

**PROCEDE DE TRAITEMENT PAR UN FAISCEAU D'IONS D'UN GAZ MONO ET
MULTICHARGÉS POUR PRODUIRE DES MATERIAUX EN VERRE ANTIREFLET**

L'invention a pour objet un procédé de traitement d'un
5 matériau en verre par un faisceau d'ions d'un gaz mono et
multichargés; ce procédé vise à réduire la réflexion et à
améliorer la transmission de la lumière dans le spectre des
longueurs d'onde du domaine visible sur une longue durée. Le
procédé de l'invention s'applique notamment sur la surface
10 d'un substrat transparent d'une lentille ou d'un verre en
feuille de manière à ce que ladite surface acquière des
propriétés antireflets caractérisées par une transmission de
la lumière visible supérieure à 98%. Dans ces conditions la
surface présente de bonnes propriétés antireflets dans le
15 domaine visible.

Il est bien connu qu'une surface en verre réfléchit
environ 95,5% de la lumière incidente, réduisant de fait
l'efficacité énergétique d'une cellule photovoltaïque ou
rendant difficile la lecture d'un écran plat d'ordinateur ou
20 de téléphone mobile.

Cette réflexion de la lumière sur une surface en verre
s'explique plus généralement par les relations de Fresnel
qui donnent pour un rayon lumineux traversant un dioptré
sous un angle d'incidence de 90°, les coefficients de
25 réflexion (R) et de transmission (T) suivants :

$$R = ((n_2 - n_1) / (n_2 + n_1))^2 ; T = 4 n_1 n_2 / (n_2 + n_1)^2$$

Ou n_1 et n_2 sont les indices de réflexion des milieux
séparés par le dioptré.

On constate que $R + T = 1$ (conservation de l'énergie)

30 Pour de l'air ($n_1 = 1$) et du verre ($n_2 = 1,54$) on
obtient avec ces formules, $R = 0,045$, $T = 1 - R = 0,955$
(seulement 4,5% est réfléchi alors que 95,5% est transmis).

Pour une lame de verre constituée de deux faces, on a une perte qui est deux fois supérieure, $2 \times 4,5\% = 9\%$. Cette perte d'énergie lumineuse représente un part non négligeable pour une application photovoltaïque.

5 Il existe des procédés antireflets consistant en des dépôts à base d'oxyde métallique dont la mise en œuvre est relativement complexe et coûteuse. Par exemple pour des lentilles, on citera le procédé consistant à déposer sous vide (10^{-5} torr) des couches minces d'oxydes métalliques
10 avec une précision de l'ordre de l'angström. Dans des enceintes hors poussières les lentilles sont d'abord nettoyées dans des chaînes de lavage puis séchées aux ultrasons. Elles sont montées dans des supports qui entreront dans des cloches de traitement. Le vide est fait
15 dans les cloches afin d'obtenir l'évaporation (sublimation) de l'oxyde à moins haute température. L'évaporation peut se faire par effet joule en chauffant l'oxyde ou à l'aide d'un canon à électrons. Il faut parfaitement contrôler la qualité et la mesure du vide, la vitesse d'évaporation et les
20 épaisseurs de couches déposées. Ces épaisseurs doivent bien sûr être uniformes. Il existe d'autres types de dépôts PVD moins coûteux comme le fluorure de magnésium MgF_2 (indice 1,38) et la cryolite Na_3AlF_6 (indice 1,35) dont les indices de réfraction se rapprochent de l'indice idéal sans
25 toutefois l'atteindre comme peut le permettre le procédé de l'invention.

On entend par « verre » un matériau ou un alliage dur, fragile (cassant) et transparent à la lumière visible. Le plus souvent, le verre est constitué d'oxyde de silicium
30 (silice SiO_2) et de fondants, le constituant principal du étant du sable. Parmi tous les types de verre, le plus courant est le verre sodocalcique. Du point de vue physique, le verre est un matériau amorphe (c'est-à-dire non cristallin) présentant le phénomène de transition vitreuse.

En dessous de sa température de transition, qui peut être très élevée, le verre se présente à l'état vitreux.

Il en résulte un besoin de méthode de traitement de surface de matériaux en verre pour apporter des propriétés antireflet sur une très longue durée, de préférence selon
5 des méthodes facilement industrialisables, de manière à pouvoir offrir de tels matériaux en verres en quantité significative et à des coûts raisonnables.

Le document US 5,250,098 divulgue un procédé de
10 traitement antireflet durable dans le domaine visible d'un matériau en verre consistant en un bombardement par faisceau d'ions ; les ions utilisés sont mono chargés.

