



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH

705 275 A2

(51) Int. Cl.: C23C 14/22 (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 00796/12

(71) Requêteur:
ETA SA Manufacture Horlogère Suisse,
Schild-Rust-Strasse 17
2540 Grenchen (CH)

(22) Date de dépôt: 07.06.2012

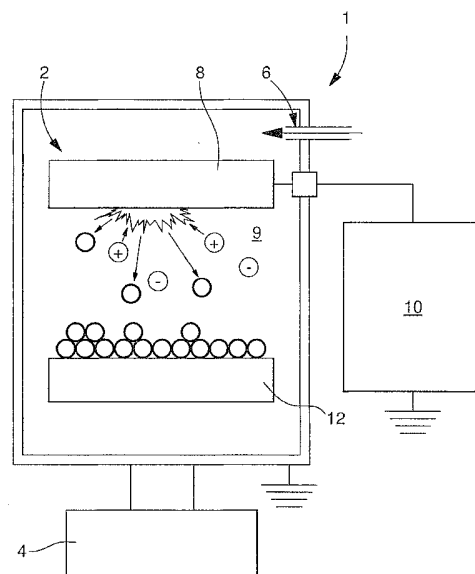
(72) Inventeur(s):
Frédéric Gonzales, 1003 Lausanne (CH)

(43) Demande publiée: 31.12.2012

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Procédé de revêtement de composants mécaniques et composants mécaniques ainsi revêtus.**

(57) La présente invention a pour objet un procédé de traitement PVD permettant de revêtir par pulvérisation d'une cible un composant mécanique placé dans une chambre à vide dans laquelle on injecte un gaz neutre, caractérisé en ce que la cible est une cible renfermant au moins du tantale.



Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de revêtement notamment pour composants mécaniques horlogers ainsi que pour des éléments d'habillage pour montres. Plus précisément, l'invention concerne un tel procédé qui permet d'obtenir des revêtements présentant d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion et aux rayures.

[0002] Il est connu de déposer du tantale par procédé de dépôt chimique en phase vapeur, procédé mieux connu sous sa dénomination anglo-saxonne Chemical Vapor Déposition ou CVD. Ces dépôts ont pour but de protéger des composants qui peuvent par exemple être soumis aux agressions d'éléments chimiques corrosifs tels que l'acide sulfurique. Ce procédé de dépôt chimique en phase vapeur est cependant limité par les températures de traitement élevées mises en jeu qui empêchent l'utilisation de certains matériaux pour la réalisation des substrats à revêtir. A titre d'exemple, des tentatives pour déposer du tantale par traitement CVD sur un substrat en laiton CuZn39Pb3 se sont révélées infructueuses car on a observé l'évaporation du zinc. En effet, la faible pression de vapeur saturante du zinc associée au vide de la chambre de dépôt rend pratiquement impossible le traitement d'alliages contenant du zinc pour des températures excédant 100 °C.

[0003] Au contraire des traitements CVD, les traitements PVD (Physical Vapor Déposition) permettent de revêtir des éléments par pulvérisation (sputtering) d'une cible par exemple en carbone ou en carbure de silicium à basse température.

[0004] La présente invention a donc pour objet un procédé de traitement PVD de composants mécaniques horlogers ainsi que d'éléments d'habillage pour montres dans lequel la cible conventionnelle en carbone ou en carbure de silicium est remplacée par une cible en tantale pur (aux impuretés près) ou en tantale chargé selon diverses proportions de carbone et/ou d'azote.

[0005] Grâce à ce procédé, il devient possible de déposer du tantale par exemple sur du laiton ou un matériau plastique, étant donné que le traitement PVD s'effectue à des températures suffisamment basses pour ne pas endommager le substrat à revêtir.

[0006] La présente invention requiert une alimentation en courant suffisamment puissante ainsi que des cibles en tantale pur (aux impuretés près) ou en tantale chargé selon diverses proportions de carbone et/ou d'azote aux propriétés maîtrisées. Il est aussi nécessaire de déterminer les paramètres de dépôt, notamment la nature du gaz inerte et porteur, ainsi que les temps de traitement pour atteindre l'épaisseur de revêtement voulue.

