

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication : 2 738 017  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 95 10242

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 23 C 16/44, 16/32, 16/36, C 04 B 41/87

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.08.95.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 28.02.97 Bulletin 97/09.

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 :

71 Demandeur(s) : M3D SOCIETE ANONYME — FR.

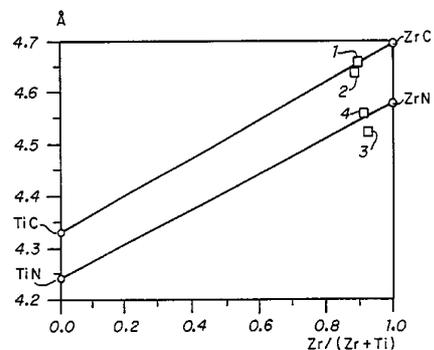
72 Inventeur(s) : AGULLO MARC, TOUANEN MURIEL et RICHON DOMINIQUE.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : MOINAS MICHEL.

54 PROCÉDE DE REVÊTEMENT D'UN CARBURE OU D'UN CARBONITRURE MIXTE DE TI ET DE ZR PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD) ET DISPOSITIF DESTINE A FORMER UN REVÊTEMENT CERAMIQUE A PARTIR D'AU MOINS DEUX PRECURSEURS METALLIQUES.

57 Ce procédé de revêtement d'un carbure ou d'un carbonitride mixte de Ti et de Zr par dépôt chimique en phase vapeur sur un substrat métallique ou céramique consiste à décomposer par sublimation deux précurseurs organométalliques de Ti respectivement de Zr dans un réacteur alimenté en H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> et à faire réagir ces éléments à la surface du substrat chauffé entre environ 650° et 850°C.



FR 2 738 017 - A1



PROCEDE DE REVETEMENT D'UN CARBURE OU D'UN CARBONITRURE MIXTE  
DE Ti ET DE Zr PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD) ET  
DISPOSITIF DESTINE A FORMER UN REVETEMENT CERAMIQUE A PARTIR  
D'AU MOINS DEUX PRECURSEURS METALLIQUES

La présente invention se rapporte à un procédé de revêtement d'un carbure ou d'un carbonitrure mixte de Ti et de Zr par dépôt chimique en phase vapeur sur un substrat métallique ou céramique, ainsi qu'à un dispositif destiné à former un revêtement céramique d'au moins deux précurseurs métalliques par la technique CVD.

Les revêtements céramiques réalisés par la technique CVD sont bien connus. Les précurseurs utilisés pour effectuer ces revêtements sont généralement sous forme d'halogénures que l'on décompose à chaud et dont on fait réagir les éléments métalliques avec de l'oxygène, un hydrocarbure et/ou de l'azote pour former des oxydes, des carbures, des nitrures ou des carbonitrures. L'avantage de cette technique de revêtement est de donner une excellente adhérence du revêtement sur le substrat. C'est la raison pour laquelle la CVD est utilisée en particulier pour le revêtement des outils de coupe.

L'inconvénient de cette technique est de nécessiter un chauffage du substrat à des températures de l'ordre de 1000°C et plus, limitant de ce fait la nature des substrats sur lesquels des revêtements par CVD peuvent être réalisés.

On a proposé d'abaisser la température du substrat en remplaçant les précurseurs sous forme d'halogénures par des précurseurs organométalliques. C'est ainsi que J. Slifirski (thèse Perpignan, 1993, N° 257C) a proposé de déposer du TiC, du TiN ou du TiCN sur un substrat métallique en partant d'un précurseur organométallique  $Ti(C_5H_5)_2Cl_2$  sublimé dans un réacteur alimenté en  $H_2$  avec un certain pourcentage de  $N_2$ .

On sait par ailleurs qu'une solution solide de carbonitrure mixte de Ti et de Zr permet d'accroître encore les propriétés mécaniques, notamment, la dureté. On présume en outre qu'elle présente une excellente tenue à l'oxydation à chaud,

même en milieu agressif et donne une bonne résistance à la corrosion aqueuse.

Le but de la présente invention est précisément de réaliser un tel revêtement.

A cet effet, la présente invention a pour objet un procédé de revêtement d'un carbure ou d'un carbonitride mixte de Ti et de Zr par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat métallique ou céramique caractérisé par le fait que l'on décompose d'une part un précurseur organométallique de Ti à sa température de sublimation et, d'autre part, un précurseur organométallique de Zr à sa température de sublimation dans un réacteur alimenté en  $H_2$  et, dans le cas du dépôt de carbonitride, en  $NH_3$  en tant que précurseur d'azote et que l'on produit un déplacement relatif entre les précurseurs de Ti et de Zr d'une part, et le substrat chauffé entre environ  $650^\circ$  et  $850^\circ$  d'autre part, pour amener alternativement ce substrat vis-à-vis de chacun desdits précurseurs de Ti et de Zr, la vitesse de ce déplacement étant choisie pour que la réaction entre les composants forme sur ce substrat un dépôt mixte de carbure ou de carbonitride des deux éléments.

