(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 686 599**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **93 00653**

(51) Int Cl[5] : C 04 B 41/85, C 23 C 16/50, 16/26

# (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 22.01.93.

(30) **Priorité** : 28.01.92 JP 1321292.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 30.07.93 Bulletin 93/30.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite: NGK SPARK PLUG CO., LTD.* — JP.

(72) **Inventeur(s) :** Iio Satoshi et Watanabe Schoichi.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Rinuy Santarelli.

## (54) Procédé de production d'un article à base de nitrure de silicium, revêtu avec un film de diamant ou d'une matière similaire.

(57) L'invention concerne un procédé de revêtement d'un substrat formé d'une matière à base de nitrure de silicium avec un film de diamant ou d'une matière similaire, par synthèse en phase gazeuse.

Ce procédé comprend une première étape d'application dudit film en une épaisseur de 0,5 à 2,0 µm à une température non supérieure à celle à laquelle les constituants de la limite intergranulaire du substrat se volatilisent, et une seconde étape de synthèse dudit film en une épaisseur de 5 à 100 µm à une température qui active la synthèse dudit film.

Application: production d'un article de grande longévité destiné à des outils de coupe et matières optiques ou électroniques, de plus grande résistance à l'usure et à la corrosion.

FR 2 686 599 - A1

La présente invention a pour objet un procédé de production d'un article à base de nitrure de silicium, revêtu d'un film de diamant ou d'une matière similaire, article qui est utilisé dans divers outils de coupe, tels que des pointes, des fraises à queue, des lames de coupe ou des perceuses, des matières optiques ou des matières électroniques, et qui présente une résistance à l'usure, une résistance à la corrosion et une durabilité supérieures.

Définitions

L'expression "film de diamant ou d'une matière similaire", utilisée dans la présente invention, désigne un film constitué de diamant ou d'une structure analogue au diamant telle que du carbone analogue au diamant, ou bien d'un de leurs mélanges.

L'expresion "matière à base de nitrure de silicium" utilisée dans la présente invention désigne les matières dans lesquelles la phase dominante est constituée de nitrure de silicium ou d'une phase analogue au nitrure de silicium telle qu'une solution solide de nitrure de silicium comme le Sialon, ou bien un de leurs mélanges.

Un film de diamant ou d'une matière similaire possède une dureté, une résistance à l'usure, des propriétés d'isolation électrique ou une conductivité thermique supérieures et, en conséquence, est utilisé actuellement, par exemple, dans des outils de coupe, des matières optiques ou des matières électroniques. Afin qu'un article revêtu d'un tel film de diamant ou d'une matière similaire, destiné à être utilisé comme outil de coupe ou un outil similaire pendant un temps prolongé, il est impératif que la surface du substrat soit revêtue de diamant présentant une excellente caractéristique d'adhésion étroite.

Pour cette raison, il a été proposé, par exemple dans le brevet JP KOKOKU publié sous le n° 60-59086 et le brevet JP KOKAI publié sous le n° 63-306805, d'utiliser un substrat consistant en un corps fritté d'une matière cérami-

que, telle que le nitrure de silicium, qui est une matière dure possédant un coefficient de dilatation thermique proche de celui du diamant et sur laquelle le film de diamant ou d'une matière similaire peut être appliqué directement de manière aisée.

Le nitrure de silicium possède un coefficient de dilatation thermique proche de celui du diamant et est utilisé comme substrat fritté avec un risque minimal de pelage d'un film de diamant déposé sur ce substrat sous l'action des contraintes thermiques qui sont engendrées après revêtement avec un diamant. Cependant, puisque le nitrure de silicium peut être fritté seulement avec difficulté, des adjuvants de frittage y sont ajoutés. Ces adjuvants de frittage persistent sous forme d'une phase vitreuse dans les limites intergranulaires après frittage de la matière céramique consistant en nitrure de silicium.

La phase vitreuse dans la limite intergranulaire est exposée à une atmosphère de plasma à haute température qui est utilisée pour la synthèse du film de diamant ou d'une matière similaire sur le substrat et est ainsi volatilisée. Cette volatilisation est principalement responsable du pelage du film de diamant ou d'une matière similaire du substrat.

