



CONFÉDÉRATION SUISSE  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **709 609 A2**

(51) Int. Cl.: **G04B 15/14** (2006.01)  
**F16H 55/06** (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: 00703/14

(71) Requêteur:  
Nivarox-FAR S.A., Avenue du Collège 10  
2400 Le Locle (CH)

(22) Date de dépôt: 08.05.2014

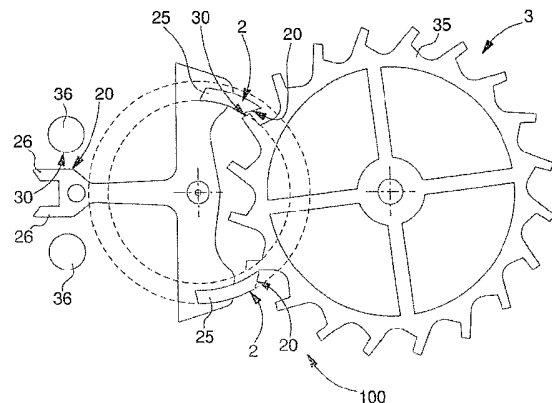
(72) Inventeur(s):  
Philippe Dubois, 2074 Marin (CH)  
Christian Charbon, 2054 Chézard-St-Martin (CH)

(43) Demande publiée: 13.11.2015

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

(54) **Mécanisme d'échappement d'horlogerie sans lubrification.**

(57) L'invention vise à améliorer la tribologie d'un mécanisme d'échappement (100). Celui-ci comporte au moins un premier composant (2) et un deuxième composant (3) comportant respectivement une première surface de frottement (20) et une deuxième surface de frottement (30) qui sont agencées pour coopérer en contact l'une avec l'autre, et dont une desdites première ou deuxième surface de frottement (20; 30) comporte du nitrure de silicium, et dont l'autre desdites première ou deuxième surface de frottement (20; 30) comporte au moins un matériau à base de silicium pris parmi un groupe comportant le silicium Si, le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , le silicium amorphe a-Si, le silicium polycristallin p-Si et le silicium poreux.



## Description

### Domaine de l'invention

[0001] L'invention concerne un mécanisme d'échappement d'horlogerie à tribologie améliorée.

[0002] L'invention concerne encore un procédé de réalisation d'un tel mécanisme d'échappement.

[0003] L'invention concerne le domaine des mécanismes horlogers comportant des composants en permanence en mouvement, et plus particulièrement le domaine des mécanismes d'échappement.

### Arrière-plan de l'invention

[0004] Les constructeurs horlogers se sont toujours efforcés d'accroître la fiabilité des mouvements, grâce à la réduction de la fréquence des entretiens, tout en assurant la marche précise des mouvements horlogers.

[0005] La lubrification des mobiles et composants en mouvement est un problème difficile à résoudre. De longues expérimentations tribologiques sont nécessaires pour mettre au point des solutions permettant de simplifier ou même de supprimer la lubrification.

[0006] Plus particulièrement, on recherche un fonctionnement sans lubrification des mécanismes d'échappement, en tentant de définir des couples de matériaux en frottement présentant un coefficient de frottement bas et stable ainsi qu'une faible usure, et présentant une excellente tenue dans la durée.

### Résumé de l'invention

[0007] L'invention se propose de fournir une solution à ce problème.

[0008] L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation du nitrure de silicium comme matériau tribologique à haute performance dans l'échappement.

[0009] A cet effet, l'invention concerne un mécanisme d'échappement d'horlogerie à tribologie améliorée, caractérisé en ce que ledit mécanisme d'échappement comporte au moins un couple de composants comportant un premier composant et un deuxième composant comportant respectivement une première surface de frottement et une deuxième surface de frottement qui sont agencées pour coopérer en contact l'une avec l'autre, et dont ladite première surface de frottement comporte du nitrure de silicium qui est, ou bien du nitrure de silicium stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou bien du nitrure de silicium non stœchiométrique  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , avec x égal à 1, y compris entre 0.8 et 5.0, et z compris entre 0.00 et 0.70, et dont ladite deuxième surface de frottement comporte au moins un matériau à base de silicium pris parmi un groupe comportant le silicium Si, le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , le silicium amorphe a-Si, le silicium polycristallin p-Si, le silicium poreux, ou un mélange de silicium et d'oxyde de silicium.

