

(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  
9 juillet 2009 (09.07.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2009/083673 A1**

- (51) Classification internationale des brevets : **SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).  
*C23C 16/26* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2008/001472
- (22) Date de dépôt international : 20 octobre 2008 (20.10.2008)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 0707422 23 octobre 2007 (23.10.2007) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment ≤ Le Ponant D ≥, F-75015 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE**
- (72) Inventeurs; et
- (73) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **CHOUQUET, Caroline** [FR/FR]; 23 allée des mésanges, F-56530 Gestel (FR). **DUCROS, Cédric** [FR/FR]; 57 impasse du Bérard, F-38690 Bevenais (FR). **SANCHETTE, Frédéric** [FR/FR]; Route de Biliou, Le Vernay, F-38620 Montferrat (FR).
- (74) Mandataire : **NOËL, Chantal**; Cabinet Ores, 36, rue de St Pétersbourg, F-75008 Paris (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, 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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A HYDROGENATED AMORPHOUS CARBON COATING

(54) Titre : PROCEDE DE REALISATION DE REVETEMENT EN CARBONE AMORPHE HYDROGENE

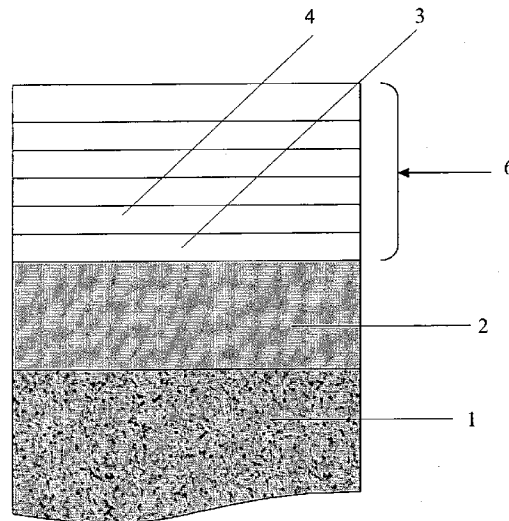


FIGURE 1

(57) Abstract: The invention relates to a hydrogenated amorphous carbon coating and to a method for the production thereof. It also relates to devices having such a coating. The method of the invention consists in producing a hydrogenated amorphous carbon coating comprising at least two layers of hydrogenated amorphous carbon, each of said layers having chemical compositions and physical and mechanical properties that are identical, and with thicknesses that are identical or different. The coating of the invention finds many applications, in particular in the mechanical field for parts subject to considerable wear and rubbing problems. It may also be applicable, in particular, in the field of surgical implants and in the MEMS (microelectromechanical systems) field.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/083673 A1



LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

---

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un revêtement en carbone amorphe hydrogéné ainsi qu'un procédé pour sa réalisation. Elle concerne également les dispositifs comprenant un tel revêtement. Le procédé de l'invention consiste à réaliser un revêtement en carbone amorphe hydrogéné comprenant au moins deux couches en carbone amorphe hydrogéné, chaque dite couche ayant des compositions chimiques et des caractéristiques physiques et mécaniques identiques, et des épaisseurs identiques ou différentes. Le revêtement de l'invention trouve de multiples applications, en particulier dans le domaine mécanique pour ces pièces soumises à des problèmes de frottements et d'usure important Il peut également trouver application, en particulier dans le domaine des implants chirurgicaux ainsi que dans le domaine des microsystèmes électromécaniques (MEMS).

## PROCEDE DE REALISATION DE REVETEMENT EN CARBONE AMORPHE HYDROGENE

L'invention concerne un revêtement en carbone amorphe hydrogéné ainsi qu'un procédé pour sa réalisation. Elle concerne également les  
5 dispositifs comprenant un tel revêtement.

Les phénomènes de frottement et d'usure dans les ensembles mécaniques sont à l'origine de pertes d'énergie considérables.

C'est pourquoi, on a beaucoup étudié depuis plusieurs années des revêtements ayant des propriétés mécaniques en termes de résistance à  
10 l'usure, de dureté et de ténacité importantes.

