 est une vue en élévation fortement schématisée d'une première forme d'exécution d'un appareil pour effectuer un dépôt de vapeur;

Fig. 2 est une vue similaire à fig. 1, montrant une deuxième forme d'exécution, dans lequel la substance déposée à l'état de vapeur est recueillie sur une électrode verticale apte à être animée d'un mouvement alternatif rectiligne;

Fig. 3 est une vue en coupe verticale, également très schématisée, montrant un appareil pour déposer la substance sur un subjectile placé au-dessous de la flaque de substance fondue;

Fig. 4 est une vue similaire à fig. 3, montrant une

autre variante de réalisation du dispositif selon l'invention;

Fig. 5 est une vue en coupe axiale d'un autre appareil pour déposer une substance sur un subjectile par le
5 procédé selon l'invention;

Fig. 6 est une vue en coupe axiale d'un appareil portable extrêmement compact pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Dans le dispositif représenté à la figure 1, on utilise selon l'invention un procédé à l'arc simple pour obtenir des revêtements protecteurs à fini spéculaire sur des subjectiles ou pour transformer en vapeur divers métaux ou alliages métalliques, y compris les métaux résistants à la chaleur et les métaux réfractaires, pour appliquer des revêtements de ces substances à un subjectile.
15

Comme le montre la figure 1, l'appareil de base peut comporter une chambre à vide non représentée, qui peut être similaire à celle qui est visible à la figure 6 et dans laquelle une électrode métallique 1 peut être avancée par un alimentateur 7 vers une masse 2 de métal, pour former à la surface de cette dernière une flaque 3 de métal en fusion avec laquelle l'arc 4 est amorcé.
20

La masse 2 est immobilisée dans un montage ou support 5 et une source de courant continu 9 applique la tension d'amorçage de l'arc entre l'électrode 1 et la masse 2 par l'intermédiaire d'un circuit classique de stabilisation de l'arc, désigné par la référence 8.
25

Il s'est révélé avantageux de munir l'électrode 1, dont la section est relativement petite, d'un régulateur thermique 6, pour éviter une surchauffe de cette électrode.
30

Comme la section de la masse 2 de métal est beaucoup plus grande que celle de l'électrode 1, la flaque 3 est contenue dans un évidement concave formé in situ dans la masse.
35

Exemple

L'appareil représenté à la figure 1, en utilisant

des électrodes 1 et 2 de titane, d'aluminium, de tungstène, de tantale ou de cuivre, amorce un arc à une température de 5000° à 7000°C pour produire de la vapeur du métal de la flaque 3, vapeur qui franchit une distance de 10 à 15cm jusqu'au subjectile 10 et forme sur ce dernier un revêtement de ce métal. La flaque 3 peut être formée par un mélange métallique résultant de l'apport des deux électrodes 1 et 2, de sorte qu'il se dépose sur le subjectile un alliage des métaux dont sont faites ces dernières. L'électrode 1 est faite de préférence de titane, tandis que la masse 2, qui forme l'autre électrode, est faite principalement d'aluminium, de tungstène, de tantale ou de cuivre.

L'appareil représenté à la figure 1 peut être utilisé sans modification importante dans un procédé sans creuset de formation de revêtements protecteurs de carbures, pour produire des revêtements de siliciures sur le subjectile ou pour former sur ce dernier des couches de carbures ou de siliciures et même des couches de carbure de silicium.

Dans ce cas, on utilise l'appareil représenté à la figure 1, comme précédemment dans la chambre à vide courante, mais l'électrode 1 peut être faite de silicium ou de carbone, tandis que l'électrode 2 est faite du métal dont il s'agit de former le siliciure ou le carbure ou, dans le cas d'un dépôt de silicium sur le subjectile, elle peut aussi être formée de ce dernier métal.

