

(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
14 octobre 2010 (14.10.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/116110 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 14/34 (2006.01) C22C 27/04 (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01) H05H 1/26 (2006.01)
C23C 4/08 (2006.01) B05B 7/22 (2006.01)
C23C 4/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/050702

(22) Date de dépôt international :
12 avril 2010 (12.04.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0952390 10 avril 2009 (10.04.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18
Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : NADAUD,
Nicolas [FR/FR]; 97 Rue de la Santé, F-75013 Paris
(FR). LEYDER, Charles [FR/FR]; 18 Rue Manin,
F-75019 Paris (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(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.

(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 (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, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : LAYER PRODUCED BY SPRAYING A TARGET INCLUDING AT LEAST ONE MOLYBDENUM POWDER COMPOUND

(54) Titre : COUCHE OBTENUE PAR PULVÉRISATION D'UNE CIBLE COMPRENANT AU MOINS UN COMPOSÉ À BASE D'UNE POUDRE DE MOLYBDÈNE

(57) Abstract : The invention relates to a layer produced by spraying a target including at least one molybdenum powder compound, the target having a lamellar microstructure, an oxygen content of less than 1000 ppm, an electrical resistivity of less than 5 times, preferably 4 times, more preferably 3 times the theoretical electrical resistivity of the compound, characterized in that the layer has a resistivity of less than 20 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$, preferably less than 17 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$, for a layer thickness of 80 nm to 500 nm.

(57) Abrégé : Couche obtenue par pulvérisation d'une cible comprenant au moins un composé à base d'une poudre de molybdène, la cible présentant une microstructure lamellaire, un taux d'oxygène inférieur à 1000 ppm, une résistivité électrique inférieure à 5 fois, de préférence 4 fois, de préférence encore à 3 fois de la résistivité électrique théorique du composé, caractérisée en ce que la couche présente une résistivité inférieure à 20 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$, préférentiellement inférieure à 17 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$, pour une épaisseur de couche comprise entre 80 nm et 500 nm.

WO 2010/116110 A1

« Couche obtenue par pulvérisation d'une cible comprenant au moins un composé à base d'une poudre de molybdène »

5 La présente invention concerne une couche obtenue par pulvérisation d'une cible comprenant au moins un composé à base d'une poudre de molybdène, la cible étant destinée à être utilisée dans les procédés de dépôt sous vide, en atmosphère neutre ou réactive, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ
10 magnétique, par pulvérisation ou par source d'ions.

Elle vise également une cible à base de molybdène, obtenue éventuellement par la mise en œuvre dudit procédé, ainsi que l'utilisation d'une telle cible en vue de l'obtention de couches à base du matériau pulvérisé à partir de ladite cible, ainsi qu'une composition du
15 composé permettant l'élaboration de ladite cible par le procédé objet de l'invention.

On connaît diverses techniques conduisant à la fabrication de cibles dont certaines à partir de la mise en forme de poudres. Ainsi, les cibles en question peuvent résulter d'un processus de fonderie, de
20 frittage de poudres suivi de techniques de mise en forme, souvent à chaud puis d'assemblage sur un support, ou directement d'assemblage de segments frittés, ou moins classiquement d'une technique de projection thermique, et plus particulièrement d'une technique de projection par torche plasma (ou communément appelée plasma spray
25 en anglais).

Ces cibles sont destinées à être mises en œuvre au sein de procédés couramment employés à l'échelle industrielle pour le dépôt de couches minces, notamment sur substrat verrier, comme par exemple le procédé de pulvérisation cathodique assisté par champ magnétique,
30 appelé procédé « magnétron ». Dans ce procédé, un plasma est créé sous un vide poussé au voisinage d'une cible comprenant les éléments chimiques à déposer. Les espèces actives du plasma, en bombardant la

cible, arrachent lesdits éléments, qui se déposent sur le substrat en formant la couche mince désirée.

Dans le cas spécifique d'une cible destinée au dépôt de molybdène, on utilise un procédé de dépôt dit « non-réactif » où le plasma est composé uniquement d'un gaz assurant la pulvérisation, 5 préférentiellement un gaz noble de type Ar, Kr, Xe ou Ne. Ce procédé est mis en œuvre pour des substrats de grande dimension et peut permettre le dépôt de couches minces sur des substrats, par exemple des feuilles de verre plat, de plus de 6 m de côté.

10 Ces cibles sont de géométrie plane ou tubulaire.

Les cibles planes offrent l'avantage de pouvoir être intégrées dans des cathodes d'architecture relativement simple par rapport aux cathodes dédiées aux cibles rotatives qui sont beaucoup plus complexes, par contre les cibles planes ont un taux d'utilisation qui est 15 généralement inférieur ou égal à 50 %, ce qui n'est pas le cas des cibles rotatives qui ont un taux d'utilisation nettement supérieur à 50 %.

Dans le cas spécifique des couches minces en molybdène, ce dernier étant un métal particulièrement onéreux, on utilise préférentiellement des cibles rotatives, de géométrie cylindrique, tel que 20 décrit dans le brevet US4356073 car ces cibles présentent un rendement matière (qui représente la proportion de matière pulvérisée par rapport à la quantité de matière disponible sur la cible pour réaliser une couche mince) supérieur à 70%, préférentiellement supérieur à 75%. Néanmoins, on connaît aussi d'autres géométries variées de cibles 25 magnétron : planes (disques, carrées, rectangulaires) et l'invention est applicable également à d'autres géométries que le cylindre.

On a relevé les données bibliographiques suivantes pour le molybdène pur :

- Densité [g/cm³] 10.28
- 30 -Expansion thermique [K⁻¹] 4.8 x 10⁻⁶
- Module de Young [N/mm²] 324
- Résistivité électrique [μ.Ohm.cm] 5,34
- Conductivité thermique [W/mK] 139

- Point de fusion [°C] 2630

En outre, il existe également d'autres procédés de dépôt sous vide de molybdène alternatifs à la pulvérisation magnétron et utilisant une cible : il s'agit de la pulvérisation par laser (pulsé ou non : ablation laser), de la pulvérisation par faisceau d'ions par exemple. Ces procédés peuvent également tirer avantage de l'utilisation d'une cible selon l'invention.

Concernant plus particulièrement les cibles magnétrons en molybdène ou autres métaux réfractaires, de nombreuses inventions ont été déposées, portant sur les procédés suivants et faisant l'objet des demandes de brevet énumérées ci-dessous :

- Demandes EP1784518 – US20080193798 – WO2006/041730 :

Pressage puis frittage d'un lingot ou d'une préforme (sous une pression de 200 à 250 MPa et à une température de 1780 à 2175 °C) puis mise en forme à chaud (environ 900 °C) de cette préforme par laminage ou extrusion, ou forgeage. Généralement ce procédé comprend également un traitement thermique sous hydrogène ou atmosphère réductrice pour réduction du taux d'oxyde dans la cible, ainsi qu'éventuellement un recuit de relaxation de contraintes

- On connaît par ailleurs par la demande WO2006117145 la construction de tout ou partie, ou la restauration de cibles par projection de type « cold spray », qui consiste en la projection d'un mélange gaz + poudre porté à vitesse supersonique, la poudre n'étant pas portée à un état de fusion, ce qui diffère des procédés de projection thermique.

Bien que ces documents couvrent aussi la réalisation par ces méthodes de cibles de compositions diverses, les cibles de molybdène pur présentent usuellement les propriétés suivantes :

- pureté > 99.95 %
- densité > 95 % de la densité théorique
- microstructure à grains fins.