[0010] Selon une caractéristique de l'invention, ladite surface de frottement qui comporte du nitrure de silicium est constituée de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

[0011] Selon une caractéristique de l'invention, ladite surface de frottement qui comporte du nitrure de silicium est la surface d'une couche de nitrure de silicium, laquelle couche recouvre un substrat constitué de quartz ou de silicium ou d'un oxyde de silicium, ou d'un mélange de silicium et d'oxyde de silicium.

[0012] Selon une caractéristique de l'invention, ladite surface de frottement qui comporte au moins un matériau à base de silicium pris parmi un groupe comportant le silicium Si, le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , le silicium amorphe a-Si, le silicium polycristallin p-Si, le silicium poreux, est une surface d'une couche constituée exclusivement d'un ou plusieurs matériaux à base de silicium pris parmi ledit groupe.

[0013] L'invention concerne encore un procédé de réalisation d'un tel mécanisme d'échappement, caractérisé en ce qu'on applique une couche de nitrure de silicium sur un substrat pour constituer une desdites première ou deuxième surface de frottement, ou bien par un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD, ou bien par un dépôt chimique en phase vapeur CVD, ou bien par un dépôt par pulvérisation cathodique «sputtering».

[0014] L'invention concerne encore un procédé de réalisation d'un tel mécanisme d'échappement, caractérisé en ce qu'on réalise un composant en nitrure de silicium avec un substrat pour constituer une desdites première ou deuxième surface de frottement, ou bien par frittage ou bien par élaboration massive.

[0015] Selon une caractéristique de l'invention, on réalise chaque couple constitué par une première surface de frottement et une deuxième surface de frottement antagonistes, avec le couple  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ .

### Description sommaire des dessins

[0016] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés, où:

- la fig. 1 représente, de façon schématisée et en vue en plan, un mécanisme d'échappement comportant notamment une palette d'ancre coopérant en contact avec une roue d'échappement, au niveau de surfaces de contact agencées selon l'invention;
- la fig. 2 représente, de façon schématisée, la coopération entre les surfaces de contact antagonistes;
- la fig. 3 représente, sous forme d'un schéma-blocs, une pièce d'horlogerie comportant un mouvement lequel comporte un mécanisme d'échappement qui comporte lui-même un couple de composants agencé selon l'invention;
- la fig. 4 est un diagramme représentant, en ordonnée, un coefficient de friction, en fonction de l'inverse d'une pression de contact en abscisse, en  $\text{GPa}^{-1}$ , pour le couple saphir/Diamond like carbon (ou DLC) selon la courbe supérieure en pointillé, et pour le couple diamant/Diamond like carbon (ou DLC) selon la courbe inférieure en trait interrompu;
- la fig. 5 est un diagramme similaire à celui de la fig. 4, pour le couple  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Nanocrystalline Diamond (ou NCD);
- selon la courbe supérieure en trait interrompu, pour le couple Diamond like carbon (ou DLC)/ rubis, selon la courbe en pointillé,
- et pour le couple silicium implanté avec du carbone / rubis selon la courbe intermédiaire en trait interrompu,
- et pour le couple  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Si privilégié par l'invention selon la courbe inférieure presque horizontale en double trait interrompu.

### Description détaillée des modes de réalisation préférés

**[0017]** L'invention concerne l'utilisation du nitrure de silicium en tant que matériau permettant le fonctionnement de l'échappement horloger sans lubrification.

**[0018]** Par commodité de langage, on appellera ci-après «nitrure de silicium» au sens large un matériau qui est composé:

- ou bien par du nitrure de silicium stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , qui peut être massif dans le cas le plus général, ou encore en couche mince;
- ou bien selon une composition dite non stœchiométrique  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , avec x égal à 1, y compris entre 0.8 et 5.0, et z compris entre 0.00 et 0.70, et plus particulièrement entre 0.04 et 0.70, qui est de préférence appliqué en couche mince, mais qui peut aussi être constitutive d'un composant massif.