[0007] Grâce à ces caractéristiques, la présente invention permet d'obtenir des éléments revêtus d'une couche de tantale par procédé PVD aux propriétés physiques tout à fait remarquables en termes de tenue dans le temps, d'inertie et de stabilité face à des environnements agressifs, ainsi que de dureté, c'est-à-dire de résistance aux rayures. De tels éléments se révèlent également très intéressants d'un point de vue esthétique, leur état de surface pouvant être varié entre un aspect mat et un aspect extrêmement brillant par polissage mécanique de la pièce à traiter en amont du procédé de dépôt.

[0008] L'épaisseur de la couche de tantale obtenue par le procédé selon l'invention est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres au micromètre. L'invention est donc particulièrement intéressante notamment pour des pièces micromécaniques aux tolérances faibles, typiquement de l'ordre du micromètre. Le matériau utilisé peut être du tantale (Ta) pur aux impuretés près, ou bien une combinaison de carbone et de tantale (carbure de tantale TaC) ou bien encore une combinaison d'azote et de tantale (nitrure de tantale TaN). Le matériau utilisé peut encore résulter de la combinaison des trois éléments tantale, carbone et azote qui conduit à du nitrure carbure de tantale TaCN.

[0009] La présente invention peut s'appliquer au domaine de l'horlogerie (éléments d'habillage de montre et composants micromécaniques horlogers), au domaine de la bijouterie (par exemple les bagues), au domaine de la coutellerie, au domaine de l'automobile et de l'aéronautique (aubes de turbines), au domaine biomédical pour la réalisation d'instruments chirurgicaux et de prothèses et, plus généralement, à tous les domaines qui présentent des besoins en termes d'esthétisme et/ou de tribologie pour des pièces revêtues.

[0010] Une série de masses oscillantes dont un élément est en alliage de cuivre-zinc et l'autre un alliage fritte de métal lourd a été revêtue alternativement avec du tantale pur (aux impuretés près), du nitrure de tantale (TaN), du carbure de tantale (TaC) et aussi du nitrure carbure de tantale TaCN. Ces pièces ont passé avec succès les tests de résistance aux chocs, les tests en chambre climatique (température et humidité) ainsi que les tests d'usure. Par ailleurs, ces pièces ne présentent d'un point de vue de la compatibilité avec la peau aucun problème de rejet ou d'irritation.

[0011] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront plus clairement de la description détaillée qui suit d'un mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, cet exemple étant donné à titre purement illustratif et non limitatif seulement en liaison avec le dessin annexé sur lequel:

- la fig. 1 illustre une installation de mise en œuvre du procédé de dépôt sous vide par pulvérisation d'une cible en tantale pur (aux impuretés près) ou combinée à du carbone ou de l'azote;
- la fig. 2 est une représentation schématique d'une installation de dépôt sous vide par pulvérisation d'une cible en tantale pur (aux impuretés près) qui constitue une cathode tandis que le substrat à revêtir est relié à une anode;

- la fig. 3 est une représentation schématique d'une installation de dépôt sous vide par pulvérisation d'une cible en tantale pur (aux impuretés près) placée dans une atmosphère résultant d'un mélange d'argon et de carbone afin d'obtenir un revêtement de carbure de tantale;
- la fig. 4 est une vue qui diffère de celle de la fig. 2 uniquement en ce que l'on injecte dans la chambre à vide un mélange d'argon et d'azote afin d'obtenir un revêtement de nitrure de tantale, et
- les fig. 5A et 5B sont des représentations schématiques d'une installation de dépôt sous vide par pulvérisation sous une atmosphère résultant d'un mélange d'argon et d'azote soit d'une cible unique de carbure de tantale (fig. 5A), soit de deux cibles séparées de tantale et de carbone (fig. 5B).

[0012] Désignée dans son ensemble par la référence numérique générale 1, l'installation de mise en œuvre du procédé selon l'invention comprend une chambre à vide 2 reliée à une pompe à vide 4. La chambre à vide 2 comprend une ouverture d'admission 6 d'un gaz inerte. Une cible 8 en tantale, en nitrure de tantale ou en carbure de tantale est reliée à une alimentation de puissance 10. Bombardée par des ions, la cible 8 libère des particules de tantale et, le cas échéant, d'azote ou de carbone qui forment un plasma 9 et viennent se déposer sur un substrat 12 à revêtir.

