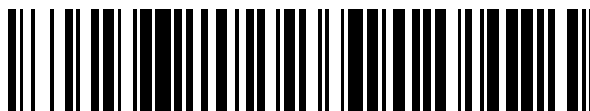


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 401**

51 Int. Cl.:

C23C 16/00 (2006.01)

C23C 16/02 (2006.01)

C23C 16/26 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2014** **PCT/EP2014/000355**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014** **WO14127890**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2014** **E 14705280 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017** **EP 2959032**

54 Título: **Recubrimiento decorativo de color negro intenso**

30 Prioridad:

21.02.2013 DE 102013002911

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.01.2018

73 Titular/es:

**OERLIKON SURFACE SOLUTIONS AG,
PFÄFFIKON (100.0%)
Churerstrasse 120
8808 Pfäffikon, CH**

72 Inventor/es:

**GUIMOND, SEBASTIEN;
WURZER, MANFRED y
WIDOWITZ, FRANZ**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 650 401 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recubrimiento decorativo de color negro intenso

5 La presente invención se refiere a un método para la fabricación de una capa protectora contra el desgaste para aplicaciones decorativas con aspecto de color negro intenso. Existe una enorme necesidad de superficies de
 10 apariencia de color negro, como por ejemplo en el sector de los artículos de consumo tales como cajas de reloj, teléfonos móviles o también parachoques en automóviles. En tales aplicaciones, sin embargo, no solo es importante la apariencia visual exterior, preferiblemente de color negro intenso, sino también la resistencia frente a influencias mecánicas externas. En particular, la superficie ha de ser resistente a los arañazos.

En la solicitud alemana DE3639469 se describe una capa de materia dura con apariencia visual decorativa de color negro, que presenta al mismo tiempo una alta resistencia al desgaste. Esta capa de materia dura comprende una
 15 primera capa compuesta por un elemento de los grupos IVA, Va de la tabla periódica de los elementos, una segunda capa, que comprende un nitruro de este elemento de la primera capa, una tercera capa, que comprende un carburo del elemento y una capa de cobertura compuesta por una capa de carbono dura, estando incrustadas cristallitos de carburo del mismo elemento en esta capa de cobertura.

Se conoce además utilizar capas DLC. Estas tienen una apariencia visual de color negro y un alto grado de dureza. No obstante, las capas DLC convencionales poseen valores de gris medio (L^* = luminosidad), que se sitúan en el
 20 rango por encima de 40. En este caso, y en el marco de la presente descripción, el espacio de color CIE 1976 $L^*a^*b^*$ se determinará sobre la base de una iluminación estándar D65 y $d/8^\circ$ (= iluminación difusa y medición por debajo de 8°). Se denominan superficies de color negro intenso, en el contexto la presente descripción, superficies que presentan tonos de gris neutro $L^* \leq 40$.

25 La impresión negra de las capas DLC se produce por su buena capacidad de absorción. Esto es una consecuencia del coeficiente de absorción relativamente alto del material. Este coeficiente de absorción lleva asociado, no obstante, un alto índice de refracción de entre 2,1 y 2,3. Esto tiene como consecuencia que, al incidir la luz sobre la superficie del recubrimiento DLC, debido al gran salto en el índice de refracción en la transición del aire ($n=1$) a la
 30 capa se refleja una parte significativa de la luz y por tanto conduce a un alto valor de L^* . Sería ahora posible prever sobre esta superficie una capa antirreflectante óptica. No obstante, tales capas se basan en el principio de la interferencia. Su comportamiento de reflexión es por tanto, por un lado, dependiente de la longitud de onda y, por otro lado, también dependiente del ángulo de incidencia. Sucede que el comportamiento de reflexión de tales capas depende mucho del grosor de capa materializada. Esto puede dar lugar, sobre todo en el caso de geometrías no
 35 planas de los componentes que vayan a recubrirse, a considerables problemas.

Existe por tanto la necesidad de un recubrimiento de superficie duro, que dé lugar a una impresión óptica de color negro intenso, que preferiblemente se mantenga independientemente del ángulo de observación.

