



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **704 467 A2**

(51) Int. Cl.: **C23C** **16/01** (2006.01)
C23C **16/04** (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 00204/11

(71) Requéant:
Nivarox-FAR S.A., Avenue du Collège 10
CH-2400 Le Locle (CH)

(22) Date de dépôt: 03.02.2011

(72) Inventeur(s):
Pierre Cusin, 1423 Villars-Burquin (CH)
David Richard, 1400 Yverdon-les-Bains (CH)
Philippe Dubois, 2074 Marin (CH)

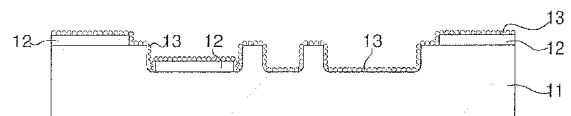
(43) Demande publiée: 15.08.2012

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Procédé de dépôt sélectif d'un revêtement.**

(57) L'invention se rapporte à un procédé de dépôt sélectif d'un revêtement sur un substrat (11). Selon l'invention, le procédé comporte les étapes suivantes:

- a) former le substrat (11);
- b) former une couche sacrificielle (12) sur une partie du substrat (11);
- c) déposer des particules (13) sur le substrat (11) destinée à former une couche de germination;
- d) retirer la couche sacrificielle (12) afin de laisser sélectivement libre de toute particule (13) une partie du substrat (11);
- e) déposer le revêtement chimiquement en phase vapeur afin qu'il se dépose exclusivement où subsistent les particules (13).



Description

Domaine de l'invention

[0001] L'invention se rapporte à un procédé de dépôt sélectif d'un revêtement et, plus précisément, un tel revêtement obtenu par un dépôt chimique en phase vapeur.

Arrière plan de l'invention

[0002] Il est connu de déposer des revêtements sur la totalité d'un substrat par dépôt chimique en phase vapeur. Toutefois, suivant les applications, il est recherché de ne revêtir qu'une partie du substrat. Il devient alors nécessaire d'enlever mécaniquement le surplus ce qui engendre non seulement une augmentation de coût due à la matière déposée en trop grande quantité mais également due à la mise en œuvre de l'enlèvement mécanique.

Résumé de l'invention

[0003] . Le but de la présente invention est de pallier tout ou partie les inconvénients cités précédemment en proposant un procédé de dépôt sélectif d'un revêtement permettant de ne revêtir directement que les parties souhaitées.

[0004] A cet effet, l'invention se rapporte, dans un premier mode de réalisation, à un procédé de dépôt sélectif d'un revêtement sur un substrat caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

- a) former le substrat;
- b) former une couche sacrificielle sur une partie du substrat;
- c) déposer des particules sur le substrat destinée à former des lieux de germination;
- d) retirer la couche sacrificielle afin de laisser sélectivement libre de toute particule une partie du substrat;
- e) déposer le revêtement chimiquement en phase vapeur afin qu'il se dépose exclusivement où subsistent les particules.

[0005] De plus, l'invention se rapporte, dans un deuxième mode de réalisation, à un procédé de dépôt sélectif d'un revêtement sur un substrat. caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

- a') former le substrat;
- b') former une couche de protection sur une partie du substrat;
- c') projeter des particules sur le substrat afin de modifier sélectivement l'état de surface du substrat pour former des lieux de germination;
- d') retirer la couche de protection;
- e') déposer le revêtement chimiquement en phase vapeur afin qu'il se dépose exclusivement où l'état de surface a été modifié.

[0006] On comprend donc que, pour les deux modes de réalisation ci-dessus, la matière est sélectivement déposée en ne déposant que la quantité de matière nécessaire au revêtement final sans qu'une opération de retouche soit rendue nécessaire. Il en résulte non seulement un abaissement du taux de rebut qui était imputable à l'opération d'enlèvement de matière mais également un abaissement du coût de production dû à une utilisation minimale de matière.

[0007] Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention:

- l'étape c) comporte les phases f): enduire le substrat à l'aide d'une solution colloïdale comportant lesdites particules et g): retirer le solvant de la solution pour laisser uniquement les particules sur le substrat;
- dans le premier mode de réalisation, les particules sont du même matériau que le revêtement;
- le substrat est plan ou non;
- le substrat est à base de silicium cristallin;
- le revêtement est formé à partir d'un allotrope du carbone ou à partir d'un composé à base de silicium;
- le procédé comporte une dernière étape de dépôt un deuxième matériau sur au moins une partie du substrat non recouvert par le revêtement.

