

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

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

2 549 035

②1 N° d'enregistrement national : **83 14651**

⑤1 Int Cl⁴ : C 03 C 17/25.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14 septembre 1983.

③0 Priorité : JP, 14 juillet 1983, n°s 128 261/83 et 137 217/83.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 18 janvier 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : NIPPON SHEET GLASS CO., LTD. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Hideo Kawahara, Hirotsugu Nagayama et Hisao Honda.

⑦3 Titulaire(s) :

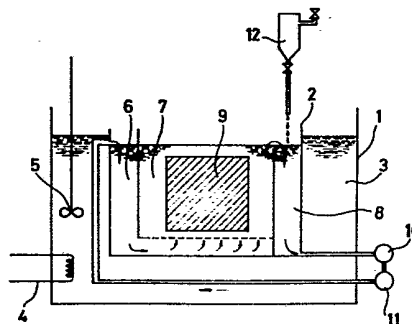
⑦4 Mandataire(s) : Bert, de Keravenant et Herrburger.

⑤4 Procédé pour réaliser un revêtement en silice à la surface d'un support tel qu'une feuille de verre contenant un métal alcalin.

⑤7 a. Procédé pour réaliser un revêtement en silice à la surface d'un support tel qu'une feuille de verre contenant un métal alcalin.

b. Procédé caractérisé en ce qu'après immersion d'un support 9 dans le liquide de traitement 7 on ajoute de l'acide borique 12 pour permettre une réutilisation répétée du liquide de traitement tout en lui conservant sa capacité de traitement à un niveau constant. L'installation comporte un réservoir extérieur 1 et un réservoir intérieur 2 entre lesquels est formée une chemise d'eau 3 maintenue à température constante 4, 5.

c. L'invention s'applique au traitement des surfaces.



FR 2 549 035 - A1

" Procédé pour réaliser un revêtement en silice à la surface d'un support tel qu'une feuille de verre contenant un métal alcalin "

La présente invention concerne un procédé
5 pour réaliser un revêtement en silice à la surface d'un support tel qu'une feuille de verre contenant un métal alcalin.

L'invention s'applique en particulier aux revêtements du verre, de matière céramique, d'un
10 métal ou d'une matière organique.

Il est très largement répandu actuellement de revêtir les surfaces de différents matériaux avec des revêtements constitués par de la silice (dioxyde de silicium). A titre d'exemple, pendant de nombreuses
15 années, pour réduire la réflexion d'une surface telle qu'une surface de verre on a appliqué un revêtement de couches multiples alternées formées par des films d'oxyde de titane et de dioxyde de silicium. Il a également été utilisé de façon intensive des revêtements
20 de silice comme films protecteurs à la surface d'un métal ou d'un alliage. En outre, en utilisant un verre contenant un métal alcalin, tel que du verre contenant de la soude et de la chaux ou des verres de borosilicate pour les panneaux des dispositifs d'affichage à cristaux liquides
25 ou le verre de support de capteurs solaires, on revêt la surface du verre à l'aide d'une couche de silice pour évoluer l'élution de son ou ses composants métalliques

alcalins. Il est particulièrement indispensable pour conserver aux dispositifs d'affichage à cristaux liquides ou piles solaires, une durée de vie appropriée, d'éviter l'élution du ou des composants de métal alcalin du verre.

- 5 En outre, les propriétés d'isolation d'un revêtement à base de silice ont été considérées récemment comme intéressantes pour les ingénieurs et les chercheurs. Il y a une nécessité toujours croissante d'assurer l'isolation entre les films conducteurs de différentes parties
- 10 électroniques ou composants électroniques, par exemple en utilisant une structure film conducteur/film de silice/film conducteur.

Il a été développé un grand nombre de techniques pour réaliser des revêtements de dioxyde

15 de silicium sur des surfaces de verre : la métallisation (dépôt sous vide) à pulvérisation et les techniques CVD. Ces techniques classiques présentent toutefois des inconvénients, car la réalisation des revêtements de dioxyde de silicium est coûteuse puisque dans ces

20 techniques classiques elle nécessite des installations et des moyens coûteux et en outre elle ne peut se mettre en oeuvre que pour des supports de faibles dimensions. Dans le cas d'un revêtement de dioxyde de silicium destiné à l'isolation électrique, l'épaisseur du revêtement

25 doit en général avoir au moins 5000 Å dans de nombreux cas. Toutefois le dépôt sous vide classique (métallisation) la pulvérisation ou la technique CVD présentent l'inconvénient d'une vitesse de formation trop lente des revêtements ; cela se traduit par un traitement très coûteux

30 lorsqu'on réalise un revêtement de dioxyde de silicium d'une épaisseur égale ou supérieure à 5000 Å. En outre, de telles techniques classiques tendent à développer des irrégularités dans l'épaisseur des revêtements à mesure que l'épaisseur des revêtement augmente ; cela

35 impose une limite à la tendance normale en direction des supports de plus grandes dimensions.

