

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 18930**

---

⑤④ Procédé de réalisation de revêtements couleur or.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 23 C 13/00.

②② Date de dépôt..... 2 septembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Suisse, 4 septembre 1979, n° 7971/79-6.*

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

---

⑦① Déposant : Société dite : BALZERS AG, Société régie selon les lois du Liechtenstein, résidant  
au Liechtenstein.

⑦② Invention de : Hans K. Pulker et Helmut Daxinger.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet A. Thibon-Littaye,  
11, rue de l'Etang, 78160 Marly-le-Roi.

L'invention concerne un procédé pour réaliser des revêtements couleur or sur des substrats. Il est connu d'obtenir de tels revêtements par dépôt réactif par évaporation sous vide avec le concours d'ions, la méthode de la décharge d'arc à basse tension s'étant révélée particulièrement appropriée pour l'évaporation lorsqu'il s'agit d'éviter un réchauffement trop important du substrat. En raison de la forte activation des partenaires réactionnels dans l'arc à basse tension on obtient une réaction suffisante même sur des substrats refroidis, ce qui n'est pas le cas sans mesures particulières pour d'autres procédés de dépôt réactif. Une autre difficulté, que l'on rencontre toujours, concerne la couleur des revêtements. La présente invention se propose de fournir un procédé permettant de réaliser des revêtements couleur or d'une manière reproductible avec une bonne précision dans des tons qui demeurent toujours identiques. Ceci est particulièrement important pour la fabrication en série de pièces couleur or lorsque celles-ci doivent pouvoir être échangées en respectant des tolérances étroites. L'invention se propose notamment de fabriquer des revêtements dans les tons normalisés de l'industrie horlogère, de manière à obtenir un taux de rebut plus faible et par conséquent une meilleure rentabilité qu'avec les procédés utilisés jusqu'ici. Simultanément, le procédé suivant l'invention assure un traitement particulièrement délicat des substrats lors du dépôt du revêtement, de sorte qu'on peut également utiliser des substrats qui, en raison de leur sensibilité thermique, ne peuvent pas être munis d'un tel revêtement suivant les procédés habituels, par exemple par dépôt de vapeur chimique. Cette catégorie comprend notamment les revêtements en chrome dur qui perdent leur dureté au-delà de 400°C. Les substrats sensibles à la température sont en outre ceux qui sont constitués par des alliages tels que le laiton et également de nombreuses matières synthétiques.

La Demanderesse a déjà proposé, dans une demande de brevet antérieure, de réaliser des couches couleur or en simple nitrure de titane et en utilisant un procédé de dépôt

par évaporation réactif en activant simultanément le gaz résiduel au moyen d'une décharge gazeuse, les couches obtenues suivant ce procédé antérieur représentant déjà un net progrès en ce qui concerne l'approche des tons prescrits. Le procédé  
5 suivant l'invention permet de perfectionner cette approche.

L'invention concerne un procédé de réalisation de revêtements couleur or par évaporation sous vide partiel de titane, zirconium ou hafnium ou d'alliages de ces métaux entre eux, dans une atmosphère résiduelle contenant de l'azote et de  
10 l'argon, avec activation simultanée du gaz résiduel au moyen d'une décharge électrique, procédé qui se caractérise en ce que : a) la décharge gazeuse est une décharge d'arc à basse tension entre une cathode incandescente et une anode ; b) le gaz résiduel contient en outre un composé gazeux contenant du  
15 carbone ; c) les substrats devant être munis d'un revêtement sont polarisés négativement par rapport à l'enceinte.

La présente invention sera mieux comprise à l'aide de la description suivante d'un mode de réalisation particulier donné à titre d'exemple et représenté au dessin annexé sur  
20 lequel :

La figure unique est un schéma de l'installation de dépôt pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention.

Sur la figure, la référence 17 désigne une chambre sous vide comportant un raccord 18 pour la mise sous vide et  
25 qui communique, par une ouverture 6, avec une chambre 13 contenant une cathode incandescente 3 qui est alimentée par la source d'alimentation 1. Sur le fond 10 de la chambre d'évaporation se trouve le creuset 20 qui peut être refroidi au moyen des canaux 21 d'agent de refroidissement et des  
30 conduites d'amenée et d'évacuation 11 de l'agent de refroidissement, pour le matériau 19 à évaporer. La chambre d'évaporation contient en outre un dispositif de fixation 8 en forme de cylindre destiné à recevoir les substrats devant être munis d'un revêtement. La chambre 13 contenant la cathode com-  
35 porte une conduite 2 d'amenée de gaz et un canal 14 d'agent de refroidissement, ce dernier servant notamment à refroidir la paroi de séparation entre la chambre contenant la cathode

et la chambre d'évaporation. Pour produire un champ magnétique approximativement parallèle à l'axe 7 de la décharge, dans l'espace d'évaporation, des bobines magnétiques 5 sont disposées à l'extérieur sur le fond 10 et la paroi supérieure 16 de la chambre d'évaporation. Les substrats devant être munis d'un revêtement, par exemple des boîtiers de montre, sont fixés sur le côté du dispositif de fixation 8 qui est tourné vers la source d'évaporation.