Les cibles ayant ces caractéristiques sont pulvérisées pour obtenir des couches minces qui sont utilisées par exemple en tant qu'électrode

pour des applications photovoltaïques à base de matériau actif appartenant à la famille des chalcopyrites (CIS, CIGS par exemple). Le molybdène présente un bon compromis entre conductivité électrique (inférieure à 30 $\mu\text{Ohm.cm}$), résistance à la température (propriétés
5 réfractaires : point de fusion : 2610°C) et résistance élevée à la sélénisation. En effet, le molybdène résiste bien à l'atmosphère riche en sélénium durant l'étape de dépôt du CIS ou du CIGS, le molybdène réagissant en surface avec le sélénium pour former une couche passivante de MoSe_2 sans perdre ses propriétés de conduction
10 électrique ou encore pour des applications de type TFT (thin film transistor), qui requièrent des densités de défauts (appelés communément « pinholes ») extrêmement faibles. On cite notamment des densités maximales de pinholes de 500 / m^2 de taille comprise entre 1 et 5 μm . De tels niveaux de qualité sont accessibles uniquement si le
15 procédé de pulvérisation est vierge de toute instabilité électrique de type arcing. Ceci est notamment possible lorsque la cible est exempte de porosité significative, avec une densité d'au moins 90%.

Bien que les procédés d'obtention de cible par plasma spray soient connus pour ne pas permettre d'atteindre des propriétés
20 similaires à celles obtenues précédemment, la présente invention s'intéresse à un procédé de réalisation d'une cible à base de molybdène par plasma spray offrant des performances en utilisation au moins égales, voire supérieures à celles obtenues par des procédés de fabrication traditionnelle.

25 A cet effet, la couche obtenue par pulvérisation d'une cible comprenant au moins un composé à base d'une poudre de molybdène, la cible présentant une microstructure lamellaire, un taux d'oxygène inférieur à 1000 ppm, une résistivité électrique inférieure à 5 fois, de préférence 4 fois, de préférence encore à 3 fois de la résistivité électrique
30 théorique du composé, se caractérise en ce que la couche présente une résistivité inférieure à 20 $\mu\text{Ohm.cm}$, préférentiellement inférieure à 17 $\mu\text{Ohm.cm}$, pour une épaisseur de couche comprise entre 80 nm et 500 nm.

Le procédé de réalisation de la cible par projection thermique, notamment par projection plasma au moyen d'une torche plasma, ladite cible comprenant au moins un composé à base de molybdène, se distingue par le fait que l'on projette par projection thermique sur au moins une portion de surface de la cible, au moins une fraction dudit composé sous forme d'une composition de poudre dudit composé, sous atmosphère de gaz inerte, et en ce qu'on utilise des jets refroidisseurs cryogéniques puissants dirigés vers la cible pendant sa construction et répartis autour de la torche.

On rappelle que sont par définition considérés comme cryogéniques des fluides dont la température est inférieure ou égale à -150°C .

L'utilisation pendant la projection plasma de jets refroidisseurs cryogéniques (jets de liquide cryogéniques ou jets mixtes gaz/liquide cryogéniques ou jets de gaz cryogéniques) permet d'améliorer la qualité de la cible en assurant une double fonction :

- un refroidissement immédiat de la zone projetée annihilant par la même toute possibilité d'oxydation ou de nitruration partielle (par la présence même faible de traces d'oxygène ou d'azote dans l'enceinte) du matériau projeté

- un nettoyage puissant de la surface projetée afin d'assurer une excellente cohésion propre entre les particules et passes successives

Par ailleurs, l'utilisation d'une torche plasma et d'un mélange de gaz plasmagène permettent d'obtenir une forte réduction en vol des particules de poudre projetées, réduisant ainsi le taux d'oxyde présent dans la cible comparativement à celui présent dans la poudre ($T_{oc} < T_{op}$ où T_{oc} est le taux d'oxygène présent dans la cible et T_{op} est le taux d'oxygène présent dans la poudre)

D'autre part, le procédé comporte les aspects suivants, plus classiques :

- on réalise un mouvement relatif entre la torche plasma et la cible,

- on réalise une préparation de surface de la cible préalablement au dépôt dudit composé,
 - la préparation de surface comporte une étape de jet d'abrasifs (communément appelé sablage) sur la portion de surface de la cible concernée ou alternativement une étape d'usinage de stries adaptées à l'accrochage de la sous-couche,
 - la préparation de surface comporte ensuite la projection d'une couche d'un matériau d'accrochage (sous-couche) au niveau de la portion de surface de la cible concernée,
- On peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :
- la projection du composé est réalisée au sein d'une enceinte ayant été purgée ou rincée puis remplie du gaz inerte, jusqu'à une pression pouvant aller de 50 mbars à 1100 mbars, de manière à créer en son sein une atmosphère appauvrie en oxygène
 - la projection thermique est réalisée par une torche plasma et en ce que le mélange de gaz plasmagène utilisé est réducteur (apte à réduire le taux de molybdène oxydé initialement présent dans la poudre), préférentiellement la composition du mélange plasmagène comportant plus de 10% d'Hydrogène ou un autre gaz plasmagène réducteur.
 - on utilise une sous couche d'accrochage, cette dernière étant déposée avant projection thermique dudit composé au niveau de la portion de surface de la cible concernée.
 - on procède à une régulation thermique de la cible lors de la projection plasma.
 - on utilise une composition de poudre dudit composé projetée comportant des poudres de granulométrie $5 < D_{10} < 50 \mu\text{m}$; $25 \mu\text{m} < D_{50} < 100 \mu\text{m}$ et $40 \mu\text{m} < D_{90} < 200 \mu\text{m}$.
 - le taux d'oxygène présent dans la cible sous forme d'oxyde est inférieur de plus de 5% relatifs à celui initialement présent dans la poudre de départ

- il comporte une étape subséquente de traitement thermique sous atmosphère réductrice visant à réduire le taux d'oxygène présent dans la cible à l'issue de l'étape de projection thermique

- 5 - on utilise plusieurs injecteurs dudit composé pour injecter en différents points du jet thermique différents matériaux pour lesquels on ajuste indépendamment les paramètres d'injection en fonction des matériaux injectés dans chaque injecteur.

10 La cible élaborée éventuellement par le procédé précédemment décrit est destinée à être utilisée dans un dispositif de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ou dans tout autre dispositif de pulvérisation sous vide à partir d'une cible, ladite cible comprenant majoritairement du molybdène.

 La cible d'épaisseur nominale (e), comprenant au moins un composé à base de molybdène, se distingue par le fait qu'elle présente :

- 15 - une microstructure lamellaire,
 - un taux d'oxygène inférieur à 1000 ppm, préférentiellement inférieur à 600 ppm, et de manière encore plus préférentielle inférieur à 450 ppm
20 - une résistivité électrique inférieure à 5 fois, de préférence 3 fois, de préférence encore à 2 fois la résistivité électrique théorique du composé

 Cette mesure de résistivité est réalisée par la méthode Van der Pauw (ASTM F76), la mesure relative de la résistivité est calculée par rapport à la valeur théorique à 20°C, du composé passif (ou de la donnée bibliographique) (rappel pour le molybdène, la valeur est de 5, 34 $\mu\text{Ohm.cm}$)

 Dans des modes de réalisation, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- 30 - la cible comporte également au moins un élément d'addition choisi parmi le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le tungstène, rhénium, cuivre, zirconium, titane, hafnium, rhodium, la cible ayant 0,5 à 30% en poids de l'élément d'addition ou des éléments d'addition.