Par exemple, lorsqu'on désire obtenir un dépôt de carbure de silicium sur le subjectile 10, l'électrode 1 peut être en silicium, tandis que l'électrode 2 est un bloc de carbone dans lequel est logée une flaque 3 de silicium et de carbone solubilisé.

Les vapeurs sont transférées au subjectile et se déposent sur celui-ci sous la forme d'une couche de carbure de silicium. Le subjectile peut être en titane et le dépôt formé sur lui peut être un mélange de siliciure de titane et de carbure de titane.

Comme variante, lorsque l'électrode 1 est en sili-

cium ou en carbone, tandis que la masse 2 est en titane, on peut déposer sur un subjectile de composition différente du carbure ou du siliciure de titane.

Lorsqu'une atmosphère légèrement oxydante est prévue dans la chambre où l'on a fait le vide, il se forme des dépôts de silice (SiO_2) sur le subjectile.

Il est manifeste que l'appareil représenté à la figure 1 est particulièrement efficace dans la production de semi-conducteurs.

Le thermorégulateur 6 peut être prévu en double exemplaire le long de l'électrode 1 et des thermorégulateurs supplémentaires peuvent être prévus pour la masse 2 pour en empêcher la surchauffe.

Lorsque de l'électrode 1 et de la masse 2, l'une quelconque est en silicium tandis que l'autre est en carbone, du carbure de silicium est produit par la réaction et se dépose avec une pureté supérieure à celle des substances de départ.

Lorsque les deux électrodes 1 et 2 sont en silicium, on peut obtenir des dépôts de silice et de silicium d'une forte densité, comme cela est particulièrement désirable pour le revêtement de semi-conducteurs.

L'appareil représenté à la figure 2 est, dans l'ensemble, similaire à celui qui vient d'être décrit en référence à la figure 1, mais il fonctionne suivant des principes quelque peu différents, la formation de vapeur ayant lieu, au moins en partie, à partir de l'électrode supérieure mouillée 101.

Dans cette figure, les éléments correspondant à ceux de la figure 1 sont désignés par les mêmes références, mais augmentées de 100.

A la figure 2, l'alimentateur 107 est accouplé à un moteur à mouvement alternatif vertical 112, qui communique à l'électrode 101 un mouvement de va-et-vient rectiligne dans la direction de la double flèche 114, de façon à plonger périodiquement l'extrémité de cette électrode 101 dans la flaque 103 de métal fondu formée dans la masse

102 qui constitue l'autre électrode.

Lorsque l'électrode 101 remonte et que son extrémité émerge de la flaque 103 pour réamorcer l'arc 104, l'enrobage de métal fondu 113 de la dite extrémité se transforme en vapeur et il se forme un dépôt sur les subjecti-
5 les 110.

La masse 102 est représentée montée dans un porte-électrode 105 et l'alimentation en courant électrique pour l'arc est assurée par une source de courant continu 109 et
10 un stabilisateur 108 de la manière déjà décrite, l'électrode 101 étant munie d'un thermorégulateur 106.

Cet agencement s'est révélé particulièrement efficace dans une modification de l'exemple ci-dessus où l'électrode 101 est en titane, tandis que la flaque 103 est faite
15 d'aluminium.

La figure 3 montre une forme d'exécution de l'invention dans laquelle la vapeur se dépose sur un subjectile 210 situé au-dessous d'un creuset 217 en forme d'anneau ouvrant vers le haut et contenant le métal fondu 203, creuset
20 qui est monté dans un support ou bâti 205.

L'électrode supérieure 201 présente ici la forme d'un segment de sphère qui joue le rôle d'un réflecteur, de sorte que lorsqu'un arc 204 est amorcé entre l'électrode 201 et le métal fondu dans le creuset 217, les vapeurs
25 s'élèvent, comme le montrent les flèches 219, puis sont réfléchies vers le bas et dirigées sur le subjectile 210, comme l'indiquent les flèches 218.