Dans la demande de brevet JP n° 2-406 931 (par les présents inventeurs comme parties des co-inventeurs, à présent brevet JP Kokai n° 3-290 383 mis à l'inspection publique le 20 Décembre 1991), on est parvenu à une solution en produisant un article revêtu d'un film de diamant ou d'une matière similaire présentant d'excellentes propriétés d'adhésion étroite en soumettant tout d'abord un corps fritté à base de nitrure de silicium possédant la phase vitreuse précitée à un processus de cristallisation, puis en revêtant le corps fritté résultant, possédant une phase cristalline à la limite intergranulaire, avec le film de diamant ou d'une matière similaire.

Cependant, dans les procédés classiques, il

existe certains substrats qui n'ont pu être utilisés pour un article à base de nitrure de silicium revêtu avec le film de diamant ou de matière similaire dans le cas où ces substrats sont utilisés, par exemple, comme outils de coupe car la phase vitreuse dans la limite intergranulaire du substrat tend à être volatilisée, bien que le substrat possède d'excellentes propriétés mécaniques telles que la résistance mécanique, la ténacité ou la dureté. D'autre part, la phase vitreuse est généralement produite à la limite intergranulaire en résultat du frittage des matières à base de nitrure de silicium. Suivant la solution proposée conformément audit brevet JP Kokai n° 3-290 383, la phase vitreuse ainsi produite doit être soumise à un processus de cristallisation, le nombre d'étapes opératoires et donc les coûts de production sont nécessairement accrus, ce qui a constitué des inconvénients.

En conséquence, un objectif principal de la présente invention consiste à proposer un procédé nouveau qui supprime les inconvénients précités.

Concrètement, un objectif de la présente invention consiste donc à proposer un procédé de production d'un article à base de nitrure de silicium qui, puisque les matières céramiques à base de nitrure de silicium peuvent être choisies librement pour leur utilisation comme substrat à revêtir avec un film de diamant ou d'une matière similaire, puisse être utilisé pour divers outils de coupe, divers films protecteurs, différentes matières optiques ou matières électroniques, et qui possède une résistance à l'usure, une résistance à la corrosion et une durabilité excellentes.

Le nitrure de silicium, utilisé comme substrat dans la présente invention, est une matière difficile à fritter car il s'agit d'un composé qui présente une grande tendance à la formation de liaisons covalentes et, en conséquence, qui possède un faible coefficient d'autodiffusion des atomes constitutifs, tout en étant aisément

décomposé et vaporisé aux températures élevées et en présentant un rapport élevé de l'énergie de limite intergranulaire à l'énergie de surface, comparativement aux cristaux d'ions ou aux cristaux de métaux. Pour cette raison, des constituants servant d'adjuvants de frittage, tels que des oxydes de magnésium (Mg), d'aluminium (Al), etc., sont ajoutés au nitrure de silicium avant frittage pour la production de matières céramiques à base de nitrure de silicium comme substrats. Ces constituants servant d'adjuvants de frittage sont transformés en une phase liquide aux températures élevées au moment du frittage des matières céramiques et sont présents sous forme d'une phase vitreuse dans la limite intergranulaire après refroidissement à température ambiante.

La phase vitreuse présente dans la limite intergranulaire dans la matière servant de substrat est volatilisée dans l'atmosphère de plasma à haute température au moment du revêtement avec du diamant, ce qui provoque un pelage du film de diamant ou d'une matière similaire. En conséquence, il devient nécessaire d'appliquer tout d'abord le film de diamant ou d'une matière similaire, servant de film protecteur, à une température qui ne provoque pas de volatilisation de la phase vitreuse à la limite intergranulaire.