Les revêtements les plus rencontrés actuellement sont des revêtements en nitrure tels que les nitrures de titane (TiN) et les nitrures de chrome (CrN), les carbures tels que les carbures de titane (TiC), les carbures de chrome (CrC), les carbures de tungstène ( $W_2C$ ) et les carbures de  
15 tungstène/carbone (WC/C), les oxydes tels que l'alumine, les dépôts à base de molybdène tel que le sulfure de molybdène ( $MoS_2$ ), ainsi que toute la famille des revêtements à base de carbone appelés Diamond Like Carbon (DLC).

Les DLC, de part leur combinaison exceptionnelle de propriétés, se sont révélés d'excellents revêtements pour des pièces soumises  
20 à des problèmes de frottement et d'usure importants, telles que des pièces de moteur.

Les revêtements DLC sont des revêtements à base de carbone. En fonction de la technique d'élaboration, ils possèdent, en effet, non seulement des duretés élevées mais également de faibles coefficients de  
25 frottement et taux d'usure.

Certains de ces revêtements sont composés d'une monocouche mais leur principal inconvénient est leur niveau de contraintes internes élevées, de l'ordre de quelques GPa, qui limitent bien souvent leur épaisseur à 2 micromètres, ce qui est insuffisant dans certaines applications.

C'est pourquoi la recherche se tourne actuellement vers  
30 l'utilisation de DLC dopés ou encore de systèmes multicouches à base de DLC.

En effet, les multicouches à base de DLC semblent permettre de limiter les contraintes internes et d'atteindre ainsi des épaisseurs de revêtement beaucoup plus importantes tout en conservant des propriétés mécaniques intéressantes.

5 Deux principaux systèmes multicouches à base de carbone amorphe hydrogéné, communément appelé a-C:H, apparaissent dans la bibliographie :

1) les empilements de deux couches de a-C:H différentes l'une étant dite dure et l'autre dite molle, come décrit par *Gupta et al.* dans  
10 "Tribological behavior of plasma-enhanced CVD a-C:H films", Tribology International 37, (2004), 1031-1038,

2) les empilements du type a-C:H/a-SiC:H.

Pendant, ces empilements multicouches, de part la présence de matériaux différents, présentent des propriétés tribologiques et mécaniques  
15 (dureté) inférieures à celles des monocouches en a-C:H.

L'invention vise à pallier les problèmes de l'art antérieur en proposant un revêtement multicouches à base de carbone amorphe hydrogéné ayant des propriétés mécaniques, en termes de dureté, de coefficient de frottement et de taux d'usure, équivalentes à celles d'un dépôt monocouche ou  
20 multicouches en carbone amorphe hydrogéné classique, mais présentant des contraintes résiduelles inférieures, ce qui permet d'augmenter l'épaisseur totale du revêtement jusqu'à 10 micromètres.

A cet effet, l'invention propose un revêtement en carbone amorphe hydrogéné caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux couches  
25 en carbone amorphe hydrogéné ayant des compositions chimiques et des caractéristiques physiques et mécaniques identiques, et des épaisseurs identiques ou différentes.

De préférence, chacune desdites couches en carbone hydrogéné a une épaisseur inférieure ou égale à 500 nm.

30 De préférence, le revêtement de l'invention a une épaisseur supérieure ou égale à 1,5 micromètres, le plus préférablement supérieure ou égale à 2 micromètres.

Dans un mode de réalisation préféré, le revêtement de l'invention comprend plus de dix couches par micromètre d'épaisseur de revêtement.

L'invention propose également un procédé de dépôt du revêtement de l'invention, sur au moins une surface d'un substrat comprenant les étapes de dépôt par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma d'une première couche en carbone amorphe hydrogéné, pendant une durée  $t_1$ , d'arrêt du générateur de plasma pendant une durée  $t$ , de dépôt d'une seconde couche sur la couche obtenue précédemment par remise en route du générateur de plasma dans les mêmes conditions de puissance, de température, de pression et d'atmosphère qu'à l'étape de dépôt de la première couche, pendant une durée  $t_2$  qui est identique ou différente de la durée  $t_1$  de l'étape de dépôt de la première couche, et, optionnellement, répétition au moins une fois des étapes d'arrêt du générateur et de dépôt d'une nouvelle couche jusqu'à obtenir l'épaisseur voulue du revêtement.

