

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 491 501

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 18695

(54) Procédé et appareil pour réaliser le dépôt réactif d'un revêtement d'oxyde sur un substrat.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 23 C 13/04, 13/08; G 09 F 9/35; H 01 L 31/02.

(22) Date de dépôt..... 5 octobre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 6 octobre 1980, n° 06/194 689 et 4 mai 1981, n° 06/260 047.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 9-4-1982.

(71) Déposant : Société dite : OPTICAL COATING LABORATORY, INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Harold Samuel Gurev.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne d'une manière générale des procédés et appareils pour réaliser des revêtements optiques en forme de films minces sur un substrat. De façon plus spécifique, la présente invention concerne des
5 procédés et appareils permettant de réaliser des couches d'oxyde sous la forme de films minces en utilisant un processus d'évaporation réactive activée.

En général, les techniques de l'art antérieur permettant de réaliser des couches d'oxyde en forme de films
10 minces sur un substrat utilisaient la projection, l'évaporation, le dépôt chimique en phase vapeur ou l'évaporation réactive. La plupart des solutions de l'art antérieur concernant la projection et l'évaporation réactive impliquent des vitesses de dépôt très lentes. Les solutions de l'art
15 antérieur mettant en jeu l'évaporation réactive nécessitaient en général des températures relativement élevées pour le substrat en vue d'obtenir les proportions stoechiométriques correctes et la qualité optique requise de la couche d'oxyde en forme de film mince. Les techniques de
20 dépôt chimique en phase vapeur permettent la réalisation de films minces à une vitesse de dépôt plus rapide, mais présentent l'inconvénient de nécessiter un appareillage pour le traitement des gaz réactifs envoyés à la chambre de dépôt, certains desdits gaz étant extrêmement toxiques
25 et/ou inflammables. De même, des températures élevées du substrat sont requises pour le dépôt chimique en phase vapeur. Des vitesses lentes de dépôt et des températures élevées du substrat sont requises dans les systèmes d'évaporation réactive de l'art antérieur en vue de provoquer
30 une oxydation suffisante du matériau évaporé.

Certains des types de revêtements constitués par un oxyde métallique et qui sont d'un intérêt actuel important dans le domaine du revêtement optique, sont transparents, comme par exemple des revêtements conducteurs
35 formés d'oxyde d'indium dopé à l'étain (oxyde également dénommé oxyde d'indium-étain ou ITO). Des pellicules ou films minces transparents et électriquement conducteurs d'oxyde ITO et d'oxyde d'indium sont utiles dans des

applications telles que des dispositifs de chauffage électriques transparents pour des fenêtres d'avions et pour réaliser un matériau d'électrode transparent sur des dispositifs opto-électroniques sophistiqués tels que des dispositifs d'affichage à cristal liquide et des dispositifs d'affichage électrochromiques. Ces dispositifs opto-électroniques requièrent en général le dépôt d'un revêtement d'oxyde métallique, qui possède à la fois une transparence élevée (par exemple une transmittance globale sensiblement égale à environ 80 % pour une longueur d'onde de 500 nanomètres) et une conductivité relativement élevée (par exemple une résistivité pelliculaire inférieure à environ 300 ohms/carré). Des revêtements conducteurs et transparents se sont également avérés être utiles en tant que réflecteurs de chaleur, réfléchissant le rayonnement infrarouge tout en transmettant la lumière visible. D'autres types de films d'oxydes métalliques transparents et conducteurs, qui sont utiles dans ces applications, ont été déposés à partir de matériaux tels que le stannate de cadmium ou l'oxyde d'antimoine dopé à l'étain. Des revêtements transparents et conducteurs sont également utiles en tant que revêtements antistatiques sur des panneaux d'instruments, bien que dans cette application la résistivité pelliculaire puisse être relativement élevée (par exemple jusqu'à 10 mégohms) et assure encore la fonction d'élimination statique. Par conséquent, les pellicules contenant de l'oxyde d'étain seul ou seulement de faibles quantités d'indium peuvent être utiles dans de telles applications de commande statique.

Un procédé standard de réalisation de films d'oxyde métallique destinés à servir d'électrodes transparentes dans des dispositifs d'affichage opto-électroniques consiste à disposer plusieurs éléments de substrat en verre dans un porte-substrat rotatif situé dans une machine de revêtement de lots de pièces. Les éléments individuels du substrat sont entraînés en rotation sur le trajet d'évaporation d'une source d'évaporation contenant les constituants du film métallique. Les matériaux source sont évaporés

à une faible vitesse au-dessus du substrat de manière à permettre une oxydation suffisante par les molécules d'oxygène présentes dans la chambre d'évaporation sous vide en vue de former le revêtement d'oxyde métallique.

- 5 D'une manière générale, la vitesse de dépôt dans ce type d'appareil implique une durée d'au moins 10 minutes par quart d'onde d'épaisseur optique du revêtement.

- En outre, on chauffe initialement le substrat en verre à une température supérieure à 200 degrés centigrades afin
10 de provoquer l'oxydation des molécules de métal vaporisé arrivant à la surface du substrat. Etant donné la durée nécessaire pour le chargement et le déchargement du porte-substrat dans un tel dispositif de revêtement de lots de pièces et la faible vitesse de dépôt du revêtement d'oxyde
15 métallique, le coût de production du revêtement entre pour une part importante dans le coût de fabrication du dispositif d'affichage opto-électronique.

