

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 059 339

21 N° d'enregistrement national : 16 61646

51 Int Cl⁸ : C 23 C 16/448 (2017.01), C 23 C 16/442, 16/44,
G 02 B 5/28

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.11.16.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.06.18 Bulletin 18/22.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public — FR et CHANEL PARFUMS BEAUTE — FR.

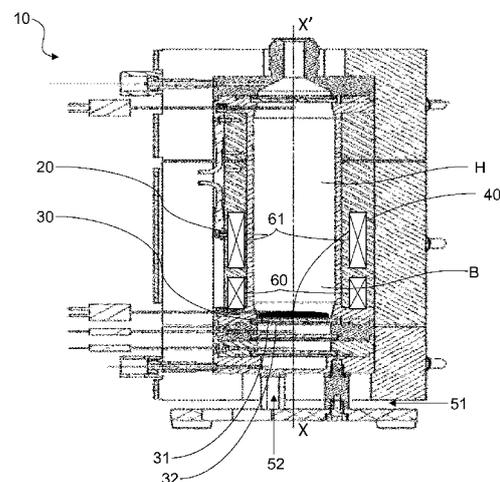
72 Inventeur(s) : DONET SEBASTIEN et ANGLADE CHRISTELLE.

73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public, CHANEL PARFUMS BEAUTE.

74 Mandataire(s) : BREVALEX Société à responsabilité limitée.

54 PROCEDE DE FORMATION DE FILMS DE DIOXYDE DE SILICIUM.

57 L'invention concerne un procédé de formation d'au moins un film de dioxyde de silicium sur un substrat (40) par une technique de dépôt chimique en phase vapeur dans une enceinte de dépôt (20), le procédé comprenant l'évaporation d'un précurseur organométallique sur une face du substrat (40) maintenue à une température comprise entre 200°C et 350°C, de préférence entre 250°C et 350°C, le précurseur organométallique comprenant du tétraacétoxy silane.



FR 3 059 339 - A1



PROCEDE DE FORMATION DE FILMS DE DIOXYDE DE SILICIUM

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé de formation d'un film de dioxyde de silicium. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de formation d'un film dioxyde de silicium à une température modérée et présentant les propriétés optiques compatibles avec la mise en œuvre d'un filtre interférentiel. Le filtre interférentiel peut être formé sur des microparticules, pour des applications en cosmétologie par exemple.

ART ANTÉRIEUR

La formation de films par dépôt chimique en phase vapeur (« CVD » ou « Chemical Vapor Deposition » selon la terminologie Anglo-Saxonne) est connue de l'homme du métier. Cette technique basée sur l'évaporation d'un précurseur sur une surface d'un substrat permet de former des films conformes à ladite surface.

Afin de favoriser la réactivité des précurseurs avec la surface du substrat, et surtout d'obtenir un film présentant une densité suffisante et/ou exempt d'impuretés dues à la décomposition des précurseurs, il peut être nécessaire de former ledit film à une température relativement élevée, par exemple supérieure à 450°C.

La CVD est notamment utilisée pour la formation de films de dioxyde de silicium dans l'industrie de la microélectronique, et met en œuvre des précurseurs organométalliques standards tels que du TEOS (tetraethoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). La température de formation du films de dioxyde de silicium est alors de l'ordre de 450°C par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (« PECVD » ou « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » selon la terminologie Anglo-Saxonne).

Toutefois, un film de dioxyde de silicium formé par CVD avec un précurseur standard à une température inférieure à 350°C sera de moindre qualité optique.

Plus particulièrement, sa densité diminue, et des impuretés dues à la décomposition des précurseurs restent piégées dans ledit film.

Cependant, certaines applications requièrent la formation de films de dioxyde de silicium relativement purs et denses à des températures modérées, par
5 exemples inférieures à 350°C.

Parmi les applications d'intérêt, nous pouvons citer la formation de filtres interférentiels, comprenant une alternance de films de dioxyde de silicium et de dioxyde de titane, sur des supports dispersés tels des microparticules (par exemple sphériques). Ces filtres interférentiels formés sur des microparticules sont notamment utilisés en
10 cosmétologie. Les films de dioxyde de titane, présentant les propriétés optiques requises pour la formation de filtres interférentiels, sont généralement formés par CVD (avec comme précurseur le « TIPP ») à des températures comprises entre 250°C et 350°C. Ainsi, sur le plan industriel afin de ne pas pénaliser les cadences de production, il est préférable de pouvoir former également les films de dioxyde de silicium dans une gamme de
15 température équivalente, et par CVD.

Il peut également être requis de former des films de dioxyde de silicium denses, exempts d'impuretés, et à basse température (par exemple entre 200 et 350°C) pour des applications en microélectronique, par exemple après la formation des interconnexions.

Ainsi, un but de la présente invention est de proposer un procédé de
20 formation d'un film de dioxyde de silicium à des températures modérées, et présentant les qualités requises pour la formation de filtres interférentiels.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de formation d'un filtre interférentiel comprenant un film de dioxyde de silicium formé à une température
25 modérée.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Les buts de l'invention sont au moins en partie atteints par un procédé de formation de films de dioxyde de silicium sur un substrat par une technique de dépôt chimique en phase vapeur dans une enceinte de dépôt, le procédé comprenant

l'évaporation, avantageusement l'évaporation flash, d'un précurseur organométallique sur une face du substrat maintenue à une température comprise entre 200°C et 350°C, de préférence entre 250°C et 350°C, le précurseur organométallique comprenant du tetraacetoxysilane.

5 Evaporation flash ou instantanée, nous entendons, pour le précurseur organométallique, d'une évaporation quasi immédiate. Autrement dit, lors d'une évaporation flash, est imposé au précurseur organométallique une élévation de température de la température ambiante à sa température d'évaporation en quelques millisecondes. Plus particulièrement, le précurseur organométallique est à température
10 ambiante lors de son injection, et prend la température du lit fluidisé lors de son passage dans l'enceinte de dépôt. L'élévation de température ainsi imposée au précurseur organométallique provoque son évaporation de manière quasi instantanée.