Conformément à la présente invention, il est proposé un procédé de revêtement d'un substrat formé d'une matière à base de nitrure de silicium avec un film de diamant ou d'une matière similaire par une technique de synthèse en phase gazeuse comprenant

une première étape d'application dudit film de diamant ou d'une matière similaire à une température non supérieure à une température à laquelle les constituants de limite intergranulaire dudit substrat se volatilisent en une épaisseur qui est suffisante pour supprimer la volatilisation des éléments constituant la phase de limite intergranulaire au cours d'une étape ultérieure, et

une seconde étape de synthèse dudit film de diamant ou d'une matière similaire à une température qui active la synthèse dudit film de diamant ou d'une matière similaire pour parvenir à une plus grande épaisseur, de préférence suffisante pour conférer des caractéristiques désirées telles qu'une résistance à l'usure à un produit résultant.

Avec l'élément à base de nitrure de silicium revêtu du film de diamant ou d'une matière similaire, produit conformément à la présente invention, la synthèse de diamant est effectuée dans la première étape à une température qui ne provoque pas de volatilisation de la phase vitreuse dans la limite intergranulaire dans la première étape de telle sorte qu'il ne se produit pas de pelage du film de diamant ou d'une matière similaire dans le cas où la phase vitreuse formée au moment du frittage de la matière céramique constituée de nitrure de silicium est volatilisée dans une atmosphère de plasma à haute température au cours de la synthèse du film de diamant. Le film de diamant ou d'une matière similaire est efficace dans la protection de la phase vitreuse dans la limite intergranulaire du substrat.

De cette manière, par synthèse de diamant dans la seconde étape pour conférer une résistance à l'usure et une résistance à la corrosion, il est possible de produire l'article à base de nitrure de silicium revêtu d'un film de diamant ou d'une matière similaire, dans lequel la phase vitreuse dans la phase de limite intergranulaire du substrat n'est pas dégradée et dans lequel le film de diamant ou d'une matière similaire est à peine éliminé du substrat par pelage. Le produit résultant présente ainsi une durabilité, des performances opératoires, en particulier comme outil de coupe, et un coût excellents en raison de la production simplifiée et plus rapide.

La température de synthèse dans la première étape n'est pas supérieure à la température de volatilisation de la

phase vitreuse dans la limite intergranulaire, dépendant des constituants servant d'adjuvants de frittage dans le corps fritté à base de nitrure de silicium ou bien du procédé de synthèse de diamant, et est de préférence comprise dans l'intervalle de 700 à 900°C, par exemple dans le cas où le diamant est synthétisé sur le corps fritté à base de nitrure de silicium contenant du Mg par un procédé chimique de déposition en phase gazeuse (CVD) par plasma sous l'effet de micro-ondes. Dans ce cas, si la température est inférieure à 700°C, la vitesse de synthèse du diamant devient notablement inférieure, ce qui est désavantageux du point de vue économique. Si la température est supérieure à 900°C, la phase vitreuse commence à se volatiliser, de la manière décrite précédemment.

L'épaisseur du film de diamant dans la première étape est de préférence comprise dans l'intervalle de 0,5 à 2 $\mu$m. Si l'épaisseur est inférieure à 0,5 $\mu$m, l'effet de prévention de la volatilisation de la phase vitreuse dans la limite intergranulaire de la matière servant de substrat, dans la seconde étape, devient médiocre tandis que, même si l'épaisseur est supérieure à 2 $\mu$m, l'effet de prévention de la volatilisation n'est pas amélioré d'avantage.

En ce qui concerne le temps de réaction ou la température réactionnelle dans la première étape, ce temps ou cette température est suffisant s'il permet d'obtenir les conditions précitées pour l'épaisseur du film de diamant, en fonction des constituants de la matière de base ou des gaz réactionnels.

Après application dans la première étape du film mince de diamant ou d'une matière similaire, destiné à empêcher la volatilisation de la phase vitreuse dans la limite intergranulaire de la matière servant de substrat, un autre film de diamant ou d'une matière similaire est appliqué en une épaisseur suffisante (par exemple 5 à 100 $\mu$m) dans la seconde étape.

La température de synthèse dans la seconde étape est avantageusement comprise dans l'intervalle de 950 à 1200°C, de préférence d'environ 1000 à 1100°C, du moment que les autres conditions sont pratiquement constantes. Si la température est inférieure à 950°C, la vitesse de synthèse du diamant est réduite, ce qui est désavantageux du point de vue économique. Si la température excède 1200°C, la structure de graphite devient plus stable que le diamant, de telle sorte que la vitesse de synthèse du diamant est réduite.