Le dessin annexé illustre le procédé et les résultats obtenus à l'aide du procédé de dépôt objet de la présente invention.

La figure 1 est une vue en coupe schématique du sublimateur expérimental utilisé pour produire les exemples.

La figure 2 est un diagramme du % at. de Zr par rapport au Ti en fonction du paramètre de maille déterminé par RX.

La figure 3 est une imagerie X montrant la répartition des éléments dans le dépôt.

La figure 4 est une vue schématique en élévation coupée du sublimateur pour la mise en oeuvre du procédé objet de l'invention.

Les exemples qui vont suivre ont été réalisés dans un appareil de dépôt CVD à murs froids avec sublimateur dans le réacteur. La distance entre le sublimateur et le substrat est de 40 mm.

La figure 1 illustre le sublimateur utilisé pour réaliser ces exemples et qui comporte deux creusets en  $Al_2O_3$ , un creuset

extérieur 1 et un creuset intérieur 2. Un espace est ménagé entre les deux creusets pour recevoir le précurseur  $TiCp_2Cl_2$  (Cp: cyclo pentadiényl  $C_5H_5$ ), tandis que le précurseur  $ZrCp_2Cl_2$  est placé dans le creuset intérieur 2. Les creusets sont entourés par un enroulement chauffant 3. Un couvercle 4 en  $Al_2O_3$  percé d'une ouverture centrale 5 est placé sur le creuset externe 1 tandis que le bord du creuset interne 2 se trouve à distance du couvercle 4 afin de permettre le passage de la vapeur du précurseur  $TiCp_2Cl_2$  vers le substrat disposé 40 mm au-dessus.

Les exemples se sont déroulés selon le protocole suivant:

Le substrat et les précurseurs sont introduits dans le réacteur qui est mis sous vide pendant environ 2 heures. Le pompage est alors arrêté pour remplir le réacteur d'hydrogène jusqu'à ce que la pression atteigne la pression atmosphérique à laquelle se déroule le processus de dépôt.

On chauffe le sublimateur jusqu'à ce que la température atteigne  $240^\circ C$  à l'aide de l'enroulement chauffant 3.

Parallèlement le substrat est chauffé à l'aide d'un générateur HF jusqu'à ce que sa température  $T_s$  atteigne entre  $650^\circ$  et  $850^\circ$ .

Lorsque la température du précurseur atteint  $240^\circ C$ , on ajuste le débit d'ammoniac en phase gazeuse à la valeur désirée et le processus dure 3 heures à partir de ce moment. La tension aux bornes de l'enroulement chauffant 3 doit être surveillée au moins pendant la première heure de manière à atteindre un bon équilibre thermique.

Pendant la phase de refroidissement consécutive à l'arrêt du générateur HF et de la tension aux bornes de l'enroulement chauffant 3, les débits d'hydrogène et d'ammoniac sont arrêtés et remplacés par 100 sccm d'argon pendant au moins  $\frac{1}{2}$  heure de façon à purger le débitmètre d'ammoniac et le réacteur avant démontage.

Le sublimateur expérimental, illustré par la figure 1, a permis de sublimer des fractions de précurseurs de l'ordre de  $10^{-3}$ . La température de fusion du  $TiCp_2Cl_2$  est de  $265-270^\circ C$  (fournisseur: Fluka) et une vitesse de sublimation optimale est obtenue à  $240^\circ C$  sans qu'il y ait décomposition du précurseur

(une première fragmentation est observé à partir de 290°C). Par analogie, nous supposons qu'il n'y a pas décomposition du  $ZrCp_2Cl_2$  en dessous de sa température de fusion qui est donnée par le fournisseur (Aldrich) à 240°C. Dans ces conditions, les deux précurseurs sont sublimés à la même température.

Tous les paramètres susmentionnés étant fixes, les exemples figurant dans le tableau ci-dessous ne varient qu'en fonction de la température  $T_s$  du substrat en carbure de tungstène avec liant cobalt et du % d'ammoniac en phase gazeuse mélangé à l'hydrogène. Ce sont en effet ces deux paramètres qui ont la plus grande influence sur la composition du dépôt. Les résultats des exemples sont issus des analyses RX et MEB-EDX (en surface).

MEB-EDX: les pourcentages atomiques sont issus d'une surface (grossissement 100) située au centre de l'échantillon. Les vitesses de croissance ont été mesurées sur des coupes polies.