40 Por tanto, el objetivo de la presente invención es exponer un recubrimiento de superficie duro, que lleve a una impresión óptica de color negro intenso que preferiblemente se mantenga independientemente del ángulo de observación.

El sistema de capas fabricado conforme a la presente invención muestra un valor L^* inferior al de una capa DLC convencional. Esto se consigue implementando sobre una capa DLC una capa en gradiente con densidad decreciente y por lo tanto con índice de refracción decreciente. En el caso de grosores suficientes de la capa en
 45 gradiente se consigue, de este modo, una disminución de la reflexión de Fresnel en la superficie. Por ejemplo, la reflexión de una superficie DLC convencional con $n_{DLC}=2,3$ asciende, con una incidencia perpendicular de la luz, a aproximadamente un 16 %. Esto conduce a un valor L^* de aproximadamente 47. En cambio, la reflexión de una superficie con $n=1,7$ asciende, con una incidencia perpendicular de la luz, a solo un 7 %. Debido al índice de refracción implementado de manera creciente en la capa en gradiente ya no se produce en el interior de la capa en gradiente y en la transición a la capa DLC esencialmente la reflexión de Fresnel. Por tanto la L^* se sitúa en solo 32.

50 A este respecto está claro que, debido a la menor densidad decreciente de la capa en gradiente, esto conduce a una reducción de la dureza total de la capa. En una forma de realización preferida, el gradiente se implementa de modo que la dureza total de la capa no sea inferior a 15 GPa.

De acuerdo con otra forma de realización preferida de la presente invención, la capa DLC tiene un índice de refracción de entre 2 y 3 y/o un valor de gris medio L^* de entre 40 y 60, más preferiblemente entre 45 y 55.
 60

De acuerdo con otra forma de realización preferida de la presente invención, la capa DLC tiene una dureza no inferior a 1500 HV o 15 GPa, preferiblemente no inferior a 18 GPa y más preferiblemente no inferior a 20 GPa.

65 De acuerdo con otra forma de realización preferida de la presente invención, dentro del grosor de capa en gradiente no hay ninguna zona que presente una dureza inferior a 600 HV o 6 GPa, preferiblemente no inferior a 8 GPa.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el grosor de la capa DLC no es inferior a 0,5 μm .

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el grosor de la capa en gradiente no asciende a menos de 300 nm.

Un recubrimiento de acuerdo con de la presente invención puede fabricarse, por ejemplo, por medio de procesos CVD o procesos PVD basados en plasma o una combinación de ambos.

Una forma de realización preferida de la presente invención para la fabricación de las capas comprende un proceso combinado PVD y de pulverización basado en plasma.

El recubrimiento conforme a la presente invención tiene, entre otras, las siguientes ventajas:

La capa DLC se mantiene suficientemente dura como para garantizar una resistencia al desgaste. En caso de que la capa en gradiente algo más blanda reciba arañazos, al menos la capa DLC situada debajo se mantiene intacta y, dado que esta también es negra, apenas se notan los arañazos.

Sobre sustratos con rugosidad elevada puede producirse incluso un aumento de la resistencia al desgaste de la capa en gradiente, ya que las zonas entre los picos de sustrato están protegidas.

Debido a que el efecto de la disminución de la reflexión no tiene su origen en efectos de interferencia, disminuyen mucho la dependencia del grosor de capa y la dependencia del ángulo de la reflexión.

Para fabricar la capa en gradiente puede recurrirse a instalaciones convencionales para la fabricación de la capa DLC. No se requiere ningún equipamiento adicional o ni gases adicionales.

La invención se explica ahora en detalle y a modo de ejemplo con ayuda de una descripción de proceso:

La figura 1 muestra la concentración de hidrógeno para diferentes muestras de DLC en comparación con una referencia.

Los sustratos se fabricaron en una cámara de vacío por medio de un método CVD basado en plasma, usándose una combinación de acetileno y argón como gas de proceso. El gas de proceso se ionizó en la cámara por medio de un plasma, que se generó a través de una descarga de arco de baja tensión. Adicionalmente se aplicó al sustrato, durante el proceso de recubrimiento, una polarización de sustrato.

