

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 718 382 B1**

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

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

(51) Int. Cl.: **G02B 1/11** (2015.01)
C23C 16/50 (2006.01)
G02B 1/14 (2015.01)
G04B 39/00 (2006.01)
C23C 16/45 (2006.01)

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 000203/2021

(22) Date de dépôt: 25.02.2021

(43) Demande publiée: 31.08.2022

(24) Brevet délivré: 28.02.2025

(45) Fascicule du brevet publié: 28.02.2025

(73) Titulaire(s):
Comadur S.A., Col-des-Roches 33
2400 Le Locle (CH)

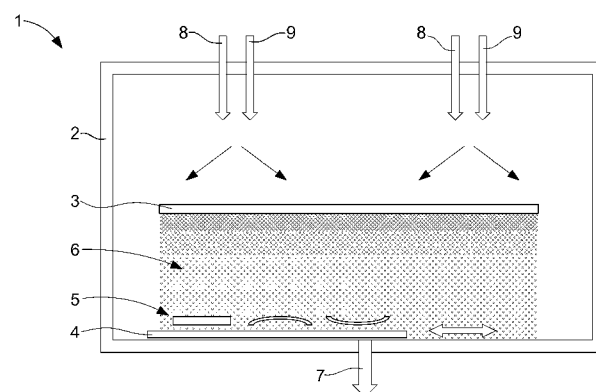
(72) Inventeur(s):
Julien Meier, 2000 Neuchâtel (CH)
Sarah Pitteloud, 2072 St-Blaise (CH)

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

(54) **Procédé d'application d'un revêtement antireflet par PECVD.**

(57) L'invention concerne un procédé d'application, ainsi qu'un système de dépôt d'un revêtement antireflet sur un substrat (5) en matériau inorganique optiquement transparent, caractérisé en ce que des couches alternées d'indices de réfraction différents sont appliquées au substrat (5) au moyen d'une technique de dépôt chimique en phase vapeur renforcé par plasma.

L'invention concerne également un verre de montre, de préférence en saphir, revêtu selon un tel procédé.



Description

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé d'application d'un revêtement antireflet à un substrat d'un matériau inorganique optiquement transparent. L'invention concerne en outre un verre de montre obtenu avec un tel procédé et une montre comprenant un tel verre. L'invention concerne également un système de dépôt chimique en phase vapeur renforcé par plasma.

Contexte de l'invention

[0002] Les revêtements antireflet sont connus et sont fabriqués industriellement à travers le monde principalement sur des verres de lunettes naturels ou synthétiques et sur des lentilles de tous types pour diverses applications d'optique de précision. De tels revêtements antireflet peuvent comprendre une couche unique ou plusieurs couches composées de paires de matériaux ayant des indices de réfraction élevés et faibles, comme Ta₂O₅, TiO₂, SiO₂, HfO₂, MgF₂, etc., qui sont de préférence appliqués couramment par évaporation sous vide ou également par pulvérisation cathodique. Les indices de réfraction des matériaux diélectriques précités sont idéaux s'ils sont déposés sur des substrats dont l'indice de réfraction est compris entre 1,4 et 2,3. Le seul inconvénient des revêtements évaporés sous vide est leur dureté relativement faible et donc une abrasion rapide et des rayures des surfaces revêtues dans le cas d'une interaction mécanique avec l'environnement (un problème qui est bien connu des porteurs de lunettes).

[0003] Les revêtements antireflet sont utilisés en horlogerie depuis les années 80, mais au début uniquement sur des verres de montre en verre naturel, c'est-à-dire des verres en matériau inorganique ou minéral, pour des montres-bracelets professionnelles du type chronomètre. Avec l'introduction de verres de montre largement résistants aux rayures constitués de verre de saphir (oxyde d'aluminium monocristallin), les revêtements antireflets sont devenus de plus en plus importants puisque, dans l'état non revêtu, le reflet global de ces verres est supérieur de 6,5 % à celui du verre naturel. Dans le cas du verre de saphir avec sa grande densité optique (indice de réfraction) de 1,77, le reflet s'élève à 7,7 % de chaque côté, soit un total de 15,4 %. La lisibilité du cadran est donc détériorée d'un facteur de 2, ce qui est remarqué et de plus en plus critiqué par les consommateurs.

[0004] Toujours actuellement, la manière „sure“ de munir des verres de saphir de montre de revêtements antireflet consiste à les appliquer par évaporation sous vide sur le côté intérieur du verre uniquement, avec pour conséquence que le reflet total est réduit de 15,4 % à 7,7 %, ce qui est de l'ordre d'un verre naturel non revêtu (8,4 %). Dans ce cas, le côté extérieur non revêtu conserve la grande résistance aux rayures du verre de saphir.

[0005] Des revêtements des deux côtés sont également appliqués. Ceux-ci permettent une lisibilité optimale de l'heure avec un reflet résiduel inférieur à 1 %, ce qui représente une amélioration significative par rapport aux verres de montre qui ne sont pas revêtus des deux côtés. Néanmoins, un revêtement antireflet extérieur déposé par évaporation sous vide poussé conventionnelle a une résistance à l'abrasion sensiblement inférieure à celle du verre de saphir.