RX: le paramètre de maille est calculé à partir de la seule raie (200) du dépôt qui n'est pas perturbée par les raies du substrat. Au préalable, le spectre est recalé sur la raie (110) du WC du substrat ( $2\theta=63,977^\circ$ ).

N°	$T_s$ (C)	%NH <sub>3</sub>	%at.Ti	%AT.Zr	A(Å)	G (µm/h)
1	650	10	11	83	4.640	1.38
2	750	10	9	77	4.656	0.78
3	850	10	6	84	4.524	2.25
4	850	20	6	86	4.557	1.58

Les pourcentages atomiques figurant sur ce tableau sont issus d'une analyse de surface. Il a été vérifié que les résultats sont identiques sur coupe polie, ce qui montre l'uniformité de la répartition des éléments en profondeur. Nous avons pu tracer la figure 2 qui représente le pourcentage atomique de Zr en fonction du paramètre de maille, à l'aide d'un dosage du Ti et du Zr sur coupe polie et des résultats RX. Les frontières, délimitées par les paramètres théoriques, du TiN, ZrN, TiC et ZrC sont aussi indiquées sur ce diagramme de la figure 2.

Les résultats du tableau ci-dessus et du diagramme de la figure 2 permettent de faire divers observations:

Les vitesses de croissance sont globalement plus faibles que celles observées lors du dépôt de carbonitride de Ti à partir du même précurseur. Ceci laisse penser que le taux de conversion du  $ZrCp_2Cl_2$  est plus faible que celui du  $TiCp_2Cl_2$  à la même température de pyrolyse.

Un pourcentage en  $NH_3$  de 10% semble être tout à fait suffisant, car à  $850^\circ C$  un excès supplémentaire a un effet inhibiteur de croissance comme on a pu l'observer lors du dépôt de carbonitride de titane seul, à partir du même précurseur.

La domaine couvert par les exemples se situe dans la zone riche en Zr ce qui est lié à la physionomie du montage qui ne permet pas de chauffer indépendamment les deux précurseurs. D'autre part, la variation de la température du substrat intervient uniquement sur la vitesse de croissance et non sur la teneur en Zr du dépôt. Dans ces conditions, la température de sublimation des produits interviendrait sur le rapport  $Zr/(Zr+Ti)$  alors que celle du substrat n'aurait d'influence que sur la vitesse de croissance.

La figure 3 est une imagerie X faite sur un échantillon selon l'exemple 1 du tableau ci-dessus et montrant une bonne répartition des éléments du dépôt.

Les exemples qui précèdent se rapportent tous à des carbonitrides mixtes de Ti et Zr. Il est bien évident pour l'homme du métier que des carbures mixtes de Ti et de Zr peuvent également être obtenus. A cet effet, il suffit simplement de supprimer l'apport d'ammoniac dans le  $H_2$ .

Comme on l'a indiqué, le sublimateur illustré par la fig. 1 a été utilisé pour obtenir les exemples susmentionnés. On envisage un autre type de sublimateur ou même l'utilisation de deux sublimateurs, un pour chaque précurseur, afin de varier les concentrations de Ti et de Zr dans le dépôt.

La figure 4 illustre schématiquement l'installation utilisée en vue de permettre de faire varier les proportions de Ti et Zr, étant donné que les exemples précédents, réalisés à l'aide du réacteur de la figure 1 ne permettent pas de modifier le rapport  $Zr/Ti$  qui reste autour de 9/1. La raison en est que

la température de sublimation du Ti est sensiblement supérieure à celle du Zr. C'est la raison pour laquelle le précurseur de Ti a été mis dans le creuset extérieur et celui de Zr dans le creuset intérieur. Toutefois, cette mesure n'a pas été suffisante. Le fait de mettre les deux précurseurs dans deux creusets distincts, séparés l'un de l'autre pose un problème d'homogénéisation du composé mixte Ti, Zr. On obtient en effet dans ce cas, d'une part, du TiC ou TiCN, d'autre part, du ZrC ou ZrCN. Si les deux creusets sont trop proches l'un de l'autre, le problème n'est pas résolu pour autant et en plus il y a transfert thermique par rayonnement entre les deux creusets.