Dans ce cas, le ou les éléments d'addition peuvent être apportés par l'un des moyens suivants :

- 5 - utilisation d'une poudre pré-alliée dans laquelle chaque grain de poudre est de la composition voulue pour la cible, éventuellement légèrement différente pour tenir compte d'éventuelles pertes inégales par volatilisation lors de la projection thermique de la poudre
- 10 - utilisation d'un mélange de poudre, constitué d'une part de poudre de Molybdène pur ou pré-allié et d'autre part d'une ou plusieurs poudres pures ou pré-alliées de telle sorte que la composition finale de la cible soit celle voulue
- utilisation de 2 ou plusieurs poudres, chacune étant injectées par un canal différent dans le jet thermique lors de l'étape de projection thermique
- 15 Selon une autre variante de réalisation de la cible, celle-ci est composée de Molybdène et de Silicium dans des proportions molaires pouvant aller de 1 mole de Molybdène pour 5 moles de Silicium jusqu'à 5 moles de Molybdène pour 1 mole de Silicium, préférentiellement de 1 mole de Molybdène pour 2 moles de silicium,
- 20 - la microstructure lamellaire de la cible est composite et comporte des lamelles de Molybdène pur jouxtant des lamelles de Silicium pur.
 - la cible est de géométrie plane
 - la cible est de géométrie tubulaire.
- 25 - la cible comporte des surépaisseurs de matière à chacune de ses extrémités.
 - la cible comprend une ou plusieurs pièces sur lesquelles le composé est déposé, ladite ou lesdites pièce(s) est ou sont soit un support plan adaptable sur une machine de pulvérisation soit des
- 30 pièces intermédiaires liées ensuite sur ce support.
 - les surépaisseurs sont de l'ordre de 25 à 50 % de l'épaisseur nominale de la couche de composé.

- la cible présente une densité supérieure à 85 %, préférentiellement supérieure à 90 %, (densité mesurée selon la norme ISO 5016)
- l'épaisseur nominale (e) est comprise entre 1 et 25 mm, préférentiellement comprise entre 6 et 14 mm.
- la cible présente une teneur en fer inférieure à 50 ppm, préférentiellement inférieure à 35 ppm.
- la cible présente une teneur en Ni inférieure à 20 ppm, préférentiellement inférieure à 10 ppm
- la cible présente une teneur en Cr inférieure à 50 ppm, préférentiellement inférieure à 20 ppm
- la cible présente une teneur en tungstène inférieure à 300 ppm, préférentiellement inférieure à 200 ppm
- la cible présente une pureté d'au moins 99,95 %.
- la cible est construite sur un matériau support offrant des caractéristiques compatibles avec les propriétés attendues d'une cible magnétron en utilisation (résistance mécanique suffisante, conductivité thermique suffisante, résistance à la corrosion par l'eau de refroidissement en utilisation de la cible, ...), comme par exemple du cuivre ou alliage cuivreux, ou en acier inoxydable austénitique, comme par exemple du X2CrNi18-9 ou du X2CrNiMo17-12-2

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, celle-ci vise une couche à base de molybdène ou à base de MoSi_2 obtenue par pulvérisation de la cible précédente.

- Dans d'autres modes préférés de réalisation de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- la couche en molybdène présente une résistivité inférieure à $25\mu\text{Ohm.cm}$ préférentiellement inférieure à $20\mu\text{Ohm.cm}$
- La couche à base de molybdène peut être utilisée au sein d'un écran plat d'affichage, celui-ci pouvant être de technologie parmi les groupes suivants : TFT (Thin Film Transistor), LCD (Liquid Crystal Displays), PDP (Plasma Display Panels), OLED (Organic Light Emitting

Diodes), ILED (Inorganic Light Emitting Diode Displays), ou encore FED (Field Emission Displays), ou encore un composant semiconducteur comportant au moins une couche à base de Mo ou de MoSi₂, ou encore il s'agit d'une couche en MoSi₂ qui est utilisée en tant que masque dans la fabrication de composant semiconducteur.

Selon encore un autre aspect de l'invention, elle vise au moins une électrode formée d'une couche à base de molybdène obtenue à l'aide d'une cible telle que précédemment décrite (cette électrode étant utilisée au sein d'une cellule ou d'un module photovoltaïque).

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, celle-ci vise une couche de molybdène obtenue par pulvérisation de la cible précédente.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- la couche présente une résistivité inférieure à 20μOhm.cm, préférentiellement inférieure à 17 μOhm.cm, pour une épaisseur de couche comprise entre 80 nm et 500 nm
- la couche présente une teneur en oxygène inférieure à 250 ppm, préférentiellement inférieure à 220 ppm.
- La couche présente une teneur en azote inférieure à 50 ppm, préférentiellement inférieure à 30 ppm
- La couche présente une teneur en fer inférieure à 50 ppm, préférentiellement inférieure à 40 ppm
- La couche présente une teneur en nickel inférieure à 10 ppm.
- La couche présente une teneur en chrome inférieure à 20 ppm.
- La couche présente une teneur en tungstène inférieure à 150 ppm.
- la couche comporte également au moins un élément d'addition choisi parmi le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le rhénium, le cuivre, le zirconium, le titane, le hafnium, le rhodium, la couche ayant 0,5 à 30% en poids de l'élément d'addition ou des éléments d'addition,

A titre d'exemples non limitatifs, l'invention peut être illustrée par les figures suivantes :

5 - les figures 1a 1b et 1c sont des vues montrant la microstructure en coupe d'une cible Mo obtenue par le procédé d'élaboration selon l'invention,

 - Les figures 1 a et 1b montrent une structure très dense, les liaisons inter-particules étant difficiles à distinguer du fait de l'absence de lamelles d'oxydes.

10 - La figure 1c à fort grossissement permet de distinguer la structure lamellaire typique des procédés de projection thermique.

 - Les figures 2a et 2b sont des vues montrant la microstructure
15 en coupe d'une cible Mo obtenue par des procédés d'élaboration traditionnel respectivement par extrusion ou par frittage puis formage à chaud.

 La figure 2a s'intéresse à une cible tubulaire, sa mise en forme à
chaud (extrusion) avec texturation des grains unidirectionnelle selon le
20 sens d'extrusion est bien révélée.

 La figure 2b s'intéresse à une cible plane et sa microstructure est classique pour des microstructures de frittage.

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui suit

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION :

Le support sur lequel sera construite la cible peut être constitué de Cuivre, d'alliage cuivreux, d'acier inoxydable ou autre alliage habituellement compatible avec la réalisation de cibles magnétron.

- 5 Dans la présente invention, aucune exigence particulière liée au procédé décrit dans l'invention n'est requise concernant le support si ce n'est qu'il devra répondre aux exigences habituelles concernant les cibles magnétron, exigences en termes de géométrie, résistance mécanique, inertie chimique vis-à-vis de l'eau de refroidissement.

10

Préparation de surface du support

- Après avoir été dégraissée, la surface du support est préparée par jet de grains abrasifs. Ces grains peuvent être de nature diverse : grains
15 de Corindon (Alumine blanche fondue), de Corindon Brun, d'Abrasif Alumine-Zircone, d'abrasifs élaborés à partir de scories de fusion (type Vasilgrit), de grenat Almandine, ou encore de grenaille d'acier ou de fonte angulaire (liste non exhaustive).

- Préférentiellement, les abrasifs suivants sont utilisés : Corindon
20 (Alumine blanche fondue), Alumine-Zircone (Par exemple AZ 24 de Saint-Gobain Coating Solutions) (ce matériau est préféré pour sa haute ténacité qui limite la fracturation des grains et par voie de conséquence l'inclusion de fractions de grains dans la surface, inclusions néfastes pour l'adhérence du revêtement). Les diamètres moyens des grains
25 d'abrasifs sont préférentiellement compris entre 180 et 800 μm selon le type d'abrasif. La finalité de cette opération est d'assurer une rugosité de surface apte à assurer une adhérence correcte de la sous-couche de liaison ou du composé à base de molybdène.

- Une méthode alternative consiste à réaliser un usinage de stries
30 qui permettra également une bonne adhérence de la sous-couche ou du composé molybdène.

Réalisation d'une sous-couche de liaison par projection thermique

Afin d'optimiser l'adhérence mécanique de la couche fonctionnelle de la cible, une sous-couche de liaison peut être réalisée par projection thermique. Cette opération peut recourir aux procédés classiques de projection thermique parmi les procédés suivants : projection plasma (de poudre), projection à l'arc électrique (de fils), projection à flamme oxy-gaz (fil ou poudre selon équipements), projection par procédé HVOF (High Velocity Oxy Fuel), procédé de projection par canon à détonation, procédé de projection par gaz éventuellement préchauffé chargé de poudre (Cold spray). Cette opération peut être réalisée à l'air ambiant sans que cela ne nuise à l'invention.