Pour fabriquer des couches couleur or, on place des morceaux de titane métallique dans le creuset 20, puis on établit un vide de  $10^{-5}$  mbar dans l'installation, on introduit un mélange gazeux, contenant de l'azote, de l'acétylène et de l'argon, dans la chambre d'évaporation 17, par l'intermédiaire de la conduite 2, de la chambre 13 contenant la cathode incandescente et de l'ouverture 6, ce mélange étant simultanément évacué par pompage, par l'intermédiaire des raccords d'aspiration 18, de manière à maintenir une pression de  $5 \times 10^{-2}$  mbar, et une pression totale d'environ  $10^{-3}$  mbar dans la chambre d'évaporation. Cependant, dans le but de ménager la cathode incandescente 4, on peut également introduire simplement de l'argon dans la chambre 13 contenant la cathode et le gaz contenant de l'azote et du carbone dans la chambre d'évaporation, par l'intermédiaire d'une conduite distincte, de manière que pendant l'évaporation il règne dans la chambre d'évaporation l'atmosphère de gaz résiduel nécessaire en mélange avec de l'argon, dont la pression peut être réglée sur une valeur optimale grâce au pompage continu. La cathode incandescente se trouvant au potentiel de la terre est chauffée avec une puissance de 1,5 kW, puis on applique une tension de +70V à l'anode et une tension de -50V, en tant que polarisation, aux substrats. L'application momentanée de la tension d'anode sur la paroi de séparation 15 entre la chambre 13 contenant la cathode et la chambre d'évaporation 17 permet ensuite d'amorcer l'arc à basse tension (les valeurs de tension mentionnées et celles qui seront mentionnées par la suite se réfèrent toujours à des différences de tension par rapport à la paroi de la chambre se trouvant au potentiel de la terre). Un courant de 100 A circule

dans la cathode incandescente. Le courant circulant dans l'anode est égal à 120 A. La différence de 20 A entre les deux courants donne le courant qui circule dans les substrats. Le courant qui circule dans le creuset 19 servant d'anode fait fondre le titane qui s'y trouve et le fait évaporer à une vitesse d'environ 0,4 g/mn. Sous l'action du gaz résiduel fortement ionisé par la décharge d'arc à basse tension entre la cathode incandescente et l'anode, on obtient sur les substrats fixés sur le support 8, une couche dure adhérant extrêmement bien de couleur jaune d'or. Dans différents exemples de réalisation, pour lesquels la vitesse d'évaporation du titane a été respectivement réglée de manière à obtenir un dépôt de 0,33 $\mu$  d'épaisseur par minute sur un verre d'essai et dans lesquels la tension du substrat était toujours de -50 V, on a obtenu les tons suivants :

- 1) jaune-pâle 1N-14(x) avec  $P_{N_2} = 2 \times 10^{-4}$  mbar/ $P_{C_2H_2} = 3 \times 10^{-5}$  mb
- 2) Jaune pâle 2N-18(x) avec  $P_{N_2} = 2 \times 10^{-4}$  mbar/ $P_{C_2H_2} = 5 \times 10^{-5}$  mb
- 3) jaune 3N (x) avec  $P_{N_2} = 3 \times 10^{-4}$  mbar/ $P_{C_2H_2} = 1,2 \times 10^{-4}$  mb
- 20 4) rose 4N (x) avec  $P_{N_2} = 4 \times 10^{-4}$  mbar/ $P_{C_2H_2} = 3 \times 10^{-4}$  mb
- 5) rouge 5N (x) avec  $P_{N_2} = 4 \times 10^{-4}$  mbar/ $P_{C_2H_2} = 4 \times 10^{-4}$  mb

(x) Désignation des tons suivant la normalisation industrielle de l'horlogerie suisse NIHS-03-50.

25 Dans les exemples précédents, à la place de titane, on aurait pu également utiliser du zirconium ou de l'hafnium, très similaires du point de vue chimique. Comme on le voit d'après les exemples, le réglage approprié de la pression partielle de  $N_2$  et de  $C_2H_2$  permet de modifier le ton. Comme com-  
30 posés carbonés appropriés, on peut également utiliser, outre l'acétylène mentionné dans les exemples précédents, du méthane, de l'éthane et de l'éthylène pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention. En ce qui concerne les pressions partielles qui doivent être utilisées, il ne faut pas  
35 oublier que la molécule de méthane ne contient qu'un atome de carbone, alors que celle des autres composés cités en contient deux. Exprimé en rapport de nombres atomiques, l'at-