- Une machine de revêtement à vitesse élevée, du type convoyeur, telle que décrite dans le brevet déposé
20 aux Etats-Unis d'Amérique sous le N° 4 015 558 est un dispositif préféré de revêtement permettant de réduire le coût de formation de types choisis de revêtements optiques sur des substrats rigides en verre ou en d'autres matériaux. Cependant, l'utilisation de l'appareillage tel que
25 décrit dans ce brevet est limitée à des revêtements optiques qui peuvent être réalisés à des températures du substrat égales à environ 100 degrés centigrades, et requiert en outre une vitesse de dépôt du film mince de quelques minutes ou moins par quart d'onde, pour pouvoir être mise
30 en oeuvre pratiquement. C'est pourquoi le dépôt de revêtements d'oxyde métallique de haute qualité pour des dispositifs opto-électroniques et pour d'autres applications de produits n'a pas été possible jusqu'à présent dans un appareil de revêtement à grande vitesse du type convoyeur
35 tel que décrit dans le brevet mentionné ci-dessus.

Au cours d'une phase récente de développement de la technique, on a obtenu des vitesses plus élevées de dépôt de revêtements d'oxyde métallique en utilisant une

technique d'évaporation réactive activée. Selon cette technique, afin d'accroître la réactivité des substances sous forme de vapeur métallique avec un gaz réactionnel formé par de l'oxygène, on produit un plasma dense en utilisant un émetteur en tungstène thorié et un ensemble anodique à basse tension, avec des bobines de champs magnétiques destinés à confiner le plasma dans un espace voisin du substrat. Dans cette technique antérieure d'évaporation réactive activée, la température du substrat est maintenue à une valeur relativement élevée égale à environ 350 degrés centigrades de manière à obtenir une bonne qualité optique (c'est-à-dire une transmission élevée) dans le film déposé.

Cette température de substrat est incompatible avec les températures de substrat déposé, pouvant être obtenues dans l'appareil de revêtement à grande vitesse décrit dans le brevet cité précédemment. En outre, la température du substrat dans cette technique antérieure d'évaporation réactive activée ainsi que la température du substrat dans la technique antérieure de revêtement de lots sont incompatibles avec le dépôt de films transparents et conducteurs d'oxyde métallique sur des substrats plastiques, que le film soit rigide ou souple, étant donné que la plupart des matières plastiques ne peuvent pas résister à des températures dépassant environ 100 à 125 degrés centigrades, même pour un bref intervalle de temps d'exposition à faible contrainte.

C'est pourquoi, un objet de la présente invention est de fournir un procédé et un appareil perfectionnés pour former des revêtements d'oxyde sous la forme de films minces selon un processus d'évaporation réactive activée.

Plus spécifiquement, un objet de la présente invention est de fournir un procédé et un appareil permettant de former des revêtements d'oxyde en forme de films minces possédant une qualité optique élevée, au moyen d'un processus d'évaporation réactive activée, en utilisant de faibles températures de substrat.

Un objet spécifique de la présente invention est de fournir un procédé et un appareil perfectionnés pour

former des revêtements d'oxyde d'indium dopé à l'étain, d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain, en utilisant un processus d'évaporation réactive activée avec un substrat à faible température.

5 Un objet spécifique de la présente invention est de fournir un procédé et un appareil pour former des revêtements transparents et conducteurs de haute qualité, d'oxyde d'indium dopé à l'étain, d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain sur un substrat en matière plastique,
10 à une faible température.

Conformément à la présente invention, les objectifs mentionnés précédemment sont obtenus au moyen d'un procédé de dépôt réactif d'un revêtement d'oxyde sur un substrat dans un système de dépôt sous vide, qui comporte
15 une chambre à vide et une source d'évaporation disposée dans cette dernière. Selon ce procédé, une source de plasma est placée dans une position lui permettant de communiquer avec l'intérieur de la chambre et comporte une cuvette en matériau isolant présélectionné définissant une cavité
20 essentiellement fermée, et un dispositif à bobine disposé dans son ensemble autour de la cuvette et apte à être raccordé à une source d'alimentation en énergie à haute fréquence de manière à créer un champ électromagnétique à haute fréquence dans la cavité. Un écoulement continu
25 d'oxygène est envoyé à la cavité à un débit présélectionné. L'énergie à haute fréquence est appliquée au dispositif à bobine, avec un niveau d'énergie choisi d'avance inférieur au niveau d'énergie requis pour évaporer les matériaux à partir de la paroi de la cuvette, mais suffisant pour
30 créer un plasma d'oxygène auto-inflammable à l'intérieur de la cavité. Le substrat est disposé dans la chambre à vide sur le trajet des molécules d'oxygène provenant de la source du plasma et le matériau choisi contenu dans la source d'évaporation est évaporé en direction de la surface du
35 substrat.

De préférence, le matériau isolant présélectionné de la cuvette situé dans la source de plasma est de la silice fondue. Afin de déposer un revêtement transparent

conducteur d'oxyde d'indium dopé à l'étain, on réalise, à partir de la source d'évaporation, l'évaporation soit d'un mélange présélectionné d'indium et d'étain, soit de l'oxyde d'indium dopé à l'étain lui-même. De façon similaire, pour la réalisation du dépôt de revêtements d'oxyde d'étain pur ou d'oxyde d'indium pur, la source d'évaporation peut comporter le métal seul ou l'oxyde métallique. Ce procédé peut être mis en oeuvre avec le substrat placé initialement à la température ambiante ou bien chauffé à une température initiale qui maintient ledit substrat bien au-dessous de 200 degrés centigrades pendant toute la phase d'évaporation.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les objectifs mentionnés précédemment sont atteints dans un appareil permettant de réaliser le dépôt réactif d'un revêtement d'oxyde sur un substrat, et qui comporte une chambre à vide, des moyens permettant d'évacuer la chambre et des moyens permettant de positionner le substrat d'un matériau choisi dans ladite chambre. En outre, une source d'évaporation est disposée à l'intérieur de la chambre de manière à permettre le dépôt d'un matériau présélectionné sur le substrat. Une source d'activation du plasma est montée sur la chambre et comporte une cuvette de matériau isolant présélectionné définissant une cavité essentiellement fermée communiquant avec l'intérieur de la chambre à vide et un dispositif à bobine conductrice disposé dans son ensemble autour de la cuvette et comportant des conduites permettant d'alimenter la cavité avec de l'oxygène. Des moyens sont prévus pour envoyer un signal à haute fréquence au dispositif à bobine en vue de réaliser à l'intérieur de la cavité un champ électromagnétique à haute fréquence possédant une énergie présélectionnée suffisante pour créer un plasma d'oxygène auto-inflammable à l'intérieur de la cavité, mais insuffisante pour évaporer le matériau à partir des parois de la cuvette.