De préférence, la durée  $t$  d'arrêt du générateur est inférieure aux durées des étapes de dépôt.

De préférence, pendant l'étape d'arrêt du générateur, on réalise un décapage de la surface supérieure de la couche obtenue à l'étape précédente.

De préférence, ce décapage est réalisé par bombardement ionique sous gaz neutre de ladite surface supérieure.

Dans le procédé de l'invention, les durées  $t_1$ ,  $t_2$  des étapes de dépôt sont telles que l'épaisseur de chaque couche déposée est inférieure ou égale à 500 nm.

De préférence, dans le procédé de l'invention, les étapes d'arrêt du générateur et de dépôt d'une nouvelle couche sont répétées jusqu'à obtenir une épaisseur finale du revêtement de préférence supérieure ou égale à 1,5 micromètres, plus préférablement supérieure ou égale à 2 micromètres.

Egalement de préférence, le procédé de l'invention comprend de plus, avant l'étape de dépôt de la première couche, une étape de dépôt d'une couche en SiC:H sur la surface du substrat à revêtir.

L'invention propose encore un dispositif comprenant un revêtement selon l'invention ou obtenu par le procédé selon l'invention.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages et caractéristiques de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit et qui est faite en référence aux figures dans lesquelles :

- la figure 1 représente une coupe schématique d'un mode de réalisation du revêtement selon l'invention déposé sur au moins une surface d'un substrat, et
- la figure 2 représente schématiquement une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

L'invention consiste à déposer sur un support plastique, métallique ou céramique un revêtement multicouches du type carbone amorphe hydrogéné/ carbone amorphe hydrogéné, noté dans ce qui suit a-C:H/a-C:H, ayant des propriétés mécaniques en termes de dureté, de coefficient de frottement et d'usure, notamment, équivalentes à celles d'un dépôt a-C:H classique monocouche, mais présentant des contraintes résiduelles inférieures.

Le revêtement selon l'invention est donc constitué d'un empilement de couches de même composition chimique présentant des propriétés mécaniques et des caractéristiques physiques strictement identiques, mais des interfaces sont créées entre les différentes couches, ce qui permet de réduire les contraintes résiduelles du revêtement.

Le revêtement selon l'invention est dépourvu des fissurations, qui engendrent l'effeuillage du revêtement, présentes dans les revêtements monocouches de l'art antérieur, lorsqu'il est soumis à des contraintes résiduelles, tout en ayant des épaisseurs supérieures ou égales à 1,5 à 2 micromètres.

De plus, le revêtement de l'invention est composé de couches ayant toutes les mêmes propriétés physicochimiques du fait des conditions de dépôt strictement identiques (à l'exception de la durée de dépôt) utilisées pour le dépôt de chaque couche, ce qui permet d'obtenir un dépôt ayant une bonne durée de vie, en utilisation, du revêtement selon l'invention.

De plus, dans l'art antérieur, pour obtenir des caractéristiques physicochimiques intéressantes, on a, jusqu'à l'invention, cherché à faire varier la composition chimique et/ou la dureté ou l'élasticité des couches composant le revêtement multicouches, d'une couche à l'autre.

5 Les couches constituant le revêtement de l'invention ont certes la même composition chimique et des propriétés mécaniques et des caractéristiques physiques strictement identiques, mais elle peuvent avoir des épaisseurs identiques ou différentes.

10 Dans tous les cas toutes les couches de revêtement multicouches selon l'invention ont de préférence des épaisseurs inférieures à 500 nm.

Le revêtement de l'invention comprend donc au moins deux couches, mais pour obtenir des épaisseurs de revêtement supérieures ou égales à 2 micromètres, le revêtement de l'invention comprendra autant de  
15 couches que nécessaire.

Par exemple, pour obtenir une épaisseur de revêtement de 2 micromètres, 80 couches de 25 nm seront formées.

Une telle épaisseur garantit une meilleure durée de vie de la pièce revêtue.