Description sommaire des dessins

[0008] D'autres particularités et avantages ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels:

- les fig. 1 à 5 sont des représentations d'étapes successives selon un premier mode de réalisation de l'invention;
- les fig. 6 à 12 sont des représentations d'étapes successives selon un deuxième mode de réalisation de l'invention;
- les fig. 13 à 16 sont des représentations d'étapes successives selon un troisième mode de réalisation de l'invention.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0009] L'invention se rapporte à un revêtement par exemple en un matériau à base de carbone. A base de carbone signifie un allotrope synthétique du carbone sous forme cristalline, comme du diamant ou une ou plusieurs couches de graphène, ou sous forme amorphe, comme du DLC (abréviation provenant des termes anglais «Diamond Like Carbon»).

[0010] Bien entendu, avantageusement selon l'invention, d'autres types de matériaux, qui sont déposables sous forme de couche et qui présentent un intérêt tribologique, peuvent être utilisés alternativement à un allotrope synthétique du carbone. Un tel matériau alternatif peut, par exemple, être un composé à base de silicium, c'est-à-dire par exemple du silicium polycristallin, du nitrure de silicium, de l'oxyde de silicium ou du carbure de silicium.

[0011] Un tel procédé peut trouver des applications notamment dans le domaine horloger, l'aéronautique, la bijouterie ou l'automobile.

[0012] Dans le domaine horloger, le procédé peut être appliqué afin de revêtir des surfaces de pièces de micromécanique comme une partie d'un habillage, un spiral, un balancier, une ancre, un pont ou même un mobile comme une roue d'échappement.

[0013] Un premier mode de réalisation d'un procédé de fabrication est présenté aux fig. 1 à 5. Dans une étape a, le procédé consiste à former un substrat 1. Une grande variété de substrats 1 est possible. Préférentiellement, la matière du substrat 1 est choisie pour sa résistance quant à l'agressivité de l'étape de dépôt du futur revêtement. Le substrat peut ainsi, à titre non limitatif, être formé à base de silicium monocristallin ou polycristallin.

[0014] Dans une deuxième étape b illustrée à la fig. 1, le substrat 1 est revêtu d'une couche sacrificielle 2 présentant des ajourages 4 laissant non recouverte une partie supérieure du substrat 1. Préférentiellement, l'étape b est réalisée par une photolithographie d'une résine photosensible du type négatif ou positif.

[0015] Comme illustré à la fig. 2, une troisième étape c consiste à recouvrir l'ensemble du substrat 1 de particules 3 destinées à former des lieux de germination pour le futur revêtement.

[0016] Préférentiellement, l'étape c comporte une première phase destinée à enduire le substrat 1 à l'aide d'une solution colloïdale comportant lesdites particules. L'enduction peut ainsi être obtenue par l'immersion au moins partielle du substrat 1 dans une solution dont les particules sont volontairement rendues mobiles dans le solvant afin d'obtenir une répartition la plus homogène possible dans la solution. A titre d'exemple, leur mobilité dans le solvant peut être apportée par une agitation du type à ultrasons. Enfin, sans être limitatif, le solvant peut consister en de l'alcool ou de l'eau.

[0017] Les particules 3 sont utilisées comme lieux de germination. A ce titre, les particules peuvent être des impuretés vis-à-vis du matériau du futur revêtement, tout comme elles peuvent être de la même nature que le matériau du futur revêtement. Préférentiellement, le diamètre des particules est compris entre quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

[0018] L'étape c se poursuit avec une deuxième phase destinée à retirer le solvant de la solution pour former les particules 3 sur le substrat 1. Cette deuxième phase peut être par exemple obtenue par vaporisation du solvant.

[0019] Dans une quatrième étape d illustrée à la fig. 3, le procédé consiste à retirer la couche sacrificielle 2 du substrat 1 afin de laisser sélectivement libre de toute particule 3, une partie du substrat 1. On comprend donc que la partie où figurent les particules 3 correspond aux ajourages 4 présents dans la couche sacrificielle 2. L'étape d peut, à titre non limitatif, être obtenue par une dissolution ou une attaque chimique sélective de la couche sacrificielle 2.