 Selon un mode de mise en œuvre, le précurseur organométallique est dilué dans un solvant organique, le solvant organique comprenant avantageusement au
15 moins un des solvants choisi parmi : un alcool (avantageusement l'isopropanol), un solvant aromatique (xylène, toluène), le cyclohexane.

 Selon un mode de mise en œuvre, le précurseur organométallique présente une concentration dans le solvant organique comprise entre 0,01 mol/L, et 0,03 mol/L.

20 Selon un mode de mise en œuvre, le précurseur organométallique est maintenu à une température comprise entre 80°C et 150°C avant d'être pulvérisé sur la face du substrat.

 Selon un mode de mise en œuvre, le substrat comprend des microparticules d'une taille comprise entre 100 nm et 500 µm, les micro particules étant
25 avantageusement des billes.

 Selon un mode de mise en œuvre, les microparticules comprennent au moins un des matériaux choisi parmi : alumine, carbure de silicium, dioxyde de titane, silicium, mica.

Selon un mode de mise en œuvre, les microparticules disposées sur une face principale d'un support poreux traversé sur toute son épaisseur E par un gaz inerte de sorte que les microparticules forment un lit fluidisé.

5 Selon un mode de mise en œuvre, le support est maintenu à une température inférieure à 200°C, avantageusement inférieure à 150°C, par exemple 110°C.

Selon un mode de mise en œuvre, l'évaporation du précurseur organométallique est exécutée selon de cycles d'évaporation, et en alternance avec des cycles d'injection de dioxygène dans l'enceinte de dépôt.

10 Selon un mode de mise en œuvre, une purge de l'enceinte de dépôt est exécutée avant chaque cycle d'évaporation et chaque cycle d'injection, de sorte que la pression dans ladite enceinte est inférieure à 30 mBar à l'issue de la purge.

Selon un mode de mise en œuvre, à l'issue de chaque cycle d'évaporation et de chaque cycle d'injection, la pression dans l'enceinte de dépôt est supérieure à 100 mBar et 60 mBar, respectivement.

15 Selon un mode de mise en œuvre, chaque cycle d'évaporation dure de 5 secondes à 20 secondes.

Selon un mode de mise en œuvre, entre 20 et 100 cycles d'évaporation et d'injection sont exécutés.

20 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un filtre interférentiel comprenant au moins un film de dioxyde de silicium formé par le procédé de formation de films de dioxyde de silicium sur un substrat par une technique de dépôt chimique en phase vapeur.

Selon un mode de mise en œuvre, au moins un film de dioxyde de titane est formé par CVD, avantageusement à une température comprise entre 250°C et 350°C.

25 Selon un mode de mise en œuvre, l'au moins un film de dioxyde de silicium et l'au moins un film de dioxyde de titane sont formés de sorte que le filtre interférentiel comprenne une alternance de films de dioxyde de titane et de films de dioxyde de silicium.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront dans la description qui va suivre du procédé de formation de films de dioxyde de silicium selon l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- 5 - la figure 1 est une représentation schématique d'un dispositif de formation de films par CVD adapté pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention,
- la figure 2 est une image par microscopie à balayage électronique en coupe (selon l'épaisseur) d'une filtre interférentiel formé sur une bille de silice, le filtre interférentiel comprenant un empilement de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, et obtenu selon
- 10 un mode de réalisation de l'invention,
- la figure 3 est une représentation graphique de courbes de réflectivité (donnée en « % » selon l'axe vertical), en fonction de la longueur d'onde (donnée en « nm » selon l'axe horizontal) d'une couche de SiO_2 formée sur un substrat de silicium, plus particulièrement, les courbes A et B, représentent, respectivement, les réflectivités
- 15 théoriques d'une couche de SiO_2 selon des polarisation s et p, et selon une incidence à 45° par rapport à la normale, et les courbes A' et B', représentent, respectivement, les réflectivités d'une couche de SiO_2 , obtenue selon la présente invention, selon des polarisation s et p, et selon une incidence à 45° par rapport à la normal,
- la figure 4 est une représentation graphique de la courbe de
- 20 réflectivité (donnée en « % » selon l'axe vertical), en fonction de la longueur d'onde (donnée en « nm » selon l'axe horizontal) d'un filtre interférentiel formé selon la présente invention, plus particulièrement le filtre interférentiel est formé sur des billes de silice qui comprennent, successivement et à partir de la surface des billes de silice, un film de dioxyde de titane de 97 nm, un film de dioxyde de silicium de 135 nm, un film de dioxyde de titane
- 25 de 86 nm, et un film de dioxyde de silicium de 60 nm.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Pour les différents modes de mise en œuvre, les mêmes références seront utilisées pour des éléments identiques ou assurant la même fonction, par souci de simplification de la description.

5 L'invention décrite de manière détaillée ci-dessous met en œuvre un procédé de formation de films de dioxyde de silicium. Plus particulièrement, les films de dioxyde de silicium sont formés par CVD et dans une gamme de températures modérées, à savoir entre 200°C et 350°C. Aussi, afin de conférer à ces films de dioxyde de silicium la
10 qualité requise pour la formation de filtres interférentiels, compte tenu de leur température de formation, un précurseur organométallique comprenant du tetraacetoxy silane (ci-après $\text{Si}(\text{OAc})_4$) est utilisé lors de la formation desdits films.

A la figure 1, on peut voir un dispositif de dépôt chimique en phase vapeur 10 adapté pour la mise en œuvre de l'invention.

15 La présente invention comprend la formation de films de dioxyde de silicium par CVD sur un substrat.

Par substrat, on entend aussi bien un substrat massif que des microparticules.

Le substrat massif peut être un substrat comprenant un matériau semi-conducteur, isolant, ou métallique.