La source de courant continu 209 a ses bornes reliées respectivement à l'électrode 201 et au creuset 217
30 par l'intermédiaire du stabilisateur d'arc 208 et l'électrode supérieure 201, montée sur une tige 216, est positionnée dans le sens vertical par l'alimentateur 207 et dans le sens horizontal par un mécanisme auxiliaire 215, qui règle sa position au-dessus du métal qui se transforme
35 en vapeur.

Dans cette forme d'exécution, l'électrode 201 peut être faite de titane, de molybdène ou de tungstène, tandis

que le métal fondu peut être de l'aluminium ou du cuivre et que le creuset 217 est en graphite.

La figure 4 montre une autre forme d'exécution de l'invention, dans laquelle les vapeurs s'écoulent vers le
5 bas pour se déposer sur le subjectile 310.

Dans cet agencement, le creuset 317, qui ouvre vers le haut et contient le métal fondu 303, peut recevoir un supplément de ce dernier d'une poche de coulée ou autres sources 322 ou être alimenté en métal solide, dont la fu-
10 sion s'effectuera in situ. Le creuset 317 peut être chauffé par des moyens auxiliaires, tels qu'un appareil de chauffage par induction 323 et il est monté dans un support 305.

Le fond du creuset 317 présente des ouvertures 321,
15 où apparaissent des gouttelettes de métal fondu, qui sont transformées en vapeur par l'arc 304 amorcé entre l'électrode 301 et le fond du creuset 317.

La température dans la zone de l'arc peut être régulée par un dispositif à induction auxiliaire 324 et l'
20 électrode 301 peut être refroidie comme le montre l'élément refroidisseur 306.

L'électrode 301 est amenée vers le creuset 317 par le porte-électrode 307 et l'arc est maintenu par un stabilisateur d'arc 308 relié à la source de courant continu
25 309.

Dans cette forme d'exécution, le métal fondu peut être du cuivre.

Un subjectile à munir d'un revêtement peut être prévu à la place du dispositif auxiliaire 324 et au même en-
30 droit que celui-ci, par exemple sous la forme d'une bague de titane qui peut recueillir la vapeur sous la forme d'un revêtement.

Dans la forme d'exécution représentée à la figure 5, le métal fondu est transformé en vapeur alors qu'il est
35 formé dans un espace clos, d'où les vapeurs sortent par des ouvertures 425 pour aller se déposer sur le subjectile 410

Dans cette forme d'exécution, la flaque de liquide résulte de la fusion de l'électrode 402 montée dans le support 405 lorsque la contre-électrode 401 est enfoncée par l'alimentateur 407 dans un alésage central 426 de l'électrode 402, où elle traverse un manchon isolant 427, qui lui sert de guide. Un régulateur de température 406 entoure coaxialement les deux électrodes près de la zone où se forme l'arc 404 pour empêcher une surchauffe dans la région qui se trouve en avant des ouvertures 425. Le dépôt se forme sur le subjectile 410.

Le courant est amené aux électrodes par l'intermédiaire du stabilisateur d'arc 408 et il est fourni par une source de courant continu 409 de la manière déjà décrite.

La figure 6 montre un dispositif à arc voltaïque portable pour déposer des revêtements réfléchissants, anticorrosifs, protecteurs et semi-conducteurs en métal, en siliciure ou en carbure, en utilisant les principes décrits plus haut.

Cet appareil comporte une chambre à vide 500 munie à son extrémité supérieure d'une poignée 530, grâce à laquelle l'ensemble peut être transporté facilement.

A l'intérieur de cette chambre est prévue une sphère creuse 517, dont la partie inférieure forme un creuset pour le métal fondu 503 et qui est garni intérieurement par un matériau résistant aux très hautes températures (réfractaire), comme l'oxyde d'aluminium.

La partie supérieure de cette sphère est revêtue en 531 d'une couche réfléchissante qui concentre la chaleur rayonnée par le bain et la renvoie sur celui-ci.