[0020] Dans une cinquième étape e du premier mode de réalisation, le procédé consiste à déposer le revêtement 5 chimiquement en phase vapeur afin qu'il se dépose exclusivement où subsistent les particules 3. A la fin de l'étape e, comme illustré à la fig. 4, on obtient un substrat 1 formé directement par la couche partielle 5 désirée.

[0021] Avantageusement, la matière est sélectivement déposée en ne déposant que la quantité de matière nécessaire au revêtement final sans qu'une opération de retouche soit rendue nécessaire. Il en résulte un abaissement du taux de rebut qui était imputable à l'opération d'enlèvement de matière (détérioration du substrat 1, éclat sur le revêtement 5, etc.). Cela permet également un abaissement du coût de production généré par le raccourcissement de l'étape de dépôt du revêtement, de la moindre utilisation de matière du revêtement et de l'absence de l'opération d'enlèvement mécanique.

[0022] Avantageusement, le procédé selon l'invention peut également comporter une dernière étape consistant à déposer un deuxième matériau 9 sur au moins une partie du substrat 1 non recouvert par le revêtement 5. Cela signifie que le deuxième matériau 9 peut également partiellement recouvrir le revêtement 5.

[0023] Préférentiellement, le deuxième matériau 9 peut être obtenu par tout type de dépôt sans limitation quant au matériau. A titre non limitatif, il peut être envisagé que le revêtement 5 soit transparent ou clair comme en diamant et le deuxième matériau 9 soit sombre comme du DLC ou du graphène afin, par exemple, de mieux contraster les formes des dépôts 5, 9 l'un par rapport à l'autre.

[0024] Dans une alternative du premier mode de réalisation, comme illustré aux fig. 6 à 12, au lieu que le substrat 1 soit plan, le substrat 11 comporte des reliefs. Ainsi, seule l'étape a est modifiée, c'est-à-dire que les étapes b à e restent sensiblement inchangées.

[0025] Par conséquent, dans le deuxième mode de réalisation, l'étape a du procédé consiste à former, dans le substrat 11, des reliefs 17. Comme pour le premier mode de réalisation, une grande variété de substrats 11 est possible. A titre d'exemple, les fig. 6 et 7 présentent l'étape a formée à partir d'un substrat 11 en silicium.

[0026] Ainsi, dans une première phase illustrée à la fig. 6, le substrat 11 est revêtu d'un masque 16 présentant des ajourages 18 laissant non recouverte une partie supérieure du substrat 11. Dans une deuxième phase, un gravage selon les ajourages 18 est effectué. Un tel gravage peut être réalisé par une attaque sèche ou humide. Enfin, dans une troisième phase illustrée à la fig. 7, le masque 16 est retiré pour ne laisser que le relief 17 réalisé dans le substrat 11.

[0027] Dans une deuxième étape b illustrée à la fig. 8, le substrat 11 est revêtu d'une couche sacrificielle 12 présentant des zones 14 laissant non recouverte une partie supérieure du substrat 11. Préférentiellement, l'étape b est réalisée par une photolithographie d'une résine photosensible du type négatif ou positif.

[0028] Comme illustré à la fig. 9, une troisième étape c consiste à recouvrir l'ensemble du substrat 11 de particules 13 destinées à former les lieux de germination pour le futur revêtement de la même manière et avec les mêmes avantages que le premier mode de réalisation.

[0029] Dans une quatrième étape d illustrée à la fig. 10, le procédé consiste à retirer la couche sacrificielle 12 du substrat 11 afin de laisser sélectivement libre de toute particule 13, une partie du substrat 11. On comprend donc que la partie où subsistent les particules 13 correspond aux zones 14 dénuée de couche sacrificielle 12. L'étape d peut être obtenue de la même manière que pour le premier mode de réalisation.

[0030] Dans une cinquième étape e du deuxième mode de réalisation, le procédé consiste à déposer le revêtement 15 chimiquement en phase vapeur afin qu'il se dépose exclusivement où subsistent les particules 13. A la fin de l'étape e, comme illustré à la fig. 11, on obtient un substrat 11 formé directement par la couche partielle 15 désirée de la même manière et avec les mêmes avantages que le premier mode de réalisation. Toutefois, le deuxième mode de réalisation montre qu'en plus, le procédé est adaptable à un substrat 11 comportant des reliefs 17 sans qu'il soit rendu plus complexe à mettre en œuvre.