Le matériau de sous-couche de liaison peut être choisi parmi les matériaux classiques utilisés couramment en tant que sous-couche :

- Ni ou alliages base Nickel : NiAl, NiCr, NiCrAl, Fe ou alliages ferreux : FeCrAl, Aciers FeCrC, FeMnC, aciers inoxydables austénitiques X2CrNi18-9 ou du X2CrNiMo17-12-2, etc...
- Cu ou alliages Cuivreux tels que CuAl, CuAlFe, CuZn, ...
- Mo ou alliages de Mo : MoCu, etc..

La liste ci-dessus n'est pas exhaustive, le choix du matériau de sous-couche pouvant dépendre du matériau du tube support et de l'équipement de projection (et de la disponibilité du matériau d'apport sous la forme idoine).

Construction de la couche fonctionnelle de la cible objet de l'invention, préférentiellement par projection plasma

La couche fonctionnelle de la cible est construite par projection thermique, préférentiellement par projection plasma (plasma spraying), dans les conditions particulières suivantes :

- Projection plasma réalisée dans une enceinte dont l'atmosphère est « inerte », c'est-à-dire dont le taux d'oxygène et d'azote est bas, l'atmosphère étant constituée majoritairement de gaz neutre et dont la pression est comprise entre 50 mbars et 1100 mbars

- Projection plasma utilisant un mélange de gaz plasmagènes réducteur qui permettra d'abaisser le taux d'oxygène initialement présent en surface des particules de poudre lors de leur fusion et en cours de vol vers le substrat
- 5 - Utilisation, au voisinage immédiat de la torche de projection plasma, de buses permettant le soufflage de jets puissants, cryogéniques liquides ou gazeux, d'un fluide inerte, les jets étant répartis autour de la torche
- Mouvements relatifs torche – cible permettant de moduler
10 éventuellement les épaisseurs construites sur la cible et notamment aux extrémités de cette dernière par la réalisation de sur-épaisseurs communément appelées en anglais « dog-bone »
- Recours à un voire plusieurs injecteurs de poudre permettant une meilleure répartition de la poudre au sein de jet de plasma.
- 15 - Torche plasma pouvant être :
 - Une torche plasma soufflé à courant continu disponible sur le marché
 - Une torche plasma RF à couplage induction
- 20 La poudre utilisée pour réaliser la cible présente les caractéristiques typiques suivantes :
 - Granulométrie définie telle que :
 - D10% (diamètre tel que 10% des particules sont de taille inférieure à ce diamètre) compris entre 5 et 50 μm
 - 25 ○ D50% (diamètre médian) compris entre 25 et 100 μm
 - D90% (diamètre tel que 90% des particules sont de taille inférieure à ce diamètre) compris entre 40 et 200 μm
 - Pureté conforme aux objectifs de pureté de la cible, préférentiellement supérieure à 99,95%
 - 30 - Taux d'oxygène : < 1500 ppm, préférentiellement < 1000 ppm, voire < 500 ppm.

Le procédé objet de l'invention permet l'obtention d'une qualité de cible supérieure à celle obtenue classiquement par projection et présentant une structure lamellaire (cf figures 1a, 1b, 1c), notamment, pour les cibles en Molybdène pur :

- 5 - obtention d'une cible ayant un taux d'oxygène inférieur à 500 ppm directement, sans étape subséquente telle qu'un traitement thermique sous atmosphère réductrice à haute température.

Le fait de ne pas utiliser d'étape ultérieure de traitement thermique offre l'avantage d'utiliser tout type de matériau support (tube pour cible tubulaire ou support plan pour cibles planes) y compris les supports ayant un coefficient de dilatation nettement différent du Molybdène, tels que les aciers inoxydables austénitiques, ce qui serait proscrit dans le cas d'un traitement thermique subséquent visant à réduire le taux d'oxygène.

- 15 Bien entendu, un traitement thermique peut également être réalisé de manière optionnelle afin de réduire encore le taux d'oxygène dans la cible ainsi réalisée.

Le procédé de réalisation de la cible permet une réduction du taux d'oxygène dans la cible par rapport à la poudre de départ, grâce à l'utilisation des jets cryogéniques autour de la torche. Il est ainsi inutile d'utiliser une poudre ayant un taux d'oxygène très faible, d'autant qu'il est très difficile, dans la pratique, de maintenir un faible taux d'oxygène dans la poudre.

25 Cas de cibles planes :

La présente invention permet de réaliser des cibles planes selon la procédure suivante :

- Support de cible plan, adapté au montage pour l'utilisation dans le magnétron
- 30 - Dans le cas où le support de cible est de forme complexe et doit être recyclable après usage de la cible, la construction du matériau cible ne sera pas réalisée directement sur le support de

cible mais sur une ou plusieurs plaques intermédiaires (appelées « tuiles ») lesquelles seront liées sur le support.

- La construction du matériau cible (molybdène) sur le support ou sur la ou les tuile(s) sera réalisée en suivant le même procédé que ci-dessus.
- La liaison de la ou des tuile(s) pourra être effectuée avant construction du matériau cible (si la rigidité mécanique du support est importante) ou après construction du matériau cible sur les tuiles dans le cas où le support n'offre pas une rigidité suffisante. Dans ce dernier cas, les dimensions des tuiles seront déterminées de manière à minimiser les risques de déformation de celles-ci lors de l'opération de construction du matériau cible par projection plasma.

15

EXEMPLE DE REALISATION :

L'exemple de réalisation concerne une cible tubulaire destinée à être utilisée en pulvérisation magnétron à cathode rotative. Le procédé suivant a été mis en œuvre :

- Tube support en acier inox austénitique comme par exemple du X2CrNi18-9 ou du X2CrNiMo17-12-2
- Préparation de surface du tube support par projection d'abrasif Alumine-Zircone AZ grit 24
- Réalisation de la sous-couche d'accrochage par le procédé Arc Electrique (Twin Arc wire spraying), réalisé sous air, sous-couche d'accrochage de composition NiAl (95% Nickel – 5% Aluminium). Dans l'exemple décrit, l'épaisseur de la sous-couche d'accrochage est de 200 µm nominal.
- Elaboration de la couche active de molybdène sur la cible par projection plasma dans les conditions suivantes :

- Torche plasma conférant des caractéristiques particulières de vitesse de jet de plasma et par conséquent de particules projetées
- Cible disposée dans une enceinte.
- 5 ○ Utilisation de jets refroidisseurs cryogéniques dirigés vers la cible et répartis autour de la torche
- La poudre utilisée pour la réalisation de la cible est une poudre de Molybdène présentant les caractéristiques suivantes :
- 10
 - Poudre de type agglomérée-frittée de Molybdène
 - Granulométrie $d_{50} = 80 \mu\text{m}$
 - Pureté 99.95% avec notamment : 20 ppm de Fe et 600 ppm d'Oxygène
- Projection plasma menée avec les paramètres suivants :
- 15
 - Une torche plasma avec les paramètres suivants ont été utilisés pour la réalisation de la cible de l'exemple :

Paramètres	Débit Ar (slpm)	Débit H ₂ (slpm)	Intensité d'arc (A)	Distance projection (mm)	Débit poudre (gr/min)
Valeurs utilisées	50	14	600	160	160

- Finition de surface par polissage ou usinage pour obtention d'une rugosité telle que $R_{\text{max}} < 15 \mu\text{m}$
- 20

Comme indiqué précédemment, grâce au procédé spécifique objet de la présente invention, le taux d'Oxygène dans la cible obtenue est de 330 ppm, inférieur au taux de 600 ppm initialement présent dans la

25 poudre. Les caractéristiques essentielles de la cible obtenue sont reprises dans le tableau suivant (cible Exemple n°4).