L'installation illustrée par la figure 4, permettant de résoudre le problème de la variation du rapport Zr/Ti, dans les revêtements de carbures ou de carbonitrides à partir de précurseurs organométalliques solides comporte une enceinte tubulaire 6 en quartz dont la base est fixée de manière étanche connue à une platine de base 7 percée de plusieurs ouvertures dont notamment les ouvertures 8,9 pour alimenter cette enceinte en gaz. Dans cet exemple ces gaz, dans le cas de carbonitride, sont H<sub>2</sub> et le précurseur d'azote NH<sub>3</sub>. D'autres ouvertures sont ménagées pour la connexion du chauffage de creusets et celle de thermocouples comme on le verra par la suite. L'extrémité supérieure (non représentée) est reliée de manière habituelle à une pompe à vide. Une ouverture 10, ménagée au centre de la platine de base 7, sert au passage étanche d'un arbre 11, dont la partie interne 11a est en alumine, s'étendant coaxialement à l'axe de révolution de cette enceinte tubulaire 6. L'extrémité inférieure de la partie interne 11a est en prise avec un manchon de connexion 12, tandis que l'extrémité supérieure porte un disque 13 de support de substrats. Ce disque 13 est en graphite passivé au SiC. Il présente dans cet exemple 4 ouvertures 14 comportant chacune un épaulement 14a servant de support au substrat 15 à revêtir. Un enroulement électrique 27 connecté à une source de courant haute-fréquence HF entoure l'enceinte tubulaire 6 au niveau du disque 13 afin de chauffer les substrats 15 par l'intermédiaire du disque en graphite.

Des creusets 16, au nombre de quatre dans cet exemple, sont répartis à égale distance angulaire les uns des autres autour de l'axe de révolution de l'enceinte tubulaire 6. Ces creusets 16 sont positionnés dans des empreintes 17 ménagées dans un support 18 fixé à quatre pieds 19 posés dans des trous borgnes de positionnement 20 ménagés sur la platine de base 7, Un couvercle en alumine 21 percé d'ouvertures 22 correspondant aux ouvertures des creusets 16 est posé sur ceux-ci. Des corps de chauffe 23 et des thermocouples 24 servent au chauffage réglé de chacun des creusets. Ces corps de chauffe et ces thermocouples sont reliés à l'extérieur de l'enceinte tubulaire étanche 6 par des ouvertures ménagées à travers la platine de base 7, le passage des fils de connexion à travers ces ouvertures étant réalisé de façon étanche par les moyens habituellement utilisés dans les réacteurs pour CVD.

Le manchon de connexion 12 comporte plusieurs vis 25 qui permettent de fixer l'arbre 11a à des hauteurs variables et par conséquent de régler ainsi la hauteur du disque 13 de support des substrats 15 et ainsi, de varier la distance entre les creusets 16 et les substrats 15. L'extrémité inférieure du manchon de connexion 12 est fixée à l'arbre 11 qui est celui d'un moteur 26 à vitesse variable. Dans le cas présent, cette vitesse peut varier de 30 à 300 Tr/min afin de faire tourner le disque 13 et par conséquent les substrats 15 à revêtir par rapport aux creusets et produire de ce fait un dépôt combiné des différents précurseurs contenus dans les creusets en réagissant ou non également avec un précurseur gazeux, dans cet exemple, avec le  $\text{NH}_3$  à l'aide de l'installation de la figure 4, on a effectué un revêtement de  $\text{TiZrCN}$  à pression atmosphérique à partir des précurseurs susmentionnés  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2$  disposés respectivement dans deux des quatre creusets 16 situés à  $180^\circ$  l'un de l'autre. On alimente l'enceinte 6 en  $\text{H}_2$  et 5%  $\text{NH}_3$ .

On a chauffé le  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$  à  $240^\circ\text{C}$ , le  $\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2$  à  $210^\circ\text{C}$  tandis que les substrats ont été chauffés à  $700^\circ\text{C}$ . Le disque 13 porteur de substrats 15 est entraîné à une vitesse de l'ordre de 1 à 2 tours/seconde, soit de 0,2 à 0,4 m/s, ce qui permet d'obtenir un revêtement  $\text{TiZrCN}$  dans lequel

$$\frac{\% \text{ at Ti}}{\% \text{ at Zr}} = 1$$

$$\frac{\% \text{ at Ti}}{\% \text{ at C}} = 1$$

De façon générale, la température du  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$  peut varier entre  $240^\circ$  et  $270^\circ\text{C}$ , celle du  $\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2$  entre  $210^\circ$  et  $240^\circ\text{C}$  et celle du substrat entre  $650^\circ$  et  $850^\circ$ . La vitesse de rotation du disque 13 peut varier entre 30 et 300 Tr/min ce qui correspond, vu le diamètre au centre du substrat à 0,1 à 1 m/s. De façon générale, en augmentant la température de l'un des précurseurs par rapport à l'autre on augmente la proportion du métal de ce précurseur dans le revêtement par rapport au métal de l'autre précurseur. La variation des températures des précurseurs et du substrat permet aussi de modifier la vitesse de croissance du revêtement. La rotation du disque 13 permet de mieux homogénéiser le système gazeux issu de sources séparées et distantes l'une de l'autre de sorte que chaque substrat ne reçoit pas alternativement un gaz puis l'autre et ainsi de suite, mais constamment un mélange provoqué par le brassage engendré par la rotation du disque. De ce fait, il est possible d'obtenir un revêtement homogène et non formé de strates successives de TiCN et de ZrCN.