20 Le substrat massif peut comprendre des dispositifs microélectroniques, et/ou optiques.

Nous limitons la suite de la description à la formation de films sur des microparticules, sachant que l'homme du métier, avec ses connaissances générales, peut adapter le procédé selon l'invention à des substrats massifs de grande taille.

25 Les microparticules peuvent comprendre au moins un des matériaux choisis parmi : alumine, carbure de silicium, dioxyde de titane, silicium, silicate de type mica.

Les microparticules 40 peuvent avoir une taille comprise entre 100 nm et 500 μm .

Les microparticules 40 peuvent avantageusement être des billes.

Par taille des microparticules, on entend la plus grande des dimensions desdites microparticules. Par ailleurs, au sens de l'invention, toutes les microparticules 40 d'un même lot ne présentent pas nécessairement la même taille. Aussi, dès lors que l'on considère un lot de microparticules présentant une taille donnée, il est clair que ladite taille est une taille moyenne.

Lors de la formation du film de dioxyde de silicium, les microparticules 40 peuvent former un lit fluidisé.

Par lit fluidisé, on entend un ensemble de microparticules mises en suspension par un courant gazeux ascendant. A cet égard l'homme du métier peut consulter le document [1] cité à la fin de la description.

Afin de mettre en œuvre le procédé de formation de films de dioxyde de silicium, les microparticules sont disposées dans une enceinte de dépôt 20, s'étendant selon un axe XX' , du dispositif de dépôt chimique en phase vapeur 10.

L'enceinte de dépôt 20 comprend dans sa partie basse B un support 30 sur lequel repose les microparticules 40.

Le support 30 comprend deux faces principales 31 et 32 parallèles entre elles (et perpendiculaires à l'axe XX').

Le support 30 est avantageusement poreux de sorte qu'un gaz puisse le traverser sur toute son épaisseur E. L'épaisseur E du support 30 est la distance la plus courte entre les faces principales 31 et 32. Le support 30 peut comprendre au moins un des matériaux choisis parmi : aluminium, acier type inox.

Ainsi, dès lors que des microparticules 40 sont disposées sur le support 30, et que ce dernier est traversé par un gaz sur toute son épaisseur E, lesdites microparticules sont mises en mouvement et un lit fluidisé est créé. Par exemple, le gaz permettant la mise en œuvre du lit fluidisé entre dans l'enceinte de dépôt 20 par une première entrée 51. Cette configuration est donc particulièrement avantageuse, dès lors que l'on veut former un film sur toute la surface de chacune des microparticules. En effet, aussitôt que les microparticules forment un lit fluidisé, toute leur surface est exposée à un gaz réactif susceptible d'être présent dans l'enceinte de dépôt 20. Plus particulièrement, statistiquement, chaque portion de surface de chacune des microparticules formant le lit

fluidisé est exposée au gaz réactif de manière équivalente (en terme de durée et de quantité de gaz réactif), de sorte que la formation du film est homogène sur chacune des microparticules et entre les microparticules.

5 Par gaz réactif, nous entendons un gaz adapté pour réagir chimiquement avec la surface des microparticules est ainsi former un film, la nature du gaz réactif sera discuté plus tard dans la description. Par ailleurs, nous notons que le gaz réactif traverse d'abord le support 30, sur toute son épaisseur E, avant d'atteindre le lit fluidisé formé par les microparticules 40.

10 Par ailleurs, le dispositif de dépôt chimique en phase vapeur 10 comprend deux systèmes de régulation thermique 60 et 61 (pour le chauffage et le refroidissement), disposés respectivement dans la partie basse B et la partie haute H de l'enceinte de dépôt 20. Cette disposition permet de chauffer de manière différenciée les parties basse B et haute H de l'enceinte de dépôt 20. Plus particulièrement, le lit fluidisé de microparticules en suspension dans le volume de l'enceinte de dépôt 20 peut être chauffé à une
15 température plus élevée que le support 30. Plus particulièrement, le support 30 peut être maintenu, par le système de régulation thermique 60, à une température inférieure à la température de réaction ou de décomposition des gaz réactifs qui sont susceptibles de le traverser, évitant ainsi tout colmatage dudit support 30.

20 Par exemple, la température du lit fluidisé formé par les microparticules 40, à proximité ou dans la partie haute H de l'enceinte de dépôt, peut être comprise entre 200°C et 350°C, avantageusement entre 250°C et 350°C.

La température du support 30 peut être comprise entre 100°C et 150°C.

25 Le procédé de formation de films de dioxyde de silicium comprend l'évaporation d'un précurseur organométallique dans l'enceinte de dépôt 20. Par pulvérisation dans l'enceinte de dépôt 20, on entend que le précurseur organométallique est introduit dans l'enceinte de dépôt 20 sous forme d'une solution finement divisée. Par ailleurs, l'évaporation du précurseur organométallique se fait sur la surface des microparticules.

Il est entendu que le précurseur organométallique est un gaz réactif.

Par ailleurs, le précurseur organométallique est introduit dans l'enceinte de dépôt par une seconde entrée 52.

Selon l'invention, le précurseur organométallique est du tetraacetoxy silane. Ce composé chimique est particulièrement avantageux puisqu'il se décompose à partir de 175°C, et permet donc de former des films de dioxyde de silicium sur la surface des microparticules, les microparticules étant avantageusement mises sous forme d'un lit fluidisé.

Il est entendu, sans qu'il soit nécessaire de le préciser, que le tetraacetoxy silane réagit avec une espèce chimique oxydante pour former un film de dioxyde de silicium par CVD. L'espèce oxydante peut par exemple être du dioxygène, de l'ozone, de la vapeur d'eau.

La surface des microparticules formant le lit fluidisé est alors avantageusement maintenue à une température comprise entre 200°C et 350°C, préférentiellement entre 250°C et 350°C.

