

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 décembre 2011 (08.12.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/151561 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C23C 30/00 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01) C23C 14/58 (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01) C23C 14/18 (2006.01)

F-31670 Labege (FR). QUESNEL, Etienne [FR/FR]; 17 Allée du Bouilleur de cru, F-38240 Meylan (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2011/051145

(74) Mandataires : VUILLERMOZ, Bruno et al.; Cabinet Laurent & Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, F-69574 DARDILLY Cédex (FR).

(22) Date de dépôt international :

19 mai 2011 (19.05.2011)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1054311 2 juin 2010 (02.06.2010) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 Rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BEDEL, Laurent [FR/FR]; Les Vignes de Quaix, F-38950 Quaix En Chartreuse (FR). CAYRON, Cyril [FR/FR]; 11 Rue Blériot, F-38100 Grenoble (FR). JOUVE, Michel [FR/FR]; 11C Avenue Marius Chorot, F-38430 Moirans (FR). MAURY, Francis [FR/FR]; 13 Rue Bernard Dard,

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2011/151561 A1

(54) Title : METHOD FOR DIFFUSING METAL PARTICLES WITHIN A COMPOSITE LAYER

(54) Titre : Procédé de diffusion de particules métalliques au sein d'une couche composite

(57) Abstract : The invention relates to a method for diffusing metal particles contained in a composite layer which has been previously deposited on a substrate, said composite layer further including at least one dielectric matrix. According to said method, the diffusion of said metal particles towards said substrate is carried out by means of a plasma treatment.

(57) Abrégé : L'invention vise un procédé de diffusion de particules métalliques comprises dans une couche composite préalablement déposée sur un substrat, ladite couche composite comprenant en outre au moins une matrice diélectrique. Selon ce procédé, la diffusion desdites particules métalliques vers ledit substrat est réalisée à l'aide d'un traitement plasma.

**PROCEDE DE DIFFUSION DE PARTICULES METALLIQUES AU SEIN
D'UNE COUCHE COMPOSITE**

DOMAINE DE L'INVENTION

5

La présente invention concerne un procédé de diffusion de particules métalliques dans une couche composite comprenant une matrice diélectrique et lesdites particules métalliques.

10 Les domaines d'application de la présente invention comprennent notamment la microélectronique, le photovoltaïque, l'optique, la catalyse, les capteurs.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

15 Les couches minces, ou matrices, comprenant des particules métalliques et notamment des nanoparticules métalliques possèdent des caractéristiques spécifiques à leurs structure et composition. Selon le cas, ces couches composites peuvent ainsi présenter des propriétés électriques, catalytiques, optiques ou magnétiques par exemple.

20 Afin d'envisager diverses applications, notamment dans les domaines suscités, il est important de pouvoir contrôler la structure de ces couches minces comprenant des particules métalliques pour anticiper les propriétés finales. Par exemple, les couches composites peuvent présenter un effet de résonance plasmon de surface renforçant l'absorption de la lumière et influençant ainsi le rendement d'une cellule
25 photovoltaïque. Il existe donc un besoin évident de contrôler les caractéristiques de la couche composite.

Ces couches composites peuvent être obtenues par un procédé de dépôt de composite sur un substrat. Le dépôt est généralement réalisé selon des techniques connues de
30 l'homme du métier, à savoir soit par voie humide (imprégnation, sol-gel) soit par voie sèche (PVD, CVD).

Le dépôt par PVD (selon l'acronyme anglo-saxon « *Physical Vapor Deposition* ») est un dépôt physique en phase vapeur par évaporation sous vide alors que le dépôt par
35 CVD (selon l'acronyme anglo-saxon « *Chemical Vapor Deposition* ») est un dépôt chimique en phase vapeur.

Les couches composites ainsi obtenues peuvent présenter une structure homogène ou multicouche selon le mode de préparation utilisé.

5 Lorsque la matrice et les particules métalliques sont déposées simultanément, ces dernières sont noyées dans la matrice laissant un faible taux affleurer la surface de la matrice. Un tel dépôt est homogène, notamment dans l'épaisseur du film ou de la couche mince.

10 En revanche, lorsque le dépôt est réalisé en plusieurs étapes distinctes et successives, une architecture multicouche est obtenue. Dans cette architecture, aussi appelée structure « sandwich », le dépôt de la matrice et le dépôt des particules métalliques sont réalisés séquentiellement. Ainsi, les particules métalliques peuvent être isolées au sein de la matrice si la couche finale consiste en un dépôt de matrice.

15 Bien que ces deux procédés demeurent bien distincts l'un de l'autre et que les dépôts ainsi obtenus présentent chacun leurs propres caractéristiques, les particules métalliques peuvent évoluer dans les deux cas. Elles peuvent changer de taille, de forme et diffuser pendant le procédé d'élaboration. Le contrôle de la structure de la couche composite et donc de ses propriétés devient ainsi très aléatoire, notamment en
20 termes de reproductibilité.

Il est établi qu'un post traitement de couches composites permet de modifier ou de contrôler la forme, la taille et la répartition des particules. Il devient ainsi envisageable de contrôler les caractéristiques et propriétés finales des couches composites.

25

L'art antérieur comporte plusieurs solutions mettant en œuvre un post traitement. Pivin et al. ont montré que la forme ainsi que la taille de nanoparticules métalliques pouvaient être modifiées par irradiation ionique (« *Competing processes of clustering and mixing of noble metal film embedded in silica under ion irradiation* », J.C. Pivin, G. Rizza, Thin Solid Films, Vol. 366, pp. 284-293, 2000).