La conséquence de recherches expérimentales et d'études pour le développement d'un procédé permettant de remédier aux inconvénients décrits ci-dessus des procédés de l'art antérieur, les auteurs de la présente invention ont constaté qu'un revêtement d'épaisseur uniforme de dioxyde de silicium se produit à la surface d'une feuille de verre contenant un métal alcalin si l'on immerge la feuille de verre dans un liquide de traitement obtenu en ajoutant de l'acide borique à une solution aqueuse d'acide fluosilicique, solution aqueuse qui est saturée ou sursaturée de dioxyde de silicium.

On connaît déjà un procédé de traitement du verre basé sur le développement ci-dessus. Selon ce procédé, il n'est pas nécessaire par exemple d'utiliser une chambre à vide telle que celle utilisée pour la mise en oeuvre de la technique de métallisation ce qui permet d'appliquer le procédé à des supports en verre de grandes dimensions sans nécessiter l'utilisation d'installations coûteuses. Toutefois, selon ce procédé, lorsqu'on répète des opérations d'immersion de différents verres, la vitesse de la formation du revêtement de dioxyde de silicium diminue au fur et à mesure de cette répétition. Ainsi pour réaliser une épaisseur de revêtement, constante, il faut une contre-mesure par exemple prolonger la durée de dépôt du dioxyde de silicium.

Pour éviter que le métal ou les métaux alcalins n'appauvrissent par élution le support de verre contenant ce ou ces métaux alcalins, il faut une épaisseur de revêtement constant d'au moins environ 1000 Å. Si l'on considère le procédé de fabrication pratique, il est préférable que l'épaisseur constante du revêtement se fasse au cours d'une même période de traitement.

A cet effet la présente invention concerne un procédé de réalisation d'un revêtement de dioxyde de silicium d'épaisseur appropriée, en soumettant un support à un traitement pendant une période de temps

constante, prédéterminée, pour obtenir un revêtement de dioxyde de silicium d'épaisseur importante.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de réalisation d'un revêtement de dioxyde de silicium sur un support, ce procédé consistant à immerger le support dans le liquide de traitement obtenu par addition d'acide borique à une solution aqueuse d'acide fluosilicique, solution aqueuse qui est saturée avec du dioxyde de silicium, ce procédé étant caractérisé en ce qu'après immersion du support dans le liquide de traitement, on ajoute de l'acide borique au liquide de traitement pour utiliser de façon répétée le liquide de traitement tout en conservant à un niveau constant la capacité du liquide de traitement à former du dioxyde de silicium.

La présente invention sera décrite plus en détail à l'aide du dessin annexé dans lequel l'unique figure est une vue semi-schématique en coupe verticale d'un appareil de circulation de liquide de traitement correspondant à un mode de réalisation préférentiel de l'invention.

Description détaillée :

Pour la mise en oeuvre de l'invention on prépare d'abord un liquide initial de traitement en ajoutant de l'acide borique à une solution aqueuse d'acide fluosilicique, solution saturée en dioxyde de silicium. A ce moment il faut trop longtemps pour réaliser l'épaisseur voulue si la concentration d'acide fluosilicique est trop faible. Par ailleurs, la surface du revêtement de dioxyde de silicium ainsi obtenue est irrégulière si la concentration est excessivement élevée. En conséquence il est souhaitable d'avoir une concentration d'acide fluosilicique comprise entre 0,5 et 3,0 mol/l et de façon préférentielle entre 1 et 2,5 mol/l.

Lorsqu'on prépare une telle solution aqueuse d'acide fluosilicique il est préférable avant

5 tout de saturer une solution aqueuse contenant de l'acide fluosilicique à une concentration supérieure à la concentration souhaitée de dioxyde de silicium puis de diluer la solution obtenue avec de l'eau pour abaisser la concentration de l'acide fluosilicique au niveau de concentration
10 voulu. L'opération de préparation ci-dessus est préférable car elle permet d'obtenir efficacement un revêtement épais de dioxyde de silicium, avec une vitesse de formation rapide du revêtement. En effet, la concentration en acide fluosilicique dans la solution aqueuse finale
15 utilisée comme liquide de traitement est de préférence comprise entre 0,5 mol/l et 3 mol/l. La vitesse de formation du revêtement de dioxyde de silicium augmente si, à la place d'un liquide de traitement formé directement en préparant une solution aqueuse contenant de
20 l'acide fluosilicique à une concentration dans la plage ci-dessus et en saturant la solution aqueuse avec du dioxyde de silicium, on utilise un liquide de traitement obtenu en préparant au préalable une solution aqueuse contenant de l'acide fluosilicique à une concentration
25 plus élevée, on sature la solution aqueuse avec du dioxyde de silicium puis on dilue la solution aqueuse ainsi saturée avec de l'eau pour régler la concentration de l'acide fluosilicique à une valeur comprise entre 0,5 et 3 mol/l.