Cependant, il faut noter que la vitesse de croissance du film dépend non seulement de la température, mais également d'autres facteurs tels que la pression de l'atmosphère, en particulier de la pression partielle du gaz servant de source de carbone. Les conditions optimales pour la seconde étape peuvent être choisies parmi diverses conditions connues pour la synthèse des films de diamant ou d'une matière similaire. L'ajustement de température du substrat peut être effectué sans modification de l'atmosphère et, ainsi, elle est très avantageuse dans la production industrielle.

L'épaisseur du film de diamant dans la seconde étape est de préférence comprise dans l'intervalle de 5 à 100 $\mu$m. Si cette épaisseur est inférieure à 5 $\mu$m, l'effet d'amélioration de la résistance à l'usure par revêtement du substrat avec du diamant ne devient pas significative. Même si l'épaisseur excédait 100 $\mu$m, l'effet ne serait pas suffisamment amélioré et cela serait en outre désavantageux du point de vue économique.

En ce qui concerne le temps de réaction ou la pression réactionnelle ou bien des conditions similaires dans la seconde étape, ces conditions sont généralement suffisantes si elles satisfont aux conditions précitées pour l'obtention rapide de l'épaisseur du film de diamant.

De manière classique, l'article à base de nitrure de silicium revêtu avec le film de diamant ou d'une matière

similaire, conformément à la présente invention, peut être produit par revêtement du substrat formé d'une matière à base de nitrure de silicium avec un film de diamant ou d'une matière similaire en une épaisseur de 0,5 à 2,0 $\mu$m dans la première étape de telle sorte que les constituants de la limite intergranulaire du substrat ne soient pas volatilisés et par synthèse d'un film de diamant ou d'une matière similaire dans la seconde étape en une épaisseur de 5 à 100 $\mu$m.

En ce qui concerne la matière servant de substrat, la matière à base de nitrure de silicium comprend un corps fritté de nitrure de silicium et/ou de Sialon comme phase principale avec une phase de limite intergranulaire habituellement à l'état vitreux, mais comprend les corps frittés avec une phase de limite intergranulaire partiellement ou essentiellement cristallisée. Il faut noter que la présente invention permet la présence d'une phase vitreuse de limite intergranulaire.

De manière classique, la matière à base de nitrure de silicium comprend un corps céramique fritté renfermant des grains cristallins de $Si_3N_4$ comme phase principale, ou bien un Sialon (de préférence de type $\beta$), exprimé de manière générale par la formule $Si_{6-z}Al_zN_{8-z}O_z$ (dans laquelle z a une valeur de 0 à 4,2). Le Sialon est une matière céramique possédant une phase dominante d'une solution solide formée de $Si_3N_4$ avec Al et de l'oxygène. La phase dominante est présente habituellement en une quantité d'au moins 50 % en poids, de préférence de 60 à 90 % en poids ou plus.

Les matières à base de nitrure de silicium sont produites en utilisant des adjuvants de frittage qui forment généralement la phase de limite intergranulaire. Les adjuvants de frittage comprennent des composés de Al, Si, Y, Zr, Mg, d'éléments faisant partie des terres rares, etc., tels que des oxydes, des nitrures, des carbures, des borures ou

leurs composés complexes. Les préférés sont des oxydes de ces éléments, habituellement sous forme d'associations de deux ou plus de deux composés.

Le procédé de production des matières à base de nitrure de silicium peut être fondé sur des modes opératoires connus, à savoir le mélange, le façonnage (ou le moulage) et le frittage des matières de départ à des températures comprises, par exemple, dans l'intervalle de 1500 à 2000°C, de préférence de 1600 à 1800°C. Le substrat est habituellement broyé et/ou poli avant la formation du film, habituellement jusqu'à un poli de surface équivalent à celui d'une pointe de qualité du commerce.