30

Teeng et al. ont décrit la préparation d'une couche de nanocomposites TaN-Ag par copulvérisation. Le contrôle de la croissance des nanoparticules d'argent est assuré par un recuit ("Rapid Thermal Annealing") (« *Microstructural analysis and mechanical properties of TaN-Ag nanocomposite* », C.C. Tseng, J.H. Hsieh, S.C. Jang, Y.Y. Chang, W. Wu, Thin Solid Films, Vol. 517, pp. 4970-4974, 2009).

35

L'absorption optique des plasmons de surface après un recuit opéré entre 400 et 800 °C de films composites SiO₂-Ag-Au déposés par co-pulvérisation a été étudiée par Sangpour et al. (« *The effect of Au/Ag ratios on surface composition and optical properties of co-sputtered alloy nanoparticles in Au-Ag-SiO₂ thin film* », P. Sangpour, O. Akhavan, A.Z. Moshfegh, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 486, pp. 22-28, 2009). Il a été observé que le recuit entraîne la diffusion des éléments métalliques, la formation de nanoparticules métalliques étant détectée par absorption optique.

Par ailleurs, Wang et al. ont décrit la photodiffusion de particules d'argent déposées sur du GeS sous lampe Xe (« *Photodiffusion of silver in germanium-sulfur compounds studied by AFM, nanoindentation and RBS methods* », R. Wang, J.H. Horton, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol.5, pp.4335-4342, 2003). Cependant, ce document ne fait pas état de la présence de nanoparticules.

La présente invention concerne notamment un procédé de diffusion de particules métalliques dans une couche composite, à température ambiante et à pression réduite, permettant le contrôle de la structure de la couche composite formée par les particules métalliques et une matrice diélectrique.

EXPOSE DE L'INVENTION

Le Demandeur a mis au point un procédé permettant la diffusion de particules métalliques, dans lequel la couche composite préalablement déposée sur un substrat est soumise à un post-traitement. L'étape de post-traitement permet de contrôler la diffusion des particules métalliques.

Par diffusion, on entend tout mécanisme de transport d'au moins une espèce métallique dans une matrice ou vers le substrat.

Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de diffusion de particules métalliques comprises dans une couche composite préalablement déposée sur un substrat, ladite couche composite comprenant en outre au moins une matrice diélectrique, dans lequel la diffusion desdites particules métalliques vers ledit substrat est réalisée à l'aide d'un traitement plasma.

En d'autres termes, l'invention consiste notamment à utiliser un plasma au voisinage d'un substrat recouvert d'au moins un dépôt matrice-particules métalliques afin de contrôler la diffusion des particules métalliques au sein de la matrice ou vers le substrat. Le procédé selon l'invention permet ainsi de contrôler l'intensité de l'absorption optique due à la résonance des plasmons de surface des particules métalliques.

L'invention a donc principalement pour objet l'utilisation d'un plasma au voisinage d'un substrat comportant une couche composite pour faire diffuser les particules métalliques de la couche composite en direction du substrat.

Le substrat sert généralement de couche barrière à la diffusion.

Comme déjà indiqué, la couche composite peut être préparée :

- par dépôt simultané des particules métalliques et de la matrice diélectrique, ou
- par dépôts séquentiels d'au moins une matrice diélectrique et des particules métalliques.

Dans le premier cas, la matrice et les particules métalliques sont déposées simultanément, ces dernières sont dispersées dans la matrice diélectrique laissant un faible taux affleurer la surface de la matrice. Un tel dépôt est homogène, notamment dans l'épaisseur du film ou de la couche mince.

Lorsque la couche composite est préparée par dépôts séquentiels de la matrice diélectrique et des particules métalliques, le dépôt est réalisé en plusieurs étapes distinctes et successives. Une architecture multicouche, aussi appelée structure sandwich, est ainsi obtenue. Eventuellement, les particules métalliques peuvent être isolées au sein de la matrice si la couche finale consiste en un dépôt de matrice diélectrique.

De manière avantageuse, le traitement plasma est réalisé à l'aide d'un plasma dit plasma froid et encore plus avantageusement, sous l'effet d'un plasma froid proche de ou à la température ambiante. Il est également nécessaire qu'aucun précurseur chimique, de nature à se décomposer, ne soit introduit dans le plasma.

De manière générale, le traitement plasma est avantageusement réalisé entre 15 °C et 45 °C. Ainsi, le procédé selon l'invention présente l'avantage de pouvoir être appliqué à des substrats de nature diverse et notamment à ceux étant thermiquement sensibles.

- 5 Typiquement, le plasma utilisé dans le procédé de diffusion de particules métalliques selon la présente invention contient au moins un gaz, qui est, de manière préférentielle, choisi dans le groupe comprenant l'hélium, l'argon, le xénon ou un mélange de ces gaz.
- 10 Bien entendu, les conditions de température et de pression ainsi que la nature des gaz constituant le plasma sont adaptées selon les cas. Par exemple, l'homme du métier pourra aisément ajuster la pression en fonction du gaz utilisé. Dans le cas de l'hélium, la pression du réacteur est typiquement de l'ordre de 26 Pa.
- 15 Dans un mode de réalisation bien particulier, le traitement plasma peut être réalisé :
- dans un réacteur PECVD,
 - avec de l'hélium,
 - avec une fréquence comprise entre 0 et 2,45 GHz, de préférence entre 10kHz et 450 kHz,
- 20 - pendant une durée comprise entre 1 seconde et 60 minutes, avantageusement entre 15 secondes et 15 minutes,
- avec une puissance appliquée sur la cathode comprise entre 0,01 W/cm² et 10 W/cm², en particulier entre 0,01 W/cm² et 1 W/cm²,
 - à une température comprise entre 15 et 45 °C.

25

De façon avantageuse, le plasma peut être généré par une alimentation DC, basse fréquence, RF, MW, ou ECR.