Il est souhaitable de régler la concentration de l'acide borique dans une plage comprise entre $1.0 \cdot 10^{-2}$ et $3.0 \cdot 10^{-2}$ mole par mole unitaire de H_2SiF_6 étant donné que toute concentration inférieure à la
30 limite inférieure ne permet pas la précipitation de dioxyde de silicium à la surface d'un support alors que toute concentration supérieure à la limite supérieure donnée ci-dessus se traduit par un précipité de silice SiO_2 dans le liquide de traitement et rend difficile
35 la réalisation de revêtements ayant des surfaces uniformes. Pour avoir un revêtement de dioxyde de silicium

moins hasardeux, à grande vitesse. il est souhaitable de régler la concentration d'acide borique à une valeur comprise entre $1,2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ mole par unité de mole de H_2SiF_6 .

5 Puis on soumet un support tel que par exemple un produit en verre ayant une surface normale prédéterminée. tel qu'une feuille de verre, un cube en verre ou analogue, à un traitement par immersion dans le liquide de traitement défini ci-dessus de façon à
10 former un revêtement de dioxyde de silicium d'épaisseur appropriée par exemple égale à 1600 Å à la surface du produit en verre. Puis on extrait le produit en verre hors du liquide de traitement.

 A la suite de cela on plonge un échantillon
15 de verre ayant la même composition que le produit en verre mentionné ci-dessus, dans le liquide de traitement. Les épaisseurs des revêtements de silice obtenus sont respectivement mesurées en fonction de l'addition des différents niveaux d'acide borique, en changeant peu à
20 peu la quantité d'acide borique ajoutée, par exemple de l'ordre de $0,7 \cdot 10^{-3}$ mole par mole unitaire de H_2SiF_6 . La relation entre l'épaisseur des revêtements de dioxyde de silicium et la concentration en acide borique se détermine ainsi de cette façon.

25 La quantité d'acide borique ajoutée jusqu'à ce que le revêtement de dioxyde de silicium ait atteint l'épaisseur souhaitée mentionnée ci-dessus, par exemple égale à 1600 Å doit être fixée à une quantité d'acide borique qu'il faut ajouter après traitement du produit
30 en verre pour la surface totale normale. Lorsque la surface totale du produit en verre à traiter est différente de la surface normale mentionnée ci-dessus, il faut ajouter une quantité d'acide borique pour le traitement du produit en verre ; cette quantité se détermine
35 en multipliant la quantité normale donnée ci-dessus par le rapport entre la surface totale du produit en verre

qu'il faut traiter et la surface normale.

La procédure ci-dessus permet d'obtenir des revêtements de dioxyde de silicium ayant la même épaisseur sur des supports en effectuant des traitements
5 par immersion des supports pendant la même période de temps même si les traitements par immersion des supports sont répétés et sont faits de façon successive. C'est pourquoi le procédé ci-dessus est particulièrement
10 intéressant pour effectuer un revêtement d'épaisseur uniforme égale à 1000 Å ou plus, épaisseur qui est nécessaire par exemple pour éviter l'élution du ou des métaux alcalins dans un support de verre contenant de tels métaux alcalins.

Le mécanisme de la formation du revêtement
15 de dioxyde de silicium selon le procédé de traitement ci-dessus n'a pas encore été expliqué complètement. On suppose toutefois que l'addition d'acide borique à l'acide fluosilicique (H_2SiF_6) favorise la décomposition de H_2SiF_6 en SiO_2 et HF et par conséquent SiO_2 peut se
20 déposer à la surface du produit en verre immergé.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, on réalise un revêtement de dioxyde de silicium d'une épaisseur de 5000 Å ou plus à la surface d'un support revêtu de dioxyde de silicium en formant une
25 couche de dioxyde de silicium de revêtement relativement mince ayant une épaisseur de 400 Å ou plus, au préalable à la surface du support ; puis on plonge le support ainsi revêtu de dioxyde de silicium dans un liquide de traitement obtenu par addition d'acide borique à une solution
30 d'acide fluosilicique saturée de dioxyde de silicium.