De manière avantageuse, le tetraacetoxy silane, avant d'être injecté dans l'enceinte de dépôt, peut être dilué dans un solvant organique.

Le solvant organique peut avantageusement comprendre au moins un des solvants choisis parmi : isopropanol, du cyclohexane, un solvant aromatique (par exemple du toluène, du xylène).

Les inventeurs ont par ailleurs démontré que le pouvoir solvatant de l'isopropanol permet d'obtenir une excellente accroche du tetraacetoxy silane sur la surface des microparticules 40, favorisant ainsi la réactivité dudit précurseur avec la surface des microparticules 40.

Après dilution, la concentration du tetraacetoxy silane peut être comprise entre 0,01 mol/L, et 0,15 mol/L.

Toujours de manière avantageuse, avant d'être injecté dans l'enceinte de dépôt, le tetraacetoxy silane peut être maintenu à une température comprise entre 80°C et 150°C, par exemple 100°C.

Le procédé de formation de films de dioxyde de silicium selon l'invention peut comprendre en outre l'injection de dioxygène dans l'enceinte de dépôt 20.

Le dioxygène peut être injecté dans l'enceinte à température ambiante. Autrement dit, la température de l'oxygène, dès qu'il est dans l'enceinte, est imposée par la température à l'intérieur de ladite enceinte.

5 La dioxygène est destiné à réagir avec le tetraacetoxy silane pour former un film de dioxyde de silicium sur la surface des microparticules 40.

De manière avantageuse, l'injection (l'évaporation) du tetraacetoxy silane peut être exécutée selon de cycles d'évaporation, et en alternance avec des cycles d'injection de dioxygène dans l'enceinte de dépôt 20. Autrement dit, l'injection du tetraacetoxy silane et l'injection du dioxygène sont exécutées sur des plages temporelles
10 différentes, et sans recouvrement (autrement dit distinctes). Nous parlons de CVD pulsée.

La CVD pulsée permet de mieux contrôler la décomposition des espèces, donc de mieux maîtriser les cinétiques de dépôt, donc les vitesses de dépôt. Ceci est d'autant plus important lorsque les épaisseurs déposées sont très faibles.

Nous parlons de cycles d'évaporation dès lors qu'il s'agit de l'injection du
15 tetraacetoxy silane, et cycles d'injection dès qu'il s'agit de l'injection de dioxygène.

Le dioxygène injecté lors des cycles d'injection peut être mélangé avec un gaz inerte, par exemple de l'azote. Dans ce cas de figure, la proportion d'azote par rapport au dioxygène peut être comprise entre 30% et 60 %, par exemple 50%.

Toujours de manière avantageuse, une purge de l'enceinte de dépôt 20
20 est exécutée avant chaque cycle d'évaporation et chaque cycle d'injection, de sorte que la pression dans ladite enceinte est inférieure à 30 mBar à l'issue de la purge. La purge peut être exécutée par un système de pompage connecté à l'enceinte de dépôt 20.

A l'issue de chaque cycle d'évaporation, la pression dans l'enceinte de
25 dépôt 20 peut être supérieure à 100 mBar.

A l'issue de chaque cycle d'injection, la pression dans l'enceinte de dépôt
20 peut être supérieure à 60 mBar.

Les cycles d'évaporation peuvent durer de 5 secondes à 20 secondes.

De manière avantageuse, 20 à 100 cycles d'évaporation et d'injection peuvent être exécutés.

Ainsi, bien que formés à des températures relativement basses (inférieure à 350°C), les films de dioxyde de silicium présentent une densité ainsi que des propriétés optiques comparables à celles du même film formé à plus haute température avec un précurseur organométallique standard. La figure 3 compare par ailleurs les propriétés optiques (réflectivité) d'une couche de SiO₂ de 93 nm d'épaisseur formée sur un substrat plan de silicium selon le procédé inventif, avec la réflectivité théorique d'un film de SiO₂ de même épaisseur également formé sur un substrat plan de silicium. On observe ainsi sur la figure 3 que le film formé selon le procédé inventif a des propriétés optiques très voisines de ce qui est théoriquement attendu.

Ainsi, le procédé de formation d'un film de dioxyde de silicium sur les microparticules peut comprendre les étapes suivantes :

- l'introduction des microparticules dans l'enceinte de dépôt, plus particulièrement sur le support 30 ;
- la formation du lit fluidisé par passage d'un courant gazeux ascendant au travers du support 30 ;
- le chauffage de la zone de l'enceinte occupée par le lit fluidisé à une température comprise entre 200°C et 350°C, et le chauffage du support 30 à une température inférieure à 200°C, avantageusement inférieure à 110°C ;
- la pluvérisation de tetraacétoxysilane
- l'injection de dioxygène.

Le procédé de formation de films de dioxyde de silicium peut avantageusement être mis en œuvre pour la formation de filtres interférentiels.

Le filtre interférentiel peut comprendre un empilement d'un film de dioxyde de silicium et un film de dioxyde de titane.

Le film d'oxyde de titane est avantageusement formé par CVD avec du TTIP (Tetraisopropoxyde de titane) comme précurseur, par exemple dilué dans du toluène ou de l'isopropanol à une concentration de 0,3 Mol/L.

Les conditions de formation du film de dioxyde de silicium selon l'invention sont transposables à la formation du film de dioxyde de titane.

Les films de dioxyde de silicium et de dioxyde de titane sont avantageusement formés dans le même dispositif de dépôt chimique en phase vapeur 10.

La formation du filtre interférentiel ne se limite pas à un empilement d'un film de dioxyde de titane (TiO_2) et d'un film de dioxyde de silicium (SiO_2).

5 Le filtre interférentiel peut comprendre un empilement de 3 films selon la séquence $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Le filtre interférentiel peut comprendre un empilement de 4 films selon la séquence $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

10 La conception du filtre interférentiel (nombre de films ainsi que leur épaisseur) fait partie des connaissances générales de l'homme du métier.