[0031] Avantageusement, le procédé selon le deuxième mode de réalisation de l'invention peut également comporter une dernière étape consistant à déposer un deuxième matériau 19 sur au moins une partie du substrat 11 non recouvert par le revêtement 15. Cela signifie que le deuxième matériau 19 peut également partiellement recouvrir le revêtement 15 comme visible à la fig. 12.

[0032] Préférentiellement, le deuxième matériau 19 peut être obtenu par tout type de dépôt sans limitation quant au matériau. A titre non limitatif, il peut être envisagé que le revêtement 15 soit transparent ou clair comme en diamant et le deuxième matériau 19 soit sombre comme du DLC ou du graphène afin, par exemple, de mieux contraster les formes des dépôts 15, 19 l'un par rapport à l'autre.

[0033] Un troisième mode de réalisation alternatif aux deux premiers modes de réalisation est présenté aux fig. 13 à 16. Dans une étape a', le procédé consiste à former un substrat 21. Une grande variété de substrats 21 est possible. Préférentiellement, la matière du substrat 21 est choisie pour sa résistance quant à l'agressivité de l'étape de dépôt du futur revêtement. Le substrat 21 peut ainsi, à titre non limitatif, être formé à base de silicium monocristallin ou polycristallin.

[0034] Dans une deuxième étape b' illustrée à la fig. 13, le substrat 21 est revêtu d'une couche de protection 22 présentant des ajourages 28 laissant non recouverte une partie supérieure du substrat 21. à titre non limitatif, l'étape b' est réalisée par une photolithographie d'une résine photosensible du type négatif ou positif ou par montage d'un écran du type utilisé en sérigraphie.

[0035] Comme illustré à la fig. 14, une troisième étape c' consiste à projeter des particules 23, l'ensemble du substrat 21 afin de modifier sélectivement son état de surface en vue de former des lieux de germination pour le futur revêtement. A titre non limitatif, la projection peut par exemple consister en un bombardement de particules ionisées à l'aide d'un plasma comportant de l'argon ou en un sablage à l'aide de particules abrasives.

[0036] Les modifications d'état de surface sont utilisées comme lieux de germination. A ce titre, la projection crée des reliefs 27 qui va rendre beaucoup plus facile l'initiation voire sélectif le dépôt du futur revêtement. Préférentiellement, l'écart moyen arithmétique Ra des reliefs 27 générés est compris en quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

[0037] Dans une quatrième étape d'illustrée à la fig. 14, le procédé consiste à retirer la couche de protection 22 du substrat 21. On comprend donc que la partie où figurent les reliefs 27 correspond aux ajourages 28 présents dans la couche de

protection 22. L'étape d' peut, à titre non limitatif, être obtenue par une dissolution ou une attaque chimique sélective de la couche de protection 22.

[0038] Dans une cinquième étape e' du troisième mode de réalisation, le procédé consiste à déposer le revêtement 25 chimiquement en phase vapeur afin qu'il se dépose exclusivement où l'état de surface a été modifié. A la fin de l'étape e', comme illustré à la fig. 15, on obtient un substrat 21 formé directement par la couche partielle 25 désirée.

[0039] Avantageusement, la matière est sélectivement déposée en ne déposant que la quantité de matière nécessaire au revêtement final sans qu'une opération de retouche soit rendue nécessaire. SI en résulte un abaissement du taux de rebut qui était imputable à l'opération d'enlèvement de matière (détérioration du substrat 21, éclat sur le revêtement 25, etc.). Cela permet également un abaissement du coût de production généré par le raccourcissement de l'étape de dépôt du revêtement 25, de la moindre utilisation de matière du revêtement 25 et de l'absence de l'opération d'enlèvement mécanique.

[0040] Avantageusement, le procédé selon l'invention peut également comporter une dernière étape consistant à déposer un deuxième matériau 29 sur au moins une partie du substrat 21 non recouvert par le revêtement 25. Cela signifie que le deuxième matériau 29 peut également partiellement recouvrir le revêtement 25.

[0041] Préférentiellement, le deuxième matériau 29 peut être obtenu par tout type de dépôt sans limitation quant au matériau. A titre non limitatif, il peut être envisagé que le revêtement 25 soit transparent ou clair comme en diamant et le deuxième matériau 29 soit sombre comme du DLC ou du graphène afin, par exemple, de mieux contraster les formes des dépôts 25, 29 l'un par rapport à l'autre.