Pour produire le film de diamant ou d'une matière similaire, la technique de synthèse en phase gazeuse est utilisée. En général, elle consiste en une technique appelée technique de déposition en phase vapeur, telle que la déposition physique en phase vapeur, la déposition chimique en phase vapeur, etc. Les techniques préférées sont celles dans lesquelles du carbone est fourni à partir d'une source de carbone et excité dans un plasma gazeux pour sa déposition sur un substrat. La présence d'hydrogène est préférée pour inhiber la déposition de carbone amorphe ou de graphite. La source de carbone comprend un hydrocarbure, l'oxyde de carbone, etc.

Pour l'excitation de substances gazeuses, il est généralement préféré d'utiliser une technologie de CVD par plasma, par exemple un plasma à micro-ondes, un plasma radio-fréquence, un plasma en courant continu, un plasma magnétique, un plasma thermique, etc. Le procédé CVD par plasma à micro-ondes est préféré (également un procédé sous l'action d'un champ magnétique).

La température pour la première étape et la seconde étape est choisie spécifiquement conformément à la présente invention. Les conditions de l'atmosphère utilisées pour la synthèse du film peuvent être choisies dans la gamme

de conditions connues, la synthèse étant effectuée habituellement sous la pression d'évacuation. Des pressions de plusieurs milliers de Pa à environ 13 300 Pa donnent des résultats satisfaisants.

Le diamant ou la matière similaire comprend non seulement les diamants purs, habituellement à l'état polycristallin, mais également des matières dans lesquelles est présente une petite quantité d'une phase analogue qui peut être également désignée de manière générale sous le nom de "film de carbone analogue au diamant". La présence d'une phase de diamant dominante peut être déterminée, au moyen du spectre de balayage Raman, par un pic qui est caractéristique du diamant à environ 1333 $cm^{-1}$.

La vitesse de croissance du film de diamant dépend de la température aux environs de 900-1000°C qui est connue dans la pratique ; voir, par exemple, la figure 4 (page 108) de Science and Technology of New Diamond, par T. Ito et Collaborateurs, pages 107-109, KTK Scientific Publishers. Une vitesse rapide de croissance du film est atteinte habituellement à une température égale ou supérieure à 950°C dans les conditions d'une atmosphère de CO et de $H_2$ dans le procédé de CVD par plasma à micro-ondes.

Pour des détails supplémentaires des différentes conditions de synthèse du film de diamant, il est fait référence à l'article précité de T. Ito et Collaborateurs.

La vitesse de croissance du film dans la seconde étape doit être notablement supérieure à celle de la première étape, du point de vue économique, par exemple d'au moins un facteur égal à 1,3, avantageusement d'un facteur égal à 1,5, de préférence d'un facteur égal ou supérieur à environ 1,8, notamment d'un facteur égal ou supérieur à 1,9. Dans la première étape, la vitesse de croissance du film doit être modérée pour provoquer une adhésion ferme au substrat et un recouvrement suffisant et uniforme sur la totalité de la surface, comprenant la phase de limite intergranulaire sans

détérioration de cette phase de limite intergranulaire. A cet égard, il faut noter qu'il n'existe aucune limitation spécifique à la vitesse de croissance du film du moment que les conditions nécessaires pour la première étape sont satisfaites.

EXEMPLES

Exemple 1

De l'oxyde de zirconium ($ZrO_2$) et de l'oxyde de magnésium (MgO), chacun en une quantité de 5 % en poids, servant d'adjuvants de frittage ayant des surfaces spécifiques (BET) de 5 $m^2/g$ et d'environ 10 $m^2/g$, respectivement, le reste consistant en nitrure de silicium ($Si_3N_4$) ayant un diamètre moyen de particules de 0,7 $\mu$m (BET:10 $m^2/g$), ont été mélangés ensemble dans un broyeur à boulets pendant 16 heures, puis frittés dans de l'azote gazeux sous pression, sous une pression de 8 MPa à 1800°C pendant 2 heures. Le corps fritté résultant a été traité par broyage avec une meule en diamant pour produire une matière céramique à base de nitrure de silicium équivalente à celle d'une point de coupe SPGN 421 ayant une rugosité de surface de 14 $\mu$m.