20 Ainsi, le revêtement de l'invention peut être obtenu par empilement d'autant de couches identiques, en dehors éventuellement de leur épaisseur, en a-C:H que nécessaire pour atteindre des épaisseurs de revêtement de jusqu'à 10 micromètres inclus, tout en conservant des propriétés mécaniques au moins équivalentes, si ce n'est supérieures, à un revêtement  
25 monocouche de l'art antérieur.

L'architecture d'un premier mode de réalisation du revêtement de l'invention est présentée schématiquement en figure 1.

30 Comme on le voit en figure 1, le revêtement multicouches selon l'invention, noté 6 en figure 1, est constitué d'un empilement de couches identiques, y compris en épaisseur, notées 3, 4, 5 en figure 1.

Ces couches sont déposées sur un substrat, noté 1 en figure 1.

Mais d'autres architectures du revêtement de l'invention existent.

Ces architectures sont des architectures dans lesquelles les couches empilées formant le revêtement de l'invention n'ont pas toutes la même épaisseur.

Par exemple, pour améliorer encore les qualités tribologiques et mécaniques du revêtement, il est avantageux de déposer d'abord des couches fines puis des couches plus épaisses.

Ainsi, dans un second mode de réalisation préféré de l'invention, pour un revêtement ayant une épaisseur finale de 10 microns, les couches formant les cinq premiers microns déposées sur le substrat sont des couches d'une épaisseur de 10 nm et les couches formant les cinq derniers microns de l'épaisseur totale du revêtement, sont des couches ayant une épaisseur de 100 nm.

Mais le revêtement de l'invention peut être également constitué d'un empilement de couches qui ont des épaisseurs augmentant progressivement, selon une progression linéaire ou autre, de 10 nm à 500 nm.

Le revêtement multicouche de l'invention représenté en figure 1 n'est pas déposé directement sur le substrat.

Il peut en effet, être nécessaire, selon la nature du substrat, de prévoir, entre le substrat 1 et le revêtement 6 selon l'invention, une couche intermédiaire, notée 2 en figure 1, en SiC:H, d'une épaisseur comprise 200 et 800 nm inclus, de préférence d'environ 400 nm, pour améliorer l'adhérence du revêtement 6 sur le substrat 1.

Le procédé de l'invention pour réaliser le revêtement de l'invention, consiste à déposer sur un support métallique, plastique ou céramique un empilement de couches en a-C:H strictement identiques, bien que leurs épaisseurs puissent différer, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, communément appelé PECVD.

Une enceinte de PEVCD est représentée schématiquement en figure 2.

Comme on le voit en figure 2, l'enceinte de PEVCD, notée 7 en figure 2, est alimentée en azote par la canalisation notée 8 en figure 2, en hydrogène par la canalisation notée 9 en figure 2, et en argon par la canalisation notée 10 en figure 2. Le précurseur de carbone amorphe hydrogéné est, lui, introduit dans l'enceinte 7 par la canalisation d'alimentation notée 11 en figure 2.

L'enceinte 7 est maintenue sous vide par la pompe à vide notée 14 en figure 2. La pression dans l'enceinte 7 est contrôlée par la jauge notée 16 en figure 2. L'enceinte est alimentée par le générateur de puissance noté 13 en figure 2. A l'intérieur de l'enceinte 7, se trouve un porte-échantillon, noté 12 en figure 2, sur lequel on place le substrat 1 à revêtir. Une couche, notée 15 en figure 2, permet la vaporisation du précurseur carboné et des gaz argon, hydrogène et azote sur l'échantillon, non représenté en figure 2.

L'échantillon est déposé directement sur le porte-échantillon 12 correspondant à l'électrode polarisée. L'entode entre la douche 15 et le porte-échantillon 12 est maintenue constante à 200 mm.

Ensuite, on introduit un mélange gazeux précurseur de carbone amorphe hydrogéné constitué de 80% en volume, par rapport au volume total du mélange, de  $C_6H_{12}$  et de 20% de  $H_2$ .

La pression dans l'enceinte est maintenue entre 2 et 10 Pa. De préférence, elle est maintenue à 4 Pa.

La puissance appliquée à l'électrode (porte-échantillon 12) est de 320 W sous une tension de 670 V. Cette tension équivaut à une tension de polarisation.