**[0019]** On appelle ici «massif» un composant dont la plus petite dimension est supérieure à 0,10 mm, tandis qu'une «couche mince» a sa plus petite dimension inférieure à 10 micromètres, et de préférence inférieure à 1 micromètre.

**[0020]** En effet l'expérimentation permet d'établir que le frottement du nitrure de silicium contre du silicium ou de l'oxyde de silicium présente des propriétés particulièrement souhaitées dans un mécanisme horloger, et tout particulièrement dans le cas d'un mécanisme d'échappement.

**[0021]** Un tel couple de frottement présente un coefficient de frottement bas, inférieur à 0.17, sur une large plage de force – vitesse (1 mN–100 mN et 1 cm/s–10 cm/s).

**[0022]** Les travaux des auteurs cités plus bas montrent que, pour des matériaux durs élastiques, en raison de l'augmentation de la contrainte de cisaillement en fonction de la pression, le coefficient de frottement varie habituellement selon la loi illustrée par la fig. 4, de type:  $\mu = S/P + \alpha$ , où: S: contrainte de cisaillement limite, P: pression de Hertz,  $\alpha$ : paramètre.

**[0023]** Le paramètre S détermine la dépendance du couple en fonction de la pression, et est de ce fait particulièrement utile à prendre en compte dans le cas du frottement à sec dans l'échappement où les forces et pressions de contact varient grandement.

**[0024]** En comparaison d'autres couples en frottement, les couples nitrure de silicium/Si ou nitrure de silicium/ $\text{SiO}_2$  présentent une faible dépendance du coefficient de frottement en fonction de la force normale appliquée, tel que visible sur la fig. 5. Cela se traduit par un paramètre S très faible. Ce comportement est particulièrement utile dans l'échappement puisque la force normale varie grandement, typiquement de 0 à 100 mN lors des mises en contact et impacts. Durant les pertes de contact et mises en contact, le nitrure de silicium permet de conserver un coefficient de frottement bas inférieur à 0.2, valeur qui est habituellement considérée comme le seuil critique de fonctionnement de l'échappement.

**[0025]** L'invention concerne donc un mécanisme horloger, et plus particulièrement un mécanisme d'échappement 100 d'horlogerie, à tribologie améliorée en fonction de ces constats.

**[0026]** Ainsi, de façon propre à l'invention, ce mécanisme d'échappement 100 comporte au moins un couple de composants, comportant un premier composant 2 et un deuxième composant 3, lesquels comportent respectivement une première surface de frottement 20 et une deuxième surface de frottement 30 qui sont agencées pour coopérer en contact l'une avec l'autre.

**[0027]** La première surface de frottement 20, 30, comporte du nitrure de silicium qui est, ou bien du nitrure de silicium stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou bien du nitrure de silicium non stœchiométrique  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , avec x égal à 1, y compris entre 0.8 et 5.0, et z compris entre 0.00 et 0.70.

**[0028]** Et la deuxième surface de frottement 30, 20, comporte au moins un matériau à base de silicium pris parmi un groupe comportant le silicium Si, le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , le silicium amorphe a-Si, le silicium polycristallin p-Si, le silicium poreux, ou un mélange de silicium et d'oxyde de silicium.

**[0029]** On entend ici par «silicium amorphe a-Si» du silicium déposé par procédé PECVD en couche mince, de 50 nm à 10 micromètres, de structure amorphe; il peut également être hydrogéné ou dopé type N ou type P.

**[0030]** On entend ici par «silicium polycristallin p-Si» du silicium déposé par procédé LPCVD, composé de grains de silicium microcristallin, la taille des grains étant de 10 à 1000 nm; il peut également être dopé type N ou type P. E est voisin de 160 GPa.

**[0031]** On entend ici par «silicium poreux» un matériau avec une taille de pores de 2 nm à 10 micromètres, réalisé selon un procédé de fabrication complexe basé sur une anodisation (électrolyte HF et courant électrique).

**[0032]** Plus particulièrement, une au moins de ces première ou deuxième surface de frottement 20, 30, est constituée, ou bien par la surface d'un élément massif en nitrure de silicium massif, de préférence mais non limitativement dans la formulation stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou bien par la surface d'une couche mince de préférence mais non limitativement selon une composition non stœchiométrique  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , avec x égal à 1, y compris entre 0.8 et 5.0, et z compris entre 0.00 et 0.70.