Cette pointe a été placée, comme substrat, dans un récipient réactionnel d'un appareil de CVD par plasma à micro-ondes. La réaction a été conduite pendant une heure dans des conditions consistant en une température du substrat de 900°C et une pression à l'intérieur de la chambre réactionnelle égale à 6660 Pa, avec un débit de gaz d'alimentation dans la chambre réactionnelle réglé à 20 $cm^3/min$ (en conditions normales) pour l'oxyde de carbone gazeux et à 80 $cm^3/min$ (en conditions normales) pour l'hydrogène gazeux, respectivement, et avec une puissance de sortie de micro-ondes réglée à 300 watts, pour la formation sur le substrat du diamant en une épaisseur de 1 $\mu$m (c'est-à-dire à une vitesse de croissance du film de 1 $\mu$m par heure) (première étape).

Puis la température du substrat dans l'appareil de CVD par plasma à micro-ondes a été élevée en outre à

1000°C et la réaction a été conduite pendant dix heures dans des conditions par ailleurs identiques à celles décrites ci-dessus pour le revêtement du substrat avec un film de diamant en une épaisseur supplémentaire de 19 µm (c'est-à-dire à une vitesse de croissance du film de 1,9 µm/heure), c'est-à-dire en une épaisseur totale de 20 µm, pour produire un échantillon de l'exemple 1 (seconde étape).

Dans cet exemple, une différence de température de 100°C entre la première étape et la seconde étape a provoqué une différence suffisante des vitesses de croissance du film.

En résultat de l'analyse par spectroscopie Raman du film de revêtement de l'exemple 1, il a été trouvé qu'un pic pouvant être attribué au diamant était présent aux environs de 1333 $cm^{-1}$ dans le spectre de diffusion Raman, de telle sorte que le diamant présent dans le film était pratiquement dépourvu d'impuretés.

Au moyen de l'échantillon de l'exemple 1, un essai de coupe a été effectué dans les conditions suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Pièce | : | Alliage d'aluminium (contenant 8 % en poids de silicium) |
| Vitesse de coupe | : | 800 m/minute |
| Débit | : | 0,1 mm/tour |
| Profondeur de coupe | : | 0,25 mm |
| Agent de refroidissement | : | Aucun |

Il a été trouvé que, après l'essai de coupe pour 30 000 m, il ne s'est produit aucun pelage du film de diamant ni aucune anomalie telle qu'un écaillage.

Exemple Comparatif 1

Au moyen d'un substrat utilisé dans l'exemple 1, comme pointe, la réaction a été conduite dans un appareil de

CVD par plasma à micro-ondes dans des conditions consistant en une température du substrat de 1000°C et une pression à l'intérieur de la chambre réactionnelle égale à 6666 Pa, les débits des gaz d'alimentation étant réglés à 20 $cm^3$/minute (conditions normales) et 80 $cm^3$/minute (conditions normales) pour l'oxyde de carbone gazeux et l'hydrogène gazeux, respectivement, et la puissance de sortie de micro-ondes étant réglée à 300 watts, pour le revêtement du substrat avec un film de diamant de 20 $\mu$m afin de produire un échantillon de l'exemple comparatif 1. Le procédé de l'exemple comparatif 1 correspond seulement à la seconde étape de l'exemple 1.

Au moyen de l'échantillon de l'exemple comparatif 1, un essai de coupe a été effectué dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

En résultat de l'essai, il a été observé qu'un pelage s'est produit entre le film de diamant et le substrat après une coupe de 10 000 m. Après l'essai de coupe, la surface latérale du substrat au niveau du film de diamant arraché a été contrôlée avec un microscope électronique à balayage (MEB). Il a été trouvé que les constituants du substrat étaient fixés à la surface du film de diamant, ce qui indique qu'un pelage du film s'est produit en résultat de la dégradation de la résistance mécanique de la portion superficielle correspondante du substrat.