L'arc 504 est amorcé entre une électrode 501 et le bain 503, l'électrode étant rapprochée de ce dernier par l'alimentateur 507 au fur et à mesure qu'elle se consomme.

Du métal supplémentaire, par exemple à l'état solide, est ajouté au bain sous la forme d'une tige 532 reliée à un alimentateur 533, de façon à compenser les pertes de métal fondu qui résultent de sa transformation en vapeur.

L'électrode 501 et le bain 503 sont reliés aux bornes opposées d'un stabilisateur d'arc et d'une source de courant continu de la manière décrite plus haut.

Une électrode tubulaire 502 entoure la tige 532.

5 La partie inférieure de la chambre 500 est munie d'une pompe à air désignée par la référence 533, qui sert à faire le vide dans la chambre contenant la sphère creuse 517, par l'intermédiaire d'un tuyau flexible pour vide 534, d'une valve 535 et d'un adaptateur 536, dont la forme
10 diverge vers l'extérieur et qui peut être raccordé à une ouverture latérale 525 de la sphère creuse 517.

L'adaptateur 536 peut être muni d'un serpentín de réchauffage 537 pour empêcher une condensation indésirable de la vapeur sur sa paroi.

15 Entre l'ouverture 525 et l'adaptateur 536 il est prévu un sas à vide 538 et un dispositif de montage 539 pour la fixation d'une variété d'adaptateurs de formes et de dimensions différentes.

L'adaptateur 536 est muni également d'un joint d'étanchéité pour vide 540, par l'intermédiaire duquel il
20 peut être appliqué contre le subjectile 510 sur lequel doit être déposé le revêtement.

L'ensemble portable représenté à la figure 6 est transporté jusqu'à l'endroit où se trouve le subjectile
25 510 qui doit être muni d'un revêtement, puis on monte sur le dispositif 539 l'adaptateur approprié et l'on applique le joint 540 de ce dernier contre le subjectile 510. On envoie le courant électrique pour l'arc et on fait le vide à l'aide de la pompe 533, ce qui a pour effet de faire
30 fondre le métal et de former le bain 503 à l'intérieur de la sphère creuse. On ouvre le sas 538 et les vapeurs de métal peuvent s'échapper en direction du subjectile 510, en partie au moins sous l'effet de la pression différentielle maintenue à l'aide de la valve 535 entre l'intérieur de la sphère 517 et l'adaptateur 536.
35

On peut munir ainsi d'un revêtement pratiquement n'importe quel produit, en n'importe quel endroit, et l'utili-

lisation d'une variété d'adaptateurs de formes et dimensions différentes permet de recouvrir des corps de forme même compliquée sans avoir à les déplacer de la zone dans laquelle ils doivent être utilisés. Le dispositif peut
5 être repliable de façon à pouvoir s'en servir pour appliquer des revêtements à l'intérieur de conduits et autres éléments similaires.

L'appareil représenté à la figure 6, sans l'adaptateur 536, peut être utilisé comme propulseur pour des
10 individus ou du matériel dans l'espace.

Lorsque l'arc est amorcé, il suffit d'ouvrir le sas 538 pour qu'un flux s'échappe à travers l'ouverture 525 et qu'il en résulte une propulsion dans le sens opposé. Le vide dans l'espace fournit un vide naturel pour le
15 dispositif et la pompe à air 533 n'est plus nécessaire. On peut pratiquement utiliser n'importe lequel des produits perdus qu'on trouve dans les applications spatiales dans le récipient 517 pour produire cette propulsion.