[0042] Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à l'exemple illustré mais est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art. En particulier, les trois modes de réalisation peuvent être combinés. A titre d'exemple, le substrat 21 du troisième mode de réalisation pourrait ainsi reprendre le substrat 11 du deuxième mode de réalisation sans que les étapes a' à e' soient plus difficiles à mettre en œuvre.

Revendications

1. Procédé de dépôt sélectif d'un revêtement (5, 15) sur un substrat (1, 11) caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:
 - a) former le substrat (1, 11);
 - b) former une couche sacrificielle (2, 12) sur une partie du substrat (1, 11);
 - c) déposer des particules (3, 13) sur le substrat (1, 11) destinée à former des lieux de germination;
 - d) retirer la couche sacrificielle (2, 12) afin de laisser sélectivement libre de toute particule (3, 13) une partie du substrat (1, 11);
 - e) déposer le revêtement (5, 15) chimiquement en phase vapeur afin qu'il se dépose exclusivement où subsistent les particules (3, 13),
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape c) comporte les phases suivantes:
 - f) enduire le substrat (1, 11) à l'aide d'une solution colloïdale comportant lesdites particules;
 - g) retirer le solvant de la solution pour laisser uniquement les particules (3, 13) sur le substrat (1, 11).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les particules (3, 13) sont du même matériau que le revêtement (5, 15).
4. Procédé de dépôt sélectif d'un revêtement (25) sur un substrat (21) caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:
 - a') former le substrat (21);
 - b') former une couche de protection (22) sur une partie du substrat (21);
 - c') projeter des particules (23) sur le substrat (21) afin de modifier sélectivement l'état de surface du substrat (21) pour former des lieux de germination;
 - d') retirer la couche de protection (22);
 - e') déposer le revêtement (25) chimiquement en phase vapeur afin qu'il se dépose exclusivement où l'état de surface a été modifié.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat (11, 21) n'est pas plan.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le substrat (1, 21) est plan.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat (1, 11, 21) est à base de silicium cristallin.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement (5, 15, 25) est formé à partir d'un allotrope du carbone.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le revêtement (5, 15, 25) est formé à partir d'un composé à base de silicium.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une dernière étape suivante:

CH 704 467 A2

- déposer un deuxième matériau (9, 19, 29) sur au moins une partie du substrat (1, 11,21) non recouvert par le revêtement (5, 15, 25).