L'invention a pour but d'offrir une méthode traitement de matériau en verre peu onéreuse et permettant de traiter
15 des surfaces répondant aux besoins de nombreuses applications. Parmi ces applications on citera : les écrans tactiles, les verres de lunette, les lentilles d'un dispositif optique, les vitres d'un bâtiment, les fibres optiques.

L'invention propose ainsi un procédé de traitement antireflet durable dans le domaine visible d'un matériau en verre consiste en un bombardement par faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés produits par une source à résonance cyclotronique électronique (RCE) où :

25 - la température de traitement du matériau en verre est inférieure ou égale à la température de transition vitreuse;

- on choisit la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés implantés par unité de surface dans une plage comprise entre 10^{12} ions/cm² et 10^{18} ions/cm² de manière à
30 obtenir une concentration atomique en ions d'un gaz mono et multichargés telle que l'indice de réfraction n de la couche

implantée est approximativement égale à $(n_1 \cdot n_2)^{1/2}$ ou n_1 est l'indice de l'air et n_2 l'indice du verre;

5 - on choisit la tension d'accélération dans une plage comprise entre 5kV et 1000 kV de manière à obtenir une épaisseur implantée e égal à $p \cdot \lambda / 4 \cdot n$ ou e est l'épaisseur implantée correspondant à une zone d'implantation ou la concentration atomique en ions d'un gaz mono et multichargés implantés est supérieure ou égale à 1%, où p un nombre entier, λ la longueur d'onde incidente et n l'indice de la
10 couche implantée.

Les inventeurs ont pu constater qu'un procédé de traitement antireflet durable dans le domaine visible comprenant un bombardement par faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés produits par une source à résonance
15 cyclotronique électronique (RCE) est plus efficace qu'un procédé comprenant un bombardement par faisceau d'ions d'un gaz mono chargés.

Selon un mode de réalisation, le faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés comprend 10% d'ions multichargés ou
20 plus de 10% d'ions multichargés ;

Selon un mode de réalisation, les ions d'un gaz mono et multichargés du faisceau d'ions sont sélectionnés parmi les ions des éléments de la liste des gaz dits « nobles », constituée de l'hélium (He), du néon (Ne), de l'argon (Ar),
25 du krypton (Kr) et du Xénon (Xe);

Selon un autre mode de réalisation, les ions d'un gaz mono et multichargés du faisceau d'ions sont sélectionnés parmi les ions des gaz de la liste constituée de l'azote (N_2) et l'oxygène (O_2).

30 On choisit la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés implantés par unité de surface dans une plage comprise entre 10^{12} ions/cm² et 10^{18} ions/cm² de manière à obtenir une

concentration atomique en ions d'un gaz mono et multichargés telle que l'indice de réfraction n de la couche implantée est approximativement égale à $(n_1 \cdot n_2)^{1/2}$ où n_1 est l'indice de l'air et n_2 l'indice du verre; on obtient une diminution de l'indice de réfraction de la couche implantée vers une valeur sensiblement égale à la racine carrée du produit des indices des milieux séparés par le dioptre. Ceci se traduit par la formule suivante : $n = (n_1 \cdot n_2)^{1/2}$ où n_1 est l'indice de l'air ($n_1 = 1$) et n_2 l'indice du verre ; dans le cas d'un verre sodocalcique ($n_2 = 1,54$), l'indice (n) de la couche implantée doit être sensiblement égal à 1,24.

D'après leurs calculs, les inventeurs estiment qu'il devrait exister une relation proportionnelle entre la concentration atomique en ions implantés et la diminution de l'indice optique observée. Cette relation serait alors approximativement la suivante :

$$N = n_1 \cdot x_1 + n_2 \cdot x_2 \text{ avec } x_1 + x_2 = 1$$

Avec x_1 correspondant à la concentration atomique moyenne en silicium (qui représente une grande majorité des atomes constituant le verre) dans la couche implantée ;

Avec x_2 correspondant à la concentration atomique moyenne des ions présents dans la couche implantée.

Cela revient également à écrire:

$$N = n_1 + (n_2 - n_1) \cdot x_2 ;$$

Pour s'approcher d'un indice $n = 1,24$, il faudrait en se basant sur cette formule implanter environs 50% d'ions ($x_2 = 0,5$).

Les résultats expérimentaux des inventeurs démontrent que 5 fois moins d'ions sont nécessaires pour obtenir le résultat, soit environ une concentration atomique en ions de 10%.