Pour des substrats de faible surface, la cuvette peut posséder la forme d'un élément cylindrique creux comportant essentiellement des parois supérieure et inférieure

fermées, la paroi inférieure présentant une ouverture permettant d'envoyer de l'oxygène à l'intérieur de la cuvette et la paroi supérieure présentant une ouverture permettant d'envoyer des molécules d'oxygène activé à la
5 chambre. Lorsque l'on utilise un substrat possédant une surface relativement importante, la paroi d'extrémité supérieure de la cuvette est de préférence supprimée de manière à accroître la zone d'écoulement uniforme des molécules d'oxygène activé présentes à l'intérieur de la
10 cuvette.

Le procédé d'évaporation réactive activée conforme à l'invention présente l'avantage de permettre la formation d'une couche d'oxyde en forme de film mince possédant une qualité optique élevée, moyennant l'utilisation
15 de températures du substrat bien inférieures à 200 degrés centigrades tout en conservant des vitesses relativement élevées de dépôt obtenues au moyen de techniques d'évaporation réactive activée de l'art antérieur, qui mettent en œuvre des températures plus élevées du substrat. Ce perfectionnement a été rendu possible par la découverte surprenante du fait que l'emploi d'une source d'activation du plasma d'oxygène, du type décrit d'une manière générale dans les brevets déposés aux Etats-Unis d'Amérique sous
20 les N° 3 801 355 et 3 886 896, mais fonctionnant avec une énergie électromagnétique à haute fréquence inférieure à celle requise pour réaliser l'évaporation du matériau à partir de la cuvette qui forme la cavité du plasma, permet le dépôt efficace d'un film d'oxyde de qualité optique élevée à une température du substrat nettement inférieure.

30 L'appareil et le procédé perfectionnés conformes à l'invention permettent d'utiliser la méthode d'évaporation réactive activée dans un appareil de revêtement à vitesse élevée tel que celui décrit dans le brevet mentionné précédemment et déposé aux Etats-Unis d'Amérique
35 sous le n° 4 015 558, étant donné que les températures du substrat et les vitesses de dépôt mises en jeu dans la forme de réalisation commerciale réelle de ce brevet sont compatibles avec la température du substrat et les vitesses

de dépôt utilisées conformément à la présente invention. C'est pourquoi on peut fabriquer des films d'oxyde d'indium dopé à l'étain ou d'oxyde d'indium de haute qualité pour des dispositifs d'affichage opto-électroniques, à un
5 coût nettement inférieur, par application du procédé et de l'appareil selon la présente invention au système de dépôt décrit dans le brevet déposé aux Etats-Unis d'Amérique sous le n° 4 015 558, indiqué précédemment.

En raison des paramètres et des principes usuels
10 de dépôt mis en jeu, le procédé et l'appareil selon la présente invention peuvent être également utilisés pour former des films minces, possédant une qualité optique élevée, d'autres oxydes métalliques à des vitesses relativement élevées de dépôt et à de basses températures du
15 substrat. C'est pourquoi la présente invention permet un dépôt à grande vitesse de films d'oxyde de haute qualité sur des substrats en matière plastique souple, ce qui permet de réaliser des revêtements optiques multicouches de qualité sur des supports flexibles, que l'on peut ensuite
20 appliquer à d'autres produits de manière à en accroître le rendement optique.

D'autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description donnée ci-après de formes de réalisations préférées de
25 l'invention, considérées en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un dispositif de dépôt réactif comportant un appareil conforme à l'invention et qui permet d'explicitier le procédé selon
30 l'invention ;

- la figure 2 est une vue en coupe d'une forme modifiée d'une source d'activation de plasma, utile dans l'appareil conforme à l'invention ; et

- la figure 3 est une vue en coupe d'une configuration, connue dans l'art antérieur, d'une cuvette utilisée dans une source d'activation du plasma et qui peut être également utilisée dans certaines versions d'utilisation de l'appareil et du procédé selon l'invention.
35

En se référant maintenant à la figure 1, on y voit représenté un exemple d'un type d'appareil conforme à la présente invention permettant le dépôt réactif d'un revêtement d'oxyde sur un substrat. En outre, la figure 1
5 montre un appareil qui peut être utilisé pour mettre en oeuvre le procédé de dépôt réactif d'un revêtement d'oxyde conforme à l'invention. Comme cela est représenté sur la figure 1, une chambre à vide 10 est équipée d'une première ouverture 11A communiquant avec une pompe à vide (non
10 représentée) en vue de créer un vide à l'intérieur de la chambre 10 pour l'amener à une faible pression, en général au voisinage de 133.10^{-3} à 133.10^{-4} Pa. Un second orifice 11B est ménagé dans la partie inférieure de la chambre 10 de manière à envoyer des molécules d'oxygène activé depuis
15 une source d'activation de plasma 16 à l'intérieur de la chambre à vide 10. D'autres orifices, non représentés, sont prévus pour l'introduction et l'enlèvement du matériau du substrat, dans et hors de la chambre à vide 10.