Le filtre interférentiel est avantageusement formé sur des microparticules, par exemple des billes de 100 micromètres de diamètre.

Les inventeurs ont ainsi formé des filtres interférentiels sur des billes de 100 micromètres de diamètre comprenant un empilement de 5 films (figure 2).

15 L'empilement des 5 films comprend dans l'ordre, un film de dioxyde de titane de 72 nm, un film de dioxyde de silicium de 50 nm, un film de dioxyde de titane de 150 nm, un film de dioxyde de silicium de 72 nm, un film de dioxyde de titane de 72 nm.

20 Toujours à titre d'exemple, un filtre interférentiel formé sur des billes de silice, et comprenant, successivement et à partir de la surface de la bille de silice, un film de dioxyde de titane de 97 nm, un film de dioxyde de silicium de 135 nm, un film de dioxyde de titane de 86 nm, et un film de dioxyde de silicium de 60 nm, présentera une couleur rouge.

25 Le procédé de formation des films de dioxyde de silicium selon la présente invention ne se limite pas à la formation de filtres interférentiels pour la cosmétologie. En effet, ce procédé de formation de films de dioxyde de silicium est avantageusement mis en oeuvre pour la fonctionnalisation de poudres utilisées en impression 3D, dans le domaine photovoltaïque, pour la réalisation d'électrodes activables dans le visible (pour des plasmas à décharge à barrière diélectrique), ou dans le domaine de traitement de l'air.

REFERENCES

- [1] C. Vahlas et al., « Fluidization, Spouting, and Metal–Organic CVD of Platinum Group Metals on Powders”, Chem. Vap. Deposition, Volume 8, Issue 4, July, 2002, pages 127–144.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de formation d'au moins un film de dioxyde de silicium sur un substrat (40) par une technique de dépôt chimique en phase vapeur dans une enceinte de dépôt (20), le procédé comprenant l'évaporation d'un précurseur organométallique sur une face du substrat (40) maintenue à une température comprise entre 200°C et 350°C, de préférence entre 250°C et 350°C, le précurseur organométallique comprenant du tetraacetoxysilane.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le précurseur organométallique est dilué dans un solvant organique, le solvant organique comprenant avantageusement au moins un des solvant choisi parmi : un alcool, un solvant aromatique (xylene, toluene), cyclohexane
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le précurseur organométallique présente une concentration dans le solvant organique comprise entre 0,01 mol/L, et 0, 15 mol/L.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le précurseur organométallique est maintenu à une température comprise entre 80°C et 150°C avant d'être pulvérisé sur la face du substrat (40).
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le substrat (40) comprend des microparticules (40) d'une taille comprise entre 100 nm et 500 µm, les microparticules (40) étant avantageusement des billes.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel les microparticules (40) comprennent au moins un des matériaux choisi parmi : alumine, carbure de silicium, dioxyde de titane, silicium, mica.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel les microparticules (40) disposées sur une face principale (32) d'un support (30) poreux traversé sur toute son épaisseur E par un gaz inerte de sorte que les microparticules (40) forment un lit fluidisé.

5

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le support est maintenu à une température inférieure à 200°C, avantageusement inférieure à 150°C, par exemple 110°C.

10

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'évaporation du précurseur organométallique est exécutée selon de cycles d'évaporation, et en alternance avec des cycles d'injection de dioxygène dans l'enceinte de dépôt (20).

15

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel une purge de l'enceinte de dépôt (20) est exécutée avant chaque cycle d'évaporation et chaque cycle d'injection, de sorte que la pression dans ladite enceinte est inférieure à 30 mBar à l'issue de la purge.

20

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel à l'issue de chaque cycle d'évaporation et de chaque cycle d'injection, la pression dans l'enceinte de dépôt (20) est supérieure à 100 mBar et 60 mBar, respectivement.

25

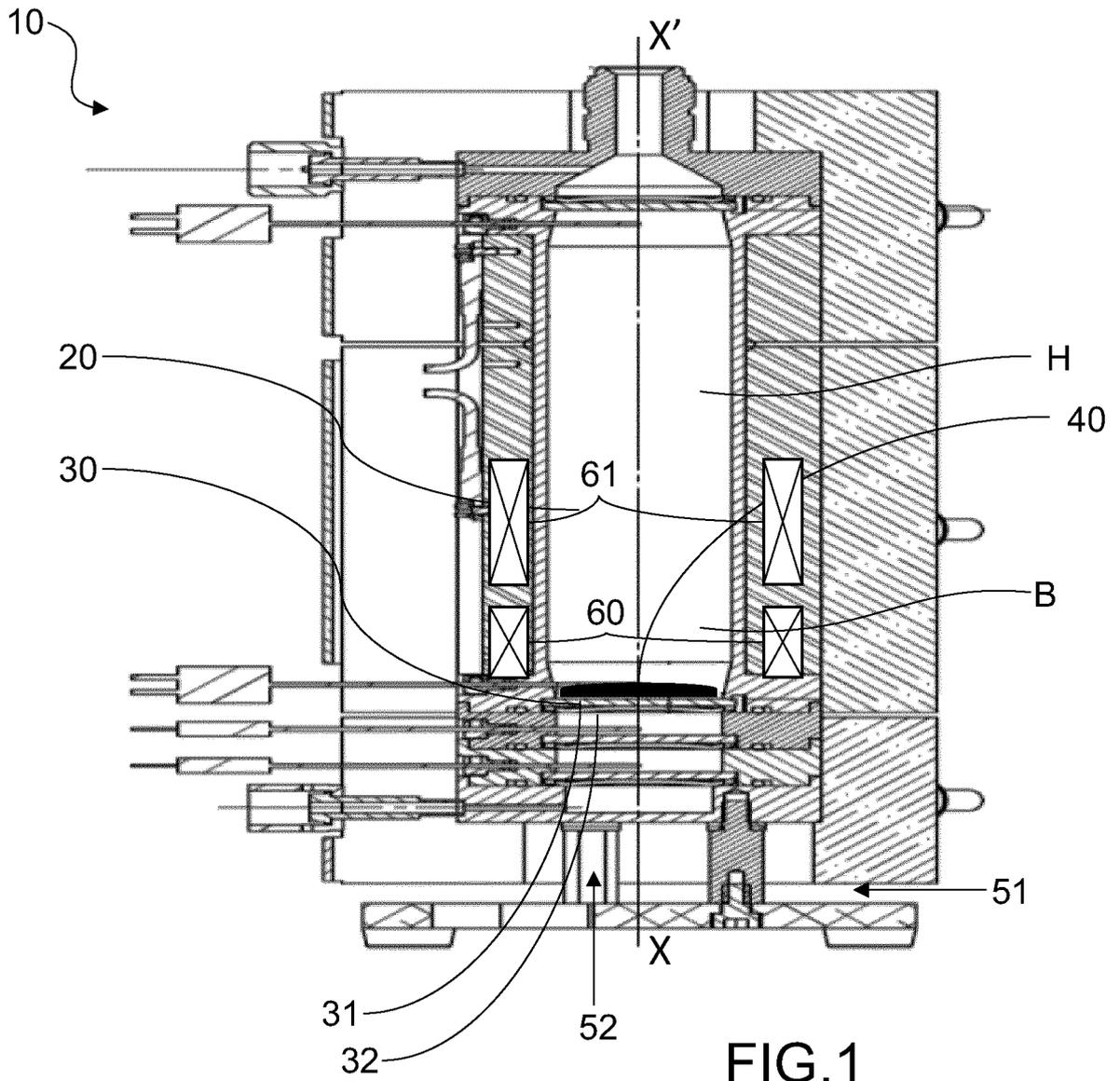
12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel chaque cycle d'évaporation dure de 5 secondes à 20 secondes et/ou entre 20 et 100 cycles d'évaporation et d'injection sont exécutés.