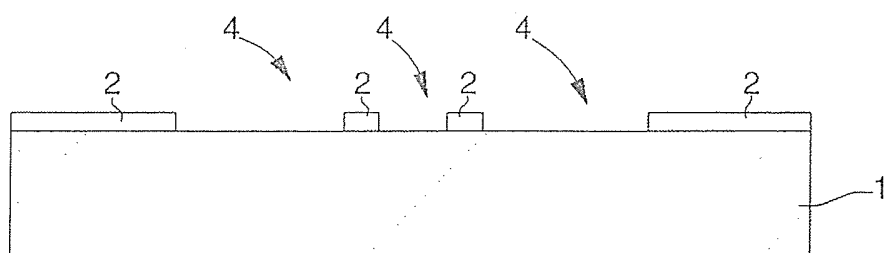


Fig. 1

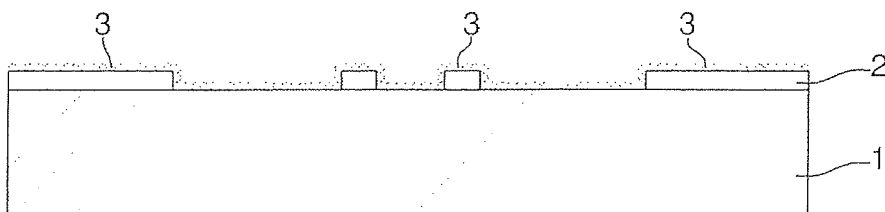


Fig. 2

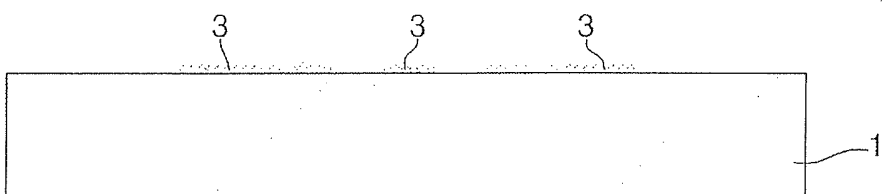


Fig. 3

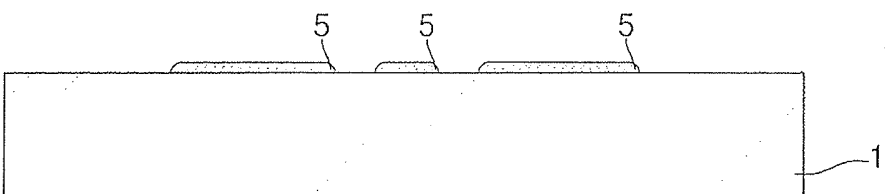


Fig. 4

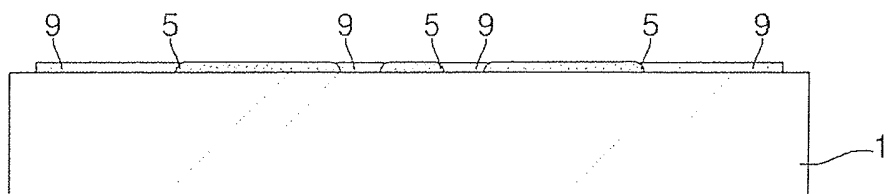


Fig. 5

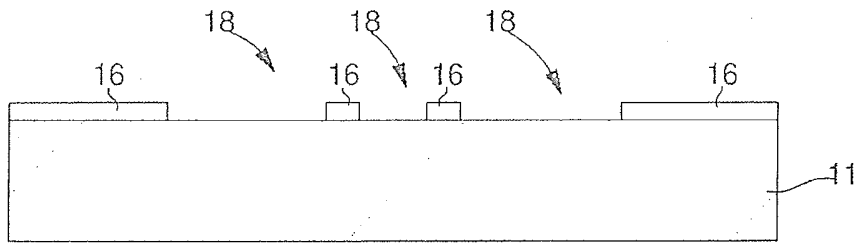


Fig. 6

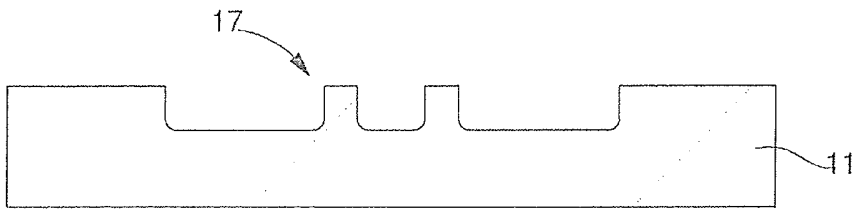


Fig. 7

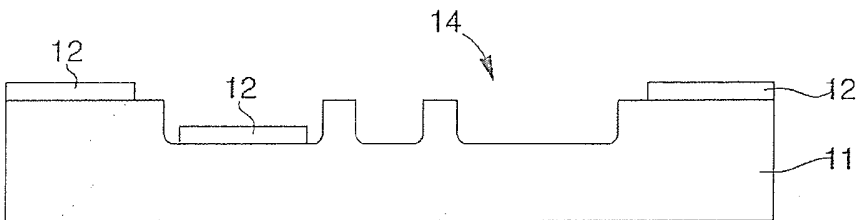


Fig. 8