mosphère de gaz résiduel doit contenir de l'azote et du carbone dans un rapport qui est compris entre 1/1 et 7/1, comme cela est le cas dans les exemples mentionnés ci-dessus ; par exemple, dans le troisième mode de réalisation ci-dessus 5 (ton 3N), le rapport des nombres atomiques de N et C est égal à  $P_{N_2}/P_{C_2H_2} = 3 \times 10^{-4} \text{ mb}/1,2 \times 10^{-4} \text{ mb} = 2,5$  (les pressions partielles de gaz étant proportionnelles au nombre des molécules dans un volume donné). Les valeurs indiquées ci-dessus ne sont pas des valeurs qui doivent être respectées de façon 10 absolue, mais des valeurs qui donnent des résultats optimaux avec les installations d'évaporation utilisées pour les exemples de réalisation ; suivant l'installation d'évaporation, les valeurs optimales peuvent varier de  $\pm 25 \%$ . Pour obtenir une surface présentant le ton souhaité, il suffit la plupart 15 du temps de fabriquer seulement la couche supérieure du revêtement avec la couleur correspondante, c'est-à-dire les pressions partielles indiquées, alors que les couches plus profondes plus proches de la surface du substrat peuvent être déposées dans des conditions différentes. Il peut être avan- 20 tageux par exemple d'utiliser tout d'abord une différence de potentiel plus importante entre l'anode et les substrats pour obtenir une énergie plus importante des particules arrivant sur la surface des substrats et par conséquent une meilleure fixation et une meilleure adhérence, ladite différence de 25 potentiel devant cependant être réduite progressivement pendant le dépôt d'autres couches du revêtement, au moins jusqu'au seuil dit de crépitement du substrat et/ou de la paroi du récipient ; le seuil de crépitement désigne la différence de potentiel au-dessus de laquelle une pulvérisation du subs- 30 trat ou respectivement du matériau dont est constituée la paroi du récipient est possible. Il faut mentionner qu'une différence de potentiel plus importante assombrit la couleur.

Lors de la fabrication des revêtements suivant l'invention, la température du substrat peut être maintenue 35 en permanence inférieure à  $400^\circ\text{C}$ , la plupart du temps même nettement inférieure. On obtient des revêtements très brillants lorsque les surfaces des substrats sur lesquelles ils sont

déposés ont été préalablement polies ; un traitement ultérieur n'est pas nécessaire. Pour tous les revêtements la dureté est supérieure à  $200 \text{ kp.mm}^{-2}$ , suivant le procédé de Vickers.

5 Etant donné que les composants du gaz résiduel qui réagissent du point de vue chimique sont consommés par l'évaporation réactive, pour maintenir les pressions partielles concernées constantes, il faut remplacer en permanence le gaz consommé. Dans la chambre contenant la cathode,  
10 il faut également introduire du gaz en continu, de manière que la trajet d'arrivée sur la cathode, dépendant de la longueur de parcours libre moyenne des molécules de gaz, soit de l'ordre de grandeur de la distance entre la cathode incandescente 3 et la paroi de séparation 15. Il est recom-  
15 mandé d'utiliser des tensions d'arc inférieures à 200 V, mais avec des courants d'au moins 30 A. Il est en outre recommandé d'isoler électriquement la paroi de séparation comportant l'ouverture entre la chambre contenant la cathode et la chambre d'évaporation et de la maintenir à un potentiel  
20 flottant lors de la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention. Le creuset d'évaporation peut être maintenu soit à un potentiel positif soit au potentiel de la terre, la cathode étant alors placée au potentiel de la terre ou respectivement à un potentiel négatif. On peut également placer aussi bien  
25 la cathode que le matériau à évaporer à un potentiel positif par rapport à la masse. Les substrats devant être munis d'un revêtement se trouvent toujours à un potentiel négatif par rapport à l'anode et ils peuvent en outre être branchés temporairement (notamment par intermittence) comme cathode d'une  
30 décharge gazeuse autoconsistante.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de réalisation de revêtement couleur or sur des substrats par évaporation sous vide de métaux du quatrième groupe auxiliaire du système périodique (titane, zirconium ou hafnium) dans une atmosphère résiduelle contenant de l'azote, avec activation simultanée du gaz résiduel au moyen d'une décharge gazeuse électrique, caractérisé en ce que : a) la décharge gazeuse est une décharge d'arc à basse tension entre une cathode incandescente et une anode ; b) le gaz résiduel contient en outre un composé gazeux contenant du carbone ; c) les substrats devant être munis d'un revêtement sont polarisés négativement par rapport à l'enceinte.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé carboné est de l'éthylène.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé carboné est de l'acétylène.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé carboné est du benzène.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé carboné est un composé contenant de l'hydrogène et du carbone, dans lequel le rapport des nombres atomiques de l'hydrogène et du carbone est compris entre 1,5 et 2,5.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le composé carboné est de l'anhydride carbonique.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le métal est du titane et que le composé carboné est du CO<sub>2</sub>.

8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au gaz réactionnel est ajouté de l'argon avec une pression partielle comprise entre  $5 \times 10^{-4}$  et  $3 \times 10^{-3}$  mbar.

9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'atmosphère de gaz réactionnel contient de l'azote et du carbone avec un rapport des nombres atomiques compris entre 1/1 et 7/1.