PROPRIETES ET AVANTAGES DE L'INVENTION

- Les cibles présentent les propriétés et avantages suivants :
- meilleur taux d'utilisation de la matière des cibles tubulaires obtenues par torche plasma par rapport à celles obtenues par les procédés de frittage puis formage à chaud du fait que le procédé objet de la présente invention offre la possibilité de déposer une surépaisseur en extrémité de cibles pour compenser la sur-érosion localisée dans les zones correspondant aux virages à faible rayon de courbure du champ magnétique créé par les cathodes et leurs aimants. Ceci permet d'atteindre des rendements matière de cibles supérieur à 75%, voir 80% alors que les rendements restent inférieurs à 75% sur des cibles à profil plat. Corolairement du fait de l'utilisation de ce type de cible, on obtient des couches, notamment à base de molybdène, dont le profil d'homogénéité de la Rcarré sur selon une dimension caractéristique du substrat à la surface duquel la couche est déposée ne dévie pas plus de +/- 2 % (par exemple sur un substrat de largeur de 3,20 m). Cette mesure est réalisée à l'aide d'un appareil de type « nagy » par mesure sans contact.
 - Large gamme d'épaisseur de matériau sur la cible entre 1 et 25mm : on peut choisir l'épaisseur de la cible en fonction de la durée vie souhaitée de celle-ci (cette épaisseur étant en fait déterminée par la durée de production escomptée sans arrêt de ligne)
 - dans le cas de cibles tubulaires, il est possible de polariser la cible en mode en AC (alternative current) ou DC (direct current) avec des puissances supérieures à 30 kW/m (gain en vitesse de dépôt), sans risque de fissuration par gradient thermique entre le tube support et la cible) ou de fusion de brasure.

- du fait de l'épaisseur de molybdène réduite à la valeur strictement nécessaire pour l'utilisateur, il est possible de limiter la tension nécessaire à soutenir la décharge à haute puissance et de rendre ainsi cette cible compatible avec les alimentations électriques magnétron courantes.

Dans le cas de cibles tubulaires ou planes monolithiques réalisées grâce par un procédé de projection thermique, et par contraste avec les cibles comportant des segments assemblés, les risques suivants sont considérablement réduits :

- risque d'apparition de phénomène d'arcing qui génère des particules parasites, ainsi que le risque de désolidarisation de fragments du matériau cible de son support, qui est connu pour être une source de pollution des couches en molybdène.
- risque de pulvérisation du matériau de brasure ou du matériau du support de cible via les interstices entre segments.
- risque de défaillance thermique ou mécanique de la liaison (brasure ou colle conductrice) sur le support.

- Les cibles sont particulièrement destinées à être utilisées au sein d'une installation de dépôt de couche sous vide (magnétron en atmosphère neutre ou réactive, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, par décharge couronne, ou par pulvérisation par source ionique) , en vue de l'obtention d'une couche à base du matériau formant ladite cible, cette couche étant à base de molybdène.

- Cette couche à base de molybdène faisant l'objet de l'invention peut être déposée directement sur un substrat ou indirectement sur une autre couche elle-même en contact d'un substrat, le substrat pouvant être de nature organique (PMMA, PC) ou inorganique (verre à base de silice, métal, ...).

Cette couche mince peut réaliser une électrode pour une cellule ou panneau photovoltaïque, ou bien entrer dans la constitution

(interconnexions, ...) d'écrans selon les technologies TFT, LCD, OLED, ILED, FED, ou tout autre ensemble requérant une couche mince de Molybdène de bonne qualité.

- Les couches faisant l'objet des exemples suivants ont été
- 5 obtenues par pulvérisation magnétron de différentes cibles obtenues selon l'état de l'art (exemples 1 et 3) et selon l'invention (exemples 4 à 5) :

Exemples	Cibles magnétron					Procédé de dépôt			couches minces Mo	
	Procédé	Epaisseur (nm)	O (ppm)	Fe (ppm)	Résistivité ($\mu\text{Ohm.cm}$)	Puissance (kW/m)	Pression (μbar)	Epaisseur (nm)	Résistivité ($\mu\text{Ohm.cm}$)	
1	Frittage	9	< 50	60	5,6	30 (AC)	4	88	19,6	)
2	Frittage	12,5	< 50	50	6	10 (DC)	4	180	18,8	
3	Plasma spray (art antérieur)	2,2	> 700	?	-	20 (DC)	2	172	24,7	
4	Plasma spray	9	330	9	8.4	30 (AC)	4	88	19,0	
5	Plasma spray	4	300	15	8.5	20 (DC)	2	120	14,0	

Les couches minces à base de molybdène ont été déposées sur un verre extra clair de 3 mm d'épaisseur, verre extra-clair SGG-Diamant.

Ces couches ont été déposées dans une machine de dépôt magnétron horizontal, munie d'une cible en molybdène selon l'invention, cette cible
5 étant alimentée soit en mode AC soit en mode AC par une alimentation Hüttinger BIG150, soit en mode DC par une alimentation Pinnacle AE., sous un plasma d'argon de 450 sccm Argon, pour les exemples 1 et 4, et de 600 sccm d'argon pour les exemples 2, 3, et 5.

On remarque

10 - 4 versus 1 et 5 versus 2 : performances identiques ou meilleures entre la cible de l'invention et une cible de l'état de l'art de forte pureté. Pour une teneur en oxygène dans la cible < 450ppm, la teneur en oxygène (et donc la résistivité) dans la couche est gouvernée par le vide limite de l'enceinte de dépôt (quantité d'oxygène disponible dans la pression
15 résiduelle)

- 5 versus 3 : meilleures performances entre la cible de l'invention et la cible selon l'art antérieur. Quand la teneur en oxygène dans la cible excède 500ppm, la teneur en oxygène dans la couche est gouvernée par la pureté de la cible.

20 Les cibles décrites dans les exemples 4 et 5 présentent un plasma parfaitement stable sous polarisation DC ou AC sans « arcing » significatif durant toute la vie de la cible.

En variante, si on pulvérise une cible obtenue éventuellement par le procédé précédemment décrit, cette cible pouvant contenir au moins
25 un cation métallique appartenant à la famille (Fe, Ni, Cr, W..), on obtient une couche présentant également une teneur en ces éléments.

La teneur en impuretés cationiques dans une couche mince réalisée à partir d'une cible rotative provient pratiquement uniquement de la cible. En effet, la technologie rotative élimine toute présence de
30 pièces de fixation de la cible (« clamps ») et donc toute possibilité de pulvérisation parasite au-dessus du verre.

Dans la majorité des applications, la résistivité de la couche mince de Mo est notamment gouvernée par la teneur en oxygène dans le

couche. Il est notamment important de minimiser cette teneur afin de conserver un niveau d'oxydation minimale de la couche et donc d'obtenir une résistivité proche de celle du molybdène métallique pur.

- 5 La teneur en oxygène dans la couche a 2 origines : (i) l'oxygène provenant de l'atmosphère résiduelle (« vide de base ») avant introduction du gaz de pulvérisation et (ii) l'oxygène provenant de la cible.

- 10 Ainsi, il est possible de calculer la quantité d'oxygène théoriquement incluse dans la couche de Molybdène et provenant de la pression partielle résiduelle en oxygène dans le coater.

Soient :

- J_{O_2} (flux d'oxygène touchant le verre pendant le dépôt) =
15 $3,51 \times 10^{22} (m_{O_2} \times T)^{-1/2} \times P$ où m_{O_2} est la masse moléculaire du gaz oxygène, T la température en Kelvin et P la pression en Torr.

- J_{Mo} (quantité de Mo sur le verre susceptible de réagir avec O_2) =
 $V_{Mo} \times N_{Mo}$ où V_{Mo} est la vitesse de dépôt de Mo (en cm/s) et N_{Mo} la
20 quantité d'atomes de Mo par cm^3 dans une couche métallique magnétron (en atome/ cm^3).