Cela revient à écrire la formule empirique suivante:

$$N = n_1 + (n_2 - n_1) * 5 * x_2 ;$$

Sans trop s'avancer, cette différence entre théorie et expérience, pourrait s'expliquer par la création et l'agglomération de lacunes qui s'ajouteraient à la formation de nanocavités remplies de gaz, réduisant la densité du milieu et amplifiant de fait la diminution de l'indice de réfraction.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention préconise d'atteindre une concentration atomique maximale d'environ 10% en gaz pour obtenir un indice de réfraction (n) très proche de $(n_1 * n_2)^{1/2}$.

On choisit donc la tension d'accélération des ions d'un gaz mono et multichargés dans une plage comprise 5 kV (kilovolts) et 1000 kV (kilovolts) de manière à obtenir une épaisseur implantée correspondant à un multiple entier de la longueur d'onde incidente divisée par 4 fois l'indice de réfraction de la couche implantée. Dans tout ce qui suit, on appelle épaisseur implantée la zone d'implantation où la concentration atomique en ions est supérieure ou égale à 1%.

Cela se traduit par la formule suivante :

$e = p * \lambda / 4 * n$ ou e est l'épaisseur implantée ou, p un nombre entier, λ la longueur d'onde incidente et n l'indice de la couche implantée (égale à $(n_1 * n_2)^{1/2}$).

Pour une onde monochromatique jaune qui est représentative du domaine visible (longueur d'onde égale à 560 nm), l'épaisseur implantée doit être approximativement égale à $p * (560 / 4 * 1,24)$ ou p est un nombre entier, autrement dit à $p * 100$ nm. Pour $p = 1$, l'épaisseur implantée est égale à 100 nm, pour $p = 2$ l'épaisseur implantée est égale à 200 nm.

Le traitement préconisé par le procédé de l'invention se conduit à une réduction d'au moins 50% du coefficient de

réflexion voire d'au moins 90% de l'onde incidente. En effet, en se plaçant dans les conditions du procédé de l'invention ou $n_1=1$ (air) et $n = (n_2)^{1/2}$ et en calculant le coefficient de réflexion minimal R_m avec la formule

5 suivante $R_m = (n^2 - n_2)^2 / (n^2 + n_2)^2$, on peut s'attendre par ajustement des paramètres à ce que R_m tende plutôt vers la valeur idéale de 0, autrement dit aucune réflexion.

A titre comparatif, un dépôt de fluorure de magnésium (MgF_2) a un indice de 1,35 (légèrement supérieur à 1,24). Un

10 traitement anti-réfléchissant par dépôt de MgF_2 abaisse le coefficient de réflexion de 4% à 1,2%, soit une réduction du coefficient de réflexion de 60%.

Selon un mode de réalisation, le matériau en verre est traité par des ions d'un gaz mono et multichargés dits

15 « nobles » lourds appartenant à la liste des éléments constituée de l'hélium (He), du néon (Ne) de l'argon (Ar), du krypton (Kr), du xénon (Xe). Ce traitement a pour fonction de créer une zone où les ions d'un gaz mono et multichargés nobles ont pour effet de créer une diminution

20 de la densité du verre. Cette couche est caractérisée par un indice de réfraction inférieur à celui du verre sain sous-jacent.

Le choix des ions d'un gaz mono et multichargés et des conditions de bombardement de ces ions d'un gaz mono et

25 multichargés selon l'invention permet d'obtenir avantageusement une diminution de l'indice de réfraction du matériau en verre se traduisant par une réduction du coefficient de réflexion et une augmentation du coefficient de transmission. Ces propriétés sont très importantes pour

30 augmenter par exemple les performances d'une cellule photovoltaïque, pour réduire les reflets sur un écran plat tactile.

Les inventeurs ont pu constater que les plages choisies selon l'invention de tension d'accélération et de dose d'ions d'un gaz mono et multichargés par unité de surface permettent de sélectionner des conditions expérimentales où
5 la réduction des reflets (donc du coefficient de réflexion), est possible grâce à un bombardement ionique d'ions d'un gaz mono et multichargés.

En outre, ils ont pu constater que le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre « à froid », notamment à
10 température ambiante et qu'il convient que la température du matériau en verre demeure inférieure ou égale à la valeur de transition du matériau en verre durant la mise en œuvre du procédé. On peut ainsi éviter avantageusement que le matériau en verre subisse dans sa masse une modification
15 cristallographique préjudiciable à ses propriétés mécaniques.

