



HAL
open science

Etude d'un procédé de DLI-MOCVD pour déposer des revêtements épais de ZrO₂ sur des moules de plasturgie

Alexandre Jaud, Simon Ponton, Diane Samélor, Daniel Sadowski, Hugues Vergnes,
Brigitte Caussat, Constantin Vahlas

► **To cite this version:**

Alexandre Jaud, Simon Ponton, Diane Samélor, Daniel Sadowski, Hugues Vergnes, et al.. Etude d'un procédé de DLI-MOCVD pour déposer des revêtements épais de ZrO₂ sur des moules de plasturgie. SFGP 2022, Nov 2022, Toulouse, France. <hal-04753995>

HAL Id: hal-04753995

<https://hal.science/hal-04753995v1>

Submitted on 28 May 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

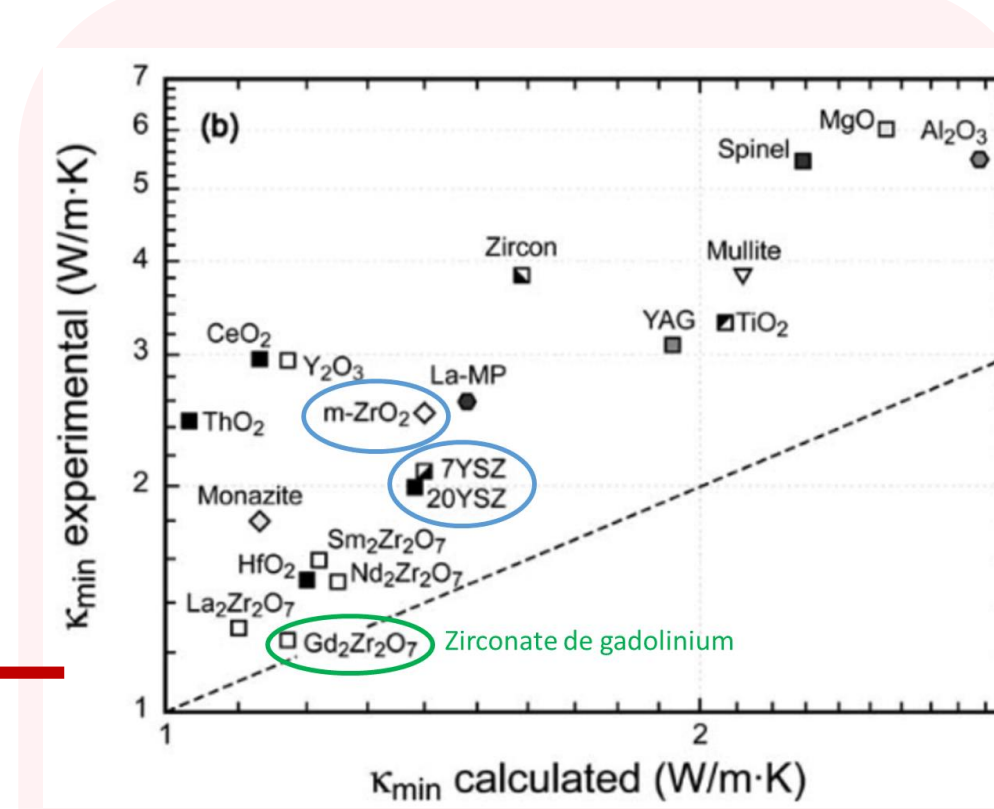
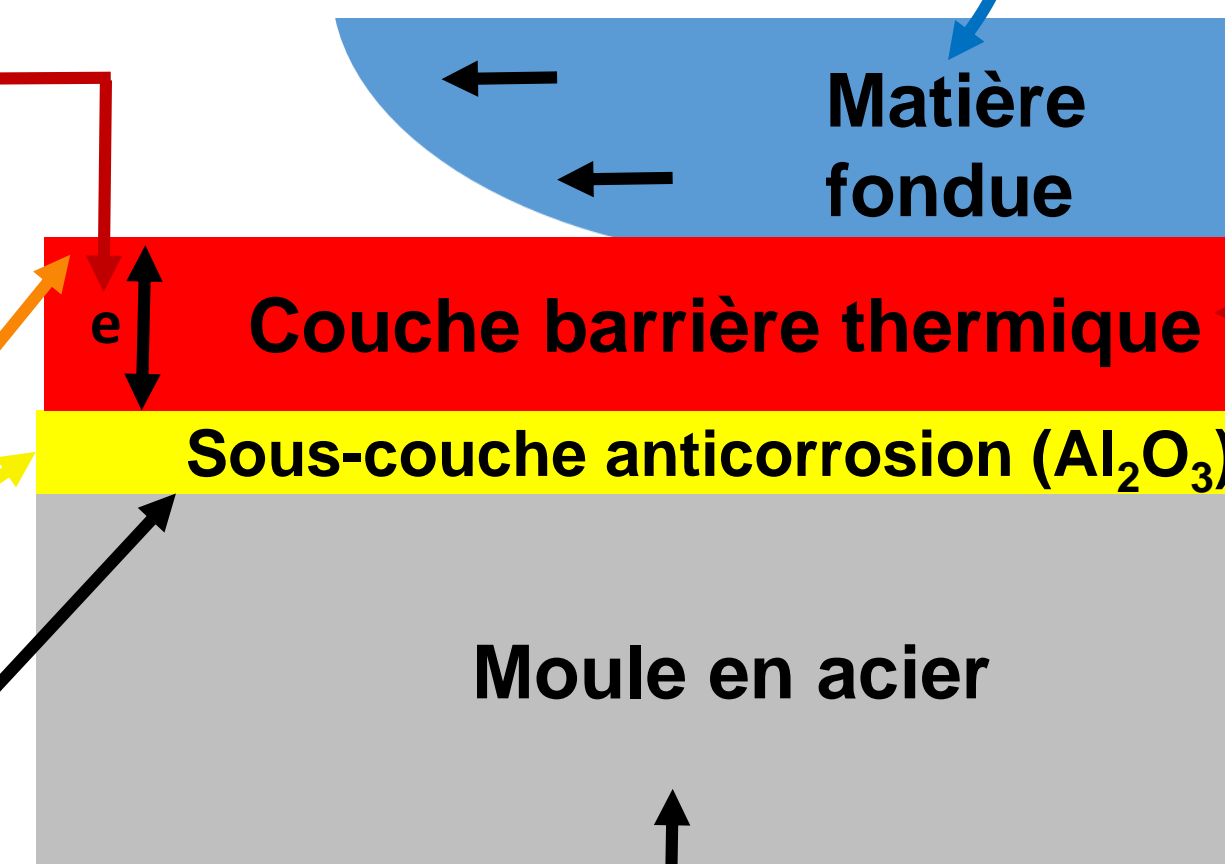
Objectif de l'étude :