[0013] Comme déjà mentionné ci-dessus, la température du traitement PVD est comprise entre 40 et 80 °C, ce qui permet de traiter des pièces réalisées par exemple en un matériau plastique ou polymère. L'alimentation de puissance 10 fournit une tension alternative comprise entre 100 et 200 V avec une fréquence de l'ordre de 15 MHz (par exemple 13,56 MHz). Le gaz inerte injecté dans la chambre à vide 2 à travers l'ouverture d'admission 6 est de l'argon Ar. Le vide dans la chambre à vide 2 est un vide poussé avec une pression qui avoisine 10^{-3} mbar.

[0014] La vitesse de croissance de la couche de tantale à la surface du substrat 12 à revêtir est typiquement de 2 micromètres/heure et l'épaisseur du revêtement obtenu est comprise entre quelques couches atomiques et 5 micromètre. De manière préférée, l'épaisseur du revêtement est comprise entre 500 nm et 1,5 micromètre. En effet, en-deçà d'une épaisseur de 500 nm, on observe des problèmes d'interférence optique entre le revêtement et la lumière ambiante, tandis qu'au-delà de 1,5 micromètre, il apparaît dans le revêtement obtenu des problèmes de contraintes mécaniques qui fragilisent ce dernier.

[0015] Une série de masses oscillantes dont un élément est en alliage de cuivre-zinc et l'autre un alliage fritte de métal lourd a été revêtue alternativement avec une couche de 700 nm d'épaisseur de tantale (aux impuretés résiduelles près), de nitrure de tantale (TaN), de carbure de tantale (TaC) et de nitrure carbure de tantale (TaCN). Selon le matériau déposé à la surface de ces masses oscillantes, la dureté du revêtement est comprise entre 1700 et 1800 HV et le coefficient de frottement μ est égal à 0,08. Ce coefficient de frottement a été mesuré au moyen d'une bille en rubis de diamètre 6 mm appliquée contre le revêtement avec une force constante F_n de 1 N. La bille a été déplacée à la surface du revêtement selon un mouvement de va-et-vient à la vitesse de 1 cm/s avec une course de glissement de 6 mm. La distance totale de glissement était de 10 m.

[0016] Selon une première variante de mise en œuvre du procédé de l'invention illustrée à la fig. 2, une cible 8a en tantale pur (aux impuretés près) est placée dans la chambre à vide 2 dans laquelle est injectée de l'argon. La cible 8a en tantale pur (aux impuretés près) constitue une cathode tandis que le substrat 12 à revêtir est relié à une anode. L'alimentation de puissance 10 fournit une tension alternative comprise entre 100 et 200 V avec une fréquence de l'ordre de 15 MHz (par exemple 13,56 MHz). Les parois de la chambre à vide 2 sont reliées à la masse.

[0017] Selon la deuxième variante de mise en œuvre du procédé de l'invention illustrée à la figure 3, une cible 8a en tantale pur (aux impuretés près) est placée dans la chambre à vide 2 et l'on injecte dans la chambre à vide 2 un mélange d'argon et de carbone afin d'obtenir un revêtement de carbure de tantale.

[0018] La troisième variante de mise en œuvre du procédé de l'invention se distingue de la deuxième variante illustrée à la figure 2 uniquement en ce que l'on injecte dans la chambre à vide 2 un mélange d'argon et d'azote afin d'obtenir un revêtement de nitrure de tantale (voir fig. 4).

[0019] Un autre dérivé du tantale aux propriétés très intéressantes est le TaCN qui résulte de la combinaison du tantale, du carbone et de l'azote. Afin d'obtenir un revêtement de TaCN, on peut utiliser soit une cible unique 8b de carbure de tantale TaC (fig. 5A), soit deux cibles séparées 8c et 8d de tantale et de carbone (fig. 5B), un mélange d'argon et d'azote étant injecté dans la chambre à vide 2. Il est aussi possible d'utiliser une cible unique de tantale pur (aux impuretés près) et d'injecter dans la chambre à vide un mélange d'argon, d'azote et de carbone.