Le revêtement 1 de l'invention est obtenu en créant des interfaces lors de l'élaboration d'un revêtement a-C:H standard. Les paramètres de dépôt sont donc strictement identiques pour toutes les couches déposées et sont les mêmes que pour l'élaboration d'un revêtement en carbone amorphe hydrogéné standard, à l'exception de la durée de chaque étape de dépôt qui peut varier selon l'épaisseur voulue de chaque couche

Les intervalles de temps sont avantageusement d'une durée inférieure à la durée de dépôt de la dernière couche élaborée.

Ceci signifie que lorsque la dernière couche élaborée est la couche formée à l'étape a), la durée d'arrêt du générateur sera inférieure à la durée de cette étape a) et que lorsque la dernière couche élaborée est une formée à l'étape c) ou à la répétition d'un étape c), la durée d'arrêt du  
5 générateur sera inférieure à la durée de cette dernière étape c) ou de répétition de l'étape c).

Quant à la durée de dépôt entre deux arrêts du générateur, elle est adaptée selon l'épaisseur que l'on souhaite obtenir pour la couche élémentaire considérée. Cette épaisseur est comprise entre 10 nm et 500 nm  
10 inclus.

Dans le cas d'un revêtement à couches d'épaisseur identique, lorsque le générateur est allumé à nouveau, on le laisse allumé pendant la même durée que pour le dépôt de la première couche et on l'arrête à nouveau pendant la même durée que lors du dépôt de la première couche. On répète  
15 cette manipulation, allumage du générateur et arrêt du générateur, autant de fois que nécessaire pour obtenir le revêtement de l'épaisseur voulue.

Dans le cas d'un revêtement à couches d'épaisseur variable, les temps de dépôt et d'arrêt seront adaptés en fonction des épaisseurs voulues.

La durée pendant laquelle le générateur est éteint correspond à  
20 la création d'une phase de transition entre deux couches de a-C:H. Il est important de multiplier le nombre d'interfaces afin de minimiser les contraintes. Avantagusement, il faut 10 couches par micromètre de revêtement. La durée de cette coupure doit être maintenue suffisamment faible pour ne pas créer de  
25 phénomène de pollution de surface.

Éventuellement, une étape de décapage, par exemple par bombardement ionique sous gaz neutre peut être réalisée pendant chaque interruption de dépôt afin d'améliorer la qualité des interfaces.

Ainsi, la création d'interfaces au sein d'un dépôt de DLC  
30 hydrogéné permet de réduire les contraintes résiduelles du revêtement 1. La réalisation de revêtement ayant des épaisseurs plus importantes que celles atteignables, sans apparition de contraintes résiduelles, avec les revêtements

de l'art antérieur, qu'ils soient monocouches ou multicouches, est donc possible tout en maintenant des propriétés mécaniques et tribologiques intéressantes (dureté, module d'Young, coefficient de frottement et taux d'usure sensiblement identiques à un revêtement multicouches). Ainsi, la possibilité de maintenir un  
5 taux d'usure et un coefficient de frottement aussi bas que celui d'un DLC standard mais avec une épaisseur multipliée par 5 permet d'augmenter considérablement la durée de vie des pièces ainsi traitées.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant en décrire, à titre purement illustratif et non limitatif, un exemple de mise en œuvre.

#### 10 Exemple 1

La pièce à revêtir est une pièce en acier poli miroir d'un diamètre 50 mm.

Tout d'abord, la pièce est décapée, c'est-à-dire nettoyée chimiquement avec de l'acétone en utilisant un bain à ultra-sons et séchée à  
15 l'alcool, avant d'être disposée sur le porte-échantillon 12 dans l'enceinte 7 de PEVCD.

L'enceinte 7 est mise sous vide secondaire (jusqu'à environ  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar) et un décapage ionique est effectué par injection d'un mélange gazeux constitué d'argon et d'hydrogène.

20 Dans cette étape de décapage, le débit d'argon est de 90 sccm, le débit d'hydrogène est de 90 sccm, la pression dans l'enceinte 7 est de 5 Pa. La puissance appliquée sur l'électrode de polarisation (porte-échantillon 12) est de 300 W et la tension de 300 V.