**[0033]** Plus particulièrement, z est compris entre 0.04 et 0.70.

**[0034]** De la même façon que la première surface de frottement comportant du nitrure de silicium, la deuxième surface de frottement peut être, ou bien la surface d'un composant massif, ou bien la surface d'une couche mince.

**[0035]** Une application particulièrement intéressante de l'invention est la coopération de levées en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , en contact avec des roues Si +  $\text{SiO}_2$ .

**[0036]** Une autre application avantageuse concerne l'application dite «nitrure de silicium massif», avec des roues en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , par exemple découpées ou laser, ou similaire, qui sont en frottement contre une ancre monobloc en Si +  $\text{SiO}_2$ , ou contre une ancre classique équipée de levées en Si +  $\text{SiO}_2$ .

**[0037]** Les combinaisons utilisables en horlogerie sont notamment:

- roue en  $\text{SiO}_2$ , sous toutes ses formes, quartz massif  $\text{SiO}_2$ , Si +  $\text{SiO}_2$ , coopérant avec des palettes en nitrure de silicium, sous toutes ses formes, en couches minces, ou nitrure de silicium massif;
- roues nitrure, sous toutes ses formes, Si + nitrure de silicium, nitrure de silicium massif, coopérant avec des palettes en  $\text{SiO}_2$ , sous toutes ses formes, Si +  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  massif notamment;
- les palettes peuvent être d'une seule pièce avec l'ancre. Une application avantageuse concerne une roue en Si oxydé, et des palettes en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  massif, ou encore des palettes en Si oxydé recouvertes de nitrure de silicium.

**[0038]** Dans une variante particulière, la première surface de frottement 20 et la deuxième surface de frottement 30 comportent chacune du nitrure de silicium.

**[0039]** Dans une mise en œuvre avantageuse de l'invention, celle des surfaces de frottement 20, 30, qui comporte du nitrure de silicium, comporte du nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou encore est constituée de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

**[0040]** De préférence, la surface de frottement 20, 30, qui comporte du nitrure de silicium est une surface d'une couche de nitrure de silicium d'épaisseur inférieure à 2 micromètres.

**[0041]** De préférence, l'épaisseur d'une telle couche de nitrure de silicium est comprise entre 50 et 1000 nm. Plus particulièrement, cette couche, dite mince, de nitrure de silicium est d'épaisseur comprise entre 50 nanomètres et 500 nanomètres.

**[0042]** Dans une variante particulière de l'invention, la surface de frottement 20, 30, qui comporte du nitrure de silicium est la surface d'une couche de nitrure de silicium, laquelle couche recouvre un substrat constitué de quartz ou de silicium ou d'un oxyde de silicium, ou d'un mélange de silicium et d'oxyde de silicium.

**[0043]** Dans une variante particulière, la surface de frottement 30, 20, antagoniste à celle 20, 30, qui comporte du nitrure de silicium, comporte au moins un matériau à base de silicium pris parmi un groupe comportant le silicium Si, le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , le silicium amorphe a-Si, le silicium polycristallin p-Si, le silicium poreux, et est une surface d'une couche constituée exclusivement d'un ou plusieurs matériaux à base de silicium pris parmi ledit groupe.

**[0044]** Tel que visible sur la fig. 5, le couple  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  donne des résultats particulièrement intéressants, en ce que le couple de frottement est sensiblement constant, et ceci sans nécessiter la moindre lubrification.

**[0045]** En effet, les équations donnant l'allure de la droite moyenne entre les points expérimentaux correspondant aux différents couples de la fig. 5 sont:

$Y = 0.1356X - 0.0068$  pour le couple  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nanocrystalline Diamond}$  (ou NCD) selon la courbe supérieure en trait interrompu,

$Y = 0.0288X + 0.0928$  pour le couple Diamond like carbon (ou DLC)/ rubis selon la courbe en pointillé,

$Y = 0.0097X + 0.1302$  pour le couple silicium dopé au carbone / rubis selon la courbe intermédiaire en trait interrompu,

$Y = 0.0024X + 0.1362$  pour le couple  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{si}$  privilégié par l'invention selon la courbe inférieure presque horizontale en double trait interrompu.