- S'il on considère que tout l'oxygène arrivant au contact du molybdène sur le substrat réagit, on peut calculer la teneur maximale en oxygène attendue dans la couche de Mo ; Pour une vitesse de dépôt constatée sur les coaters de 8×10^{-7} cm/s), on obtient des teneurs
25 résiduelles en oxygène dans la couche de Mo en fonction de la pression partielle résiduelle en oxygène selon le tableau suivant :

pO ₂ (mbar) dans l'atmosphère de pulvérisation	Teneur calculée en O provenant du vide dans la couche de Mo (ppm)
10^{-7}	1000
5.10^{-8}	540
2.10^{-8}	250
1.10^{-8}	110
5.10^{-9}	54

La pression partielle résiduelle minimale mesurée dans le coater est classiquement de 5.10^{-8} mbar, soit environ 540 ppm théorique d'oxygène. On voit donc qu'il est inutile d'utiliser des cibles de pureté en
5 oxygène très inférieure à 540 ppm car l'influence de la cible sur la pureté de la couche finale est masquée par l'oxygène provenant de l'atmosphère du coater. L'invention consiste à choisir une technologie de réalisation de cibles de Mo magnétron moins couteuse dont la teneur en oxygène est inférieure à 1000 ppm, préférentiellement inférieure à
10 600 ppm, et de manière encore plus préférentielle inférieure à 450 ppm.

La teneur résiduelle en cations métalliques (Fe, Ni, Cr, W..) de la couche mince de Mo obtenue dans le cadre de l'invention est inférieure
15 à celle des couches obtenues par des cibles traditionnelles pour 2 raisons :

- la couche de l'invention est obtenue par pulvérisation d'une cible monolithique (1 seul segment) : pas de risque de pulvérisation du backing-tube (Ti ou Inox) ou de la matière
20 utilisée pour le bonding du Mo sur le backing-tube (par exemple In).
- La couche de l'invention est obtenue par pulvérisation d'une cible de grande pureté en cations métalliques. Ceci est relié au choix de la technologie de réalisation de la cible et à sa mise en
25 œuvre : choix d'une poudre de matière première de haute pureté et mise en forme de la cible par plasma spray, i.e. sans contact direct du molybdène projeté avec des pièces métalliques comme dans les techniques d'extrusion ou de laminage à chaud ou des contacts avec des pièces métalliques
30 à base d'acier ou d'inox, de tungstène etc... sont possibles.

La couche en molybdène selon l'invention contient typiquement :

- une teneur en fer inférieure à 50 ppm, préférentiellement inférieure à 40 ppm, et/ou
- une teneur en nickel inférieure à 10 ppm, et/ou
- une teneur en chrome inférieure à 20 ppm, et/ou
- 5 - une teneur en tungstène inférieure à 150 ppm.

REVENDICATIONS

1- Couche obtenue par pulvérisation d'une cible comprenant au
5 moins un composé à base d'une poudre de molybdène, la cible
présentant une microstructure lamellaire, un taux d'oxygène inférieur
à 1000 ppm, une résistivité électrique inférieure à 5 fois, de préférence
4 fois, de préférence encore à 3 fois de la résistivité électrique théorique
10 inférieure à $20\mu\text{Ohm.cm}$, préférentiellement inférieure à $17\mu\text{Ohm.cm}$,
pour une épaisseur de couche comprise entre 80 nm et 500 nm.

2- Couche selon la revendication 1, caractérisée en ce que la
couche présente une teneur en oxygène inférieure à 250 ppm,
préférentiellement inférieure à 220 ppm.

15 3- Couche selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que
la couche présente une teneur en azote inférieure à 50 ppm,
préférentiellement inférieure à 30 ppm.

4- Couche selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée en ce que la couche présente une teneur en
20 fer inférieure à 50 ppm, préférentiellement inférieure à 40 ppm.

5- Couche selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée en ce que la couche présente une teneur en
nickel inférieure à 10 ppm.

25 6- Couche selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée en ce que la couche présente une teneur en
chrome inférieure à 20 ppm.

7- Couche selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée en ce que la couche présente une teneur en
tungstène inférieure à 150 ppm.

30 8- Couche selon l'une quelconque des revendications
précédentes, dans laquelle la couche est en molybdène.

9- Couche selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,
caractérisée en ce que la couche comporte également au moins un

élément d'addition choisi parmi le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le rhénium, le cuivre, le zirconium, le titane, le hafnium, le rhodium, la couche ayant 0,5 à 30% en poids de l'élément d'addition ou des éléments d'addition,

5 10- Ecran plat d'affichage comprenant une couche selon l'une quelconque des revendications précédentes.

 11- Ecran plat d'affichage selon la revendication précédente, ledit écran pouvant être de technologie parmi les groupes suivants : TFT (Thin Film Transistor), LCD (Liquid Crystal Displays), PDP (Plasma
10 Display Panels), OLED (Organic Light Emitting Diodes), ILED (Inorganic Light Emitting Diode Displays), ou encore FED (Field Emission Displays).

 12- Cellule photovoltaïque ou module photovoltaïque comportant au moins une électrode formée d'une couche selon l'une quelconque des
15 revendications 1 à 9.

 13- Cible d'épaisseur nominale, comprenant au moins un composé à base de molybdène, caractérisée en ce qu'elle présente :

 - une microstructure lamellaire,
 - un taux d'oxygène inférieur à 1000 ppm, préférentiellement
20 inférieur à 600 ppm, et de manière encore plus préférentielle inférieur à 450 ppm

 - une résistivité électrique inférieure à 5 fois, de préférence 3 fois, de préférence encore à 2 fois la résistivité électrique théorique du composé.

25 14- Procédé de réalisation d'une cible par projection thermique, notamment par projection plasma au moyen d'une torche plasma, ladite cible comprenant au moins un composé à base de molybdène, caractérisé en ce qu'on projette par projection thermique sur au moins une portion de surface de la cible, au moins une fraction dudit composé
30 sous forme d'une composition de poudre dudit composé, sous atmosphère de gaz inerte, et en ce qu'on utilise des jets refroidisseurs cryogéniques puissants dirigés vers la cible pendant sa construction et répartis autour de la torche.

15- Procédé de réalisation d'une couche par pulvérisation d'une cible, caractérisé en ce que la cible a été obtenue par le procédé selon la revendication précédente, la couche étant notamment en molybdène.