13. Procédé de fabrication d'un filtre interférentiel comprenant au moins un film de dioxyde de silicium formé selon l'une des revendications 1 à 12.

14. Procédé de fabrication selon la revendication 13, dans lequel au moins un film de dioxyde de titane est formé par CVD, avantageusement à une température comprise entre 250°C et 350°C.

5 15. Procédé de fabrication selon la revendication 14, dans lequel l'au moins un film de dioxyde de silicium et l'au moins un film de dioxyde de titane sont formés de sorte que le filtre interférentiel comprenne une alternance de films de dioxyde de titane et de films de dioxyde de silicium.

1/4



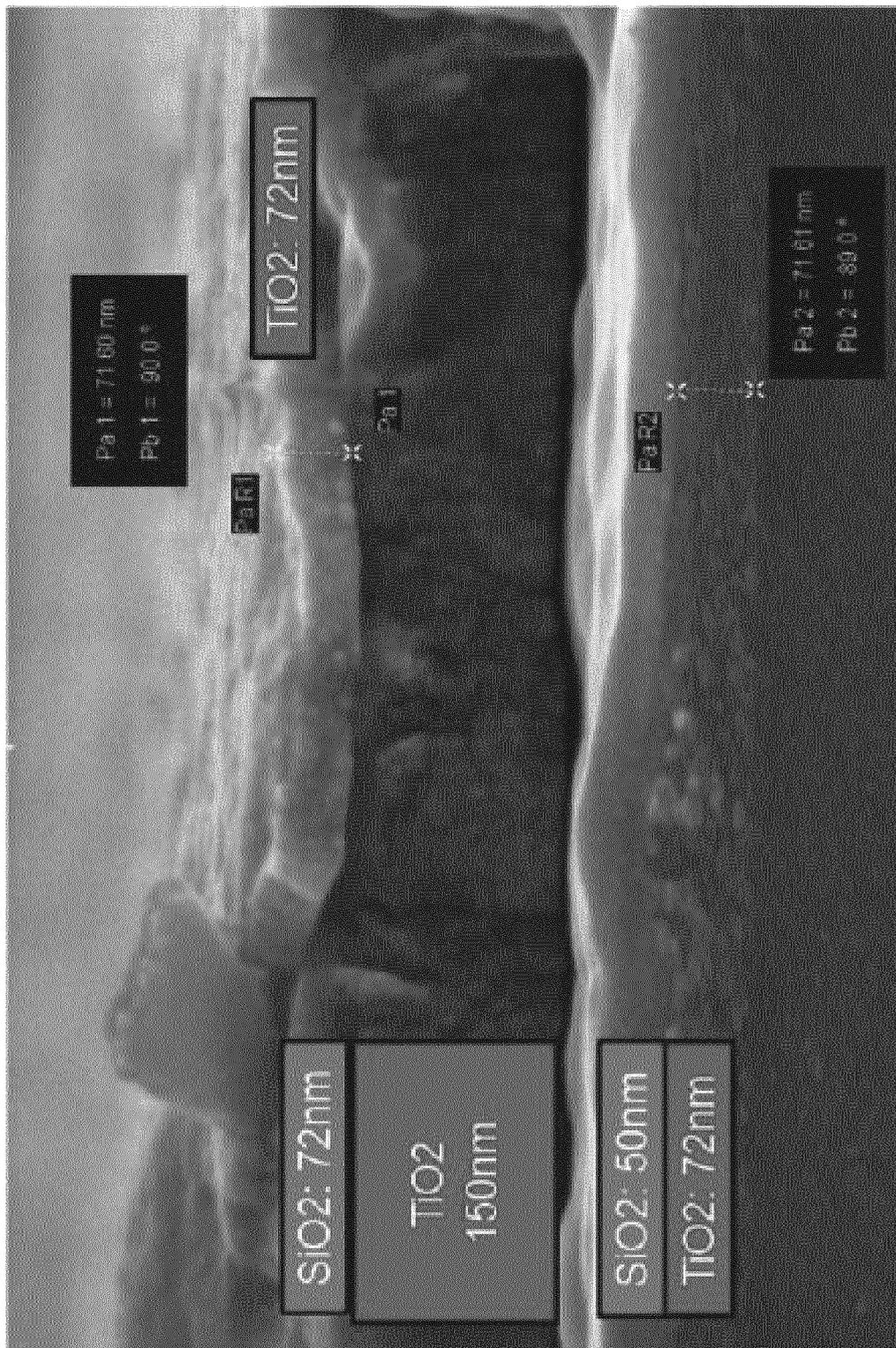


FIG.2

3/4

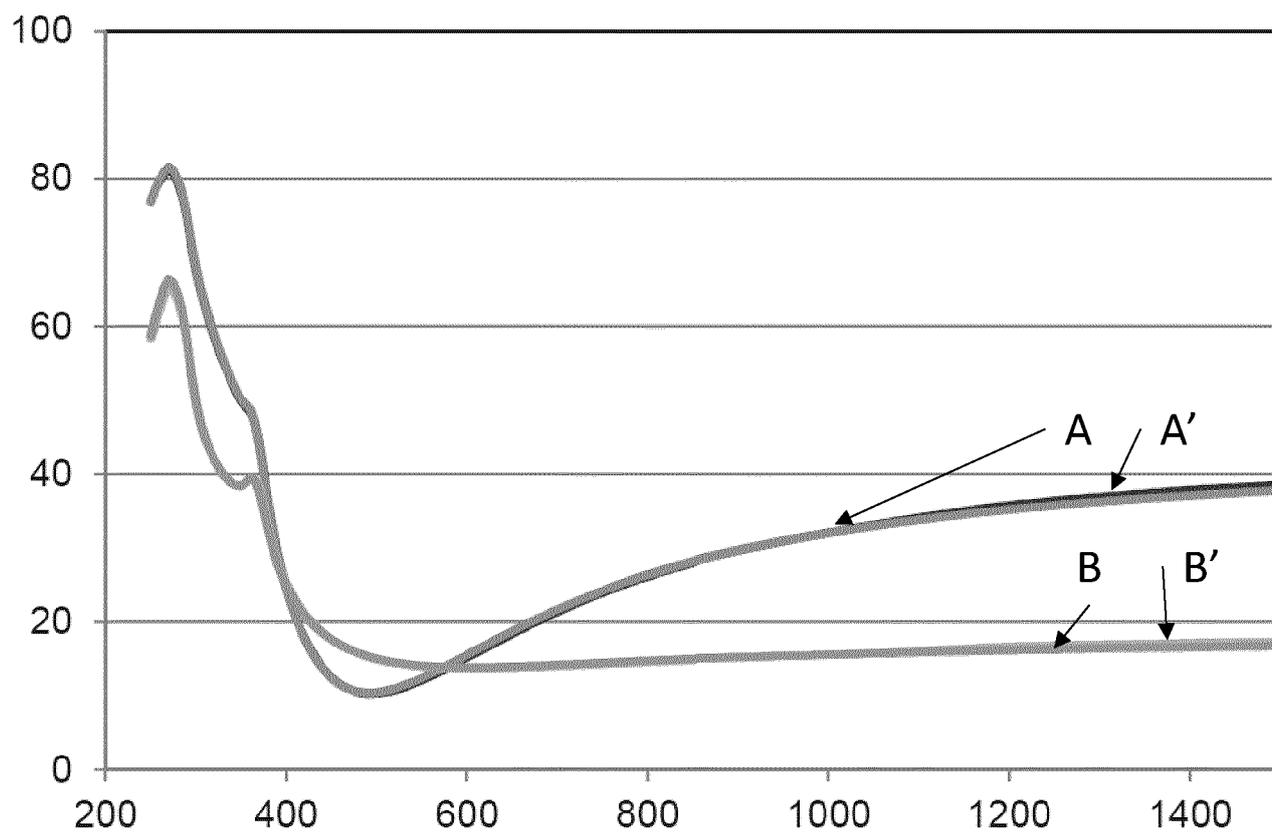


FIG.3

4/4

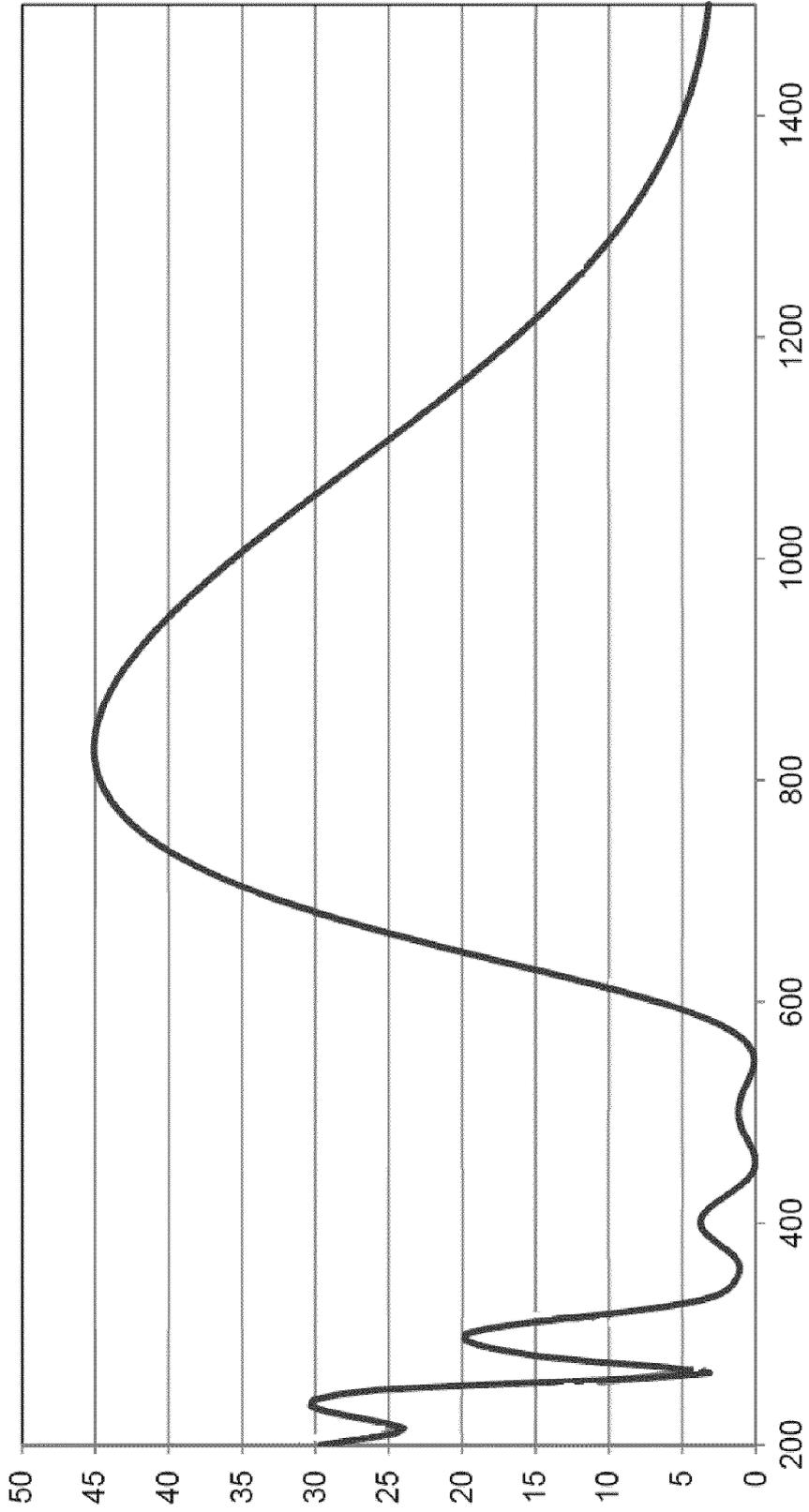


FIG.4

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 832117
FR 1661646

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 607 504 A (SCHMID RAIMUND [DE] ET AL) 4 mars 1997 (1997-03-04)	1,5-8, 13-15	C23C16/448 C23C16/442
Y	* colonne 1, lignes 15-25 * * colonne 2, lignes 19-54 * * colonne 3, lignes 45-49 * * colonne 4, lignes 20-26,53-67 * * colonne 5, ligne 63 - colonne 6, ligne 50 *	2,3	C23C16/44 G02B5/28