**[0046]** L'invention concerne encore un procédé de réalisation d'un tel mécanisme d'échappement 100.

**[0047]** Selon ce procédé, on applique une couche de nitrure de silicium sur un substrat pour constituer une de ces première ou deuxième surface de frottement 20, 30, ou bien par un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD, ou bien par un dépôt chimique en phase vapeur CVD, ou bien par un dépôt par pulvérisation cathodique «sputtering».

**[0048]** Plus particulièrement, on réalise un composant en nitrure de silicium avec un substrat pour constituer une des première ou deuxième surface de frottement 20, 30, ou bien par frittage, ou bien par élaboration massive.

**[0049]** On peut notamment utiliser, pour le dépôt d'une couche comportant du nitrure de silicium, ou constituée de nitrure de silicium, une ou plusieurs des technologies connues de l'homme de métier spécialiste des «MEMS»: LPCVD (dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression sous-atmosphérique), PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma), CVD (dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique), ALD (dépôt de couches minces atomiques), «sputtering» (pulvérisation cathodique), implantation ionique, et similaires.

**[0050]** De préférence, on choisit le rapport Si/N compris entre 0.2 à 1.2. Plus particulièrement, la valeur Si/N de 0.4 est stœchiométrique (nitrure de silicium riche en Si, low stress ou compressif  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , selon Gardeniers et al.).

**[0051]** De préférence on choisit une concentration en hydrogène comprise entre 2 à 30% de H.

**[0052]** De préférence, on choisit, de façon non limitative, un substrat habituel en Si.

**[0053]** En ce qui concerne la sous-couche, on peut choisir, de manière non limitative du  $\text{SiO}_2$ , typiquement dans une épaisseur comprise entre 50 et 2000 nm, ou du poly-Si, SiC, ou similaire.

**[0054]** Les limitations technologiques liées à la déposition du nitrure de silicium sont connues de l'homme de métier dans le domaine des MEMS.

**[0055]** Ainsi, l'épaisseur d'une couche de nitrure de silicium est de préférence comprise entre 50 et 1000 nm.

**[0056]** En ce qui concerne l'état de compression du nitrure de silicium, il est connu de l'homme de métier spécialiste des «MEMS» que l'accroissement de la concentration du Si réduit les tensions dans le Nitrure de silicium et peut même le rendre compressif. Il est connu que les matériaux présentant un stress compressif favorisent généralement une réduction de l'usure en frottement. Cela correspond à du nitrure de silicium riche en Si.

**[0057]** Pour une bonne mise en œuvre de l'invention, il importe que la couche de nitrure de silicium adhère bien au substrat, et que les modules d'élasticité des matériaux ne soient pas trop éloignés. La nature des matériaux sous-jacents est de moindre importance. Si la couche de nitrure de silicium dépasse une épaisseur voisine de 100 nm, le frottement est déterminé par cette couche de nitrure de silicium.

**[0058]** Des palettes en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monobloc peuvent être réalisées par les mêmes techniques que celles utilisées pour la fabrication des levées en rubis polycristallin, connues de l'homme du métier.

**[0059]** Par ailleurs, bien que difficilement réalisable à l'heure actuelle, on peut avantageusement considérer du nitrure de silicium massif en frottement contre du Si ou  $\text{SiO}_2$ , par exemple pour une palette en nitrure de silicium contre une roue en  $\text{SiO}_2$ .

**[0060]** L'invention présente de nombreux avantages:

- une faible dépendance du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de frottement. Particulièrement utile dans le cas de l'échappement puisque la vitesse varie typiquement entre 0 et 3 cm/s.
- un coefficient de frottement stable en fonction de la vitesse et pression réduit le risque d'apparition d'effet stick-slip se traduisant généralement par une dégradation accélérée des matériaux en frottement.
- l'absence de risque de formation d'un troisième corps défavorable au frottement.
- une faible réactivité chimique du nitrure de silicium, particulièrement dans sa forme stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , le rendant peu sensible aux nettoyages, à la dégradation, à l'interaction avec le milieu ambiant.
- une faible usure.