Cette étape de décapage dure 20 minutes.

25 Ensuite, on procède au dépôt d'une couche 2 de SiC:H d'une épaisseur de 400 nm sur le substrat 1.

Cette couche 2 est déposée de manière à obtenir et à optimiser l'adhérence du revêtement de l'invention sur l'échantillon.

30 On introduit alors du tetraméthylsilane à un débit de 125 sccm sous une pression de 10 Pa en appliquant une puissance de 100 W et une tension de 410 V sur l'électrode de polarisation (porte-échantillon 12).

Ensuite, le revêtement multicouches de l'invention est déposé. Les paramètres utilisés pour le dépôt de chaque couche constituant ce revêtement sont :

- débit C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> : 100 sccm,
- 5 - débit H<sub>2</sub> : 25 sccm,
- pression : 4 Pa,
- puissance : 320 W,
- tension : 670 V.

10 Chaque étape de dépôt dure 28 secondes pour obtenir une couche de 25 nm d'épaisseur.

Toutes les 28 secondes, le générateur est éteint pendant exactement 2 secondes pour créer l'interface.

80 couches sont ainsi déposées.

15 Les propriétés mécaniques du revêtement ainsi obtenu ont été étudiées et la comparaison avec celles d'un dépôt a-C:H classique sont reportées au tableau 1 ci-après :

	Dureté (GPa)	Module d'Young (Gpa)	Contraintes résiduelles (MPa)	Coefficient de Frottement	Taux d'usure (mm <sup>3</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )
Dépôt a-C:H classique monocouche (~ 2 μm)	19 ± 2	142 ± 10	1100 ± 100	0.04 ± 0.02	1,7 10 <sup>-7</sup>
Revêtement de l'invention a-C:H/a-C:H (~ 2 μm)	20 ± 2	159 ± 10	750 ± 100	0.05 ± 0.02	2,1 10 <sup>-7</sup>

Tableau 1

Les contraintes résiduelles ont été obtenues à partir de la formule de Stoney sur des clinquants en acier inoxydable de 0,1 mm d'épaisseur.

5 Les valeurs de coefficient de frottement et de taux d'usure indiquées au tableau 1 correspondent à celles obtenues à partir d'un test pion disque réalisé à température et humidité ambiante avec une bille d'alumine et une pression de Hertz d'environ 650 MPa pendant 100 000 cycles à 0,17m/s.

Ces valeurs ont été obtenues par les méthodes décrites dans S.J. Bull, *Nanoindentation of coatings*, J. Phys. D: Appl. Phys., **38** (2005) R393-  
10 R413.

Les applications industrielles de ce type de revêtement sont multiples. On peut citer l'ensemble des pièces de moteur qui sont soumises à des problèmes de frottements et d'usure importants. De plus, de par les propriétés diverses des DLC hydrogénés, c'est-à-dire leur grande inertie  
15 chimique, leurs propriétés électriques particulières ainsi que leur haemo- et bio-compatibilité, ces dépôts peuvent également s'appliquer aux domaines des implants chirurgicaux ainsi que des microsystèmes électromécaniques (MEMS).