- La **qualité** des pièces **plastiques moulées par injection** dépend fortement de la maîtrise des **échanges thermiques** entre le **moule** et le **polymère fondu**.
 - Un **refroidissement uniforme** de toutes les parties de la pièce permet d'obtenir une bonne qualité de surface
 - Un **refroidissement suffisamment lent** permet au polymère de rester **liquide** jusqu'à avoir rempli toute l'empreinte et donc autorise le moulage de **pièces plus fines**.
 - Un **refroidissement trop lent** impactera le rendement du process d'injection.
- Un **refroidissement lent et homogène** peut être obtenu par:
 - Chauffage du moule**: Méthode difficile à mettre en œuvre, **coûteuse** en énergie et en temps.
 - Application d'une couche **barrière thermique**. Cette solution peut permettre un **retard** de quelques **degrés** au refroidissement sur quelques **secondes** (B. Atakan et al.)
 B. Atakan et al., *CVD and analysis of thermally insulating ZrO_2 layers on injection molds*, *Phys. Status Solidi C* 12, No 7, 878-885, 2015



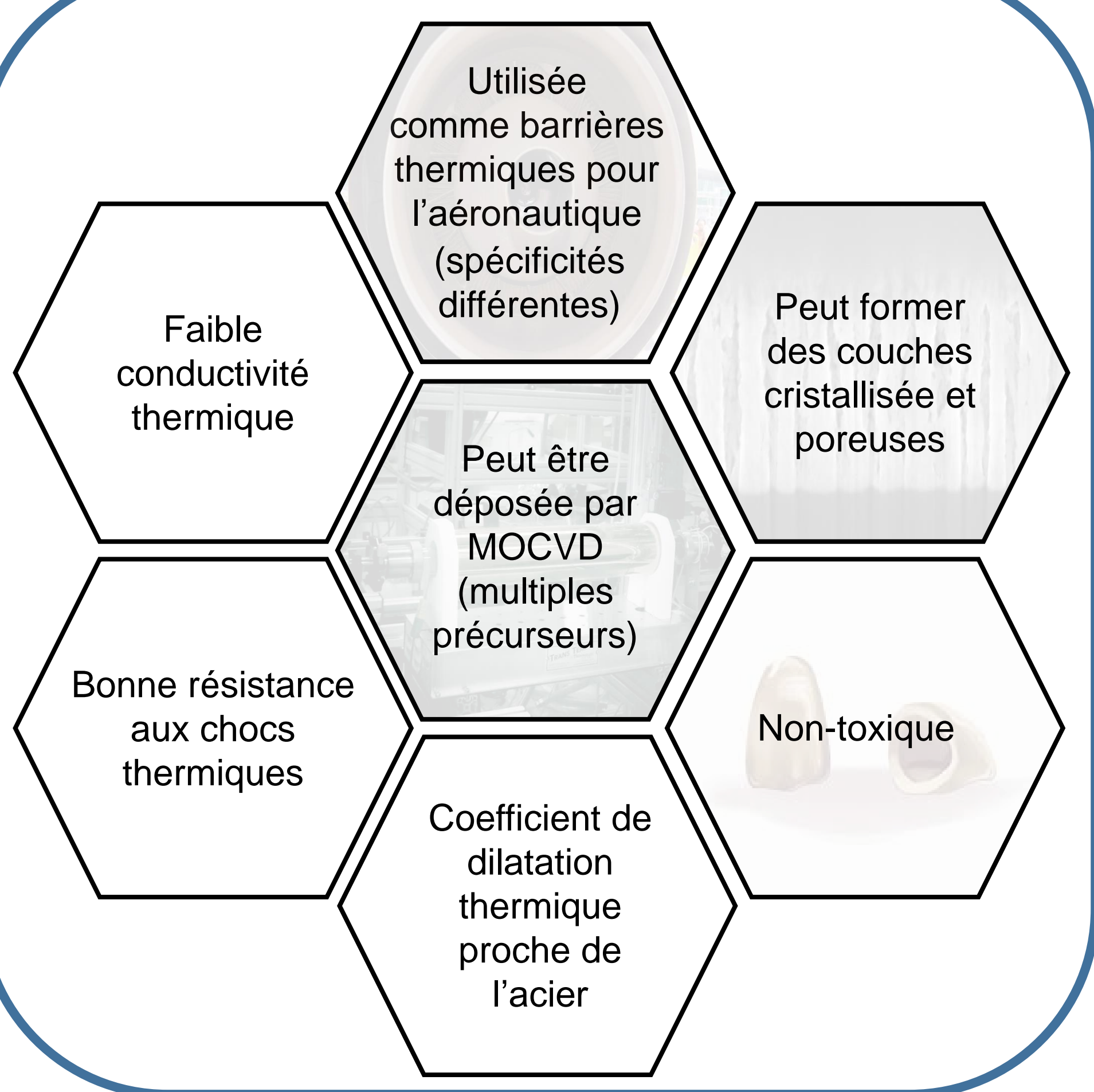
Spécifications de la barrière thermique:

- Bonnes résistances:**
 - Aux **chocs thermiques** liés à l'utilisation des moules (**faible température** mais hautes fréquences)
 - A l'**usure mécanique**
 - Aux **polymères fondus**
- Epaisseur de la couche :**
 - Suffisamment **élevée** pour être **barrière** à la chaleur
 - Pas trop forte** afin de ne pas modifier la cote des pièces injectés
 - ie. entre **2 et 20µm**
- La rugosité de surface** ne doit pas être augmentée (/ aux moules)
- Bonne résistance à la corrosion**
- Bonne accroche** avec les aciers des moules