Le procédé de dépôt sous vide classique, à pulvérisation de procédé CVD ou encore le procédé par immersion peuvent s'utiliser pour réaliser cette mince couche préliminaire de dioxyde de silicium à la surface

du support. Il n'est pas toujours nécessaire que le revêtement de dioxyde de silicium soit fait avec du dioxyde de silicium pur. Il peut s'agir d'un mélange de dioxyde de silicium et d'un ou plusieurs oxydes de

5 Al, Ca, Na, K, Ti, Cu, Zn, Ba, Mg, Mn, Zr ou analogues. Le procédé ci-dessus est particulièrement intéressant pour réaliser un revêtement épais d'isolation électrique à la surface d'un support. Il peut s'utiliser pour un support en une matière soluble dans une solution aqueuse

10 d'acide fluosilicique saturée de dioxyde de silicium ou fait d'une matière organique.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, l'invention est appliquée à un procédé de traitement en continu selon lequel le liquide de traitement

15 est pompé en continu à débit constant d'un réservoir d'immersion du support ; le liquide de traitement ainsi pompé est filtré en continu à travers un filtre ayant des ouvertures d'un diamètre inférieur ou égal à 1,5 microns et le liquide de traitement ainsi filtré est

20 retourné au réservoir d'immersion du support. Dans le procédé de traitement ci-dessus, la proportion de liquide de traitement mise en circulation par minute correspond au moins à 3 % de l'ensemble du liquide de traitement et la quantité nécessaire d'acide borique est introduite

25 en continu pour être mélangée à la solution aqueuse du liquide de traitement. Le procédé ci-dessus permet d'éviter l'augmentation de l'effet de voile dans le revêtement ainsi que les précipités dans le liquide de traitement par suite de la circulation du liquide

30 de traitement puisqu'une opération de filtrage est prévue dans le circuit de circulation, même si l'on augmente la concentration en acide borique, en d'autres termes on augmente la vitesse de formation du revêtement de dioxyde de silicium.

35 Dans le procédé ci-dessus, il est nécessaire que le filtre présente des ouvertures d'un diamètre infé-

rien ou égal à 1,5 microns. Toute ouverture de diamètre supérieure à 1,5 microns ne donne pas un effet de filtrage suffisant pour éviter qu'il ne se produise un développement de voile ou des poussières. Dans l'opération de traitement en continu à circulation du type ci-dessus, il est intéressant de faire circuler le liquide de traitement selon une proportion de 3 % ou plus par minute pour tout le liquide de traitement. Si cette proportion est trop faible, il faut plus de temps pour faire circuler l'ensemble du liquide de traitement. Il en résulte une précipitation de dioxyde de silicium dans le liquide de traitement qui induit rapidement le bouchage du filtre. Cela ne permet plus la poursuite du traitement en continu. L'addition d'acide borique sur la sursaturation en dioxyde de silicium de la solution aqueuse d'acide fluosilicique saturée en dioxyde de silicium. En conséquence il se produit une précipitation de dioxyde de silicium dans le liquide de traitement lorsque le liquide de traitement repose pendant une durée assez longue. Il est pour cela nécessaire de filtrer le liquide de traitement à des intervalles appropriés.

Dans le réservoir d'immersion du support il faut que le liquide de traitement s'écoule suivant un débit laminaire parallèle à la surface du support. Il n'est pas intéressant d'avoir un écoulement turbulent car cela donne un revêtement de dioxyde de silicium d'épaisseur irrégulière. Il n'est pas non plus intéressant que la vitesse d'écoulement du liquide de traitement soit trop rapide par rapport à la surface du support car une telle vitesse trop rapide diminue la vitesse de formation du revêtement.

La présente invention sera décrite de façon plus détaillée à l'aide des exemples suivants :
Exemple 1 :

On utilise une feuille de verre ayant la composition pondérale suivante : 72,8 % SiO_2 , 1,6 % Al_2O_3 .

4,03 % MgO, 7,27 % CaO, 13,1 % Na₂O et 79 % K₂O ; cette plaque de verre est immergée pendant 10 minutes dans 0,5 % d'acide HF pour enlever la saleté, les taches ou analogues de la surface de la feuille de la plaque de verre. Après
5 lavage de la plaque de verre ainsi nettoyée, à l'eau, on la plonge à 35°C et pendant 24 heures dans une solution aqueuse d'acide fluosilicique à 1,5 mole/l saturée de dioxyde de silicium, solution à laquelle a été ajouté de l'acide borique suivant une proportion de $1,7 \times 10^{-2}$
10 moles/mole unitaire de H₂SiF₆. Il en résulte un revêtement de dioxyde de silicium d'une épaisseur sensiblement égale à 1600 Å formée à la surface de la feuille de verre.