Le choix de la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés par unité de surface dans la plage de dose selon l'invention peut résulter d'une étape préalable
20 d'étalonnage où on bombarde avec un des ions d'un gaz mono et multichargés, par exemple parmi He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, un échantillon constitué du matériau en verre envisagé. Le bombardement de ce matériau en verre peut s'effectuer dans différentes zones du matériau avec une pluralité de
25 doses d'ions d'un gaz mono et multichargés, dans la plage selon l'invention. On observe ensuite les zones traitées de manière à choisir une dose adéquate en fonction de l'observation plus ou moins importante des reflets sur la surface traitée.

30 L'observation des zones traitées ainsi peut s'effectuer par des techniques d'observation simples, telles qu'une observation à l'œil nu sous un angle d'incidence de 10°

d'une lumière réfléchie (par exemple tube de néon) ou de techniques plus complexe comme l'interférométrie.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie scientifique, on peut penser que ce phénomène de réduction de l'indice de réfraction de l'épaisseur implantée peut s'expliquer par l'apparition de « nanocavités » remplies par les gaz implantés dont l'indice de réfraction est très proche de 1. En effet ces ions d'un gaz mono et multichargés sont inertes chimiquement et sont dissous dans le verre en deçà d'un certain seuil de concentration atomique (que l'on estime en deçà de 1%). Dès que ce seuil de concentration est dépassé, des nanocavités remplies de gaz se forment, contribuant à l'abaissement de l'indice de la couche implantée

Selon différents modes de réalisation, qui peuvent être combinés :

- la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés par unité de surface est supérieure ou égale à 10^{15} ions/cm², par exemple supérieure ou égale à 10^{16} ions/cm²;

- la tension d'accélération des ions d'un gaz mono et multichargés est comprise entre 5 kV et 200 kV ;

- le faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés comprend 10% d'ions multichargés ou plus de 10% d'ions multichargés ;

- la tension d'accélération est choisie pour obtenir une épaisseur implantée égale à $p \times 100$ nm où p est un nombre entier ;

- la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés implantés par unité de surface est choisie pour atteindre une concentration atomique en ions implantés égale à 10% avec une incertitude de (+/-) 5% ; selon un mode de réalisation, le choix de la dose d'ions d'un gaz mono et

multichargés implantés par unité de surface et le choix de la tension d'accélération s'effectuent par un calcul effectué préalablement permettant d'évaluer la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés implantés par unité de surface

5 pour atteindre une concentration atomique en ions implantés égale à 10% avec une incertitude de (+/-) 5% à partir d'un profil d'implantation de l'ion choisi en fonction de la profondeur d'implantation ;

- le matériau en verre est mobile par rapport au faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés à une vitesse,

10 V_D , comprise entre 0,1 mm/s et 1000 mm/s ; selon un mode de réalisation, une même zone du matériau en verre est déplacée sous le faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés selon une pluralité, N, de passages à la vitesse V_D .

15 Selon la présente invention, les ions d'un gaz mono et multichargés sont produits par une source à résonance cyclotronique électronique (RCE) qui a l'avantage d'être compacte et économe en énergie.

La présente invention vise également une pièce en verre

20 comprenant au moins une surface avec un ion implanté selon le procédé de traitement, selon l'une quelconque des modes de réalisation ci-dessus, où la réflexion d'une onde incidente dans le domaine visible est réduite au moins de moitié.

25 La présente invention vise également l'utilisation du procédé de traitement, selon l'une quelconque des modes de réalisation ci-dessus, pour traiter une pièce massive en verre choisie parmi la liste constituée d'un écran tactile, d'un verre de lunette, d'une lentille d'un dispositif

30 optique, d'une vitre d'un bâtiment, d'une fibre optique.

D'autres particularités et avantages de la présente invention ressortiront dans la description ci-après

d'exemples de réalisation non limitatifs, illustrés par les figures annexées, où :

Les figures 1.a et 1.b décrivent la propagation d'une onde incidente sans et avec une couche antireflet ;

5 Les figures 2, 3, 5, 7, 9 représentent des profils d'implantation de différents ions en fonction de la profondeur d'implantation.

Les figures 4, 6, 8 représentent la variation du gain G (en %) mesuré après traitement en fonction de la dose d'ions
10 pour une tension d'accélération donnée.

Selon des exemples de mise en œuvre de la présente invention, des échantillons de matériau en verre sodocalciques ont fait l'objet d'études, avec des ions mono
15 et multichargés Hélium pour certains échantillons, avec des ions mono et multichargés Argon pour d'autres échantillons, avec des ions mono et multichargés d'azote N_2 pour d'autres échantillons encore.