**[0061]** Le nitrure de silicium présente également l'avantage d'une mise en œuvre facile, particulièrement par revêtement conforme PECVD, notamment sur du silicium ou de l'oxyde de silicium. Ce procédé de dépôt est largement connu et répandu dans l'industrie du silicium.

**[0062]** La présente invention permet une utilisation du nitrure de silicium sous différentes formes: dépôt PECVD, CVD, «sputtering», massif, fritte, et autres.

**[0063]** Cette invention inclut un frottement du nitrure de silicium contre des partenaires non limitatifs tels que: Si,  $\text{SiO}_2$ , le silicium amorphe a-Si, le silicium polycristallin p-Si, le silicium poreux.

**[0064]** L'homme du métier pourra se référer aux publications suivantes:

[1]: I.L. Singer, R.N. Bolster, et al. «Hertzian stress contribution to low friction behavior of thin  $\text{MoS}_2$  coatings,» Applied Physics Letters, Vol. 57, 1990.

[2]: Chromik, R.R., Wahl, K.J.: Friction of microscale contacts on diamond-like carbon nanocomposite coatings. In: Proceedings of the World Tribology Congress III – 2005, pp. 829–830. American Society of Mechanical Engineers, New York, NY, 2005.

[3]: P.W. Bridgeman, «shearing phenomena at high pressures particularly in inorganic compounds,» Proc. Am. Acad. Arts Sci. 71, 387, 1936.

### Revendications

1. Mécanisme d'échappement (100) d'horlogerie à tribologie améliorée, caractérisé en ce que ledit mécanisme d'échappement (100) comporte au moins un couple de composants comportant un premier composant (2) et un deuxième composant (3) comportant respectivement une première surface de frottement (20) et une deuxième surface de frottement (30) qui sont agencées pour coopérer en contact l'une avec l'autre, et dont ladite première surface de frottement (20; 30) comporte du nitrure de silicium qui est, ou bien du nitrure de silicium stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou bien du nitrure de silicium non stœchiométrique  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , avec x égal à 1, y compris entre 0.8 et 5.0, et z compris entre 0.00 et 0.70, et dont ladite deuxième surface de frottement (20; 30) comporte au moins un matériau à base de silicium pris parmi un groupe comportant le silicium Si, le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , le silicium amorphe a-Si, le silicium polycristallin p-Si, le silicium poreux, ou un mélange de silicium et d'oxyde de silicium.
2. Mécanisme d'échappement (100) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite première surface de frottement (20; 30) est constituée, ou bien par la surface d'un élément massif, ou bien par la surface d'une couche mince.
3. Mécanisme d'échappement (100) selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit élément massif est en nitrure de silicium massif dans la formulation stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .
4. Mécanisme d'échappement (100) selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite couche mince est en nitrure de silicium selon ladite composition non stœchiométrique  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , avec x égal à 1, y compris entre 0.8 et 5.0, et z compris entre 0.00 et 0.70.
5. Mécanisme d'échappement (100) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, quand ledit nitrure de silicium est du nitrure de silicium selon ladite composition non stœchiométrique  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , z est compris entre 0.04 et 0.70.
6. Mécanisme d'échappement (100) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite surface de frottement (20; 30) qui comporte du nitrure de silicium est constituée de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .
7. Mécanisme d'échappement (100) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite surface de frottement (20; 30) qui comporte du nitrure de silicium est une surface d'une couche de nitrure de silicium d'épaisseur inférieure à 1000 nanomètres.
8. Mécanisme d'échappement (100) selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ladite surface de frottement (20; 30) qui comporte du nitrure de silicium est une surface d'une couche de nitrure de silicium d'épaisseur comprise entre 50 nanomètres et 500 nanomètres.
9. Mécanisme d'échappement (100) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite surface de frottement (20; 30) qui comporte du nitrure de silicium est la surface d'une couche de nitrure de silicium, laquelle couche recouvre un substrat constitué de quartz ou de silicium ou d'un oxyde de silicium, ou d'un mélange de silicium et d'oxyde de silicium.
10. Mécanisme d'échappement (100) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite surface de frottement (20; 30) qui comporte au moins un matériau à base de silicium pris parmi un groupe comportant le silicium Si, le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , le silicium amorphe a-Si, le silicium polycristallin p-Si, le silicium poreux, est une surface d'une couche constituée exclusivement d'un ou plusieurs matériaux à base de silicium pris parmi ledit groupe.
11. Mécanisme d'échappement (100) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte des palettes d'ancre (25) constituant chacune un dit premier composant (2) comportant une dite première surface de frottement (20) et qui sont agencées pour coopérer avec une roue d'échappement (35) constituant un dit deuxième composant (3) comportant une dite deuxième surface de frottement (30).
12. Mouvement d'horlogerie (200) comportant au moins un mécanisme d'échappement (100) selon une des revendications précédentes.
13. Pièce d'horlogerie (300) comportant au moins un mouvement d'horlogerie (200) selon la revendication précédente et/ou au moins un mécanisme d'échappement (100) selon une des revendications 1 à 11.
14. Procédé de réalisation d'un mécanisme d'échappement (100) selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on applique une couche de nitrure de silicium sur un substrat pour constituer une desdites première ou deuxième surface de frottement (20; 30), ou bien par un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD, ou bien par un dépôt chimique en phase vapeur CVD, ou bien par un dépôt par pulvérisation cathodique «sputtering».
15. Procédé de réalisation d'un mécanisme d'échappement (100) selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on réalise un composant en nitrure de silicium avec un substrat pour constituer une desdites première ou deuxième surface de frottement (20; 30), ou bien par frittage ou bien par élaboration massive.