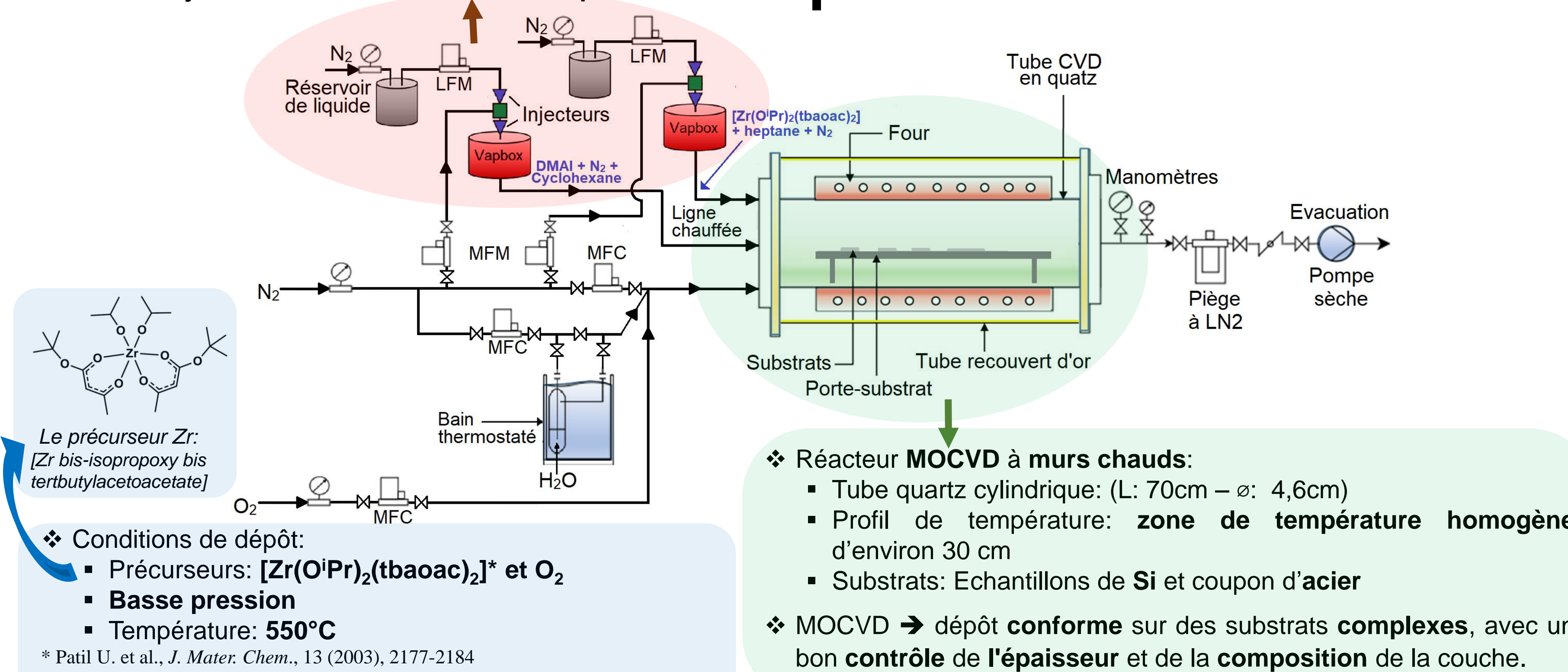
- Faible conductivité thermique visée:**
 - Importance du choix du matériau
 - Couche cristallisée et poreuse**

Propriétés de la zircone



Dépôt DLI-MOCVD:

- Injection directe du liquide (DLI):**
 - 2 **Vapbox**® Kemstream
 - Envoi d'un **liquide** (précurseur dissous dans un solvant) mélangé avec un **gaz vecteur** via 2 **injecteurs** dans une **chambre d'évaporation**
- Mélange gazeux** (précurseur, solvant et gaz vecteur) envoyé dans le **réacteur** via une **ligne chauffée**
- DLI** → envoi de flux **élevés et stables** de précurseurs vaporisés