On constate d'après ce qui précède que la présente invention propose un procédé de production d'un article à base de nitrure de silicium revêtu avec un film de diamant ou d'une matière similaire, suivant lequel la phase vitreuse dans la limite intergranulaire de la matière à base de nitrure de silicium est protégée par la première étape pour améliorer la caractéristique d'adhésion étroite du film de diamant ou d'une matière similaire sans volatilisation concomitante de la phase vitreuse au moment de la synthèse du film de diamant ou d'une matière similaire dans la seconde étape. Le résultat est la possibilité de produire un article

à base de nitrure de silicium revêtu avec un film de diamant ou d'une matière similaire qui possède une longévité, des performances d'utilisation et un coût excellents.

Exemple 2

Une autre matière de substrat à base de nitrure de silicium est préparée en utilisant 71 % en poids d'une poudre de $Si_3N_4$ ayant un diamètre moyen de particules de 0,7 µm, 11 % en poids d'une poudre de $Y_2O_3$ ayant un diamètre moyen de particules de 2 µm, 3 % en poids d'une poudre de $Al_2O_3$ ayant un diamètre moyen de particules de 1 µm et 15 % en poids d'une poudre de TiN ayant un diamètre moyen de particules de 1 µm, en effectuant un mélange par voie humide dans un broyeur à boulets, un séchage et un compactage suivis d'un frittage sous la pression ambiante dans une atmosphère d'azote à 1700°C pendant une heure. Sans soumettre à un traitement de cristallisation la phase de limite intergranulaire, le corps fritté résultant est meulé en outre en une pointe d'un outil de coupe type SPGN 421, avec un lissé de surface similaire à celui de l'exemple 1, puis est soumis à une première étape de synthèse de diamant à 950°C, dans des conditions par ailleurs identiques à celles de l'exemple 1.

La masse résultante est soumise à un traitement supplémentaire conformément au procédé de la seconde étape, pratiquement équivalent à celui de l'exemple 1, avec pour résultat l'obtention d'une pointe revêtue de diamant. Cette pointe possède des performances de coupe pratiquement équivalentes à celles de l'exemple 1 lorsqu'elle est testée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

Il faut noter qu'il est possible d'apporter des modifications sans s'écarter de l'esprit et du cadre de la présente invention, telle qu'elle est décrite dans le présent mémoire et revendiquée dans les revendications annexées. En particulier, les informations générales suivantes peuvent être prises en considération lors de la mise en pratique de la présente invention.

Suivant la forme de réalisation précitée, un nitrure de silicium possédant une phase de limite intergranulaire essentiellement vitreuse a été utilisé comme substrat. Cependant, on note que la présente invention n'est pas limitée à un tel nitrure de silicium et peut être appliquée à des matières à base de nitrure de silicium servant de substrats ayant différentes structures de la phase de limite intergranulaire, quel que soit le type et la composition de la phase de limite intergranulaire.

En ce qui concerne le procédé de synthèse de diamant, il existe divers procédés connus, classés généralement en procédé de réaction de transport chimique, procédé d'excitation thermique, procédé d'activation avec un halogène et procédé d'excitation par plasma. Dans le procédé d'excitation par plasma, le procédé utilisant un plasma à microondes, le procédé utilisant un plasma haute-fréquence et le procédé utilisant un plasma en courant continu sont pris en considération. Dans le procédé utilisant un plasma, le substrat est chauffé par conduction thermique à partir du plasma proprement dit et par chauffage par induction. La vitesse de croissance du film dépend également de la pression du gaz, cette vitesse étant généralement égale à 1 µm/heure sous une pression égale ou inférieure à 13 332 Pa pour l'un des procédés appréciés, en raison de la stabilité de fonctionnement de longue durée, de la reproductibilité excellente, de la faible contamination par des impuretés provenant des matières d'électrodes en raison de la décharge sans électrode utilisée dans ce procédé, ce qui permet d'obtenir un film de diamant de grande qualité. Pour l'ajustement du plasma, un champ magnétique peut être appliqué. Pour une croissance rapide du film, une pression plus élevée, égale ou supérieure à 26 664 Pa peut être utilisée pour la stabilisation du plasma, condition dans laquelle de l'argon (gaz inerte) peut être mélangé à une source de carbone (CO, hydrocarbure, etc.).