Para el recubrimiento de la capa DLC se mantuvo la polarización de sustrato a un valor constante de 900 V. El recubrimiento DLC duró 80 minutos. Para el recubrimiento de la capa en gradiente se redujo la polarización de sustrato de forma continua de 900 V hasta 50 V. Una vez transcurridos 40 minutos se alcanzó una polarización de sustrato de 50 V. Aparte de la polarización de sustrato, los demás parámetros de recubrimiento se mantuvieron constantes durante todo el recubrimiento. Preferiblemente se aumenta, sin embargo, la corriente de descarga de arco de baja tensión de forma continua para contrarrestar la disminución de la corriente de sustrato asociada a la reducción de la polarización de sustrato. Mediante esta reducción continua de la polarización de sustrato se obtuvo una reducción continua de la densidad de capa, que tuvo a su vez como consecuencia una reducción del índice de refracción.

Como resultado, la capa en gradiente tuvo un grosor de 0,7 μm . La dureza medida para el sistema global (capa DLC y capa en gradiente) en un Fischerscope con 10 mN de carga ascendió a 18 GPa. El valor L^* medido ascendió a 35. Esto correspondería a un índice de refracción en la superficie de $n = 1,85$. Además se midió el factor verde-rojo a^* y el factor amarillo-azul b^* conforme a la definición del espacio de color Lab. Para a^* se midió un valor de $-0,5 \pm 1$ y para b^* se midió un valor de 1 ± 1 . El sistema de capas mostró una excelente resistencia al desgaste.

El índice de refracción de la capa en gradiente no puede reducirse de manera arbitraria, porque esto influye directamente sobre la dureza global de la capa. No obstante, debido a que el efecto de disminución de la reflexión de la capa en gradiente no se basa en efectos de interferencia, es posible, una vez alcanzado el índice de refracción más bajo que pueda implementarse, recubrir adicionalmente la capa en gradiente con este índice de refracción. En el ejemplo anterior podría recubrirse adicionalmente, por ejemplo, al alcanzarse una polarización de sustrato de 50 V durante 20 minutos manteniendo este valor de polarización, sin volver a aumentar la reflexión.

El ejemplo expuesto en la descripción se refería a una capa en gradiente que se corresponde en cuanto a su composición esencialmente con la capa DLC. Sin embargo, también es posible lograr una densidad óptica inferior añadiendo, tras la aplicación de la capa DLC, en el transcurso posterior del recubrimiento y con concentración creciente, otro elemento químico o varios otros elementos químicos, mientras que al mismo tiempo disminuye la concentración del carbono. En un caso extremo, el contenido en carbono puede ascender en la superficie a cero. A modo de ejemplo cabe mencionar aquí silicio o SiO_x con $x \geq 0$. Si se procede, por ejemplo, de modo que, partiendo de la capa DLC, se produce un incremento del contenido en SiO_x , eventualmente también con variación de x , por

ejemplo de $x=0$ en la "capa límite" con la capa DLC y $x=2$ en la superficie, puede implementarse sí en la superficie una capa de SiO₂ que presenta un índice de refracción de 1,5. Para luz que incida perpendicularmente se refleja en este caso solo aún un 4 %.

- 5 Se determinó un perfil de profundidad de la concentración de átomos de hidrógeno ([H]) con 2 MeV He ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) para 2 muestras de DLC: una con y otra sin gradiente. Para el cálculo de los datos se midió un patrón con 9,5 % atómico de H (mica) como referencia y se determinó la pérdida de energía (poder de frenado) de las partículas alfa en las capas DLC y en el patrón con el programa SRIM (www.srim.org). El recubrimiento de la capa DLC sin gradiente se realizó con una polarización de sustrato constante de 900 V y duró 80 minutos (grosor de capa $\sim 1 \mu\text{m}$). Para el recubrimiento de la capa DLC con gradiente se redujo la polarización de sustrato de forma continua de 900 V a 50 V. Esta etapa duró 80 minutos y dio como resultado un grosor de capa en gradiente de 1,5 μm . Los resultados se muestran en la figura 1. Este método permite medir hasta una profundidad de aproximadamente 350 nm. La superficie discurre en el perfil hacia la derecha (0) y la escala de profundidad hacia la izquierda. Los resultados muestran que la concentración de átomos de hidrógeno aumenta hacia la superficie en gradiente. En la muestra DLC sin gradiente, la concentración de átomos de hidrógeno se mantiene en cambio constante.