A l'intérieur de la chambre à vide 10 se trouve
20 prévu un porte-substrat 12 qui maintient un substrat 13 en position par rapport à un dispositif formant source d'évaporation 15 et à la source d'activation du plasma 16. Un dispositif 14 de chauffage du substrat est prévu à l'intérieur de la chambre 10 en vue de produire, si cela
25 est désiré, un chauffage initial du substrat 13 à une température initiale avant le dépôt du matériau à partir de la source d'évaporation 15. Un dispositif 14A de commande du dispositif 14 de chauffage du substrat, relié à ce dernier, peut être utilisé pour régler le degré
30 de chauffage du substrat 13. Pour certaines applications, aucun préchauffage du substrat n'est nécessaire pour obtenir un film d'oxyde satisfaisant en utilisant la solution fournie par l'invention.

Le dispositif 15 constituant la source d'évaporation
35 ration peut comporter n'importe quelle source classique d'évaporation telle que par exemple le dispositif à canon électronique représenté. Dans le dispositif à canon électronique représenté, il est prévu une nacelle ou coupelle

formant source 15A, destinée à contenir le matériau devant être évaporé. Un canon électronique 15C produit un faisceau d'électrons 15D qui est dirigé dans le conteneur 15A de manière à chauffer le matériau source 15B, en provoquant l'évaporation. D'autres dispositifs classiques formant sources d'évaporation, tels que des sources chauffées par résistance, peuvent être utilisés à la place du dispositif à canon électronique représenté.

Conformément à la présente invention, une source d'activation à plasma d'oxygène 16, possédant d'une manière générale la forme décrite dans les brevets déposés aux Etats-Unis d'Amérique sous les n° 3 801 355 et 3 886 896, mentionnés précédemment, est disposée au niveau de la face inférieure de la chambre de dépôt 10 en vue de produire un plasma d'oxygène activé qui est introduit à l'intérieur de la chambre de dépôt 10 et, de façon spécifique, est envoyé à la surface du substrat 13. D'une manière générale, la source d'activation du plasma 16 comporte une cuvette 17 qui constitue une cavité 17B à laquelle un conduit 20 amène de l'oxygène gazeux. Un dispositif à bobine 18 est prévu autour de la cuvette 17, en étant raccordé à un générateur 19 de signaux à haute fréquence permettant d'envoyer un rayonnement électromagnétique à haute fréquence dans la cavité 17B de la cuvette 17. Dans les brevets mentionnés précédemment, une énergie électromagnétique à haute fréquence suffisante est envoyée dans la cavité de la cuvette de manière à produire un degré de chauffage des parois intérieures de la cuvette 17 provoquant l'évaporation du matériau dont ces parois sont formées. Ce matériau évaporé est envoyé à l'intérieur d'une chambre à vide en vue de son dépôt sur un substrat disposé à l'intérieur de ladite chambre. Conformément à la présente invention, l'amplitude de l'énergie électromagnétique à haute fréquence envoyée dans la cavité 17B est maintenue à un niveau suffisant pour créer un plasma d'oxygène auto-inflammable à l'intérieur de la cavité 17B, mais inférieur au niveau de l'énergie requise pour évaporer des matériaux à partir des parois de la cuvette 17.

La cuvette 17 est constituée de préférence par de la silice fondue, bien que l'on puisse utiliser d'autres matériaux isolants tels que du nitrure de bore ou de l'oxyde d'aluminium. Bien que la cuvette 17 soit représentée sur la figure 1 avec des parois se terminant au-dessous de la zone inférieure de dépôt, il est possible, et, dans certains cas, avantageux, de prolonger les parois de la cuvette à l'intérieur de la chambre de dépôt. En outre l'ensemble de la source d'activation du plasma 16 pourrait être monté à l'intérieur de la chambre.

On a découvert de façon surprenante qu'en prévoyant une source d'activation de plasma du type décrit dans les brevets cités précédemment en combinaison avec un dispositif classique 15 formant source d'évaporation et en faisant fonctionner la source du type décrit dans les brevets cités uniquement en tant qu'activateur de plasma d'oxygène plutôt qu'en tant que source d'évaporation elle-même, il est possible de former sur le substrat 13 un film d'oxyde de haute qualité à des vitesses de dépôt assez élevées sans qu'il soit nécessaire de réaliser un chauffage important du substrat 13 au moyen du dispositif de chauffage 14 pour provoquer l'oxydation du matériau évaporé.

Apparemment, bien que les raisons n'en soient pas clairement comprises, le dispositif décrit dans les brevets cités précédemment, fonctionnant en tant que source d'activation de plasma, fournit un faisceau de molécules d'oxygène qui ont été activées efficacement de manière à se combiner avec les molécules de vapeur émanant de la source d'évaporation 15, afin de former un film d'oxyde sur le substrat 13 à une température de substrat inférieure à celle qui peut être obtenue avec d'autres types de sources de plasma. Comme cela sera décrit ci-après de façon plus détaillée, les possibilités fournies par la présente invention pour la réalisation de films d'oxyde de haute qualité sur un substrat à des températures initiales faibles de ce dernier et à des vitesses importantes de dépôt, permet, entre autres choses, l'utilisation

d'un appareil de revêtement du type convoyeur fonctionnant à vitesse élevée pour déposer des films transparents et électriquement conducteurs (par exemple de l'oxyde d'indium dopé à l'étain) sur des substrats en verre destinés à servir d'électrodes transparentes pour des dispositifs opto-électroniques sophistiqués.