- De manière générale, la couche composite est réalisée selon les techniques connues de l'homme du métier, soit par voie humide (imprégnation, sol-gel), soit par voie sèche (PVD, CVD), plus avantageusement par PVD.
- 30

On précisera simplement que le dépôt par PVD est un dépôt par évaporation sous vide alors que le dépôt par CVD est un dépôt chimique en phase vapeur.

35

Le dépôt simultané de la matrice et des particules métalliques permet d'obtenir une couche composite homogène, alors que les dépôts par étapes distinctes et successives de la matrice et des particules métalliques donnent une structure sandwich.

- 5 La matrice diélectrique est avantageusement un oxyde diélectrique, et encore plus avantageusement de l'oxyde de silicium SiO_x .

Comme déjà indiqué, la couche composite déposée sur le substrat avant traitement plasma, est principalement constituée d'une matrice sous forme d'une couche mince, et
10 de particules métalliques. Le substrat est typiquement en verre, en silicium ou en polymère.

D'autre part, les particules métalliques sont avantageusement des particules d'un métal choisi dans le groupe comprenant l'argent, le cuivre, l'or, le titane, le chrome, le
15 tantale, ou un mélange de ces métaux. Les particules métalliques se présentent, de manière préférentielle, sous forme de nanoparticules dont la plus grande dimension est inférieure à 100 nm.

De manière générale, la plus grande dimension des particules métalliques est inférieure
20 à 1 micromètre, de préférence inférieure à 100 nm.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un plasma au voisinage d'un substrat sur lequel est préalablement déposée une couche composite intégrant des
25 particules métalliques pour réaliser la diffusion desdites particules métalliques en direction du substrat.

Comme déjà indiqué, la couche composite est constituée soit d'une matrice diélectrique dans laquelle sont dispersées les particules métalliques, soit d'une matrice diélectrique sur laquelle sont déposées les particules métalliques.
30

Le procédé selon l'invention présente les avantages d'être peu coûteux et d'être réalisable à température ambiante. Il permet de contrôler l'effet de plasmon de surface en fonction du temps d'exposition au plasma hélium.

- 35 Il permet en outre de moduler les propriétés fonctionnelles de la couche composite en maîtrisant la diffusion des particules métalliques vers le substrat.

DESCRIPTION DES FIGURES

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent, donnés à titre indicatif et non limitatif à l'appui des figures annexées, dans lesquelles :

- 5
- - la figure 1 représente un schéma de principe du réacteur de post traitement plasma ;
 - la figure 2 illustre un dépôt $\text{SiO}_x\text{-Ag-SiO}_x$ sur une grille MET (microscopie électronique en transmission) ;
 - 10 - la figure 3 représente les courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde obtenues pour un substrat en verre revêtu d'un dépôt sandwich $\text{SiO}_x\text{-Ag-SiO}_x$ avant et après post-traitement par un plasma He ; la courbe (a) illustre le dépôt avant post-traitement alors que les courbes (b) à (e) illustrent le dépôt après un post-traitement de 30 secondes, 2 minutes, 5 minutes et 10 minutes respectivement ;
 - 15 - la figure 4 représente une vue en coupe du dépôt $\text{SiO}_x\text{-Ag-SiO}_x$ sur une grille MET. Cette figure illustre l'accumulation des particules d'argent à l'interface SiO_x et silice du substrat après traitement plasma.
 - 20 - la figure 5 illustre un dépôt $\text{SiO}_x\text{-Ag-SiO}_x$ sur une grille MET mais avec une quantité d'argent inférieure à celle utilisée dans l'exemple 1 de la figure 2 ;
 - la figure 6 représente les courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde obtenues pour un substrat en verre revêtu d'un dépôt sandwich $\text{SiO}_x\text{-Ag-SiO}_x$ (exemple 2) avant et après post-traitement par un plasma He ; la courbe (a)
 - 25 illustre le dépôt avant post-traitement alors que les courbes (b) à (d) illustrent le dépôt après un post-traitement de 30 secondes, 2 minutes et 5 minutes respectivement ;
 - la figure 7 représente le profil de concentration en argent en fonction du temps.

30 **EXEMPLES DE REALISATION**

La préparation des échantillons des exemples 1 à 3 est réalisée à température ambiante.

Le dépôt par PECVD (« *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* ») est un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

35

Exemple 1

Cet exemple est illustré par les figures 2 à 4.

- 5 Une couche composite $\text{SiO}_x\text{-Ag-SiO}_x$ est déposée sur un substrat de verre sodocalcique, un substrat de silicium et sur une grille pour observation MET (microscopie électronique en transmission).

Ce dépôt est réalisé en trois étapes comprenant :

- 10 - le dépôt d'une première couche de SiO_x par PECVD basse fréquence ; l'échantillon de verre, MET ou Si est déposé sur un porte-substrat relié à la masse ; une cathode en aluminium est positionnée à une distance de 3,5 cm du substrat ; un mélange gazeux He et HMDSO, hexaméthylsiloxane (1%), est introduit dans le réacteur, la pression est régulée à 26 Pa ; la puissance appliquée
- 15 sur la cathode est de 2 W.cm^{-2} avec une fréquence de 40 kHz pendant 10 secondes ; la phase gazeuse réactive est décomposée par le plasma ; l'épaisseur du dépôt, noté SiO_x est d'environ 30 nanomètres.
- le dépôt de nanoparticules d'argent selon les techniques de l'art antérieur (FR 20 2924359) ; l'échantillon est ensuite placé dans un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron à une distance de 3 cm de la cible d'argent ; de l'argon est introduit dans le réacteur et la pression de travail est fixée à 26 Pa ; le générateur utilisé pour pulvériser la cible d'argent est un générateur à courant pulsé (100
- 25 kHz) avec une densité de puissance de 1 W.cm^{-2} . La durée du dépôt est de 7 secondes.
- le dépôt d'une deuxième couche de SiO_x réalisé de manière identique au dépôt de la première couche de SiO_x .