[0020] Dans le cas où la pièce à revêtir d'une couche de TaCN est, par exemple, un bijou ou un élément d'habillage pour une montre (boîte de montre, lunette, maillon de bracelet ou autre), on cherchera à favoriser les propriétés de dureté et de résistance aux frottements du revêtement de TaCN. Inversement, dans le cas où la pièce à revêtir est un composant mécanique par exemple horloger tel qu'une roue ou une fourchette d'ancre, on cherchera à favoriser les propriétés tribologiques de la pièce ainsi revêtue. Pour ce faire, on va ajuster la concentration en carbone du revêtement de TaCN. On s'est en effet rendu compte que le comportement tribologique des couches TaCN est semblable à celui des couches amorphes à base de carbone, déposées par des méthodes de dépôt physique ou chimique en phase vapeur et bien connues sous leur dénomination anglo-saxonne Diamond Like Carbon ou DLC. Or, on sait que, selon qu'une couche amorphe à base

de carbone renferme davantage de liaisons carbonées tridimensionnelles de type SP qui présentent une configuration diamant, ou davantage de liaisons carbonées bidimensionnelles de type SP² qui présentent une configuration graphite et qui forment des couches pouvant glisser facilement les unes sur les autres, on favorise respectivement soit la dureté, soit la résistance aux frottements et à l'usure d'un tel matériau DLC. Ainsi, dans le cas où l'on utilise une cible unique de carbure de tantale TaC, on peut faire varier la concentration en carbone de cette cible. A titre d'exemple, une cible de carbure de tantale TaC peut renfermer 20% en poids de tantale et 80% en poids de carbone. De même, lorsqu'on utilise une cible unique de tantale pur (aux impuretés près), on peut faire varier la concentration en carbone du mélange d'argon, d'azote et de carbone que l'on injecte dans la chambre à vide. Par contre, lorsqu'on utilise deux cibles séparées de tantale et de carbone, la concentration en carbone de la couche TaCN résultante sera toujours sensiblement de 50%.

[0021] Il va de soi que la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation qui viennent d'être décrits et que diverses modifications et variantes simples peuvent être envisagées par l'homme du métier sans sortir du cadre de la présente demande de brevet tel que définie par les revendications annexées. En particulier, il peut être envisagé de combiner le tantale à d'autres composés chimiques tels que l'or. On peut alors utiliser soit une cible en or tantale (TaAu) dans laquelle il est possible de faire varier les proportions respectives d'or et de tantale, soit deux cibles distinctes, l'une en tantale et l'autre en or.

Revendications

1. Procédé de traitement PVD permettant de revêtir par pulvérisation d'une cible un composant mécanique placé dans une chambre à vide dans laquelle on injecte un gaz neutre, caractérisé en ce que la cible est une cible renfermant au moins du tantale.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz neutre est de l'argon.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la cible de tantale est chargée de carbone ou d'azote.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la cible est en tantale pur (aux impuretés près) et en ce que l'on injecte dans la chambre à vide un mélange d'argon et de carbone ou un mélange d'argon et d'azote afin d'obtenir respectivement un revêtement de carbure de tantale ou un revêtement de nitrure de tantale.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la cible est en tantale pur aux impuretés près et en ce que l'on injecte dans la chambre à vide un mélange d'argon, d'azote et de carbone afin d'obtenir un revêtement TaCN.
6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la cible est une cible unique en carbure de tantale ou est formée de deux cibles distinctes, l'une en tantale et l'autre en carbone, et en ce que l'on injecte un mélange d'argon et d'azote pour obtenir un revêtement TaCN.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la température du traitement PVD est comprise entre 40 et 80 °C.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une tension alternative comprise entre 100 V et 200 V et qui varie à une fréquence de 13.56 MHz est appliquée entre la cible et le composant mécanique.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la pression de vide dans la chambre à vide est voisine de 10^{-3} mbar.
10. Composant mécanique revêtu d'un revêtement de tantale pur aux impuretés près, de carbure de tantale, de nitrure de tantale ou de TaCN par mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
11. Composant mécanique selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement est comprise entre quelques couches atomiques et 5 µm.
12. Composant mécanique selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement est comprise entre 500 nm et 1,5 µm.
13. Composant mécanique selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la dureté du revêtement est comprise entre 1700 HV et 1800 HV.
14. Composant mécanique selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que le coefficient de frottement du revêtement est sensiblement égal à 0,08.