La figure 2 décrit de façon plus détaillée la constitution d'une version modifiée d'un dispositif 16 formant source de plasma du type décrit dans les brevets cités précédemment et utilisé dans une forme de réalisation de la présente invention. D'une manière générale, les caractéristiques physiques et de fonctionnement de la source d'activation du plasma 16 sont très semblables à celles décrites dans le brevet déposé aux Etats-Unis d'Amérique sous le n° 3 886 896. Comme cela est représenté sur la figure 2, les éléments constitutifs généraux de la source d'activation du plasma 16 se composent d'un boîtier cylindrique 21 constitué en un matériau isolant et monté sur la face inférieure d'une paroi inférieure d'une chambre à vide 10, en un emplacement où un orifice 11B se trouve ménagé dans cette paroi. Une paroi d'extrémité 22 montée dans le fond du boîtier 21 porte une structure de support 32, qui soutient la cuvette 17 dans la position représentée et supporte également un concentrateur de flux 25. Le concentrateur de flux 25 possède dans son ensemble la forme représentée sur la figure 2 du brevet n° 3 886 896 précité. Dans la structure de support 32 se trouve ménagé un conduit central destiné à recevoir un tube d'alimentation en oxygène 29 qui communique avec la source d'alimentation en oxygène 30 par l'intermédiaire d'une valve d'étranglement variable 31 pouvant être utilisée pour commander le débit de l'écoulement d'oxygène dans la cavité 17B à l'intérieur de la cuvette 17. Comme cela est représenté, la bobine 18A, qui est accouplée au générateur de signaux à haute fréquence (non représenté sur la figure 2), est constituée par un conducteur bobiné 18 monté sur une barre enroulée 18A entourant le conteneur 21. Une bobine de refroidissement 23 est disposée

autour du concentrateur de flux 25 et communique avec une source d'alimentation d'eau ou d'un autre réfrigérant 24 de manière à refroidir le concentrateur de flux 25, ce qui restreint globalement la production de chaleur à partir de l'énergie électromagnétique à haute fréquence envoyée à la cavité 17B située à l'intérieur de la cuvette 17.

La cuvette 17 représentée sur la figure 2 se compose d'un élément cylindrique creux 26 comportant une paroi d'extrémité inférieure 27 possédant une ouverture 28 par laquelle l'oxygène est envoyé à la cavité 17B. Dans la forme de réalisation décrite sur la figure 2, aucun capuchon d'extrémité supérieur (du type prévu de façon typique sur une cuvette dans une source du type décrit dans le brevet mentionné précédemment) n'est présent. On a trouvé que la configuration de la cuvette, représentée sur la figure 2, est avantageuse lorsque la source d'activation du plasma 16 est utilisée pour le dépôt d'un matériau sur un substrat de surface étendue. L'enlèvement du capot supérieur utilisé habituellement dans une source du type décrit dans le brevet cité, semble fournir une surface plus étendue de répartition uniforme des molécules d'oxygène activé à partir de la source, ce qui fournit pour le film mince des caractéristiques plus uniformes sur l'étendue d'une surface importante du substrat.

La figure 3 représente la configuration d'une cuvette typique présente dans une source du type décrit dans les brevets cités précédemment. La cuvette classique 17' comporte non seulement l'élément cylindrique creux 26', mais à la fois une paroi d'extrémité inférieure 27' et une paroi d'extrémité supérieure 35. La paroi d'extrémité supérieure 35 est alors munie d'une ouverture 36 par laquelle les molécules d'oxygène activé sont introduites à l'intérieur de la chambre de dépôt 10. La configuration de la cuvette, représentée sur la figure 3, est utile en liaison avec des substrats possédant une faible surface.

Le procédé et l'appareil selon la présente invention ont été appliqués à l'évaporation réactive activée

d'indium et d'étain de manière à former un revêtement d'oxyde d'indium dopé à l'étain sur différents substrats sélectionnés. Le procédé et l'appareil selon la présente invention ont également été appliqués à l'évaporation réactive activée à la fois d'indium et d'étain pour former un revêtement transparent et conducteur d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain. Les tableaux I et II, donnés ci-après, représentent les résultats obtenus en utilisant le procédé et l'appareil selon l'invention pour le dépôt de films d'oxyde d'indium dopé à l'étain sur des substrats en verre. Dans les données indiquées dans le tableau I, le substrat a été disposé à environ 25,4 cm de la partie supérieure de la source d'activation du plasma et l'évaporation de l'indium et de l'étain a été effectuée en utilisant une unité classique d'évaporation chauffée par résistance. Les données réelles indiquées dans le tableau I concernent des films d'oxyde d'indium dopé à l'étain sur des substrats en verre ayant été chauffés à une température de 550 degrés centigrades pendant une heure afin de vérifier la stabilité des films déposés. Comme on peut le voir d'après les données contenues dans le tableau I, les films déposés d'oxyde d'indium dopé à l'étain sont stables, étant donné que ces données indiquent que la transmission optique et la résistivité pelliculaire R_g des films ne sont pas sensiblement altérées après la cuisson. En outre, les données contenues dans le tableau I montrent que les films formés d'oxyde d'indium dopé à l'étain et possédant une qualité élevée peuvent être obtenus avec des températures de revêtement bien inférieures à 200 degrés centigrades. Les vitesses de revêtement d'environ 5 à 10 nanomètres par seconde sont en gros 100 fois plus rapides que la vitesse de revêtement maximum que l'on peut obtenir avec un procédé d'évaporation réactive qui n'utilise pas une source d'activation du plasma. Outre le dépôt de revêtements d'oxyde d'indium dopé à l'étain sur des substrats en verre, on a effectué des dépôts similaires de revêtements d'oxyde d'indium dopé à l'étain sur des substrats en matière plastique souple. En particulier on a revêtu un film polyester d'une

couche de revêtement d'oxyde d'indium dopé à l'étain sans aucun endommagement thermique du substrat formé par le film.

TABLEAU I

5	Echantillon	A l'état revêtu		550 C/1h	
		OAT max [*] (%)	R _s (/)	OAT max (%)	R _s (/)
	35-5	92,5	850	91,5	500
	32-6	91,5	190	-	-
10	36-9	90,5	80	86	60
	37-5	92	250	-	-
	37-6	73	100	89,5	150

* OAT signifie "transmittance globale".