Ces ions d'un gaz mono et multichargés ont été émis par une source RCE.

20 La famille des verres sodocalciques (« Soda-lime glass » pour les anglophones) regroupe des verres à base de silice SiO_2 , de calcium et de sodium introduits en général à la fabrication sous forme de CaO et Na_2O . Ces verres sont les plus répandus ; ils sont utilisés pour la fabrication de
25 bouteilles, de flacons et de vitrages, et représentent de l'ordre de 90% de la production de verre.

Les inventeurs ont mené une première série d'essais avec :

- 30 • Un faisceau d'ions mono et multichargés Helium d'une intensité de 1 mA comprenant des ions He^+ et He^{2+} ; la tension d'accélération est de 35 kV ; l'énergie de He^+ est de 35 keV et celle de He^{2+} de

70 keV. Les doses de traitement sont égales à 10^{16} , 3×10^{16} et 6×10^{16} ions/cm².

- 5 • Un faisceau d'ions mono et multichargés d'argon d'une intensité de 1 mA comprend des ions Ar⁺, Ar²⁺, Ar³⁺; la tension d'accélération est de 35 kV ; l'énergie de Ar⁺ est de 35 keV, celle de Ar²⁺ de 70 keV, celle de Ar³⁺ de 105 keV. Les doses de traitement sont égales à 10^{16} , 5×10^{16} et 10^{17} ions/cm².

10 Les échantillons traités se déplacent par rapport au faisceau avec une vitesse de déplacement à 120 mm/s et avec un pas d'avancement latéral à chaque retour de 4 mm (10% du diamètre faisceau qui mesure 40 mm). Pour atteindre la dose nécessaire le traitement se fait en plusieurs passes.

15 Les propriétés antireflet de la surface des échantillons, peuvent être appréciées qualitativement à l'œil nu en observant le reflet d'une image sur une surface en verre ou encore quantitativement grâce à la mise en œuvre d'un procédé de mesure interférométrique: on projette par
20 exemple une lumière monochromatique de 560 nm au travers d'une lame mince en verre traitée sur deux faces, sous un angle d'incidence donné et on analyse l'image obtenue sous la forme d'une série d'anneaux emboîtés dans le plan focal d'une lentille. On peut déduire le coefficient de réflexion
25 des dioptries de la lame en mesurant la finesse des anneaux brillants (à mi-hauteur de l'intensité maximale).

Les inventeurs ont effectués des essais qualitatifs en observant à l'œil nu la réflexion de la lumière d'un tube néon, sur une surface traitée légèrement inclinée pour
30 différentes doses. L'image réfléchie de ce tube néon a été observée sous un angle d'environ 10°.

De ces essais qualitatifs, il ressort que la réflexion du néon en termes de contraste plus faible apparaît autour

d'une dose de 3×10^{16} ions/cm² pour l'argon et de 10^{17} ions/cm² pour l'hélium.

Une étude menée sur un simulateur d'implantation d'ions multichargés s'appuyant sur des données semi-empiriques développé par les inventeurs donne, dans les conditions de traitement précitées, les résultats suivants consignés dans le tableau 1 pour l'hélium (voir le profil d'implantation de la figure 2) et le tableau 2 pour l'argon (voir le profil d'implantation de la figure 3).

10

Dose (10^{16} ions He/cm ²)	Effet antireflet observable	Concentration atomique He (%)	Epaisseur couche implantée
1	non	1%	200 nm
5	non	5%	200 nm
10	oui	11%	200 nm

Tableau 1

Dose (10^{16} ions Ar/cm ²)	Effet antireflet observable	Concentration atomique Ar (%)	Epaisseur implantée
1	non	2,5%	112 nm
3	oui	12,5%	112 nm
6	non	21%	112 nm

15

Tableau 2

Comme le préconise le procédé de l'invention, le réglage de la tension d'accélération des ions est calculé de

manière à régler l'épaisseur implantée sur un multiple de 100 nm environ. On peut régler plus finement ces valeurs extrapolées (tension d'accélération, dose) lors d'une phase d'ajustement expérimental utilisant des moyens
5 interférométriques précis permettant d'évaluer la réduction optimale du coefficient de réflexion (voir méthode citée plus haut).

La figure 1.a décrit comment une onde incidente (I) se sépare lors du passage dans le dioptre en une onde transmise (T) et une onde fortement réfléchie (R) en trait plein. La
10 figure 1.b décrit comment une couche antireflet (AR) créée par le procédé de l'invention renvoie faiblement l'onde réfléchie (R) en pointillé.