Parmi les substrats susceptibles d'être revêtus à l'aide du procédé décrit on peut mentionner le WC-Co pour les outils de coupe en vue d'augmenter leur dureté, des alliages pour résistances électriques pour augmenter outre leur dureté, leur résistance à l'oxydation à haute température et/ou leur résistance à la corrosion aqueuse pour des éléments chauffants en milieu agressif tels que les lits fluidisés ou pour des installations chimiques ou sous-marines. On peut aussi revêtir des substrats en acier ou en fonte notamment pour réaliser des moules en fonte pour des polymères ou du verre. Bien entendu, les substrats mentionnés ici, ainsi que les applications ne sont pas limitatifs, mais uniquement cités à titre d'exemples.

Parmi les avantages du procédé décrit ci-dessus, outre la possibilité de faire varier à volonté les rapports Ti,Zr, on

peut encore signaler le fait de travailler à pression atmosphérique et même 1 à 2 mm Hg au-dessus, l'entrée continue des gaz  $H_2$ ,  $NH_3$  provoquant de fait une légère surpression. Par conséquent on évite le risque qu'une fuite fasse rentrer accidentellement de l'oxygène qui provoquerait une oxydation du revêtement. Compte tenu de la très légère surpression, une fuite se traduirait par une sortie de gaz de l'enceinte 6 évitant de ce fait le risque d'oxydation.

Dans le cas de revêtements de substrats de formes complexes, on peut remplacer le disque 13 par un cylindre tubulaire dont la paroi interne présente des moyens d'accrochage appropriés pour les substrats à revêtir.

Outre le procédé mentionné ci-dessus, l'installation de la figure 4 peut être utilisée pour tous dépôts de couches de céramiques sur des substrats à partir de deux précurseurs solides.

En variante, il est possible, en faisant tourner le support de substrat 13, disque ou cylindre, et en ne passant qu'une fois en face de chaque creuset 16 de former plusieurs couches successives, autant qu'il y a de creusets avec des précurseurs différents. C'est ainsi que l'on pourrait former deux couches superposées  $TiN/Al_2O_3$  comme on en rencontre sur les outils de coupe.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de revêtement d'un carbure ou d'un carbonitrure mixte de Ti et de Zr par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat métallique ou céramique, caractérisé par le fait que l'on décompose d'une part un précurseur organométallique de Ti à sa température de sublimation et, d'autre part, un précurseur organométallique de Zr à sa température de sublimation dans un réacteur alimenté en H<sub>2</sub> et, dans le cas du dépôt de carbonitrure, en NH<sub>3</sub> en tant que précurseur d'azote et que l'on produit un déplacement relatif entre les précurseurs de Ti et de Zr d'une part, et le substrat chauffé entre environ 650° et 850° d'autre part, pour amener alternativement ce substrat vis-à-vis de chacun desdits précurseurs de Ti et de Zr, la vitesse de ce déplacement étant choisie pour que la réaction entre les composants forme sur ce substrat un dépôt mixte de carbure ou de carbonitrure des deux éléments.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fixe la proportion de NH<sub>3</sub> entre 0 et 20% du débit de H<sub>2</sub>.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il se déroule à pression atmosphérique.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les précurseurs organométalliques sont respectivement du Zr(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et du Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on chauffe le précurseur de Zr entre 210° et 240° et le précurseur de Ti entre 240° et 270°C.
6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ladite vitesse de déplacement est comprise entre 0,1 et 1 m/s.
7. Dispositif destiné à former un revêtement céramique à partir d'au moins deux précurseurs métalliques solides par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat métallique ou céramique à l'intérieur d'une enceinte étanche munie d'ouvertures destinées à relier cette enceinte à des sources de

gaz déterminés en vue de créer une atmosphère contrôlée dans cette enceinte, caractérisé par le fait qu'il comporte:

un organe de support dudit substrat,

des moyens de guidage en prise avec ce support définissant une trajectoire de déplacement déterminée située sensiblement dans un plan horizontal,

des moyens d'entraînement en prise avec ce support pour le déplacer le long de cette trajectoire,

un creuset pour chacun desdits précurseurs disposé au-dessous d'une portion de ladite trajectoire

des moyens de chauffage de chacun desdits creusets et des moyens de chauffage dudit substrat.