- La resistencia al desgaste de la muestra de DLC con capa en gradiente se examinó con un método de ensayo basado en la aplicación, que se basa en el instrumento "Crockmaster" de James Heal (<http://www.james-heal.co.uk/>). En este método se frotó una muestra recubierta con un papel de lija de 1 cm x 1 cm (3M281Q Wetordry, con partículas de Al₂O₃ de 9 μm). El aparato mueve el papel de lija en vaivén sobre la muestra de DLC de color negro intenso a una frecuencia de 1 Hz. Se aplicó una carga de 9 N al papel de lija y este se sustituyó cada 500 ciclos de carrera de vaivén. Tras 6000 ciclos de carrera no pudieron constatarse cambios significativos de los valores de color (L^* , a^* y b^*) ni trazas de arañazos. En comparación con esto, las capas PVD de TiAlCN de color negro intenso (L^*35) presentan en las mismas condiciones de ensayo ya tras 1000 ciclos de carrera un considerable abrasión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Capa de materia dura sobre un componente, comprendiendo la capa de materia dura una capa DLC con una dureza de al menos 10 GPa y un índice de refracción n_{DLC} de $n_{DLC} > 2,1$, caracterizada por que sobre la capa de carbono como diamante está prevista una capa en gradiente con un grosor de al menos 300 nm que presenta un gradiente de índice de refracción, no quedando el índice de refracción de la capa en gradiente, promediado sobre 30 nm, en la zona de la capa límite respecto a la capa DLC por debajo del valor de 2,0 y no superando el índice de refracción de la capa en gradiente, promediado sobre 30 nm, en la zona de la transición respecto al aire el valor de 1,85 y situándose preferiblemente en $n=1,7$.
- 10 2. Capa de materia dura según la reivindicación 1, caracterizada por que la composición química de la capa en gradiente se diferencia de la composición química de la capa DLC esencialmente solo en el contenido en hidrógeno.
- 15 3. Capa de materia dura según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el gradiente de índice de refracción implementado en la capa en gradiente conduce, desde la capa DLC hacia la superficie, a un índice de refracción que se vuelve inferior de manera monótona.
- 20 4. Capa de materia dura según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el grosor de la capa en gradiente se elige de modo que la superficie tenga una apariencia de color negro intenso.
- 25 5. Procedimiento para la fabricación de una superficie resistente al desgaste, de color negro intenso, que comprende las etapas:
 - cargar una cámara de recubrimiento con sustratos que van a recubrirse
 - poner la cámara de recubrimiento a vacío y dejar entrar gas de proceso que comprende acetileno y argón
 - crear un plasma preferiblemente por medio de descarga de arco de baja tensión
 - aplicar una polarización de sustrato a los sustratos que van a recubrirse
- 30 caracterizado por que para depositar una capa DLC en primer lugar se aplica una polarización de sustrato de alta magnitud y para el posterior recubrimiento de una capa en gradiente se reduce la polarización de sustrato, preferiblemente de forma continua y/o con un gran número de pequeños pasos de reducción, precipitando la capa en gradiente de tal modo que presenta un grosor de capa de al menos 300 nm y un gradiente de índice de refracción, y no quedando el índice de refracción de la capa en gradiente, promediado sobre 30 nm, en la zona de la capa límite respecto a la capa DLC por debajo del valor de 2,0 y no superando el índice de refracción de la capa en gradiente, promediado sobre 30 nm, en la zona de la transición respecto al aire el valor de 1,85 y situándose preferiblemente en $n=1,7$.
- 35

Figura 1