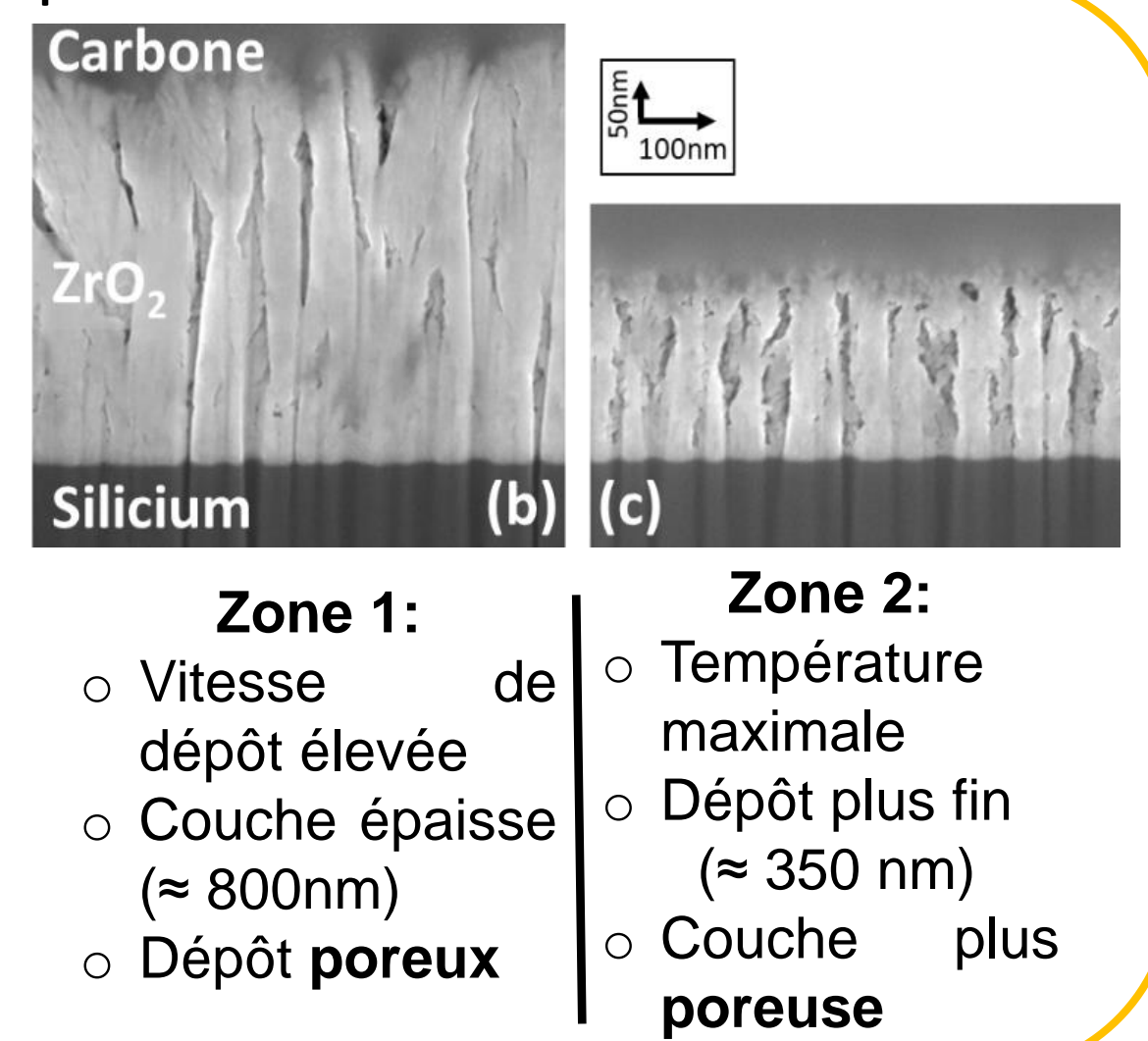


- Conditions de dépôt:**
 - Précurseurs: $[Zr(O^iPr)_2(tbaoc)_2]^*$ et O_2
 - Basse pression**
 - Température: 550°C**

- Réacteur MOCVD à murs chauds:**
 - Tube quartz cylindrique: (L: 70cm - ø: 4,6cm)
 - Profil de température: **zone de température homogène** d'environ 30 cm
 - Substrats: Echantillons de **Si** et coupon d'**acier**
- MOCVD** → dépôt **conforme** sur des substrats **complexes**, avec un bon **contrôle** de l'**épaisseur** et de la **composition** de la couche.