1 / 3

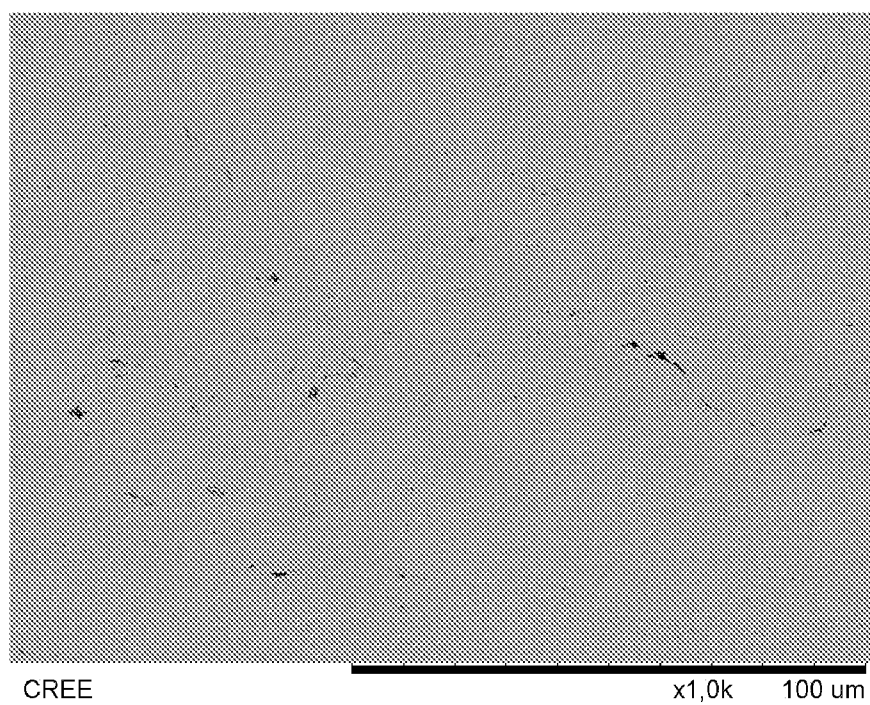


Figure 1a

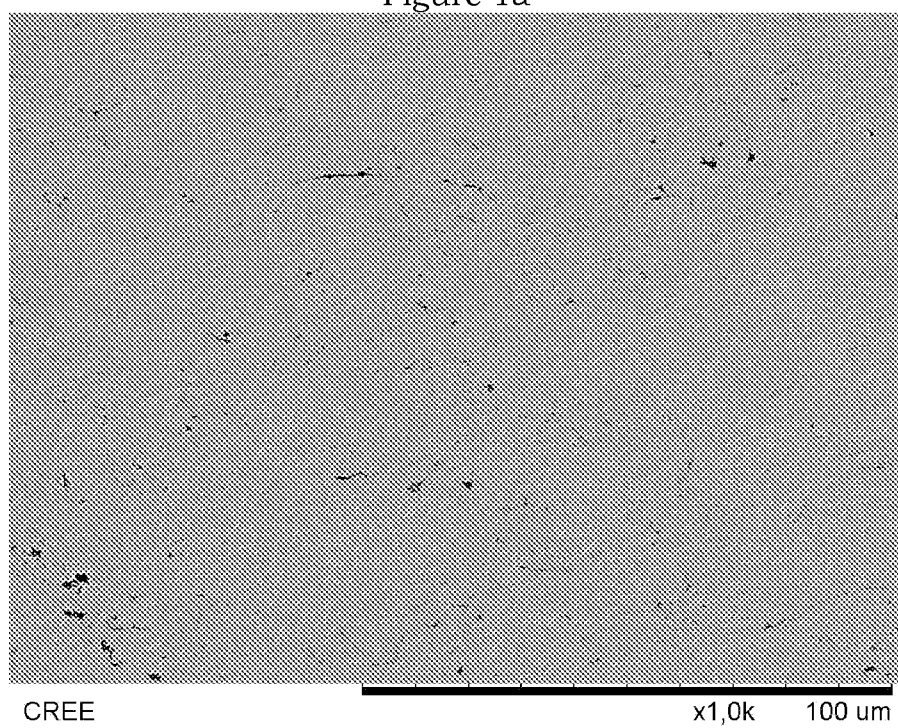


Figure 1b

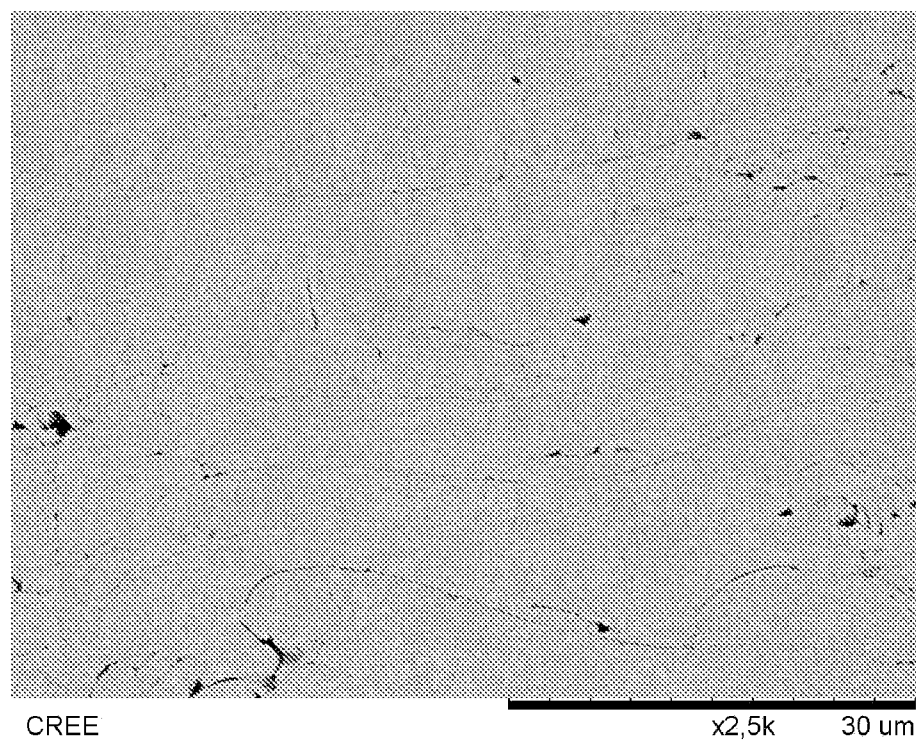


Figure 1c

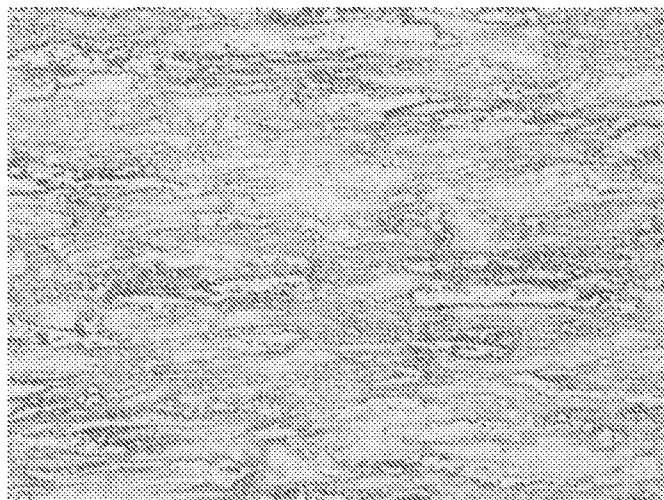


Figure 2a

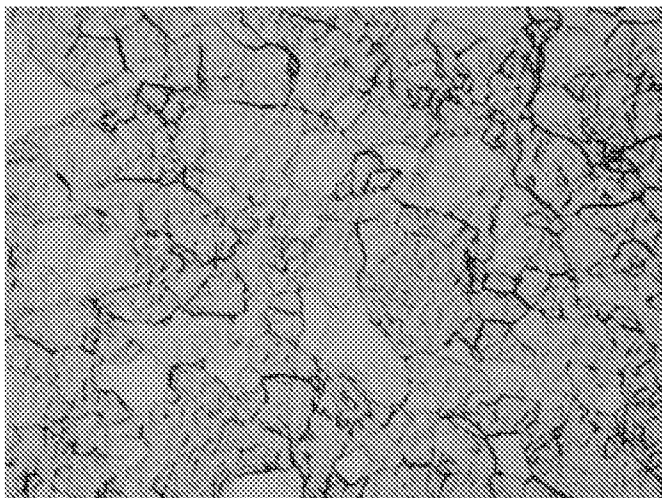


Figure 2b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C14/34 C23C14/18 C23C4/08 C23C4/12 C22C27/04
H05H1/26 B05B7/22

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002 327264 A (HITACHI METALS LTD) 15 November 2002 (2002-11-15) paragraphs [0002], [0003], [0023], [0025], [0031] - [0033], [0049], [0050], [0064], [0065], [0067] - [0069] -----	1-12, 15
X	WO 2006/117145 A (STARCK H C GMBH [DE]; STARCK H C INC [US]; ZIMMERMANN STEFAN [DE]; PAP) 9 November 2006 (2006-11-09) page 6, lines 1-5 page 15, lines 1-6 page 16, lines 10-15 page 16, lines 17-20 -----	1-9
X	US 2007/086909 A1 (ABENTHUNG PETER [AT] ET AL) 19 April 2007 (2007-04-19) claims 18, 27-29 ----- -/-	1, 9-12