On a préparé six types de liquides de traitement en ajoutant de l'acide borique sous la forme
15 d'une solution aqueuse d'une concentration de 0,5 mole/l aux liquides de traitement ci-dessus suivant des concentrations différentes l'une de l'autre de $0,7 \times 10^{-3}$ moles en partant d'une concentration de $0,7 \times 10^{-3}$ moles jusqu'à une concentration de $4,2 \times 10^{-3}$ moles par mole
20 unitaire de H₂SiF₆. Des échantillons de plaques de verre de même composition et de même dimension que la plaque de verre ci-dessus ont été plongées pendant 24 heures respectivement dans les six liquides de traitement. Le liquide de traitement contenant $1,4 \times 10^{-3}$ moles d'acide
25 borique par mole unitaire de H₂SiF₆ a donné un revêtement de dioxyde de silicium d'environ 1600 Å. On a constaté que des concentrations en acide borique, inférieures à $1,4 \times 10^{-3}$ moles par mole unitaire de H₂SiF₆ se traduisaient par des revêtements de dioxyde de silicium plus
30 minces alors que des concentrations en acide borique supérieures à $1,4 \times 10^{-3}$ moles par mole unitaire de H₂SiF₆ ont donné des revêtements de dioxyde de silicium d'épaisseur supérieure à environ 1600 Å. Ainsi on a effectué en continu la formation d'un revêtement de
35 dioxyde de silicium en utilisant un liquide de traitement contenant $1,4 \times 10^{-3}$ moles d'acide borique par mole uni-

taire de H_2SiF_6 . En répétant la même opération on a préparé un certain nombre de plaques de verre avec un revêtement de dioxyde de silicium d'une épaisseur sensiblement égale à 1600 Å, pour avoir un revêtement de même épaisseur et pendant une même période de traitement à chaque opération.

Exemple 2 :

On utilise une plaque de verre ayant la composition pondérale suivante : 73,2 % SiO_2 , 1,90 % Al_2O_3 , 0,12 % MgO , 8,67 % CaO , 14,3 % Na_2O et 0,06 % K_2O ; on a plongé cette plaque de verre pendant 10 minutes dans de l'acide HF à 0,5 %. Après lavage de la plaque de verre ainsi nettoyée, à l'eau, on l'a plongée à 35°C pendant 20 heures dans une solution aqueuse saturée de dioxyde de silicium contenant 1,5 moles/l d'acide fluosilicique ; on a ajouté une solution d'acide borique selon une proportion de $1,9 \times 10^{-2}$ moles par mole unitaire de H_2SiF_6 à cette solution. Comme résultat on a obtenu un revêtement de dioxyde de silicium d'environ 2 400 Å à la surface de la plaque de verre. On a ajouté de l'acide borique dans des proportions de $0,7 \times 10^{-3}$ moles jusqu'à $4,2 \times 10^{-3}$ moles par mole unitaire de H_2SiF_6 respectivement aux parties du liquide de traitement de la même manière qu'à l'exemple 7. Les plaques de verre ont été soumises à un traitement préalable de la même manière que ci-dessus, elles ont été plongées pendant 20 heures respectivement dans les liquides de traitement ainsi réalisés. Le liquide de traitement auquel on a ajouté $2,1 \times 10^{-3}$ moles d'acide borique par mole unitaire de H_2SiF_6 a donné un revêtement de dioxyde de silicium d'une épaisseur environ égale à 2 400 Å. Les liquides de traitement ajoutés dans des proportions inférieures à la concentration ci-dessus d'acide borique ont donné des revêtements de dioxyde de silicium plus minces alors que ceux ajoutés suivant des proportions plus élevées que la concentration donnée ci-dessus d'acide borique ont donné des revêtements de

dioxyde de silicium d'épaisseur plus grande.

Puis on ajoute $2,1 \times 10^{-3}$ moles d'acide borique par mole unitaire de H_2SiF_6 au liquide de traitement auquel l'acide borique a été ajouté suivant une proportion de $2,1 \times 10^{-3}$ moles par mole unitaire de H_2SiF_6 après chaque fin de traitement liquide de la plaque de verre.

L'addition d'acide borique et le traitement de la plaque de verre ont été répétés de façon à obtenir des revêtements de dioxyde de silicium ayant une épaisseur constante sensiblement égale à 2400 Å pendant pratiquement le même temps.

Exemple 3 :

On a préparé des solutions aqueuses contenant de l'acide fluosilicique à des concentrations respectives de 1,0, 1,5, 2,0 et 3,0 moles/l comme représenté au tableau 1 ; ces solutions ont été préparées avant leur saturation avec du dioxyde de silicium. Chacune des solutions aqueuses a été alors saturée avec du dioxyde de silicium. Les solutions obtenues ont été respectivement diluées avec de l'eau pour régler la concentration de l'acide fluosilicique suivant les chiffres donnés au tableau 1. Chacune des solutions aqueuses saturées en dioxyde de silicium ont été ajoutées et mélangées à 0,5 mole/l de solution aqueuse d'acide borique jusqu'à obtenir $1,4 \times 10^{-2}$ moles d'acide borique par mole de dioxyde de silicium. On a ainsi préparé quatre types de liquides de traitement. Des plaques de verre soude-chaux ont été plongées respectivement dans les quatres types de liquides de traitement pendant 20 heures. Puis on a observé une plaque de verre pour déterminer si les revêtements de dioxyde de silicium ont été ou non formés sur ces plaques.