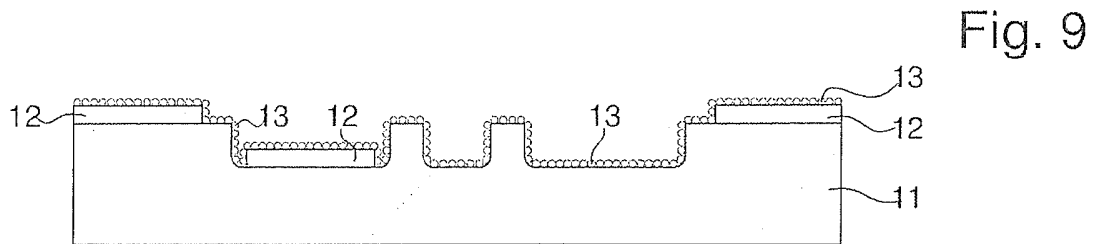


Fig. 9

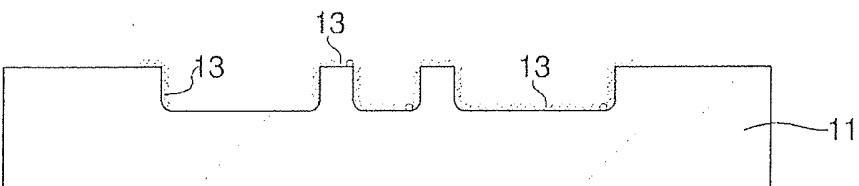


Fig. 10

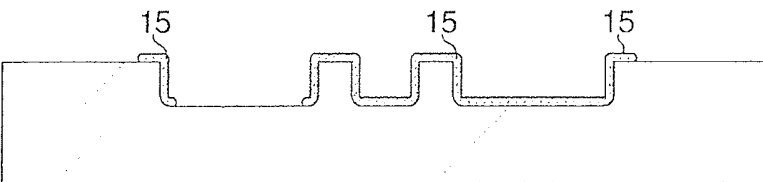


Fig. 11

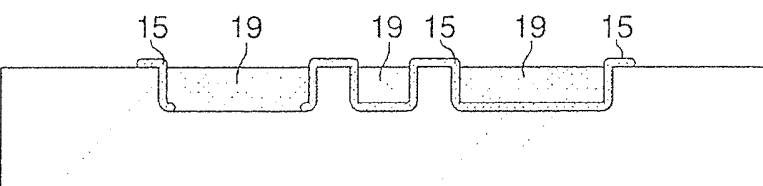


Fig. 12

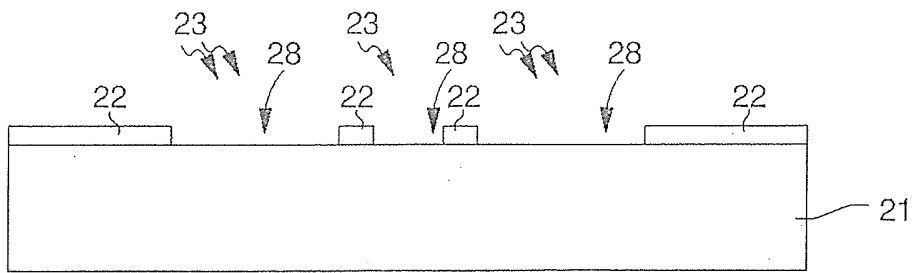


Fig. 13

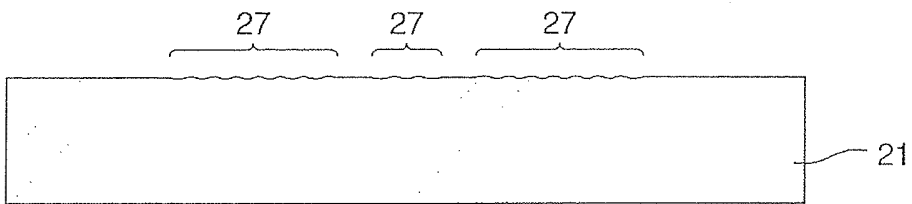


Fig. 14

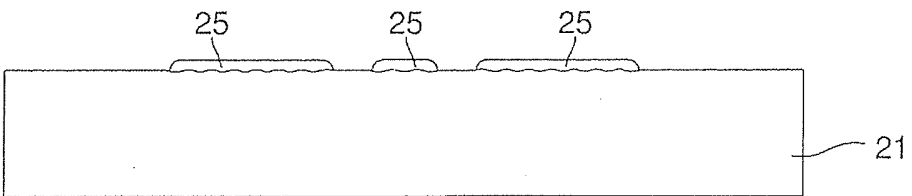


Fig. 15

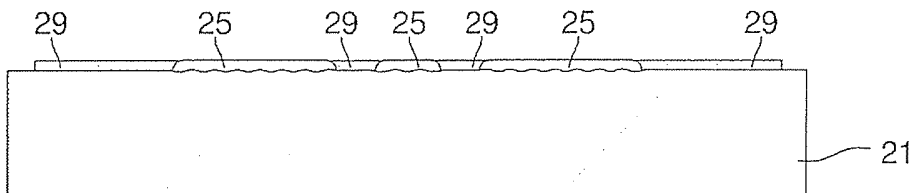


Fig. 16