## CH 709 609 A2

16. Procédé de réalisation d'un mécanisme d'échappement (100) selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce qu'on réalise chaque couple constitué par une première surface de frottement (20) et une deuxième surface de frottement (30) antagonistes, avec le couple  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ .

Fig. 1

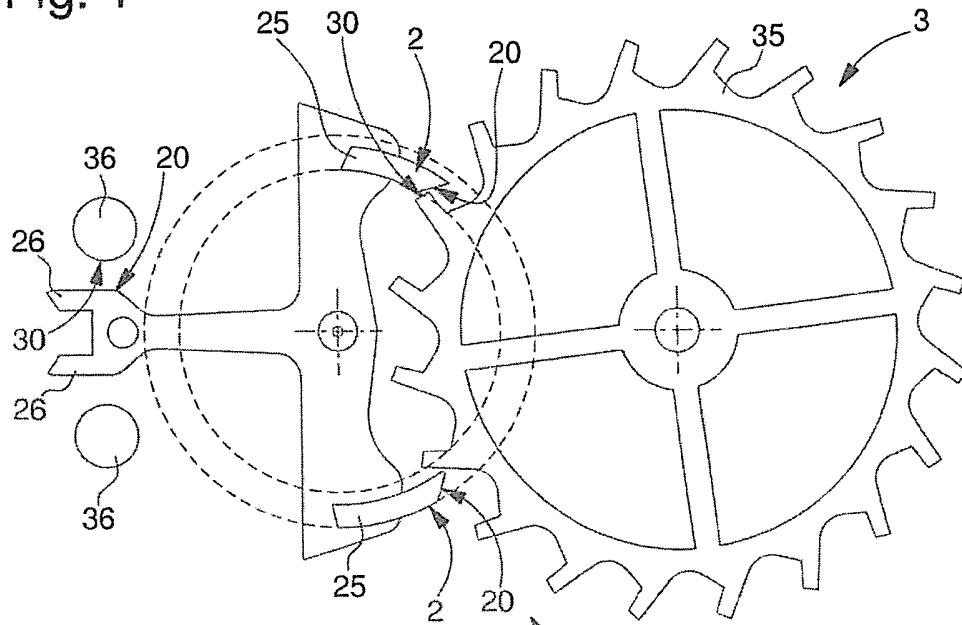


Fig. 2

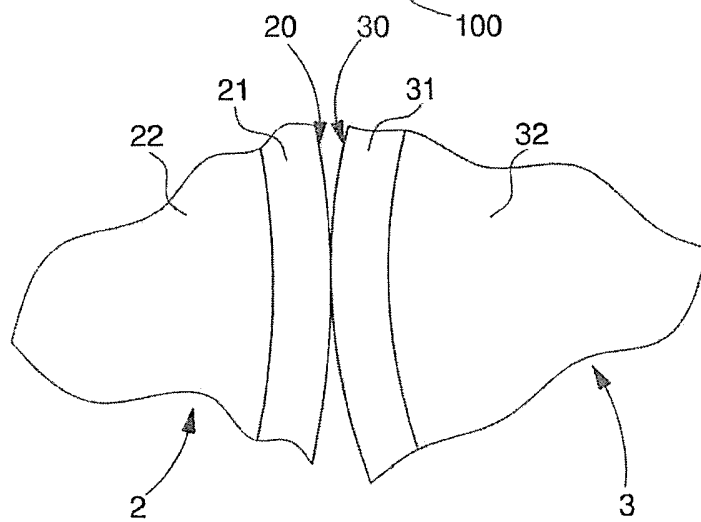


Fig. 3

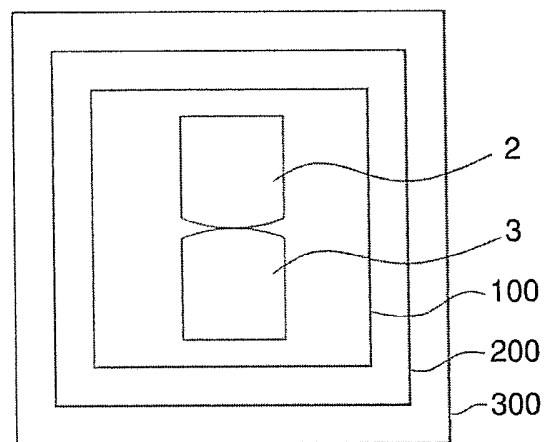


Fig. 4

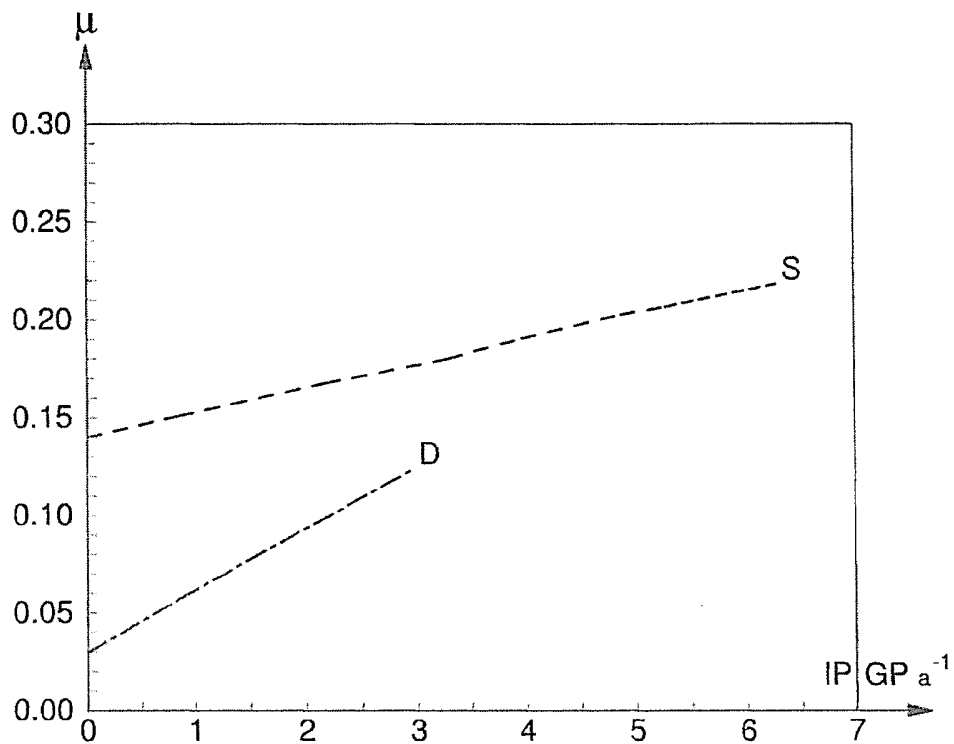


Fig. 5