Les résultats sont consignés dans le tableau 1. La vitesse de formation du revêtement de dioxyde de silicium a été accélérée et on a obtenu un revêtement d'une épaisseur inférieure ou égale à 5000 Å de façon

efficace en saturant une solution aqueuse contenant de l'acide fluosilicique à forte concentration avec du dioxyde de silicium, en diluant la solution résultante avec de l'eau pour abaisser la concentration en acide fluosilicique au niveau voulu et en utilisant la solution aqueuse, ainsi préparée d'acide fluosilicique, saturée de dioxyde de silicium, ainsi préparée, comme liquide de traitement.

10 Tableau 1 : Résultat du traitement pour différentes concentrations :

	concentration de H_2SiF_6 avant la saturation par SiO_2	concentration en H_2SiF_6 après dilution avec de l'eau	résultats d'obser- vations du revêtement de SiO_2 après immer- sion pendant 20 H	
			épaisseur (Å)	voile (%)
15	1,0 (mol/l)	1,0 (non dilué)	850	0,20
		1,0	2110	0,25
	1,5	1,5 (non dilué)	1350	0,22
		1,0	7250	0,42
	2,0	1,5	6210	0,31
20	2,0	2,0 (non dilué)	3640	0,30
		2,0	19330	0,58
	3,0	2,5	13300	0,50
		3,0 (non dilué)	6250	0,35

Exemple 4 .

30 On utilise 12 supports donnés dans le tableau 2. Les sous-revêtements de SiO_2 et de SiO_2, P_2O_5 ont été réalisés par pulvérisation. Par ailleurs, on a réalisé des sous-revêtements de Na_2O, SiO_2 et SiO_2, TiO_2 selon le procédé d'immersion classique. Dans l'échantillon

35 n° 10, l'expression " $SiO_2, Na_2O/SnO_2$ " signifie qu'un revêtement de SiO_2, Na_2O a été appliqué sur un support de

verre revêtu de SnO_2 . Dans l'échantillon n° 11, SiO_2 ,
 P_2O_5 a été prévu comme revêtement sur un support de verre
revêtu de In_2O_3 . Dans l'échantillon 12 on a appliqué un
revêtement de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sur un support de verre. L'épaisseur
5 de tels sous-revêtements a été fixée sensiblement à
1000Å. Les supports ainsi préparés ont été plongés pen-
dant 20 heures dans une solution de mélange (liquide de
traitement) formée d'une solution aqueuse saturée en
dioxyde de silicium d'acide fluosilicique et d'acide
10 borique. Puis on a observé les supports pour déterminer
si les revêtements de dioxyde de silicium se sont ou non
réalisés. La préparation du liquide de traitement a été
effectuée par dilution à 2 moles/l de solution aqueuse
d'acide fluosilicique qui a alors été saturée avec du
15 dioxyde de silicium, avec de l'eau pour diminuer la
concentration d'acide fluosilicique jusqu'à 1,5 moles/l
et par adjonction et mélange d'une solution aqueuse
à 0,5 mole/l d'acide borique contenant la solution aqueuse
ainsi diluée de façon à obtenir $1,4 \times 10^{-2}$ moles d'acide
20 borique par mole d'acide fluosilicique.

La température du liquide de traitement
a été maintenue à 35°C pendant que les supports y étaient
immergés.

Les résultats sont consignés dans le
25 tableau 2 ; il est à remarquer que les revêtements de
dioxyde de silicium à faible voile, ayant chacun une
épaisseur de 5000 Å au moins ont été réalisés à la sur-
face des supports.