- REVENDEICATIONS -

1.- Procédé de dépôt d'une substance sur un subjectile, caractérisé en ce qu'il consiste à former une flaque (3) de la substance à l'état fondu, à amorcer un arc au moins en partie entre la flaque et au moins une électrode (1) placée à une certaine distance de la flaque, en transformant ainsi en vapeur la substance de la flaque et à disposer un subjectile (10) à une certaine distance de l'arc (4) et sur le parcours de la vapeur de substance formée à partir de la flaque de façon que cette substance, à partir de son état de vapeur, se dépose sur le subjectile.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à plonger par intermittence l'électrode (101) dans la flaque (103) pour former sur l'électrode un enrobage (113) avec la substance, puis à vaporiser cet enrobage au moyen de l'arc (104) pour obtenir de la substance à l'état de vapeur.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la flaque (3; 103) est formée par fusion d'une masse (2; 102) de la substance et est contenue dans une cavité formée dans cette masse.

4.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la cavité est formée en faisant fondre la masse (2; 102) de substance au moyen de l'arc (4; 104).

5.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on laisse sortir des gouttelettes de la substance fondue de la flaque (303) par une ouverture (321) ménagée dans le fond d'un récipient (317) contenant la dite flaque, l'arc (304) transformant en vapeur les dites gouttelettes.

6.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à faire le vide dans l'espace entre l'électrode et la flaque et entre l'arc et le subjectile.

7.- Appareil pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens contenant une flaque avec la substance fondue à déposer sur le subjectile, une électrode juxtaposée à la

flaque et espacée d'elle, une source de courant électrique reliée à l'électrode et à la flaque pour l'amorçage d'un arc entre elles et la transformation en vapeur de la substance de la flaque, et des moyens pour positionner un
5 subjectile à une certaine distance de l'arc pour que la vapeur de la substance se dépose sur ce subjectile.

8.- Appareil selon la revendication 7, caractérisé en ce que les moyens pour contenir la flaque (3; 103) consistent en une cavité formée dans une masse (2; 102) de
10 la substance par fusion d'une partie de cette masse.

9.- Appareil selon la revendication 7, caractérisé en ce que les moyens pour contenir la flaque (203) consistent en un creuset annulaire ouvrant vers le haut (217) et en ce que l'électrode (201) est un segment de sphère disposé au-dessus de ce creuset et amorçant un arc mobile avec
15 la flaque.

10.- Appareil selon la revendication 7, caractérisé en ce que les moyens pour contenir la flaque (303) consistent en un creuset (317) muni en son fond d'ouvertures
20 (321) par lesquelles sortent des gouttelettes de la flaque, l'électrode (301) étant disposée au-dessous du fond du creuset et amorçant avec ce fond un arc qui transforme en vapeur les dites gouttelettes.

11.- Appareil selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'électrode (501) et les moyens pour contenir la flaque (503) sont disposés dans une enceinte portable (500) dans laquelle on peut faire le vide, qui est munie d'un
25 sas à vide et de moyens pour faire le vide à l'intérieur d'elle, un adaptateur (536) pouvant être relié au sas à vide (538) pour permettre un contact étanche avec le subjectile (510) à recouvrir, de façon que la vapeur sortant de l'enceinte traverse l'adaptateur et forme un dépôt sur
30 le subjectile.