La figure 2 représente le profil d'implantation d'ions
15 Hélium correspondant à une dose de 10^{17} ions/cm², obtenue avec un faisceau d'ions He⁺, He²⁺ une tension d'accélération de 35 kV. La distribution des ions He⁺/He²⁺ est 90%/10%. En abscisse on trouve la profondeur d'implantation exprimée en angström, en ordonnée on trouve la concentration atomique en
20 ions hélium implantés exprimée en %. La concentration atomique en ions hélium atteint environ 10% (+/-5%) sur une épaisseur implantée d'environ 200 nm (soit 2 fois 100 nm). L'épaisseur implantée correspond à la zone où la concentration atomique en ions hélium implantés est
25 supérieure ou égale à 1%. Comme le confirme l'expérience, ces caractéristiques confèrent à la couche implantée des propriétés antireflet.

La figure 3 représente le profil d'implantation d'ions
30 Argon correspondant à une dose de 3×10^{16} ions/cm², obtenue avec un faisceau d'ions Ar⁺, Ar²⁺, Ar³⁺, une tension d'accélération de 35 kV. La distribution des ions Ar⁺/Ar²⁺/Ar³⁺ est 60%/30%/10%. En abscisse on trouve la profondeur d'implantation exprimée en angström, en ordonnée

on trouve la concentration atomique en ions hélium implantés exprimée en %. La concentration atomique en ions argon atteint environ 10% (+/-5%) sur une épaisseur implantée d'environ 100 nm (soit 1 fois 100 nm). L'épaisseur implantée e correspond à la zone où la concentration atomique en ions hélium implantés est supérieure ou égale à 1%. Comme le confirme l'expérience, ces caractéristiques confèrent à la couche implantée des caractéristiques antireflet.

Par ailleurs, une seconde série d'essais a été entreprise afin d'évaluer le traitement antireflet avec des moyens de caractérisation pour quantifier avec une plus grande précision le gain de transmission de la lumière G (en %) obtenu après traitement au travers d'un dioptre en verre appartenant à la famille des sodocalcique. Par définition, on appelle G le gain exprimé en % correspondant à l'augmentation du coefficient de transmission de la lumière obtenu après traitement (autrement dit la différence entre le coefficient de transmission après et avant traitement).

Deux types d'ions ont été mis en œuvre : l'azote (N_2) et l'Argon (Ar).

Pour l'azote, deux profondeurs de traitement ont été étudiées en réglant la tension d'accélération à 20 et 35 kV.

Pour l'Argon, une seule tension d'accélération de 35 kV a été mise œuvre. Plusieurs doses ont été mises en œuvre pour chaque type d'ion à différentes tensions d'accélération. Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

Pour l'azote(N_2) à 20 kV :

Doses (10^{17} ions/cm²)	gain G (%)
0	0
0,01	0,4
0,05	0,6
0,1	0,5
0,5	2,3
1	2,3

Pour l'azote(N₂) à 35 kV :

Doses (10^{17} ions/cm²)	gain G(%)
0	0
0,05	0,5
0,1	0,6
0,3	0,7
0,6	1,4
0,75	1,7
1	-0,4
2,5	1,2
5	0,2

Pour l'argon(Ar) à 35 kV :

Doses (10^{17} ions/cm²)	gain G (%)
0	0
0,75	1,9
1	2,1
2,5	2,4

La figure 4 représente sur l'axe des ordonnées le gain G (en %) mesuré après traitement avec de l'azote (N_2) à 20 kV et selon différentes doses représentées sur l'axe des abscisses et exprimées en 10^{17} ions/cm². Une dose de $0,4 \times 10^{17}$ ions/cm² semble particulièrement indiquée pour réduire de moitié le coefficient de réflexion de la lumière qui passe de 4% à 2% tandis que le coefficient de transmission de la lumière qui augmente de 2%, passe de 96% à 98%. La ligne référencée A correspond à la dose pour laquelle la concentration atomique en ions implantés est égale à 10%, les lignes référencées B et C correspondent respectivement aux doses pour lesquelles la concentration atomique en ions implantés est égale à 5% et 15%. Le seuil de saturation de la courbe correspondant à un gain maximum en transmission lumineuse qui est situé sur la ligne A. La ligne B et C encadre ce seuil.