TABLEAU 2 : Résultats du traitement de différents supports

Support	Technique utilisée pour le prélèvement avec du dioxyde de silicium	Résultat après immersion pendant 20 heures dans le liquide de revêtement	Voile (%)
1. Support de verre revêtu de Ni	-	Revêtement de Ni ; pèlement	-
2. Support de verre revêtu de In_2O_3	-	In_2O_3 , dissous et perdu	-
3. Support de verre revêtu de SnO_2	-	Revêtement discontinu avec de nombreux trous d'épingles	-
4. Support de verre revêtu de TiO_2	-	Inchangé	-
5. Support de polycarbonate	-	Inchangé	-
6. Support de verre muni de revêtements de SiO_2 et Ni	projection	Revêtement de SiO_2 à 6350 Å	0,44
7. Support de verre muni de revêtements de SiO_2 et In_2O_3	projection	Revêtement de SiO_2 à 6210 Å	0,31
8. Support de verre muni de revêtements de SiO_2 et SnO_2	projection	Revêtement de SiO_2 à 5990 Å	0,35
9. Support polycarbonate muni d'un revêtement de SiO_2	projection	Revêtement de SiO_2 à 6030 Å	0,38
10. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} / \text{SnO}_2$	inversion	Revêtement de SiO_2 à 6410 Å	0,29
11. $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 / \text{In}_2\text{O}_3$	projection	Revêtement de SiO_2 à 6050 Å	0,42
12. $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 / \text{glass}$	inversion	Revêtement de SiO_2 à 5980 Å	0,33

5 Exemple 5 :

A la surface de support de verre revêtue de ITO, on réalise des revêtements de SiO_2 avec des épaisseurs respectivement égales à 200 Å, 400 Å, 600 Å et 800 Å en utilisant un procédé de pulvérisation. Puis on plonge les supports dans un liquide de traitement pendant 20 heures. Le liquide de traitement a été préparé comme indiqué à l'exemple 4. Après immersion on a observé les supports pour déterminer si des revêtements de dioxyde de silicium se sont ou non réalisés. Les résultats de cette observation sont donnés dans le tableau 3. Il découle de ce tableau qu'un revêtement de dioxyde de silicium à faible voile et ayant une épaisseur de 5000 Å ou plus peut s'obtenir en effectuant un revêtement préalable de la surface du support à l'aide d'un revêtement de dioxyde de silicium ayant une épaisseur au moins égale à 400 Å.

TABLEAU 3 - Epaisseur de SiO_2 revêtement nécessaire au préalable

Epaisseur du revêtement de SiO_2	200 Å	400 Å	600 Å	800 Å
Revêtement de SiO_2 sur le revêtement ITO	ITO élué, revêtement SiO_2 réalisé sur le verre	Revêtement SiO_2 d'épaisseur égale à 6320 Å	Revêtement SiO_2 d'épaisseur égale à 6150 Å	Revêtement SiO_2 d'épaisseur égale à 6200 Å
Voile (%)	-	0.31	0.33	0.30

Exemple 6 .

On utilise une plaque de verre de soude-chaux, de 100 mm x 100 mm et d'une épaisseur de 1 mm ; on plonge cette plaque pendant 10 minutes dans une solution d'acide HF à 0,5 % en poids. Puis on lave et on sèche soigneusement la plaque de verre. La plaque de verre a été plongée dans un réservoir d'immersion comme celui représenté aux dessins. Le réservoir d'immersion a été formé d'un réservoir extérieur 1 et d'un réservoir intérieur 2 ; de l'eau 3 assurait le remplissage de l'intervalle entre le réservoir intérieur et le réservoir extérieur. Dans la présente expérience, l'eau a été chauffée par un dispositif de chauffage 4 pour être à une température de 35°C. On a également agité l'eau à l'aide d'un agitateur 5 pour assurer une distribution uniforme de la température. Le réservoir intérieur se compose d'un compartiment avant 6 d'un compartiment moyen 7 et d'un compartiment arrière 8. Chacun des compartiments a été rempli d'un liquide de traitement formé d'une solution aqueuse saturée en dioxyde de silicium, contenant 2,0 moles/l d'acide fluosilicique et 0,5 moles/l de solution aqueuse d'acide borique suivant un rapport volumique égal à 25/1. La plaque de verre 9 traitée par l'acide HF comme mentionné ci-dessus a été plongée dans le compartiment moyen 7 du réservoir intérieur 2 pour y être maintenue debout. Le liquide de traitement du compartiment arrière 8 du réservoir intérieur 2 a été extrait par pompage à débit constant pour être remis à travers un filtre 11 dans le compartiment avant 6 du réservoir intérieur 2 en utilisant une pompe de circulation 10. Dans ce circuit de circulation, le volume total du liquide de traitement est de 3 litres. On a ajouté en continu une solution aqueuse 12 à 0,5 mole/l d'acide borique. Cette addition en continu a été faite goutte à goutte à un débit de 0,1 ml/min dans le compartiment arrière 8 du réservoir intérieur 2.

Dans les conditions ci-dessus on a effectué

un essai en modifiant les dimensions des orifices du filtre respectivement à 0,6 microns, 1,2 microns, 1,5 microns et 2,5 microns et en extrayant le filtre (c'est-à-dire le procédé classique) respectivement pendant que l'on modifiait le volume du liquide de traitement en circulation à 60, 90, 120 et 240 ml/min pour chaque filtre. Les vitesses de formation et le brouillard (%) des revêtements de dioxyde de silicium ainsi obtenus ont été comparés. On a mesuré le voile (%) et on a comparé en réglant l'épaisseur des revêtements de dioxyde de silicium jusqu'à 1400 Å.