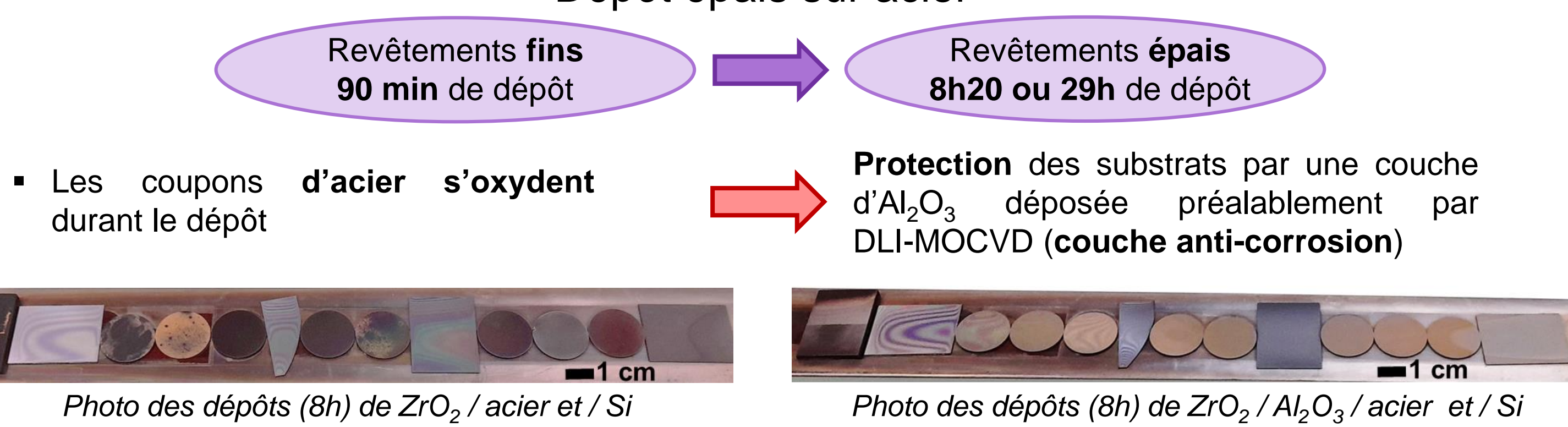
Mise au point du dépôt sur substrats Si

- Dépôt court (90 min) sur silicium
- L'épaisseur et les propriétés des couches de ZrO_2 évoluent fortement en fonction de la position dans le réacteur.
- 2 zones de dépôt identifiées:



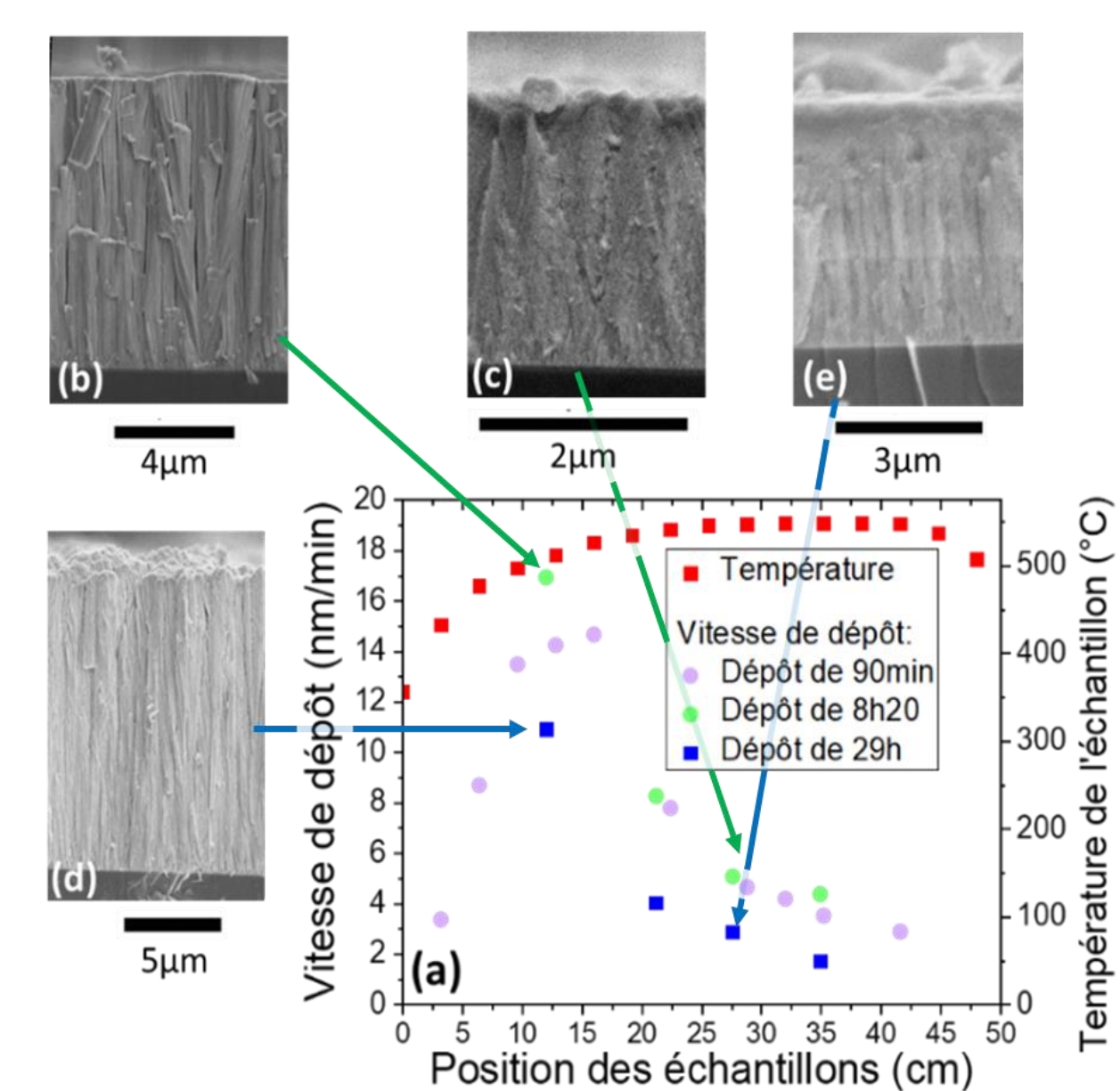
- Zone 1:**
 - Vitesse de dépôt élevée
 - Couche épaisse (≈ 800nm)
 - Dépôt **poreux**
- Zone 2:**
 - Température maximale
 - Dépôt plus fin (≈ 350 nm)
 - Couche plus **poreuse**

Dépôt épais sur acier



- Les coupons d'**acier s'oxydent** durant le dépôt
- Protection** des substrats par une couche d' Al_2O_3 déposée préalablement par DLI-MOCVD (**couche anti-corrosion**)