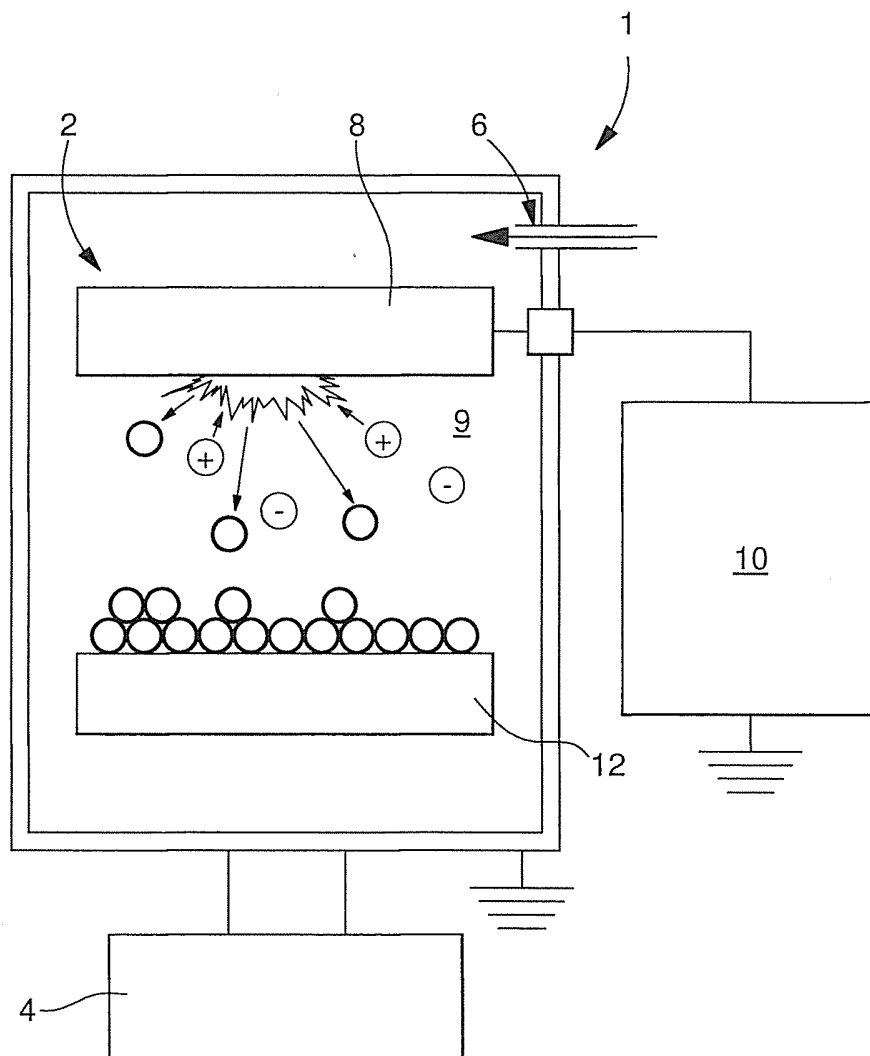


Fig. 1

Fig. 2

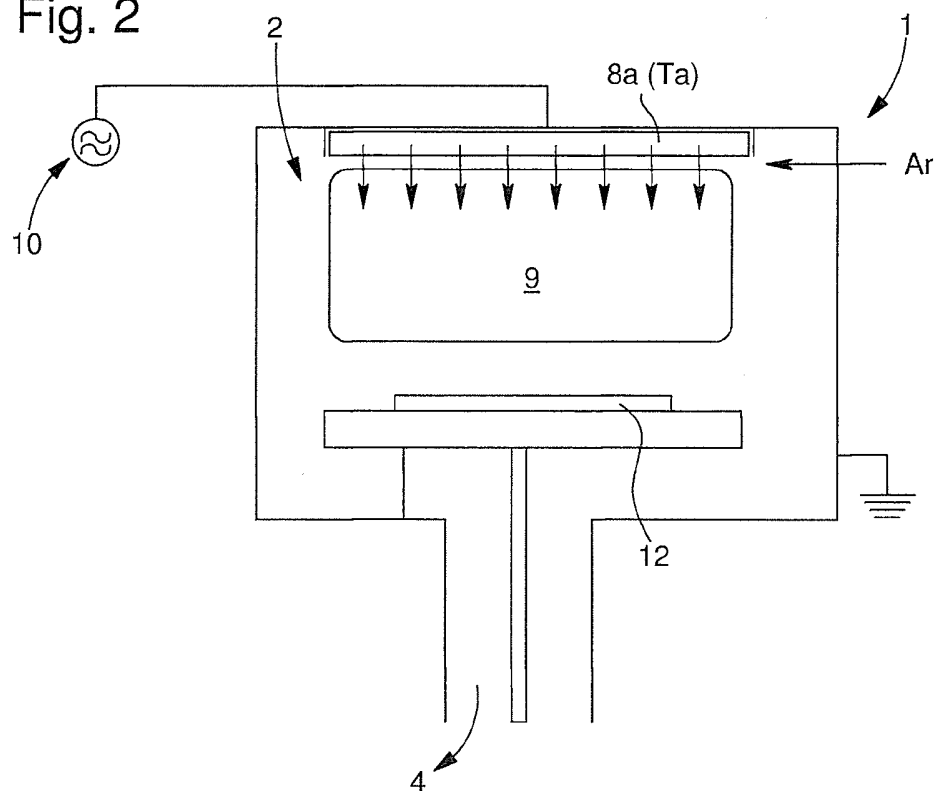