Les résultats sont donnés dans les tableaux 4 et 5. Il est à remarquer que le voile (%) peut se régler en-dessous de 0,5 % si l'on utilise un filtre ayant une dimension d'ouverture de 1,5 microns ou moins et si le liquide de traitement circule à une vitesse égale à au moins 90 ml/min, en d'autres termes à une vitesse de moins de 3 % par minute par rapport à l'ensemble du liquide de traitement.

TABEAU 4 - Vitesse de formation du revêtement de dioxyde de silicium
(À heure)

Volume du liquide de traitement en circulation (Volume du liquide de traitement en circulation (ml/min.))	Pourcentage de liquide de traitement en circulation par minute pour l'ensemble de liquide de traitement	Filtre (μ m)				
		Non utilisé	0.6	1.2	1.5	2.5
60	2	392	400	402	398	395
90	3	347	350	345	351	353
120	4	288	290	290	285	294
240	8	252	246	247	250	251

TABLEAU 5 - Voile (%) du revêtement de dioxyde de silicium

Volume de liquide de traitement en circulation ml/min.	Pourcentage du liquide de traitement en circulation par rapport au volume total de liquide en circulation	Filtre (μ m)				
		Non utilisé	0,6	1,2	1,5	2,5
60	2	2,11	0,51	0,59	0,75	1,14
90	3	1,46	0,33	0,37	0,40	0,88
120	4	1,20	0,19	0,25	0,29	0,76
240	8	1,02	0,15	0,21	0,24	0,57

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de réalisation d'un revêtement en dioxyde de silicium sur un support, par immersion du support dans le liquide de traitement obtenu par addition
5 d'acide borique à une solution aqueuse d'acide fluosilicique, solution aqueuse saturée en dioxyde de silicium, procédé caractérisé en ce qu'après immersion du support dans le liquide de traitement on ajoute de l'acide borique au
10 liquide de traitement pour utiliser de façon répétée le liquide de traitement tout en lui conservant la capacité en dioxyde de silicium à un niveau constant dans le liquide de traitement.

2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en acide fluosili-
15 cique est comprise entre 0,5 mole/l et 3, moles/l.

3°) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la préparation de la solution aqueuse d'acide fluosilicique est faite en saturant d'abord la solution d'acide en dioxyde de silicium à une
20 concentration supérieure à la valeur souhaitée puis on dilue la solution aqueuse saturée en dioxyde de silicium, avec de l'eau pour abaisser la concentration en acide fluosilicique à la valeur voulue.

4°) Procédé selon l'une quelconque des
25 revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on ajoute l'acide borique suivant des quantités de $1,0 \times 10^{-2}$ à $3,0 \times 10^{-2}$ moles par unité molaire de H_2SiF_6 .

5°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on réalise
30 un revêtement de dioxyde de silicium relativement mince d'au moins 400 Å, au préalable sur la surface du support et on immerge le support ainsi revêtu de dioxyde de silicium dans le liquide de traitement obtenu par addition d'acide borique à la solution aqueuse saturée en dioxyde
35 de silicium d'acide fluosilicique, de façon à obtenir un revêtement de dioxyde de silicium, épais, ayant au moins

5000 Å à la surface du support déjà revêtu de dioxyde de silicium.

6°) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le revêtement de dioxyde de silicium, 5 relativement mince, réalisé au préalable sur la surface du support est un mélange de dioxyde de silicium et d'une autre matière.

7°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que la surface 10 du support est revêtue au préalable d'un revêtement de dioxyde de silicium relativement mince par dépôt sous vide, pulvérisation, procédé CVD ou procédé d'immersion classique.

8°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape 15 de traitement par immersion est une étape de traitement en continu consistant après pompage du liquide de traitement en continu à débit constant dans le réservoir d'immersion du support, à filtrer en continu le liquide 20 de traitement ainsi pompé, à travers un filtre ayant des ouvertures d'un diamètre inférieur ou égal à 1,5 MICRONS et à remettre le liquide de traitement ainsi filtré dans le réservoir d'immersion du support, et dans l'étape de traitement en continu, le pourcentage 25 de la quantité de liquide de traitement en circulation par minute par rapport au volume total du liquide de traitement correspond au moins à 3 %, et la quantité nécessaire d'acide borique est introduite en continu et est mélangée à une solution aqueuse dans le liquide 30 de traitement.

9°) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le débit du liquide de traitement est un écoulement laminaire parallèle à la surface du support à travers le réservoir d'immersion du support.