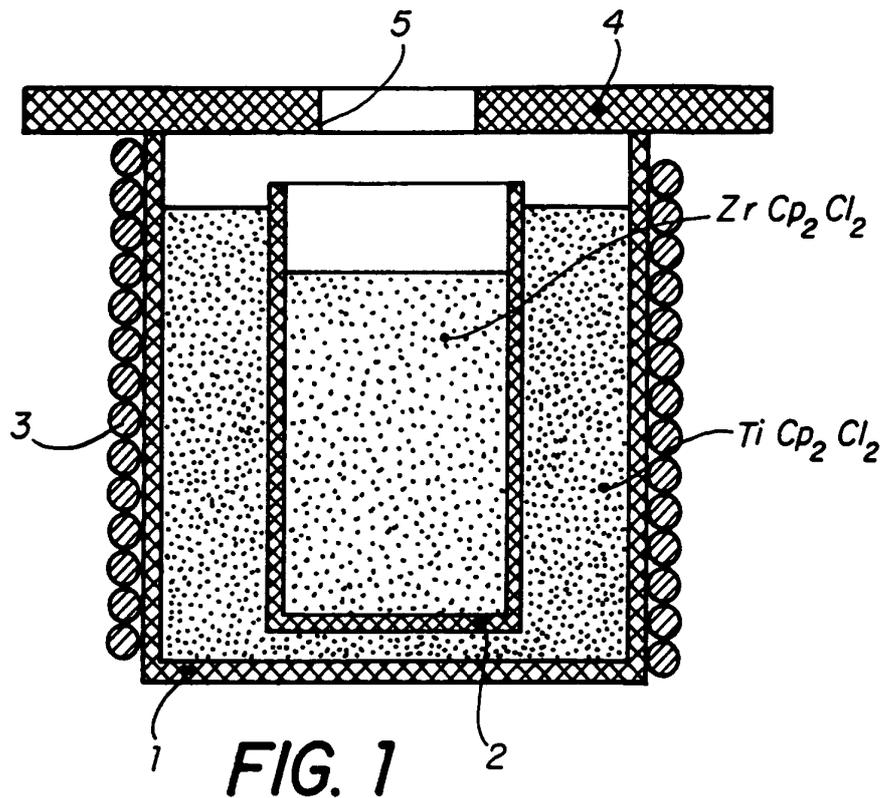
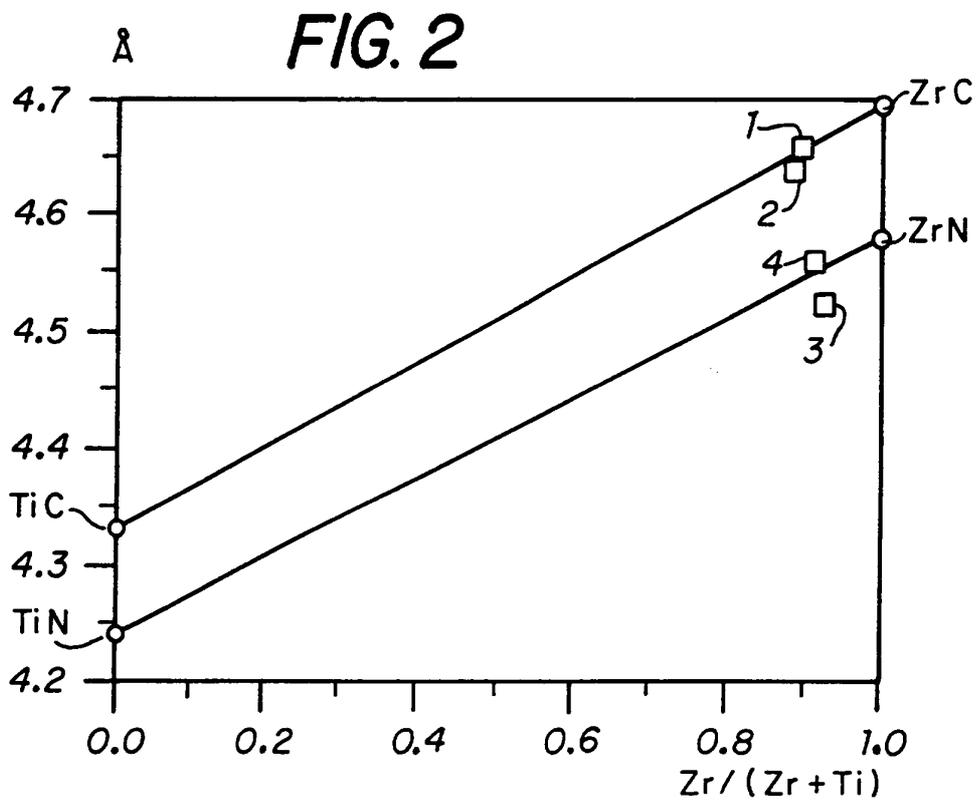