Fig. 3

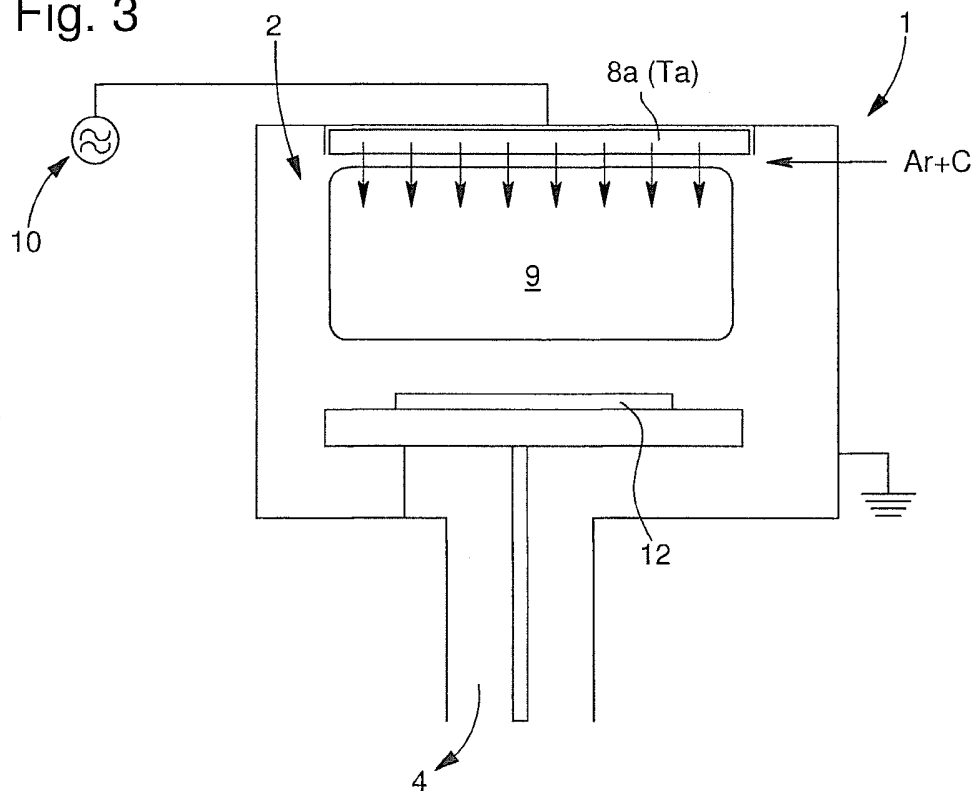


Fig. 4