15	Echan- tillon	Epaisseur (nanomètres)	Dépôt (nanomètres/s)	Température de revêtement	
				Départ du cycle (°C)	Fin du cycle (°C)
20	35-5	165	5,3	79	106
	32-6	187,5	15	80	100
	36-9	125	6,25	102	142
	37-5	140	7	102	139
	37-6	295	9,8	139	168

25 Les données contenues dans le tableau II, repro-
duit ci-après, concernent les revêtements d'oxyde d'indium
dopé d'étain sur des substrats en verre, dans lesquels la
distance de séparation entre le substrat et à la fois
la source d'activation du plasma et la source d'évaporation
30 était égale à environ 102 cm. La température initiale du
substrat a été élevée jusqu'à environ 95 degrés centigrades
et la température finale du substrat montre un léger
accroissement dû à l'irradiation à partir de la source à
résistance. Une source d'évaporation à faisceau électronique
35 produirait une montée nettement moindre de la température
du substrat. Les données telles qu'indiquées dans le ta-
bleau II concernent des films d'oxyde d'indium dopé à
l'étain, qui possèdent une épaisseur d'environ 30-40

nanomètres, ce qui correspond à l'épaisseur de revêtement utilisée de façon typique dans des dispositifs d'affichage opto-électroniques tels que des dispositifs d'affichage à cristal liquide.

5

TABLEAU II

Cycle N°	T _{initiale} (°C)	T _{finale} (°C)	R _s (/)	OAT _{550 nm} (%)	Pouvoir absorbant 550 nm (%)
369	95	133	326	83	-
370	95	132	196	85,5	1
10 372	95	138	245	85	1,5
373	95	130	211	86	1
374	95	126	263	86,5	1
375	95	132	383	87,5	0,5
377	95	129	230	86	0
15 379	95	130	262	86,5	0,5
380	95	120	286	84	1,5
381	95	127	190	85	1,5

Les données contenues dans le tableau III reproduit ci-dessous montrent des mesures effectuées sur des pellicules d'oxyde d'indium dopé à l'étain déposées simultanément sur des substrats en verre et sur des films souples de téréphtalate de polyéthylène (PET:film ICI type 442, calibre 92). Les données contenues dans le tableau III montrent que l'on obtient d'une manière générale des résultats comparables lorsque le revêtement d'oxyde d'indium dopé à l'étain est réalisé sur le verre et sur les substrats en matière plastique souple.

TABLEAU III

Cycle	T _{initiale} (°C)	T _{finale} (°C)	Epaisseur physique (nm)	R _s		OAT _{550 nm}	
				sur PET (/)	sur verre (/)	sur PET (%)	sur verre (%)
423	100	121	25 -33	285	326	83,5	83
419	70	102	30 -35	292	280	82	83
420	70	95	30 -35	262	-	82	-
428	120	135	30 -50	436	200	84	87
35 416	70	121	150	65	69	79	78

Les données représentées sur les tableaux II et III montrent que le procédé et l'appareil selon la présente invention peuvent être utilisés en liaison avec le système de revêtement décrit dans le brevet déposé aux
5 Etats-Unis d'Amérique sous le n° 4 015 558, mentionné précédemment, en vue d'obtenir sur des substrats en verre, un revêtement automatique à vitesse élevée d'oxyde d'indium dopé à l'étain, destiné à être utilisé dans différents dispositifs d'affichage opto-électroniques. Le passage
10 d'un processus de revêtement de lots de pièces de l'art antérieur à un processus de revêtement continu du type convoyeur tel que décrit dans le brevet cité ci-dessus, réduit de façon importante le coût de production de substrats en verre revêtus de films formant électrodes trans-
15 parentes. Les films formant électrodes transparentes et conductrices, réalisés conformément à la présente invention, comportent des caractéristiques optiques et électriques en général comparables à celles produites dans le dispositif de revêtement de lots de pièces de l'art
20 antérieur, décrit ci-dessus.

Outre les revêtements d'oxyde d'indium dopé à l'étain par évaporation, tels que décrits ci-dessus, le procédé et l'appareil selon la présente invention ont été appliqués à l'évaporation réactive activée d'indium seul
25 de manière à former un revêtement d'oxyde d'indium sur un substrat en verre. Au cours d'un cycle de production, on a déposé un revêtement d'oxyde d'indium d'une épaisseur d'environ 40 nanomètres avec une température initiale du substrat de 108 degrés centigrades et à une température
30 finale dudit substrat d'environ 120 degrés centigrades. La transmission globale mesurée pour 515 nanomètres était de 85 % et l'on a mesuré une résistivité pelliculaire égale à 250 ohms/carré. Dans le second cycle de production utilisant de l'indium seul, on a réalisé un revêtement optique
35 possédant une épaisseur d'environ 35 nanomètres en utilisant un processus d'évaporation réactive en commençant avec une température du substrat d'environ 107 degrés centigrades jusqu'à une température finale du substrat d'environ 115 degrés

centigrades. La transmittance optique globale à 550 nanomètres pour ce film était d'environ 87 % et la résistivité pelliculaire était égale à environ 200 ohms/carré.