## REVENDEICATIONS

1. Revêtement (6) en carbone amorphe hydrogéné caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux couches (3, 4) en carbone amorphe hydrogéné, chaque dite couche (3, 4) ayant des compositions chimiques et des caractéristiques physiques et mécaniques identiques, et des épaisseurs identiques ou différentes.
2. Revêtement (6) selon la revendication 1 caractérisé en ce que chaque dite couche (3, 4) en carbone amorphe hydrogéné a une épaisseur inférieure ou égale à 500 nm.
3. Revêtement (6) selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il a une épaisseur supérieure ou égale à 1,5 micromètres, de préférence supérieure ou égale à 2 micromètres.
4. Revêtement (6) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend plus de dix couches par micromètre d'épaisseur de revêtement.
5. Procédé de dépôt d'un revêtement (6) selon l'une quelconque des revendications précédentes, sur au moins une surface d'un substrat (1) caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- dépôt par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma d'une première couche (3) en carbone amorphe hydrogéné, pendant une durée  $t_1$ ,
  - arrêt du générateur de plasma pendant une durée  $t$ ,
  - dépôt d'une seconde couche (4) sur la couche (3) obtenue à l'étape a) par remise en route du générateur de plasma dans les mêmes conditions de puissance, de température, de pression et d'atmosphère qu'à l'étape a), pendant une durée  $t_2$  qui est identique ou différente de la durée  $t_1$  de l'étape a),
  - optionnellement, répétition au moins une fois des étapes b) et c) jusqu'à obtenir l'épaisseur voulue du revêtement (6).
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la durée  $t$  d'arrêt du générateur plasma à l'étape b) est inférieure à la durée de chacune des étapes a) ou c) de dépôt.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que pendant l'étape b) d'arrêt du générateur, on réalise un décapage de la surface supérieure de la couche obtenue à l'étape précédente.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit décapage est réalisé par bombardement ionique sous gaz neutre de ladite surface supérieure.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que les durées  $t_1$  et  $t_2$  des étapes a) et c) sont telles que l'épaisseur de chaque dite couche (3, 4) est inférieure ou égale à 500 nm.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9 caractérisé en ce que les étapes b) et c) sont répétées jusqu'à obtenir une épaisseur finale de revêtement supérieure ou égale à 1,5 micromètres, de préférence supérieure ou égale 2 micromètres.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend de plus, avant l'étape a), une étape de dépôt d'une couche (2) en SiC:H sur ladite au moins une surface du substrat (1).