FIG. 1



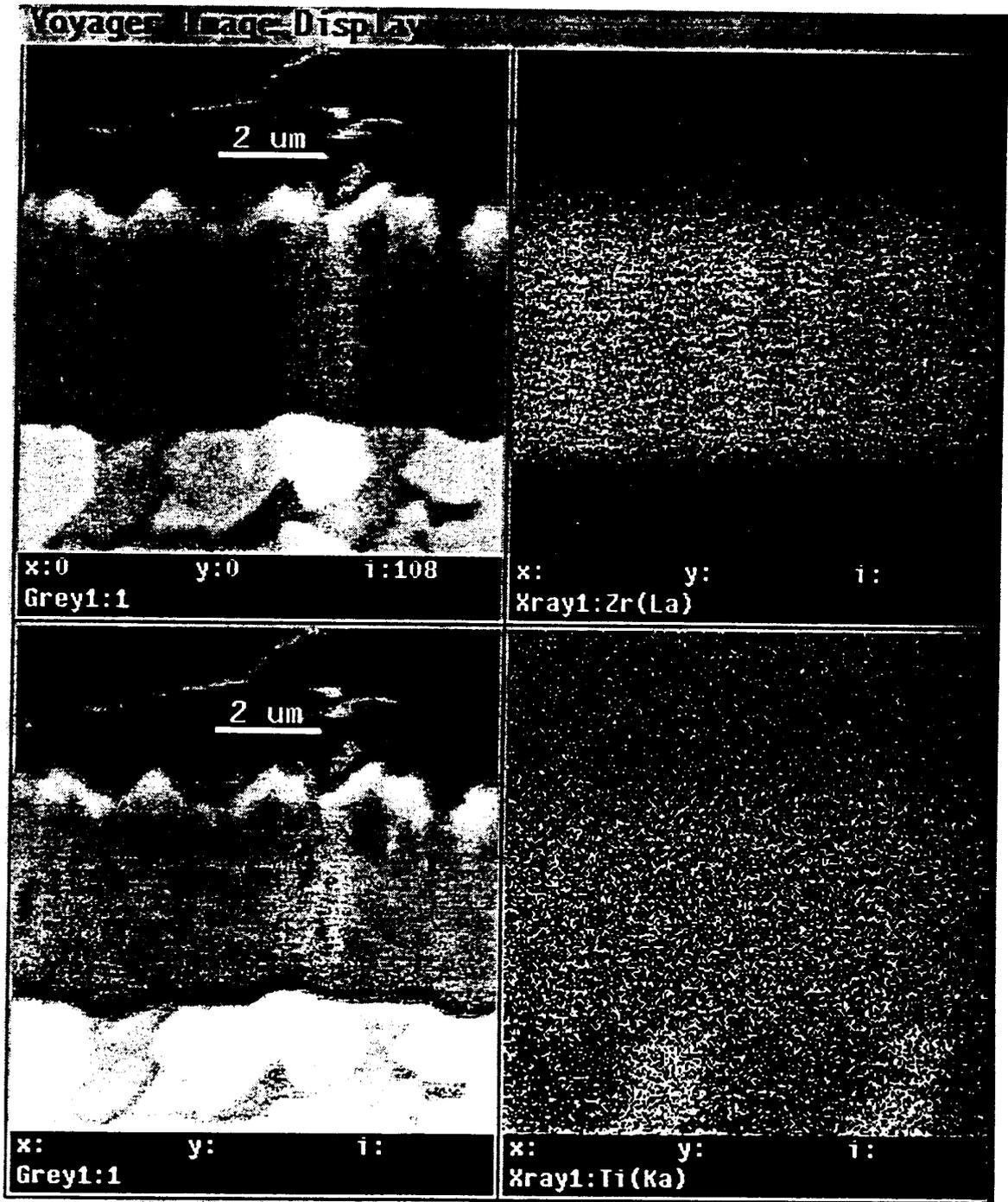


FIG. 3

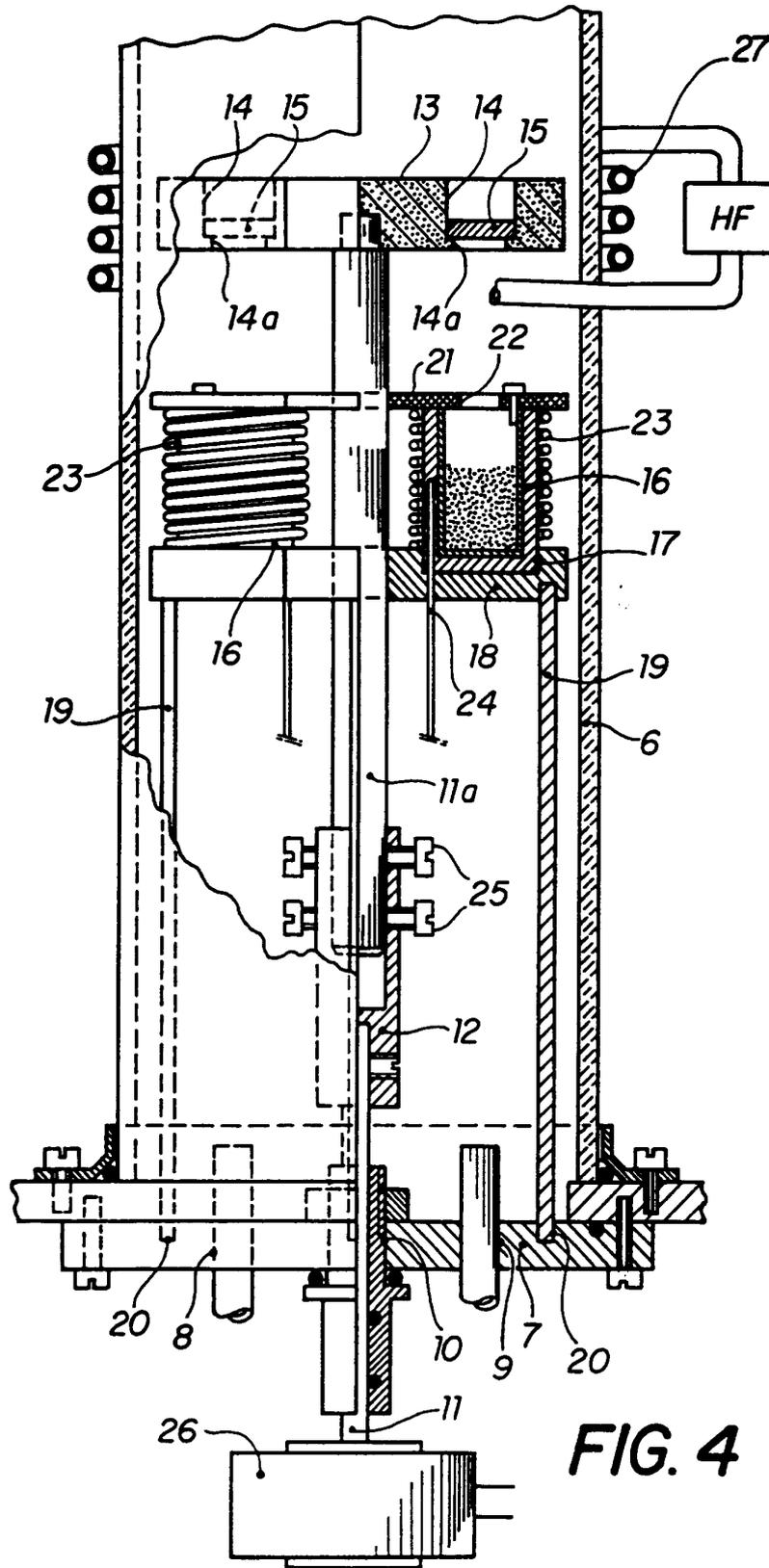


FIG. 4

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 387 113 (NITRUID ;C3F COMP FRANC FORGES FOND (FR)) 12 Septembre 1990 * page 2, ligne 43 - page 3, ligne 58 * ---	1-7
A	US-A-2 898 235 (J.J. BULLOFF) * colonne 3, ligne 22 - ligne 28 * ---	1-7
A	THIN SOLID FILMS, 1 SEPT. 1994, SWITZERLAND, vol. 249, no. 1, ISSN 0040-6090, pages 62-69, XP000467733 POIRIER L ET AL: "Vanadocene used as a precursor for the chemical vapor deposition of vanadium carbide at atmospheric pressure" * page 63, colonne de gauche, ligne 26 - colonne de droite, ligne 27 * ---	1-7
A	HTM HARTEREI, vol. 49, no. 4, Août 1994, DE, pages 272-276, XP000459599 K. BARTSCH ET AL: "HERSTELLUNG CHARAKTERISIERUNG UND EIGENSCHAFTEN ZIRKONIUM ENTHALTENDER CVD-TIC- UND TICN-SCHICHTEN" * page 273, colonne de gauche, ligne 14 - page 274, colonne de gauche, ligne 3 * ---	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 082 (C-481), 15 Mars 1988 & JP-A-62 218574 (SHINKU ZAIRYO KK), 25 Septembre 1987, * abrégé * ---	1-7
A	GB-A-2 208 657 (ION TECH LTD) 12 Avril 1989 * revendications 1-5 * -----	7
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 Mai 1996		Ekhult, H
<p style="text-align: center;"><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p style="text-align: center;">T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

DOMAINES TECHNIQUES  
RECHERCHES (Int.CL.6)

C23C