30 Caractéristiques du film obtenu :

Le film ou couche composite ainsi obtenu a une architecture sandwich SiO_x -nanoparticules d'argent- SiO_x . Ce dépôt sandwich a été réalisé sur une grille MET en cuivre recouverte d'un film de carbone. L'observation en transmission du film

35 sandwich au MET révèle la présence de nanoparticules d'argent d'environ 3 nanomètres de diamètre.

La transmittance du film déposé sur du verre sodocalcique est déterminée par une mesure au spectromètre optique entre 300 et 800 nanomètres. La courbe de transmission (figure 3 courbe (a)) est identique à celle qui est classiquement observée pour une lame sodocalcique avec une forte absorption en dessous de 400 nanomètres qui est due au verre lui-même. La transmittance au-delà de 400 nanomètres est d'environ 91 %. Il n'y a pas de signature spécifique au dépôt qui est donc transparent dans le visible.

Application d'un post-traitement sur l'échantillon déposé sur verre :

10

L'échantillon de verre est placé dans le réacteur de post-traitement et dans ce cas, seul de l'hélium est introduit dans le réacteur.

La pression est réglée à 26 Pa. La puissance appliquée sur la cathode est seulement de 0,13 W.cm⁻². La fréquence est maintenue à 40 kHz.

15

Des mesures de transmittance sur un échantillon de verre revêtu du dépôt sandwich SiO_x-nanoparticules d'argent-SiO_x ont été effectuées après un post-traitement sous plasma hélium d'une durée totale de 30 secondes, 2 minutes, 5 minutes et 10 minutes.

20

Avec le post-traitement, on détecte un pic d'absorption centré sur une gamme de longueurs d'onde de 420 - 450 nanomètres. Cette absorption est caractéristique d'une résonance des plasmons de surface des nanoparticules d'argent dans une matrice SiO₂. L'intensité de cette bande d'absorption croît avec la durée du post-traitement plasma He. Le contrôle de l'absorption est alors fonction du temps d'exposition au plasma hélium.

25

Avec le post traitement, une accumulation de particules d'argent est détectée lors des observations en coupe sur le substrat de silicium (figure 4). La diffusion est stoppée par la silice native qui fait office de couche barrière à la diffusion.

30

Exemple 2

Cet exemple est illustré par les figures 5 et 6.

35

Un dépôt SiO_x -nanoparticules d'argent- SiO_x est déposé en trois étapes sur un substrat de verre sodocalcique et sur une grille pour observation MET, avec une quantité d'argent plus faible que dans l'exemple 1.

- 5 La première et la troisième étape sont identiques à celles de l'exemple 1. La deuxième étape se différencie par la densité de puissance injectée sur la cible d'argent. Dans cet exemple, elle est de $0,5 \text{ W.cm}^{-2}$, soit deux fois moins importantes que dans l'exemple 1.

10 Caractéristiques du film obtenu :

Comme pour l'exemple 1, le dépôt final a une structure sandwich SiO_x -nanoparticules d'argent- SiO_x . L'observation en transmission du film sandwich au MET sur un échantillon de grille MET en cuivre révèle la présence de nanoparticules d'argent
15 d'environ 1,5 nanomètre de diamètre. Ces nanoparticules d'argent sont environ deux fois plus petites que celles obtenues dans l'exemple 1.

La transmittance du film déposé sur du verre sodocalcique est déterminée par une mesure au spectromètre optique entre 300 et 800 nanomètres. La courbe (a) de
20 transmission (figure 6) correspond à la transmission de l'échantillon de verre tel que déposé (avant post-traitement). Elle est similaire à la courbe (a) de la figure 3, elle-même quasiment identique à celle du substrat de verre vierge. Le dépôt est transparent dans le visible.

25 Application d'un post-traitement sur l'échantillon déposé sur verre :

De la même façon que dans l'exemple 1, l'échantillon est placé dans le réacteur PECVD. De l'hélium est introduit et la pression est régulée à 26 Pa. La puissance appliquée sur la cathode est de $0,13 \text{ W.cm}^{-2}$. La fréquence est maintenue à 40 kHz.

30

Des mesures de transmittance sur un échantillon de verre revêtu du dépôt de SiO_x -nanoparticules d'argent- SiO_x ont été effectuées après un post-traitement sous plasma hélium d'une durée totale de 30 secondes, 2 minutes et 5 minutes. Les courbes de transmittance sont représentées sur la figure 6.

35

Avec le post-traitement, on retrouve un pic d'absorption centré sur une gamme de longueur d'onde de 420 - 450 nanomètres. L'intensité de l'absorption est plus faible que dans l'exemple 1, ce qui est logique car il y a moins d'argent dans cet échantillon puisque la densité de puissance appliquée sur la cible d'argent était deux fois plus
5 faible par rapport à l'exemple 1. Mais l'absorption croît aussi avec le temps d'exposition au plasma hélium et la coloration de l'échantillon s'intensifie.

Le deuxième exemple démontre à nouveau l'efficacité du post traitement par un plasma hélium pour contrôler la résonance des plasmons de surface des
10 nanoparticules métalliques.

Exemple 3

Cet exemple est illustré par la figure 7.

15

Un dépôt $\text{SiO}_x\text{-Ag-SiO}_x$ est déposé en trois étapes sur plusieurs substrats de silicium.