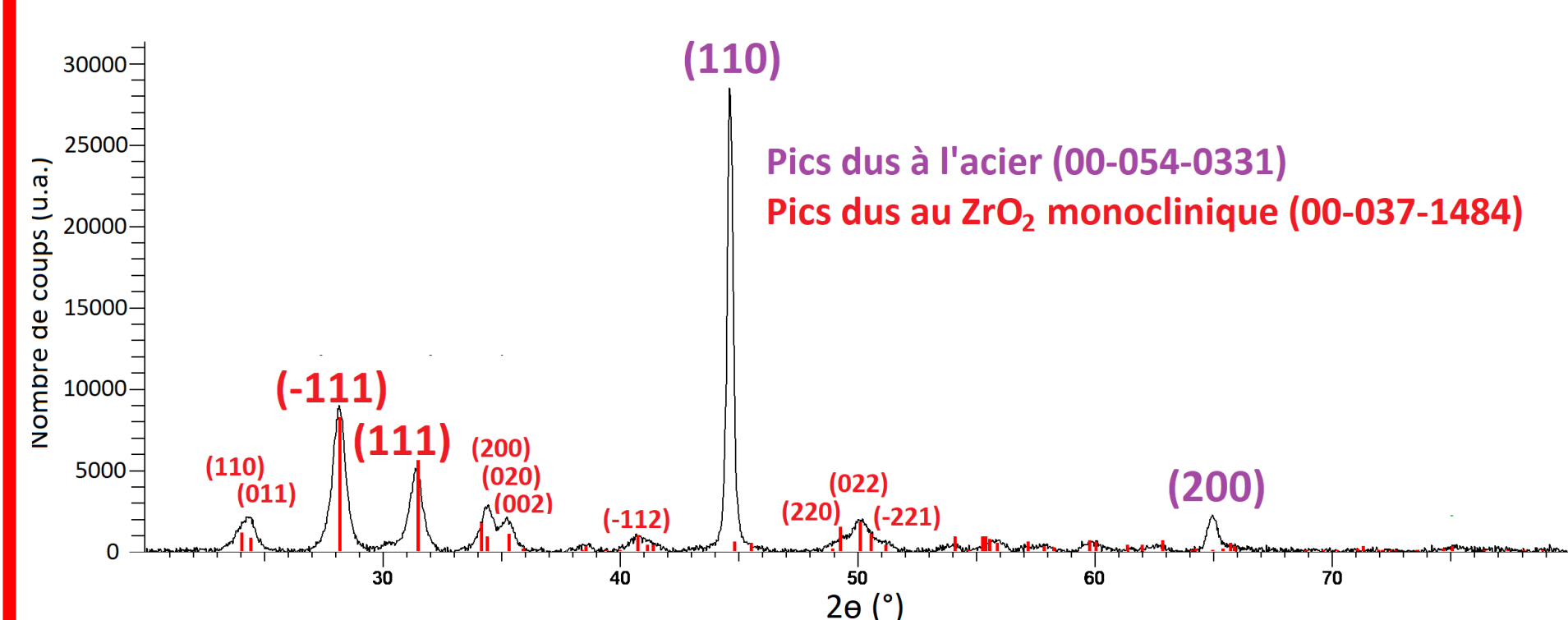
Vue en coupe MEB des dépôts épais



- Dépôt **épais** de ZrO_2 (8h20 et 29h) avec dépôt préalable d' Al_2O_3 (couche anti-corrosion) sur substrat silicium
- Epaisseur entre **2 et 17 µm**
- Dépôt **poreux** - Croissance **colonnaire**

Caractérisation structurale des dépôts épais

- Evolution des caractéristiques structurales des dépôts avec la **position** de l'échantillon dans le réacteur.



- Diffractogramme X du dépôt épais de ZrO_2 (2,5 µm) sur acier positionné dans la zone 2.
- Tous les **diffractogrammes** montrent une couche de ZrO_2 **cristallisée**.
- Certains montrent un **mélange** de ZrO_2 **monoclinique** et **tétraгонаle**.

Conclusion et perspectives:

- Des **couches barrières thermiques** en ZrO_2 peuvent **améliorer** les propriétés et la durée de vie des moules de plasturgie
- Nous avons déposé par **DLI-MOCVD** des couches de ZrO_2 **cristallisé et poreux**
- De **longs dépôts** (8h et 29h) permettent de déposer des couches **épaisses** entre **2 et 17µm**.
- Les caractérisations DRX montrent une couche majoritairement composée de ZrO_2 **monoclinique**
- Des mesures de **conductivités thermiques** sont en cours dans un laboratoire **partenaire** (LTDS- ECL)
- Le procédé est en cours de transfert vers un **réacteur de plus grande taille** afin de pouvoir déposer des couches sur des **démonstrateurs**
- Des dépôts de $Gd_2Zr_2O_7$ pourraient encore **améliorer** les propriétés de ces couches. Le dépôts par **DLI-MOCVD** de ce matériau sera étudié **ultérieurement**