12. Dispositif comprenant un revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 11.

1/2

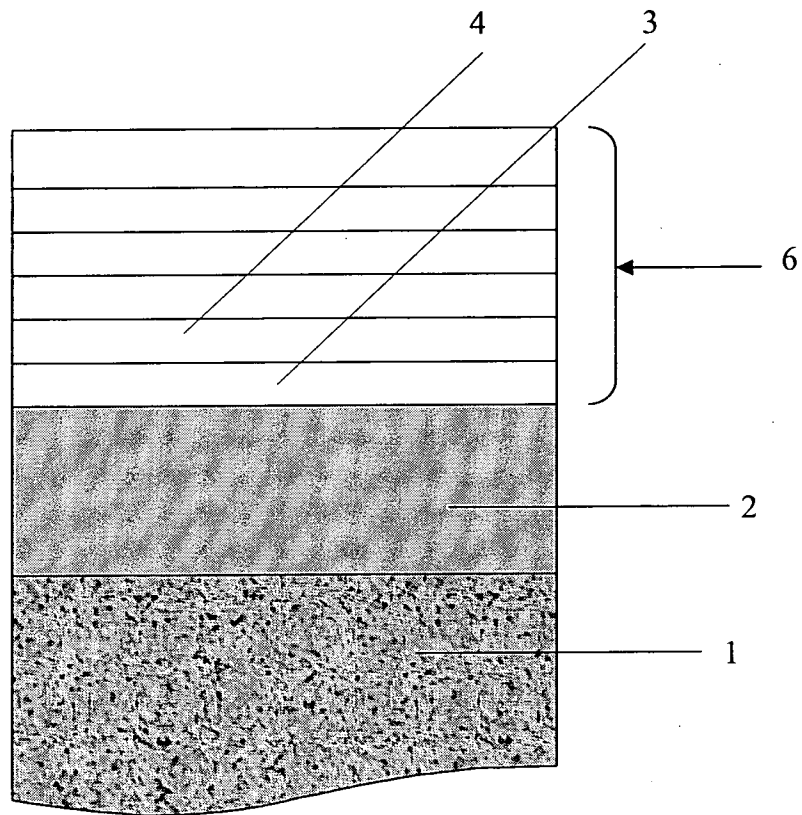


FIGURE 1

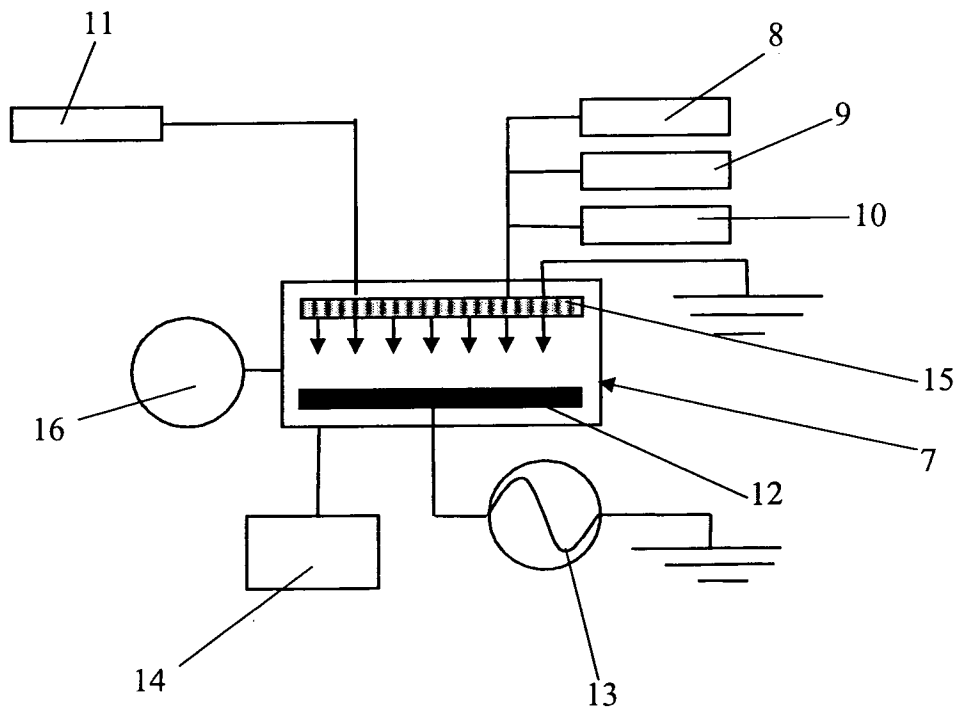


FIGURE 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2008/001472A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C23C16/26

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, INSPEC, COMPENDEX, 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	QI J ET AL: "Mechanical properties of a-C:H multilayer films" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, vol. 10, no. 9-10, 1 September 2001 (2001-09-01), pages 1833-1838, XP004321131 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0925-9635 page 1833 - page 1834  ----- -/--	1-12

 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 mai 2009

Date of mailing of the international search report

15/05/2009

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

Hoyer, Wolfgang

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2008/001472

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LU ET AL: "Micromechanical properties of hydrogenated diamond-like carbon multilayers" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 201, no. 3-4, 5 October 2006 (2006-10-05), pages 1679-1684, XP005646981 ELSEVIER, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0257-8972 the whole document -----	1-12
A	VOEVODIN A A ET AL: "Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads" WEAR, vol. 203-204, 1 March 1997 (1997-03-01), pages 516-527, XP000997396 ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE [CH] the whole document -----	1-12

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001472

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C23C16/26		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
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, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	QI J ET AL: "Mechanical properties of a-C:H multilayer films" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, vol. 10, no. 9-10, 1 septembre 2001 (2001-09-01), pages 1833-1838, XP004321131 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0925-9635 page 1833 - page 1834 ----- -/--	1-12
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</li> <li>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</li> <li>*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)</li> <li>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</li> <li>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</li> <li>*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</li> <li>*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</li> <li>*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</li> <li>*&amp;* document qui fait partie de la même famille de brevets</li> </ul>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  8 mai 2009		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  15/05/2009
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Hoyer, Wolfgang

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>LU ET AL: "Micromechanical properties of hydrogenated diamond-like carbon multilayers"                      SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY,                      vol. 201, no. 3-4,                      5 octobre 2006 (2006-10-05), pages                      1679-1684, XP005646981                      ELSEVIER, AMSTERDAM [NL]                      ISSN: 0257-8972                      le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12
A	<p>VOEVODIN A A ET AL: "Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads"                      WEAR,                      vol. 203-204, 1 mars 1997 (1997-03-01),                      pages 516-527, XP000997396                      ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE [CH]                      le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12