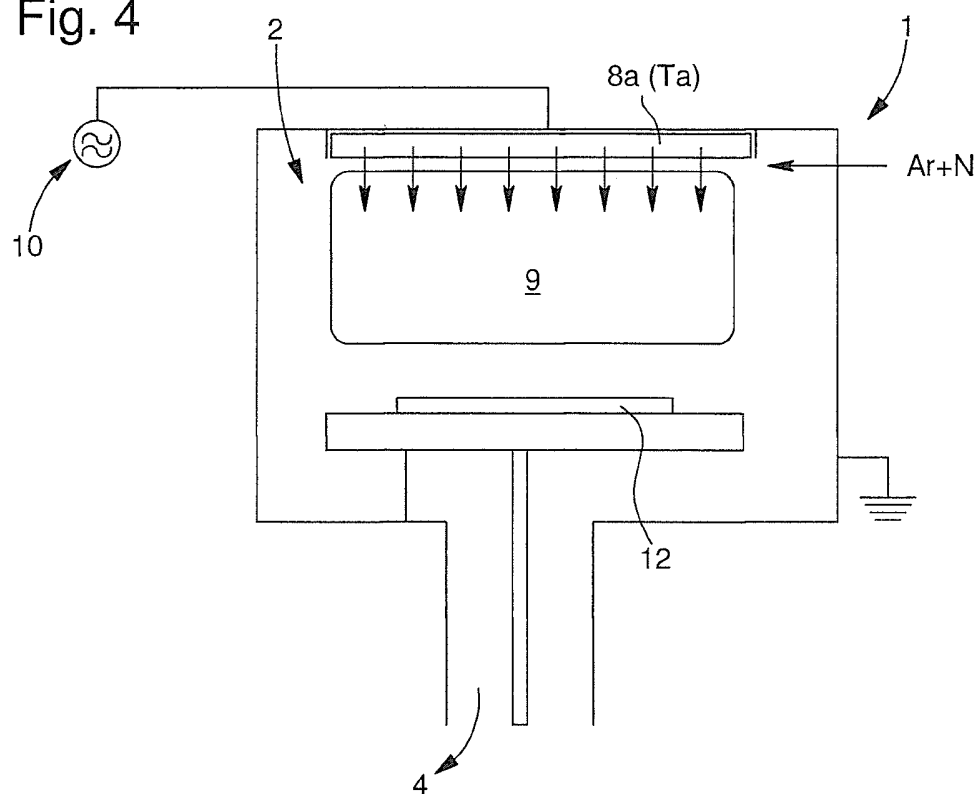


Fig. 5A

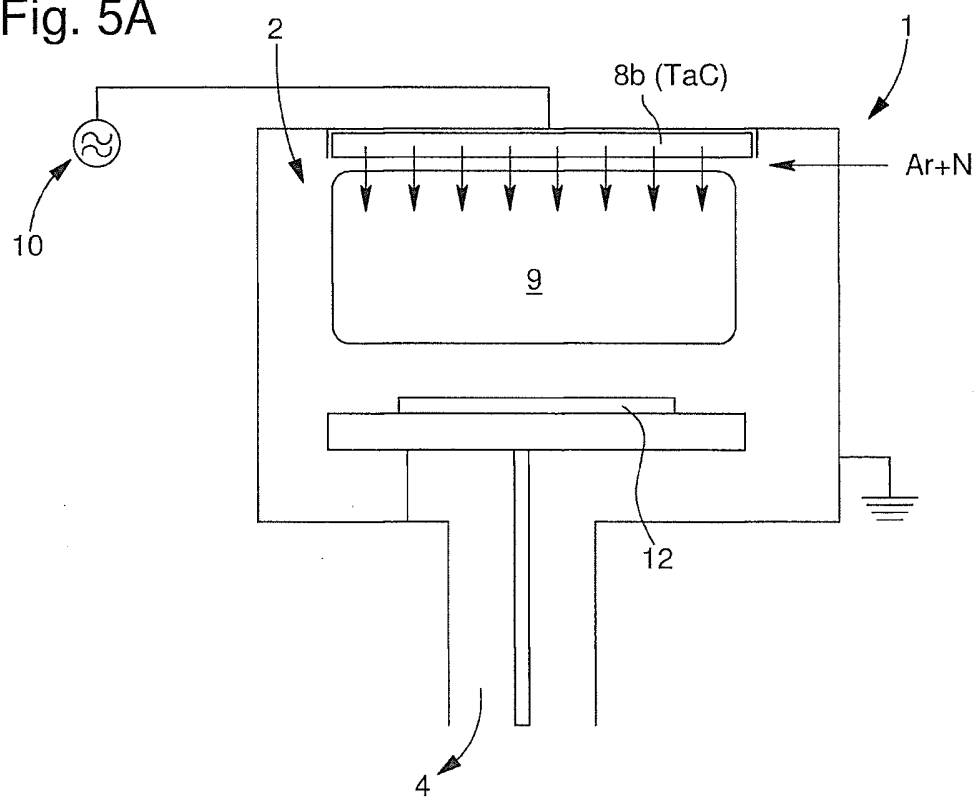


Fig. 5B