Deux échantillons de silicium sont revêtus dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Sur le premier échantillon, un profil SIMS (Spectrométrie de masse à ionisation secondaire ou « *Secondary Ion Mass Spectrometry* ») d'argent est réalisé
20 juste après le dépôt. Sur le deuxième échantillon, un post-traitement sous plasma d'hélium de 10 minutes avec des conditions identiques à celles des exemples 1 et 2 est appliqué, puis le profil SIMS d'argent est déterminé. Les conditions d'analyse au SIMS sont identiques au premier échantillon.

25

Après dépôt, des particules d'argent sont présentes dans les deux couches de SiO_x (première et troisième étapes de dépôt). Après le post-traitement sous plasma Hélium, ce profil est modifié. Il apparaît clairement une diffusion des particules d'argent vers le substrat de silicium. La quantité de particules d'argent est plus faible dans la deuxième
30 couche SiO_x qui est en surface externe de l'échantillon (troisième étape de dépôt) et le maximum de concentration en argent est décalé vers le substrat.

Il en résulte un avantage supplémentaire de l'invention, résidant dans la possibilité de contrôler la diffusion des particules d'argent vers le substrat et donc de moduler les
35 propriétés fonctionnelles.

REVENDICATIONS

1. Procédé de diffusion de particules métalliques comprises dans une couche composite préalablement déposée sur un substrat, ladite couche composite
5 comprenant en outre au moins une matrice diélectrique, dans lequel la diffusion desdites particules métalliques vers ledit substrat est réalisée à l'aide d'un traitement plasma.
2. Procédé de diffusion de particules métalliques selon la revendication 1,
10 *caractérisé* en ce que le traitement plasma est réalisé à l'aide d'un plasma dit plasma froid, avantageusement à l'aide d'un plasma froid à température ambiante.
3. Procédé de diffusion de particules métalliques selon l'une des revendications 1 et 2, *caractérisé* en ce que le plasma contient au moins un gaz choisi dans le groupe
15 comprenant l'hélium, l'argon, le xénon ou un mélange de ces gaz.
4. Procédé de diffusion de particules métalliques selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que les particules métalliques sont des particules d'un métal choisi dans le groupe comprenant l'argent, le cuivre, l'or, le titane, le
20 chrome, le tantale, ou un mélange de ces métaux, et se présentent avantageusement sous la forme de nanoparticules.
5. Procédé de diffusion de particules métalliques selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la couche composite est préparée :
25
 - par dépôt simultané des particules métalliques et de la matrice diélectrique, ou
 - par dépôts séquentiels d'au moins une matrice diélectrique et des particules métalliques.
- 30 6. Procédé de diffusion de particules métalliques selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la matrice diélectrique est une couche composite préparée par voie humide (imprégnation, sol-gel) ou par voie sèche (PVD, CVD), avantageusement par PVD.

7. Procédé de diffusion de particules métalliques selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la matrice diélectrique est un oxyde diélectrique, plus avantageusement de l'oxyde de silicium, SiO_x.
- 5 8. Procédé de diffusion de particules métalliques selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le substrat est en verre, en silicium ou en polymère.
9. Procédé de diffusion de particules métalliques selon l'une des revendications
10 précédentes, *caractérisé* en ce que le traitement plasma est réalisé :
- dans un réacteur PECVD,
 - avec de l'hélium,
 - avec une fréquence comprise entre 0 et 2,45 GHz, de préférence entre 10kHz et 450 kHz,
 - 15 - pendant une durée comprise entre 1 seconde et 60 minutes, de préférence entre 15 secondes et 15 minutes,
 - avec une puissance appliquée sur la cathode comprise entre 0,01 W/cm² et 10 W/cm², en particulier entre 0,01 W/cm² et 1 W/cm²,
 - à une température comprise entre 15 et 45 °C.
- 20 10. Utilisation d'un plasma au voisinage d'un substrat sur lequel est préalablement déposée une couche composite intégrant des particules métalliques pour réaliser la diffusion desdites particules métalliques en direction du substrat.
- 25 11. Utilisation d'un plasma selon la revendication 10, selon laquelle la couche composite est constituée d'une matrice diélectrique dans laquelle sont dispersées les particules métalliques.
- 30 12. Utilisation d'un plasma selon la revendication 10, selon laquelle la couche composite est constituée d'une matrice diélectrique sur laquelle sont déposées les particules métalliques.