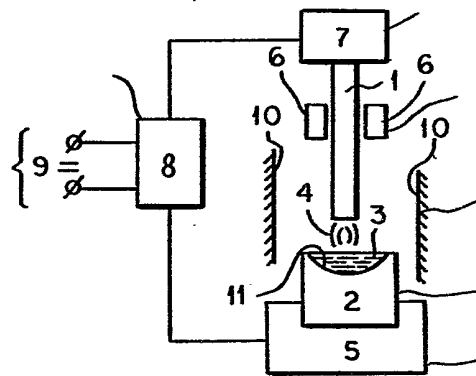


FIG.1

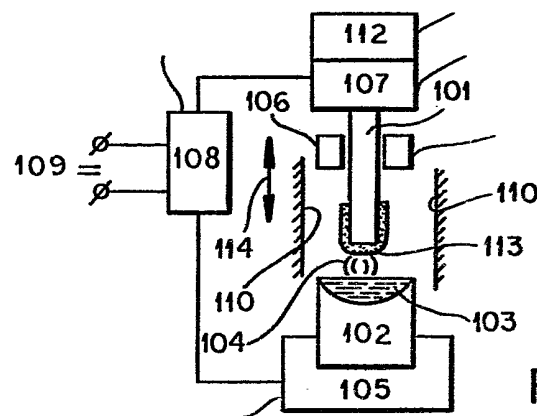


FIG.2

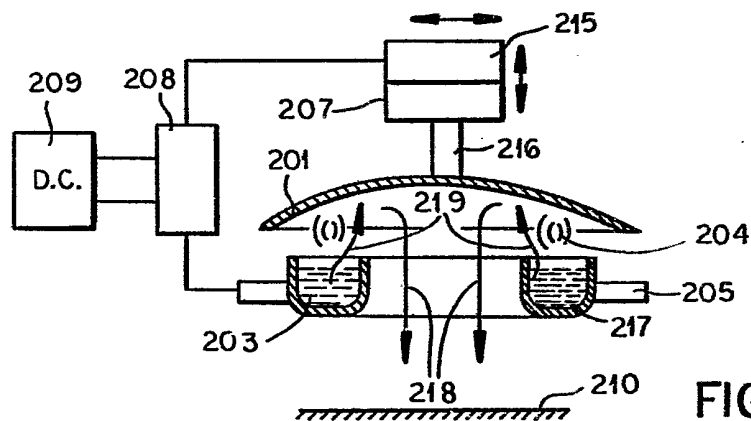
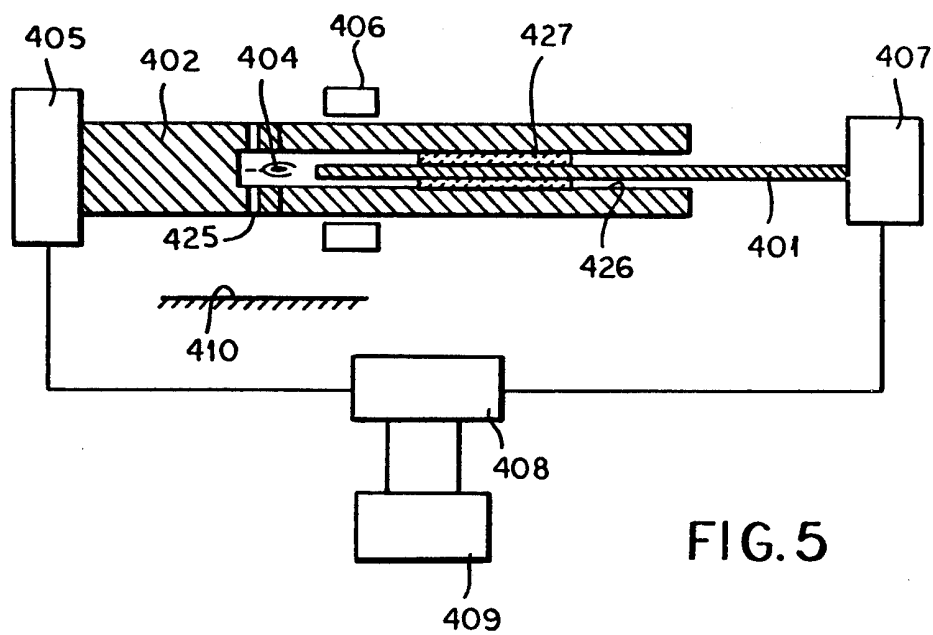
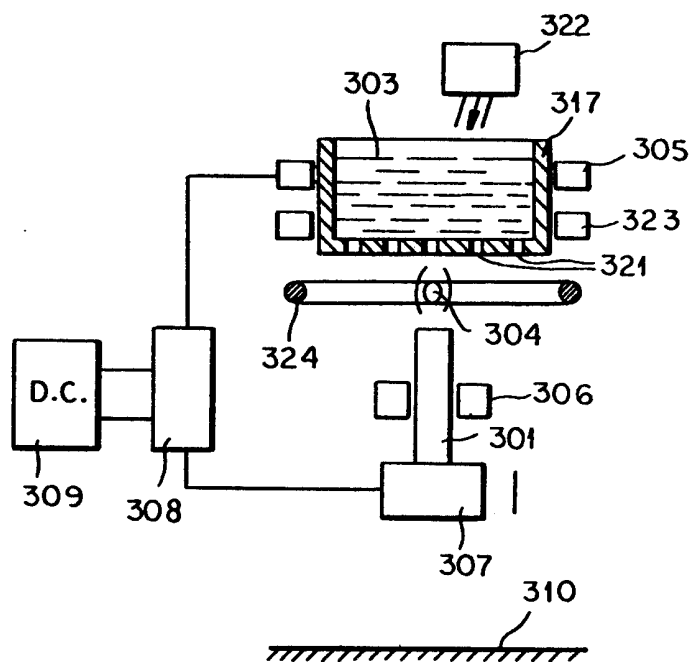