☒ 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

8 July 2010

Date of mailing of the international search report

15/07/2010

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

Castagné, Caroline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050702

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/138620 A1 (NADAUD NICOLAS [FR] ET AL) 12 June 2008 (2008-06-12)	15
Y	paragraphs [0049] - [0054], [0016], [0023], [0025], [0041], [0056] -----	13, 14
Y	US 2008/271779 A1 (MILLER STEVEN A [US] ET AL) 6 November 2008 (2008-11-06) paragraphs [0080], [0082], [0093], [0104] -----	13
Y	EP 0 479 678 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]; VER GLASWERKE GMBH [DE]) 8 April 1992 (1992-04-08) page 2, line 58 - page 3, line 13 column 5, lines 5-10; claim 4; figure 2 -----	14
Y	EP 1 712 962 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 18 October 2006 (2006-10-18) paragraphs [0022], [0025], [0033]; figures 1, 3 -----	14
Y	MURAKAMI K ET AL: "Rapidly solidified thick deposit layers of Fe-C-Mo alloys by flame spraying" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A: STRUCTURAL MATERIALS: PROPERTIES, MICROSTRUCTURE & PROCESSING, LAUSANNE, CH LNKD- DOI:10.1016/0921-5093(89)90105-6, vol. A117, 1 January 1989 (1989-01-01), pages 227-233, XP002082154 ISSN: 0921-5093 paragraph [02.2] -----	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/050702

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2002327264	A	15-11-2002	JP 4432015 B2	17-03-2010
WO 2006117145	A	09-11-2006	AU 2006243448 A1	09-11-2006
			CA 2607091 A1	09-11-2006
			CN 101287857 A	15-10-2008
			CN 101368262 A	18-02-2009
			EP 1880036 A2	23-01-2008
			JP 2008540823 T	20-11-2008
			KR 20080006624 A	16-01-2008
			US 2008216602 A1	11-09-2008
			ZA 200709470 A	24-06-2009
US 2007086909	A1	19-04-2007	AT 8697 U1	15-11-2006
			WO 2007041730 A1	19-04-2007
			AU 2006301946 A1	19-04-2007
			CN 101052740 A	10-10-2007
			EP 1937866 A1	02-07-2008
			JP 2008506852 T	06-03-2008
			KR 20070088287 A	29-08-2007
			RU 2353473 C2	27-04-2009
			ZA 200802221 A	28-01-2009
US 2008138620	A1	12-06-2008	CA 2596622 A1	17-08-2006
			CN 101115861 A	30-01-2008
			EP 1846588 A1	24-10-2007
			FR 2881757 A1	11-08-2006
			WO 2006085020 A1	17-08-2006
			JP 2008530353 T	07-08-2008
			KR 20070103425 A	23-10-2007
US 2008271779	A1	06-11-2008	CA 2686242 A1	13-11-2008
			EP 2155419 A2	24-02-2010
			KR 20100017613 A	16-02-2010
			WO 2008137689 A2	13-11-2008
EP 0479678	A1	08-04-1992	AT 146447 T	15-01-1997
			DE 4031489 A1	09-04-1992
			ES 2097800 T3	16-04-1997
EP 1712962	A1	18-10-2006	CA 2542013 A1	12-10-2006
			KR 20060108246 A	17-10-2006
			KR 20080065259 A	11-07-2008
			US 2006228465 A1	12-10-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050702

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C14/34 C23C14/18 C23C4/08 C23C4/12 C22C27/04 H05H1/26 B05B7/22 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2002 327264 A (HITACHI METALS LTD) 15 novembre 2002 (2002-11-15) alinéas [0002], [0003], [0023], [0025], [0031] - [0033], [0049], [0050], [0064], [0065], [0067] - [0069]	1-12, 15
X	WO 2006/117145 A (STARCK H C GMBH [DE]; STARCK H C INC [US]; ZIMMERMANN STEFAN [DE]; PAP) 9 novembre 2006 (2006-11-09) page 6, ligne 1-5 page 15, ligne 1-6 page 16, ligne 10-15 page 16, ligne 17-20	1-9
X	US 2007/086909 A1 (ABENTHUNG PETER [AT] ET AL) 19 avril 2007 (2007-04-19) revendications 18, 27-29 -/--	1, 9-12
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 *G* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 juillet 2010		15/07/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Castagné, Caroline

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/138620 A1 (NADAUD NICOLAS [FR] ET AL) 12 juin 2008 (2008-06-12)	15
Y	alinéas [0049] - [0054], [0016], [0023], [0025], [0041], [0056] -----	13,14
Y	US 2008/271779 A1 (MILLER STEVEN A [US] ET AL) 6 novembre 2008 (2008-11-06) alinéas [0080], [0082], [0093], [0104] -----	13
Y	EP 0 479 678 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]; VER GLASWERKE GMBH [DE]) 8 avril 1992 (1992-04-08) page 2, ligne 58 - page 3, ligne 13 colonne 5, ligne 5-10; revendication 4; figure 2 -----	14
Y	EP 1 712 962 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 18 octobre 2006 (2006-10-18) alinéas [0022], [0025], [0033]; figures 1,3 -----	14
Y	MURAKAMI K ET AL: "Rapidly solidified thick deposit layers of Fe-C-Mo alloys by flame spraying" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A: STRUCTURAL MATERIALS:PROPERTIES, MICROSTRUCTURE & PROCESSING, LAUSANNE, CH LNKD- DOI:10.1016/0921-5093(89)90105-6, vol. A117, 1 janvier 1989 (1989-01-01), pages 227-233, XP002082154 ISSN: 0921-5093 alinéa [02.2] -----	14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050702

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2002327264 A	15-11-2002	JP 4432015 B2	17-03-2010
WO 2006117145 A	09-11-2006	AU 2006243448 A1	09-11-2006
		CA 2607091 A1	09-11-2006
		CN 101287857 A	15-10-2008
		CN 101368262 A	18-02-2009
		EP 1880036 A2	23-01-2008
		JP 2008540823 T	20-11-2008
		KR 20080006624 A	16-01-2008
		US 2008216602 A1	11-09-2008
		ZA 200709470 A	24-06-2009
US 2007086909 A1	19-04-2007	AT 8697 U1	15-11-2006
		WO 2007041730 A1	19-04-2007
		AU 2006301946 A1	19-04-2007
		CN 101052740 A	10-10-2007
		EP 1937866 A1	02-07-2008
		JP 2008506852 T	06-03-2008
		KR 20070088287 A	29-08-2007
		RU 2353473 C2	27-04-2009
		ZA 200802221 A	28-01-2009
US 2008138620 A1	12-06-2008	CA 2596622 A1	17-08-2006
		CN 101115861 A	30-01-2008
		EP 1846588 A1	24-10-2007
		FR 2881757 A1	11-08-2006
		WO 2006085020 A1	17-08-2006
		JP 2008530353 T	07-08-2008
		KR 20070103425 A	23-10-2007
US 2008271779 A1	06-11-2008	CA 2686242 A1	13-11-2008
		EP 2155419 A2	24-02-2010
		KR 20100017613 A	16-02-2010
		WO 2008137689 A2	13-11-2008
EP 0479678 A1	08-04-1992	AT 146447 T	15-01-1997
		DE 4031489 A1	09-04-1992
		ES 2097800 T3	16-04-1997
EP 1712962 A1	18-10-2006	CA 2542013 A1	12-10-2006
		KR 20060108246 A	17-10-2006
		KR 20080065259 A	11-07-2008
		US 2006228465 A1	12-10-2006