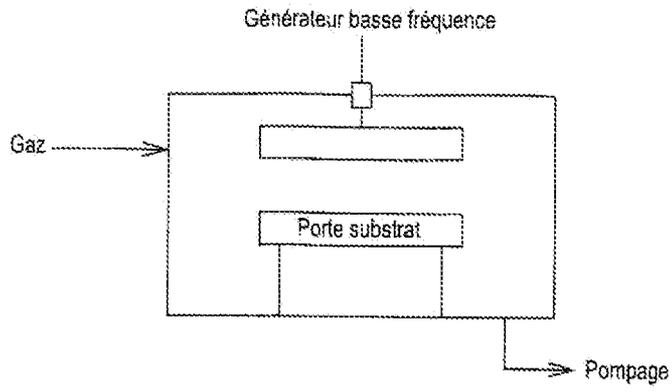


Figure 1

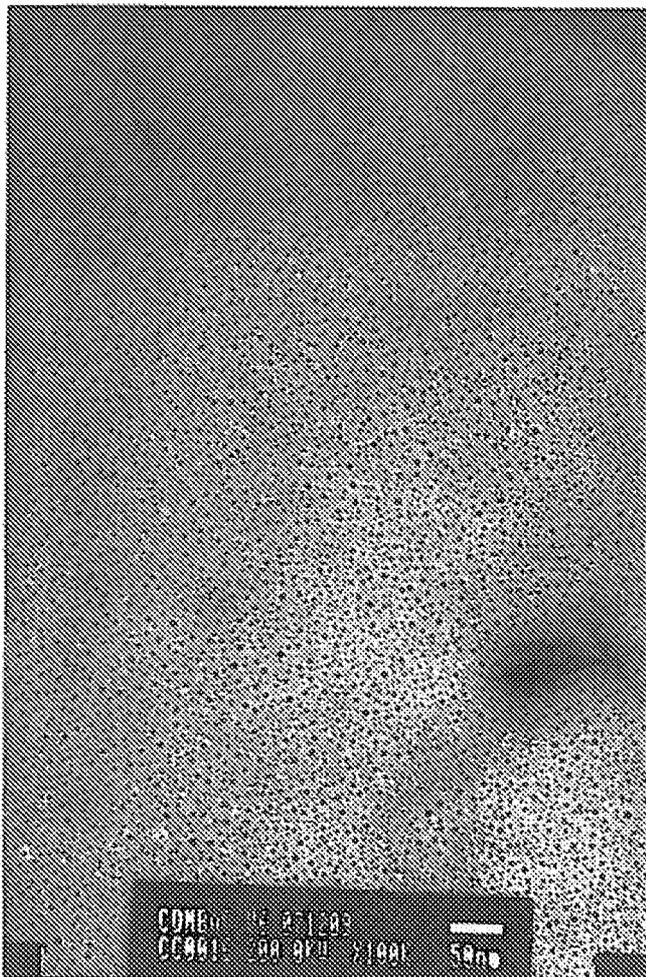


Figure 2

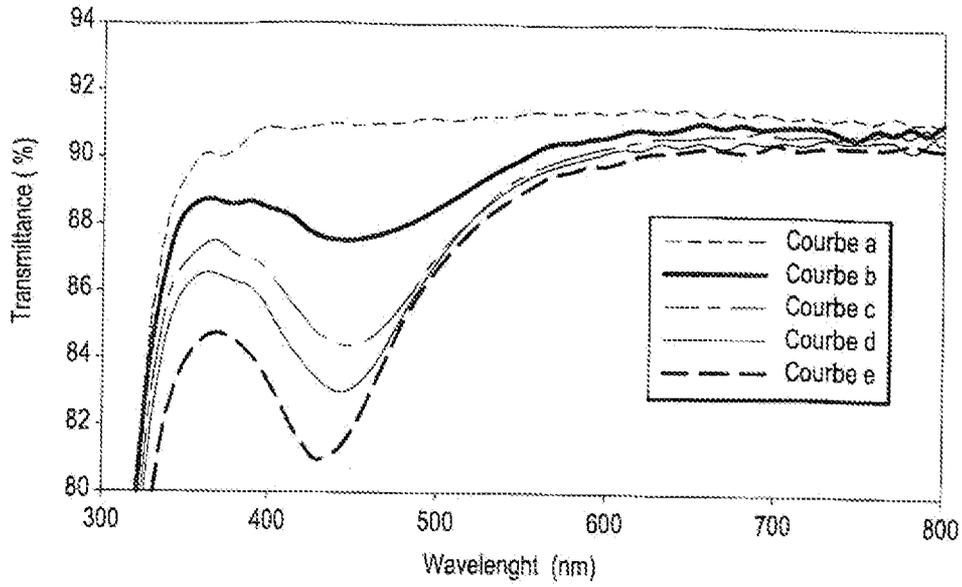


Figure 3

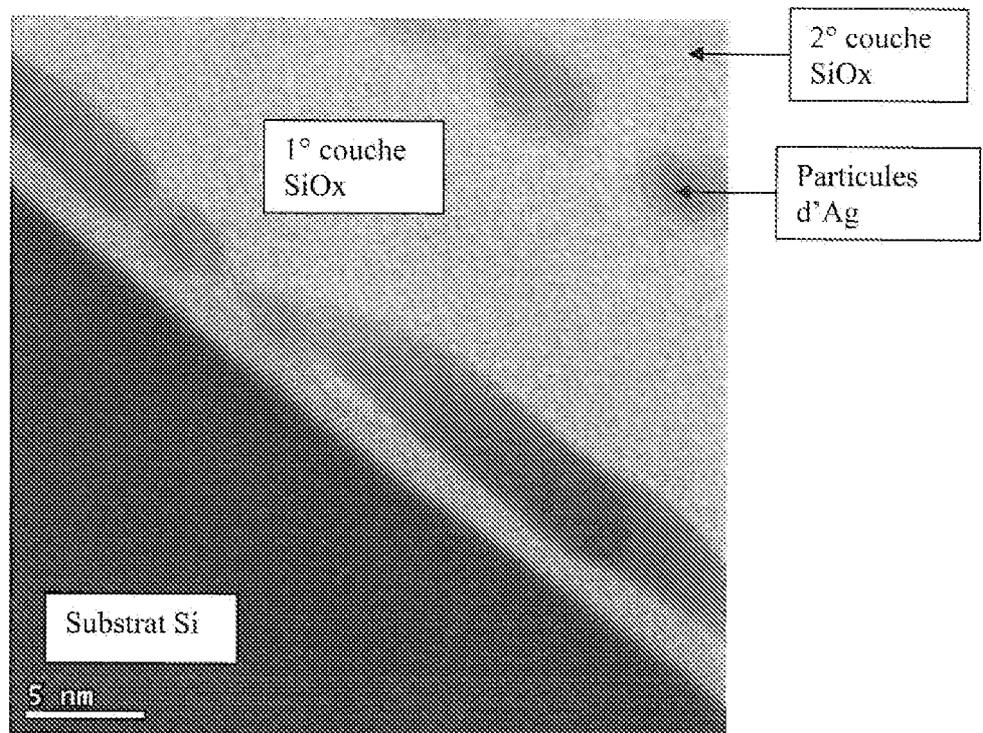


Figure 4

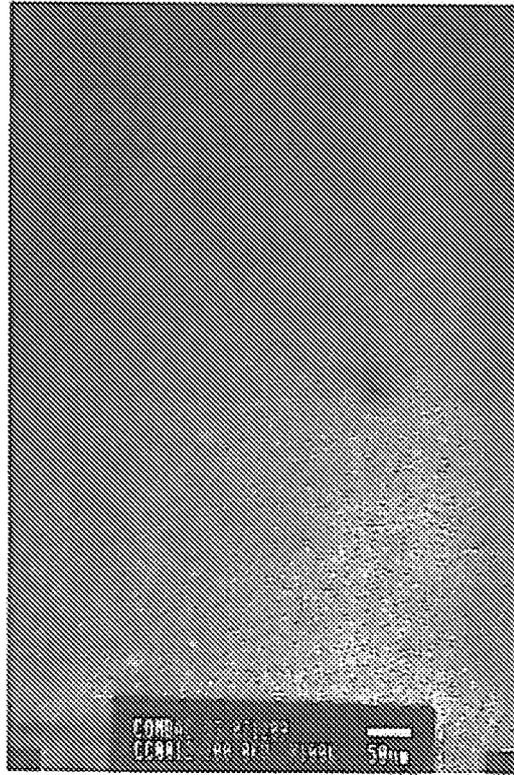


Figure 5

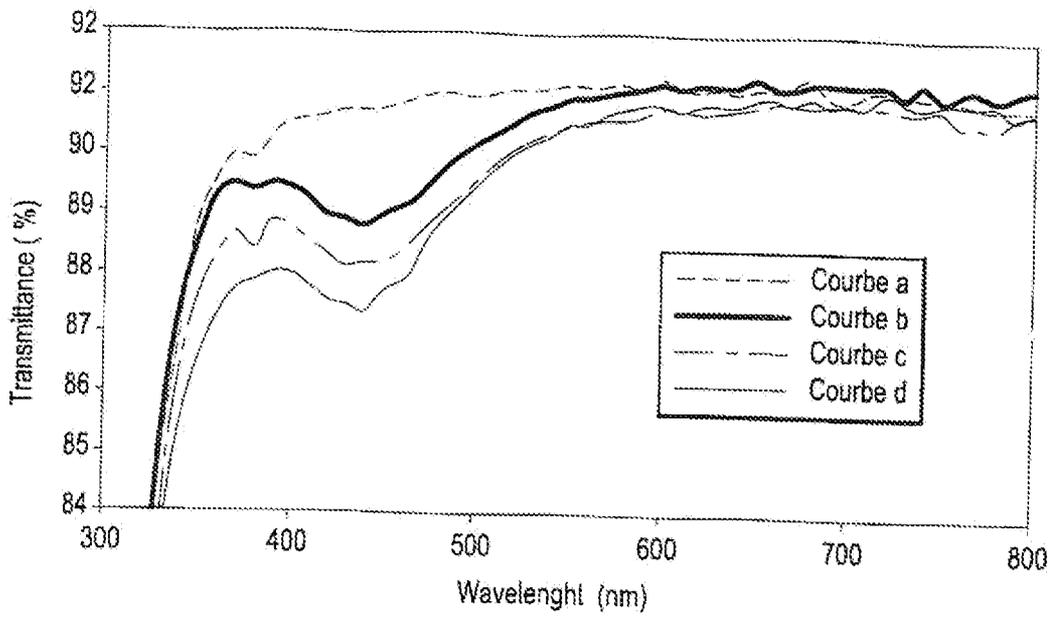


Figure 6

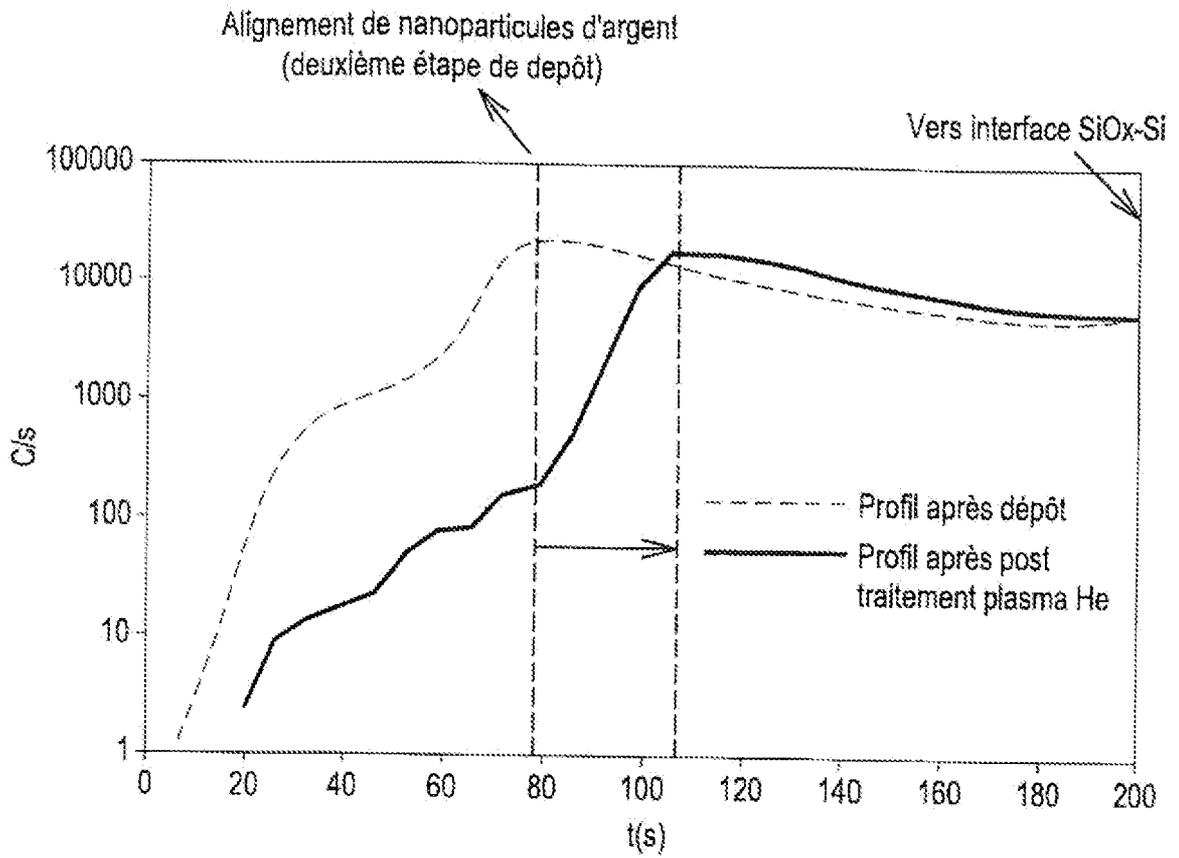


Figure 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/051145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C23C30/00 C23C28/00 C23C16/56 C23C16/40 C23C14/58
 C23C14/18
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C23C
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YLINIEMI K ET AL: "Chemical composition and barrier properties of Ag nanoparticle-containing sol-gel films in oxidizing and reducing low-temperature plasmas", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 201, no. 18, 25 June 2007 (2007-06-25), pages 7865-7872, XP025317804, ISSN: 0257-8972, DOI: DOI:10.1016/J.SURFCOAT.2007.03.023 [retrieved on 2007-05-25] page 7866, paragraph 2 ----- -/--	1,4-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search 18 July 2011	Date of mailing of the international search report 25/07/2011
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Joffreau, P
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/051145

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ARMELAO L ET AL: "Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look", COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 250, no. 11-12, 1 June 2006 (2006-06-01), pages 1294-1314, XP025166222, ISSN: 0010-8545, DOI: DOI:10.1016/J.CCR.2005.12.003 [retrieved on 2006-06-01] the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4-8