En ce qui concerne la relation entre la température et la vitesse de croissance du diamant, il est fait référence à M. Kamo et Collaborateurs, Proc. 2nd Int. Symp. Diamond Mater. The Electrochemical Soc. (1991) page 20 under methane/hydrogen system ; ainsi qu'à E. Kondoh et Collaborateurs, Phys. Lett. 59 (1991) 488, en ce qui concerne le procédé utilisant un filament thermique.

La pression sous laquelle le diamant ou une matière similaire est déposé est généralement comprise dans l'intervalle de $133,32.10^{-6}$ à $133,32.10^{3}$ Pa, dans la pratique de $133,32.10^{-5}$ à 106 656 Pa. La seconde étape est mise en oeuvre avantageusement à une température supérieure d'au moins 50°C (de préférence 100°C) à celle de la première étape.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Procédé de revêtement d'un substrat formé d'une matière à base de nitrure de silicium avec un film de diamant ou d'une matière similaire par une technique de synthèse en phase gazeuse, caractérisé en ce qu'il comprend

une première étape d'application dudit film de diamant ou d'une matière similaire à une température non supérieure à une température à laquelle les constituants de limite intergranulaire dudit substrat se volatilisent, en une épaisseur qui est suffisante pour supprimer la volatilisation des éléments constituant la phase de limite intergranulaire au cours d'une étape ultérieure, et

une seconde étape de synthèse dudit film de diamant ou d'une matière similaire à une température qui active la synthèse dudit film de diamant ou de matière similaire pour parvenir à une plus grande épaisseur (de préférence suffisante pour conférer une résistance à l'usure à un produit résultant).

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la première étape est mise en oeuvre jusqu'à une épaisseur de 0,5 à 2,0 $\mu$m.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la seconde étape est mise en oeuvre jusqu'à une épaisseur d'au moins 5 $\mu$m.

4. Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la seconde étape est mise en oeuvre jusqu'à une épaisseur de 5 à 100 $\mu$m.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la première étape est mise en oeuvre à une température de 700 à 900°C.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la première étape est mise en oeuvre à une température de 700 à 900°C dans le cas où la phase de limite intergranulaire comprend des éléments consistant en Mg et/ou Zr.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la phase de limite intergranulaire comprend une phase vitreuse.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la seconde étape est mise en oeuvre à une température de 950 à 1200°C.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la seconde étape est mise en oeuvre à une température de 1000 à 1100°C.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le substrat est maintenu à une température de 700 à 900°C au cours de la première étape.

11. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le substrat est maintenu à une température de 950 à 1200°C au cours de la seconde étape.

12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la première étape est mise en oeuvre à 900°C pour former un film de diamant ou d'une matière similaire en une épaisseur d'au moins 1 $\mu$m, et la seconde étape est mise en oeuvre à 1000°C pour former un film supplémentaire de diamant ou d'une matière similaire en une épaisseur d'au moins 5 $\mu$m.

13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la seconde étape est mise en oeuvre pour parvenir à une épaisseur d'au moins 19 $\mu$m.

14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les première et seconde étapes sont mises en oeuvre par le procédé de CVD par plasma à micro-ondes dans une atmosphère à pression réduite.

15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que l'atmosphère comprend de l'oxyde de carbone gazeux et de l'hydrogène gazeux.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendi-

cations 1 à 15, caractérisé en ce que le film est synthétisé dans la seconde étape à une température supérieure d'au moins 50°C, de préférence 100°C, à celle de la première étape.

17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le film est synthétisé à une vitesse de croissance de film supérieure d'un facteur d'au moins 1,3 à celle de la première étape.

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que le film est synthétisé dans la seconde étape à une vitesse de croissance de film supérieure d'un facteur d'au moins 1,5 à celle de la première étape.

19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que le film est synthétisé dans la seconde étape à une vitesse de croissance de film supérieure d'un facteur d'au moins 1,8, de préférence 1,9, à celle de la première étape.