Le procédé et l'appareil selon la présente invention ont également été utilisés pour réaliser l'évaporation réactive activée d'étain seul de manière à former un revêtement d'oxyde d'étain sur un substrat en verre. Un revêtement d'oxyde d'étain possédant une épaisseur d'environ 30 nanomètres a été réalisé en commençant avec une température du substrat d'environ 140 degrés centigrades et en augmentant cette température jusqu'à environ 155 degrés centigrades à la fin de l'évaporation. On a trouvé que la transmittance globale du film d'oxyde d'étain à 550 nanomètres, avait une valeur d'environ 84 % et la résistivité pelliculaire était égale à environ 10 mégohms/carré. Bien que cette résistivité de surface pour le film d'oxyde mince soit trop élevée pour être utilisée dans des dispositifs d'affichage opto-électroniques, elle pourrait être utilisée dans des applications de commande de charge statique qui ne nécessitent pas une faible résistivité. Etant donné que le coût de l'étain est égal à environ 1 % de celui de l'indium, des revêtements d'oxyde d'étain peuvent être particulièrement intéressants pour des applications de commande de charges statiques, moyennant l'utilisation de techniques de revêtements au rouleau sur des substrats en polymères souples tels que le téréphtalate de polyéthylène PET. En outre, s'il est nécessaire d'avoir une résistivité pelliculaire légèrement inférieure, on peut former le revêtement d'oxyde d'étain en lui donnant une épaisseur supérieure. Bien que ceci réduise la transmission globale du revêtement, la résistivité pelliculaire sera nettement réduite.

Bien que le procédé et l'appareil selon la présente invention aient été illustrés en liaison avec la formation de revêtements d'oxyde d'indium dopé à l'étain, d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain sur différents substrats, ce procédé et cet appareil peuvent également être utilisés pour la formation d'autres oxydes métalliques transparents et conducteurs ou d'autres revêtements d'oxydes de haute

qualité tels que des films minces de bioxyde de silicium, de bioxyde de titane ou d'oxyde de vanadium. C'est pourquoi, bien que le procédé et l'appareil selon la présente invention aient été illustrés dans des formes de réalisation données à titre d'exemple, il apparaîtra à l'évidence 5 que de nombreuses variantes et modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour réaliser le dépôt réactif d'un revêtement d'oxyde sur un substrat (13) dans un dispositif de dépôt sous vide qui comporte une chambre à vide (10) et une source d'évaporation (15) située à l'intérieur de cette dernière, caractérisé en ce qu'il consiste :

- à disposer une source de plasma (16) dans une position lui permettant de communiquer avec l'intérieur de la chambre (10) et comportant une cuvette (17) en un matériau isolant présélectionné définissant une cavité (17B) essentiellement fermée et un dispositif à bobine (18) disposé dans son ensemble autour de la cuvette (17) et apte à être raccordé à une source d'alimentation en énergie à haute fréquence (19) de manière à créer un champ électromagnétique à haute fréquence dans ladite cavité (17B),

- à envoyer dans ladite cavité (17B) un écoulement continu d'oxygène à un débit présélectionné,

- à envoyer une énergie à haute fréquence audit dispositif à bobine (18) à un niveau de puissance choisi d'avance inférieur au niveau de puissance nécessaire pour évaporer le matériau à partir des parois de la cuvette (17), mais suffisant pour créer un plasma d'oxygène auto-inflammable à l'intérieur de ladite cavité (17B),

- à disposer ledit substrat (13) dans la chambre à vide (10) sur le trajet des molécules d'oxygène activé provenant de la source de plasma (16), et

- à évaporer un matériau sélectionné en l'amenant sur une surface du substrat (13) à partir de la source d'évaporation (15).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau isolant présélectionné de la cuvette (17) est de la silice fondue et que le matériau sélectionné évaporé en direction dudit substrat (13) est de l'indium, de l'étain ou un mélange présélectionné d'indium et d'étain, ce qui permet de réaliser sur le substrat un revêtement conducteur et transparent.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau isolant présélectionné de la cuvette (17) est de la silice fondue et que le matériau sélectionné évaporé en direction dudit substrat (13) est
5 de l'oxyde d'indium, de l'oxyde d'étain ou un mélange d'oxyde d'étain et d'oxyde d'indium.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que le substrat (13) est en verre
10 et est chauffé à une température initiale d'environ 100 degrés centigrades avant ladite phase d'évaporation, et que cette phase d'évaporation est mise en oeuvre pendant une durée suffisante pour effectuer le dépôt d'un film d'oxyde d'indium dopé à l'étain sur une épaisseur d'environ 30 nanomètres.
15

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat (13) est en matière plastique et que pendant la phase d'évaporation, ce substrat est maintenu à une température inférieure à environ 125 degrés
20 centigrades.

6. Appareil pour réaliser le dépôt réactif d'un revêtement d'oxyde sur un substrat (13), caractérisé en ce qu'il comporte une chambre à vide (10),
des moyens permettant de créer un vide dans cette dernière,
25 des moyens (12) pour positionner le substrat (13) constitué par le matériau choisi dans ladite chambre (10), une source d'évaporation (15) disposée dans la chambre (10) et permettant le dépôt d'un matériau présélectionné sur le substrat (13), une source d'activation de plasma (16)
30 montée sur ladite chambre (10) et comportant une cuvette (17) constituée en un matériau isolant présélectionné et définissant une cavité (17B) essentiellement fermée communiquant avec l'intérieur de la chambre à vide (10), un dispositif à bobine conductrice (18) disposé dans son ensemble autour
35 de ladite cuvette (17) et une conduite (29) permettant d'envoyer de l'oxygène à ladite cavité (17B), et des moyens (19) pour envoyer un signal à haute fréquence au dispositif à bobine (18) pour produire à l'intérieur de la cavité

un champ électromagnétique à haute fréquence possédant une énergie présélectionnée suffisante pour créer un plasma d'oxygène auto-inflammable dans la cavité (17B), mais insuffisante pour évaporer le matériau à partir des parois de la cuvette (17).

7. Appareil selon la revendication 6, caractérisé en ce que le matériau isolant présélectionné de la cuvette (17) est de la silice fondue et que le matériau présélectionné situé dans la source d'évaporation est de l'indium, de l'étain ou un mélange présélectionné d'indium et d'étain.