A	<p>GARCÍA M ET AL: "Photoluminescence of silver in glassy matrices", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 96, no. 7, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 3737-3741, XP012068983, ISSN: 0021-8979, DOI: DOI:10.1063/1.1778473 page 3737, right-hand column, paragraph II</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4-8
A	<p>TORRELL M ET AL: "Functional and optical properties of Au:TiO₂ nanocomposite films: The influence of thermal annealing", APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 256, no. 22, 20 April 2010 (2010-04-20), pages 6536-6542, XP027092467, ISSN: 0169-4332 [retrieved on 2010-04-20] page 6537, paragraph 2 page 6538, paragraph 3.1 - page 6539</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4-8
A	<p>OVCHINNIKOV V ET AL: "Surface Plasmon Resonances in Diffusive Reflection Spectra of Multilayered Silver Nanocomposite Films", QUANTUM, NANO AND MICRO TECHNOLOGIES, 2008 SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE, PISCATAWAY, NJ, USA, 10 February 2008 (2008-02-10), pages 40-44, XP031232994, ISBN: 978-0-7695-3085-7 page 41, paragraph 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/051145

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C30/00 C23C28/00 C23C16/56 C23C16/40 C23C14/58 C23C14/18 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C23C Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	YLINIEMI K ET AL: "Chemical composition and barrier properties of Ag nanoparticle-containing sol-gel films in oxidizing and reducing low-temperature plasmas", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 201, no. 18, 25 juin 2007 (2007-06-25), pages 7865-7872, XP025317804, ISSN: 0257-8972, DOI: DOI:10.1016/J.SURFCOAT.2007.03.023 [extrait le 2007-05-25] page 7866, alinéa 2 ----- -/--	1,4-11