FIG.3

2500486



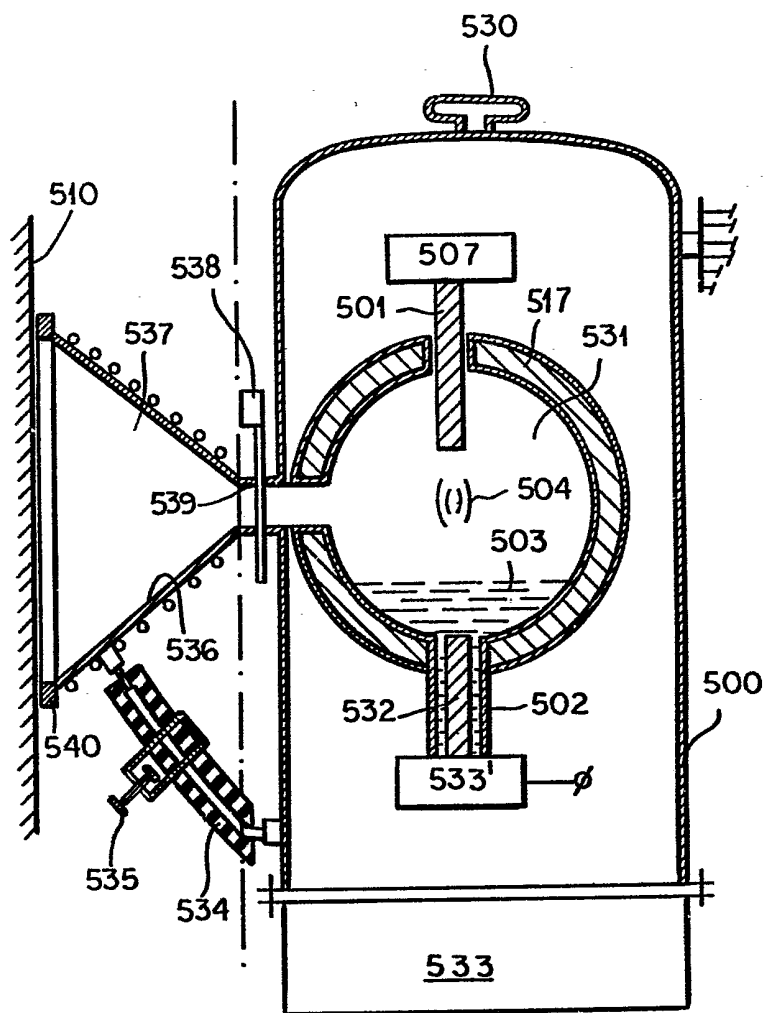


FIG.6