La figure 5 représente le profil d'implantation simulé avec des ions azote correspondant à une dose de $0,5 \times 10^{17}$ ions/cm², obtenue avec un faisceau d'ions N^+ , N^{2+} , N^{3+} , une tension d'accélération de 20 kV. La distribution des ions $N^+/N^{2+}/N^{3+}$ est estimée égale à 58%/31%/11%. En abscisse on trouve la profondeur d'implantation exprimée en angström, en ordonnée on trouve la concentration atomique en ions azote implantés exprimée en %. La concentration atomique en ions azote atteint environ 10% sur une épaisseur implantée d'environ 200 nm (soit 2 fois 100 nm). L'épaisseur implantée correspond à la zone où la concentration atomique en ions azote implantés est supérieure ou égale à 1%. L'expérience prouve que ces caractéristiques de traitement en concentration maximal d'ions implantés et en profondeur de traitement, confèrent à la couche implantée avec des ions azote des caractéristiques antireflets.

La figure 6 représente sur l'axe des ordonnées le gain G (en %) mesuré après traitement avec de l'azote (N_2) à 35 kV et selon différentes doses représentées sur l'axe des abscisses et exprimées en 10^{17} ions/cm². Là aussi, une dose de 0,75x10¹⁷ ions/cm² semble particulièrement indiquée pour réduire presque de moitié le coefficient de réflexion de la lumière qui passe de 4% à 2,3% tandis que le coefficient de transmission de la lumière qui augmente de 1,7%, passe de 96% à 97,7%. La ligne référencée A correspond à la dose pour laquelle la concentration atomique en ions implantés est égale à 10%, les lignes référencées B et C correspondent respectivement aux doses pour lesquelles la concentration atomique en ions implantés est égale à 5% et 15%. Le pic de la courbe correspondant au gain maximum en transmission lumineuse est situé sur la ligne A. La ligne B et C encadre ce pic.

La figure 7 représente le profil d'implantation simulé avec des ions azote correspondant à une dose de 0,75x10¹⁷ ions/cm², obtenue avec un faisceau d'ions N^+ , N^{2+} , N^{3+} , une tension d'accélération de 35 kV. La distribution des ions $N^+/N^{2+}/N^{3+}$ est estimée égale à 58%/31%/11%. En abscisse on trouve la profondeur d'implantation exprimée en angström, en ordonnée on trouve la concentration atomique en ions azote implantés exprimée en %. La concentration atomique en ions azote atteint environ 10% sur une épaisseur implantée d'environ 300 nm (soit 3 fois 100 nm). L'épaisseur implantée e correspond à la zone où la concentration atomique en ions azote implantés est supérieure ou égale à 1%. L'expérience prouve que ces caractéristiques de traitement en concentration maximal d'ions implantés et en profondeur de traitement, confèrent à la couche implantée avec des ions azote des caractéristiques antireflets.

La figure 8 représente sur l'axe des ordonnées le gain G (en %) mesuré après traitement avec de l'argon (Ar) à 35

kV et selon différentes doses représentées sur l'axe des abscisses et exprimées en 10^{17} ions/cm². Une dose de $0,75 \times 10^{17}$ ions/cm², voire moins, semble particulièrement indiquée pour réduire presque de moitié le coefficient de réflexion de la lumière qui passe de 4% à 2,1% tandis que le coefficient de transmission de la lumière qui augmente de 1,9%, passe de 96% à 97,9%. La ligne référencée A correspond à la dose pour laquelle la concentration atomique en ions implantés est égale à 15%, les lignes référencées B et C correspondent respectivement aux doses pour lesquelles la concentration atomique en ions implantés est égale à 10% et 20%. Le seuil de saturation correspondant à un gain maximum en transmission lumineuse est situé plutôt sur une ligne A ou la concentration est de 15%, légèrement supérieur à celle attendue de 10%. On remarquera toutefois que la courbe est le produit d'une extrapolation avec un nombre finis de résultats acquis avec des doses supérieures ou égale $0,5 \times 10^{17}$ cm². Il faudrait compléter et affiner cette extrapolation avec résultats acquis avec des doses plus faibles situées en deca de $0,75 \times 10^{17}$ ions/cm² (par exemple 0,1, 0,2 et $0,5 \times 10^{17}$ ions/cm²). Il est fort probable que l'on constate à cette occasion, un report du seuil de saturation dans une zone de doses plus faibles située approximativement autour de $0,5 \times 10^{17}$ ions/cm² correspondant à une concentration atomique d'ions implantées située autour de 10%, ce qui serait plus conforme aux prédictions.