X	US 5 505 991 A (SCHMID RAIMUND [DE] ET AL) 9 avril 1996 (1996-04-09) * colonne 2, lignes 35-40,46-47,59-67 * * colonne 3, lignes 14-22,64-67 * * colonne 4, lignes 27-54; revendications 1,7,9 *	1,5-8, 13-15	
X	US 2012/276292 A1 (DUSSARRAT CHRISTIAN [US] ET AL) 1 novembre 2012 (2012-11-01) * alinéas [0058], [0060], [0061], [0063] *	1,4,8-12	
Y	US 2004/234418 A1 (LAPORTE FRANCK [FR] ET AL) 25 novembre 2004 (2004-11-25) * exemple 2 *	2,3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C23C C09C
X	MARUYAMA T ET AL: "Silicon dioxide thin films prepared by photochemical vapor deposition from silicon tetraacetate", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 232, no. 2, 25 septembre 1993 (1993-09-25), pages 201-203, XP025732682, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/0040-6090(93)90009-E [extrait le 1993-09-25] * le document en entier *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 juin 2017		Castagné, Caroline	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1661646 FA 832117**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-06-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5607504	A	04-03-1997	CA 2160836 A1	22-04-1996
			DE 4437753 A1	25-04-1996
			EP 0708154 A2	24-04-1996
			FI 954962 A	22-04-1996
			JP 3717980 B2	16-11-2005
			JP H08209024 A	13-08-1996
			US 5607504 A	04-03-1997

US 5505991	A	09-04-1996	CA 2160835 A1	22-04-1996
			DE 4437752 A1	25-04-1996
			EP 0708155 A2	24-04-1996
			FI 954961 A	22-04-1996
			JP H08209025 A	13-08-1996
			US 5505991 A	09-04-1996

US 2012276292	A1	01-11-2012	AT 482301 T	15-10-2010
			CN 101171366 A	30-04-2008
			EP 1861519 A2	05-12-2007
			JP 5329218 B2	30-10-2013
			JP 5631958 B2	26-11-2014
			JP 2006261434 A	28-09-2006
			JP 2008533731 A	21-08-2008
			JP 2013070077 A	18-04-2013
			KR 20070114393 A	03-12-2007
			KR 20090107090 A	12-10-2009
			KR 20120044992 A	08-05-2012
			KR 20130027573 A	15-03-2013
			KR 20140069192 A	09-06-2014
			KR 20150047631 A	04-05-2015
			TW 1435387 B	21-04-2014
			TW 201403715 A	16-01-2014
			US 2009232985 A1	17-09-2009
US 2012276292 A1	01-11-2012			
WO 2006097525 A2	21-09-2006			

US 2004234418	A1	25-11-2004	AT 443553 T	15-10-2009
			CA 2458573 A1	06-03-2003
			CN 1549738 A	24-11-2004
			EP 1420866 A1	26-05-2004
			FR 2829037 A1	07-03-2003
			JP 4112491 B2	02-07-2008
			JP 2005500154 A	06-01-2005
			KR 20040044493 A	28-05-2004
			US 2004234418 A1	25-11-2004
			WO 03018161 A1	06-03-2003