8. Appareil selon la revendication 6, caractérisé en ce que le matériau isolant présélectionné de la cuvette est de la silice fondue et que le matériau présélectionné situé dans la source d'évaporation (15) est de l'oxyde d'indium, de l'oxyde d'étain ou un mélange d'oxyde d'étain et d'oxyde d'indium.

9. Appareil selon l'une des revendications 7 et 8, dans lequel le substrat est du verre, caractérisé en ce qu'il comporte en outre un dispositif (14) de chauffage du substrat (13), disposé dans ladite chambre (10) et apte à chauffer le substrat, et des moyens (14A) pour commander la température du dispositif (14) de chauffage du substrat pour chauffer ledit substrat (13) en verre à une température initiale d'environ 100 degrés centigrades avant de faire fonctionner la source d'évaporation (15).

10. Appareil selon la revendication 6, caractérisé en ce que la cuvette (17) comporte un élément creux de forme générale cylindrique (26) comportant un fond (27) essentiellement fermé et possédant une ouverture (28) permettant d'envoyer de l'oxygène à l'intérieur dudit élément cylindrique (26) et une partie supérieure essentiellement ouverte de manière à transmettre les molécules d'oxygène activé à ladite chambre (10) sur une zone d'écoulement relativement importante de densité sensiblement uniforme.

1/1

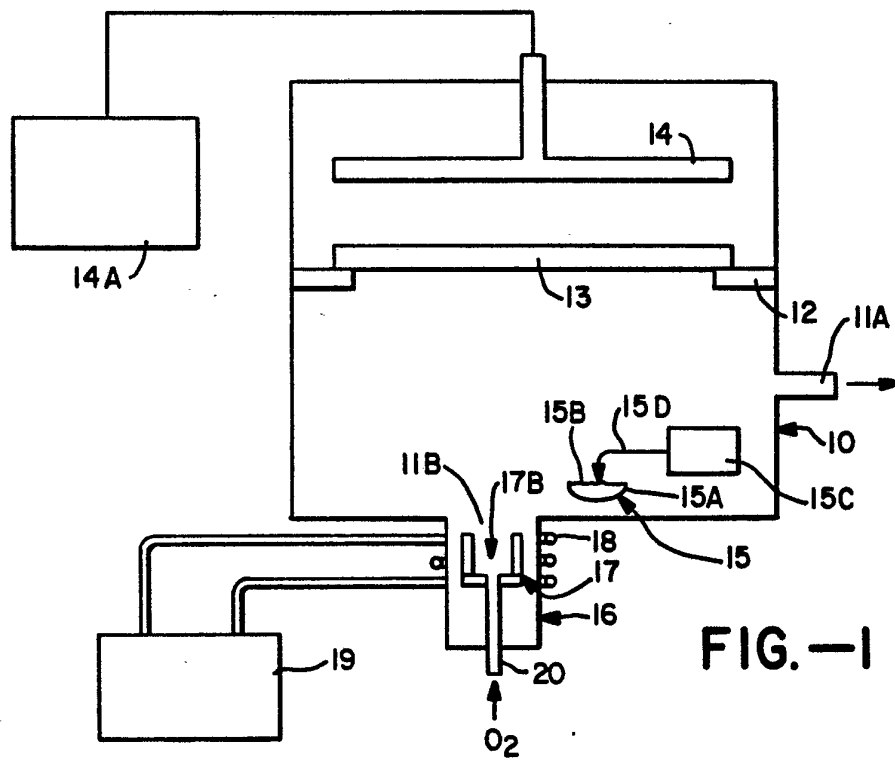


FIG. -1

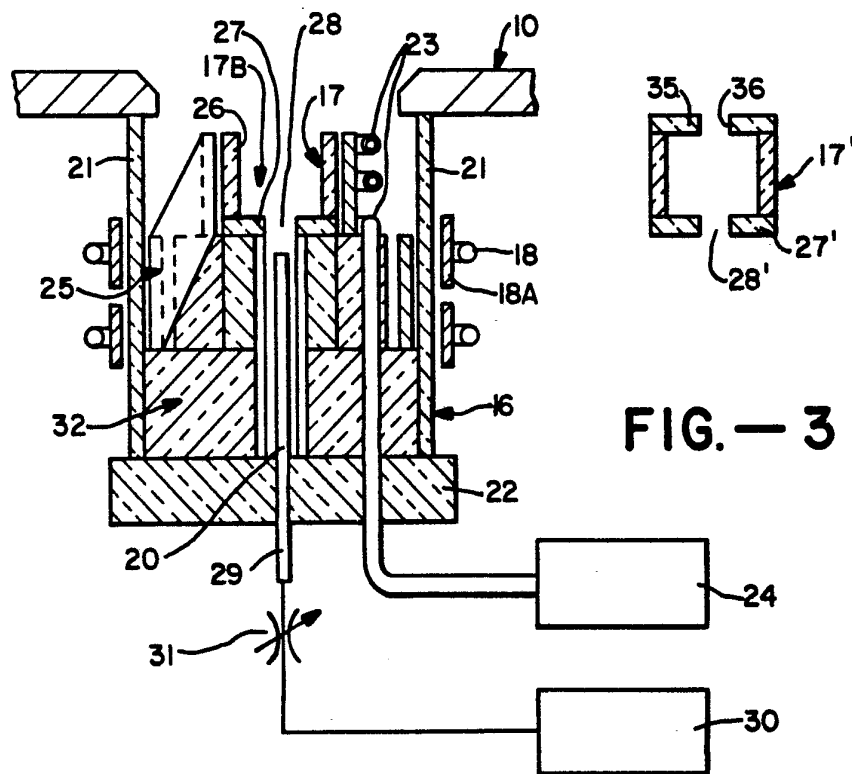


FIG. -3

FIG. -2