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 18 juillet 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/07/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Joffreau, P

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>ARMELAO L ET AL: "Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look", COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 250, no. 11-12, 1 juin 2006 (2006-06-01), pages 1294-1314, XP025166222, ISSN: 0010-8545, DOI: DOI:10.1016/J.CCR.2005.12.003 [extrait le 2006-06-01] le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4-8
A	<p>GARCÍA M ET AL: "Photoluminescence of silver in glassy matrices", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 96, no. 7, 1 janvier 2004 (2004-01-01), pages 3737-3741, XP012068983, ISSN: 0021-8979, DOI: DOI:10.1063/1.1778473 page 3737, colonne de droite, alinéa II</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4-8
A	<p>TORRELL M ET AL: "Functional and optical properties of Au:TiO2 nanocomposite films: The influence of thermal annealing", APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 256, no. 22, 20 avril 2010 (2010-04-20), pages 6536-6542, XP027092467, ISSN: 0169-4332 [extrait le 2010-04-20] page 6537, alinéa 2 page 6538, alinéa 3.1 - page 6539</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4-8
A	<p>OVCHINNIKOV V ET AL: "Surface Plasmon Resonances in Diffusive Reflection Spectra of Multilayered Silver Nanocomposite Films", QUANTUM, NANO AND MICRO TECHNOLOGIES, 2008 SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE, PISCATAWAY, NJ, USA, 10 février 2008 (2008-02-10), pages 40-44, XP031232994, ISBN: 978-0-7695-3085-7 page 41, alinéa 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4-8