La figure 9 représente le profil d'implantation simulé avec des ions argon correspondant à une dose de $0,75 \times 10^{17}$ ions/cm², obtenue avec un faisceau d'ions Ar⁺, Ar²⁺, Ar³⁺, une tension d'accélération de 35 kV. La distribution des ions Ar⁺/Ar²⁺/Ar³⁺ est estimée égale à 66%/24%/10%. En abscisse on trouve la profondeur d'implantation exprimée en angström, en ordonnée on trouve la concentration atomique en ions argon implantés exprimée en %. La concentration

- atomique en ions argon atteint environ 15% sur une épaisseur implantée d'environ 100 nm (soit 1 fois 100 nm). L'épaisseur implantée e correspond à la zone où la concentration atomique en ions azote implantés est
- 5 supérieure ou égale à 1%. L'expérience prouve que ces caractéristiques de traitement en concentration atomique maximale d'ions implantés et en profondeur de traitement, confèrent à la couche implantée avec des ions argon des caractéristiques antireflets.
- 10 De cette campagne de traitement, il ressort que l'azote permet d'obtenir des propriétés antireflet comparables à celles obtenues avec des ions nobles comme l'hélium ou l'argon. Sans trop s'avancer, cela pourrait éventuellement s'expliquer comme pour les gaz nobles, par la formation de
- 15 nano-cavités remplis de molécule d'azote N_2 . Des études préliminaires montrent que l'on obtienne les mêmes effets avec un autre gaz diatomique comme l'oxygène (O_2).

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement antireflet durable dans le domaine visible d'un matériau en verre caractérisé en ce qu'il consiste en un bombardement par faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés produits par une source à résonance cyclotronique électronique (RCE) où :

- la température de traitement du matériau en verre est inférieure ou égale à la température de transition vitreuse;
- on choisit la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés implantés par unité de surface dans une plage comprise entre 10^{12} ions/cm² et 10^{18} ions/cm² de manière à obtenir une concentration atomique en ions d'un gaz mono et multichargés telle que l'indice de réfraction n de la couche implantée est approximativement égale à $(n_1 \cdot n_2)^{1/2}$ où n_1 est l'indice de l'air et n_2 l'indice du verre;

- on choisit la tension d'accélération dans une plage comprise entre 5kV et 1000 kV de manière à obtenir une épaisseur implantée e égal à $p \cdot \lambda / 4 \cdot n$ ou e est l'épaisseur implantée correspondant à une zone d'implantation où la concentration atomique en ions d'un gaz mono et multichargés implantés est supérieure ou égale à 1%, où p un nombre entier, λ la longueur d'onde incidente et n l'indice de la couche implantée.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les ions d'un gaz mono et multichargés du faisceau d'ions sont sélectionnés parmi les ions des éléments de la liste constituée de l'hélium (He), du néon (Ne), de l'argon (Ar), du Krypton (Kr), du Xénon (Xe).

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les ions d'un gaz mono et multichargés du faisceau

d'ions sont sélectionnés parmi les ions des gaz de la liste constituée de l'azote (N_2) et l'oxygène (O_2).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés comprend 10% d'ions multichargés ou plus de 10% d'ions multichargés.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la tension d'accélération est choisie pour obtenir une épaisseur implantée égale à $p \times 100$ nm où p est un nombre entier.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés implantés par unité de surface est choisie pour atteindre une concentration atomique en ions implantés égale à 10% avec une incertitude de (+/-) 5%.

7. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le choix de la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés implantés par unité de surface et le choix de la tension d'accélération s'effectuent par un calcul effectué préalablement permettant d'évaluer la dose d'ions d'un gaz mono et multichargés implantés par unité de surface pour atteindre une concentration atomique en ions implantés égale à 10% avec une incertitude de (+/-) 5% à partir d'un profil d'implantation de l'ion choisi en fonction de la profondeur d'implantation.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le matériau en verre est mobile par rapport au faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés à une vitesse, V_D , comprise entre 0,1 mm/s et 1000 mm/s.

9. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'une même zone du matériau en verre est

déplacée sous le faisceau d'ions d'un gaz mono et multichargés selon une pluralité, N, de passages à la vitesse V_D .

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le matériau en verre est choisi parmi la liste des verres sodocalciques.

10 11. Pièce en verre comprenant au moins une surface avec un ion implanté selon l'une quelconque des revendications précédente caractérisé en ce que la réflexion d'une onde incidente dans le domaine visible soit réduite au moins de moitié.

15 12. Utilisation du procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour traiter une pièce massive en verre choisie parmi la liste constituée d'un écran tactile, d'un verre de lunette, d'une lentille d'un dispositif optique, d'une vitre d'un bâtiment, d'une fibre optique.