[0006] Malgré cela, l'inconvénient de base des revêtements antireflets connus subsiste, en l'occurrence leur résistance sensiblement réduite à l'abrasion depuis le matériau sous-jacent. C'est d'autant plus vrai dans le cas du verre de saphir, qui est utilisé pour des montres précisément en raison de sa résistance mécanique.

[0007] Parmi d'autres propriétés, les revêtements antireflets connus se distinguent par leur grande qualité optique (faible reflet résiduel, faible dispersion et absence d'absorption). Puisque la résistance des revêtements de grande qualité optique a été considérée comme secondaire, les revêtements connus de ce type ont une faible résistance mécanique.

Résumé de l'invention

[0008] Par conséquent, l'objet principal de la présente invention consiste à proposer un procédé permettant de munir un substrat de verre naturel d'un revêtement antireflet dont une résistance aux rayures correspond approximativement à celle du substrat, plus particulière du saphir, et qui présente une grande qualité optique (plus particulièrement un faible reflet résiduel).

[0009] Cet objet est atteint par un procédé selon la revendication 1, dans lequel des couches alternées ayant des indices de réfraction différents sont appliquées au substrat au moyen d'une technique de dépôt chimique en phase vapeur renforcé par plasma. Le rapport de gaz entre un gaz vecteur et un gaz réactif et la température de traitement et de prélèvement sont choisis de sorte que la résistance aux rayures des couches obtenues soit supérieure ou similaire à celle du substrat. La résistance aux rayures des couches obtenues est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de la technique d'évaporation conventionnelle de telle sorte que la dispersion de la lumière du revêtement antireflet appliqué, mesurée par le „test de Bayer resserré“ défini dans la description, soit au moins quatre fois inférieure.

[0010] Des modes de réalisation préférés du procédé sont définis dans les revendications dépendantes. Cette technique PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition - dépôt chimique en phase vapeur renforcé par plasma) présente une bonne opportunité de n'avoir qu'un très faible sténopé dans/sur les couches de revêtement par rapport à d'autres techniques PVD (physical vapor deposition - dépôt physique en phase vapeur).

[0011] Par conséquent, un tel revêtement est essentiellement produit par PECVD. Ces techniques (PECVD) n'ont pas encore été utilisées dans la technologie des couches minces en optique d'horlogerie car la maîtrise de l'épaisseur de couche est plus difficile que dans les techniques conventionnelles d'évaporation sous vide. Néanmoins, le demandeur a constaté que la dureté et la densité des couches appliquées peuvent être augmentées si des matériaux appropriés de dépôt de revêtement sont utilisés. L'emploi de la technologie PECVD permet d'avoir un indice de réfraction spécifique, pas seulement celui qui provient des matériaux stœchiométriques, pour obtenir des propriétés optiques spécifiques (indice de réfraction haut et bas avec une très faible absorption) associées à une grande résistance mécanique.

[0012] L'invention concerne également un verre de montre produit avec un tel procédé et une montre comprenant un tel verre.

[0013] L'invention concerne également un système de dépôt chimique en phase vapeur renforcé par plasma configuré pour réaliser un tel procédé, le dispositif comprenant un porte-substrat se déplaçant devant le plasma. Des modes de réalisation préférés du dispositif sont définis dans les revendications dépendantes.

Brève description des dessins

[0014] L'invention va être décrite en détail ci-après au moyen de modes de réalisation exemplaires et en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 illustre schématiquement un dispositif PECVD selon un premier mode de réalisation de l'invention,
- la figure 2 illustre schématiquement un dispositif PECVD selon un deuxième mode de réalisation de l'invention,
- la figure 3 est un tableau présentant des résultats comparatifs obtenus avec la technique d'évaporation standard et le procédé selon l'invention, et
- la figure 4 représente un empilement type de couches formant un revêtement antireflet sur un substrat transparent.

Description détaillée de l'invention

[0015] Les figures 1 et 2 décrivent schématiquement deux modes de réalisation d'un dispositif PECVD type 1, 10 associés au procédé. Chaque dispositif 1, 10 comprend une enceinte 2, dans laquelle des gaz mélangés provenant d'entrées de gaz 8, 9 sont activés au contact d'un générateur de plasma 3, 13 pour produire un plasma 6. Sur la figure 1, le générateur de plasma 3 comprend une plaque et, sur la figure 2, le générateur de plasma 13 comprend deux tubes. Les figures représentent deux paires d'entrées 8, 9 au sommet de l'enceinte 2 pour deux types de gaz. Le générateur de plasma 3, 13 produit un plasma 6 grâce aux gaz provenant des entrées, et le plasma 6 est diffusé vers un porte-substrat 4. Le mélange de gaz est ionisé à proximité des générateurs de plasma. Les gaz non consommés sont pompés à travers une sortie 7 au bas de l'enceinte 2.

[0016] Une application préférée du procédé est l'application de revêtements antireflet sur du verre de saphir. Dans ce contexte, le terme „verre naturel“ désigne généralement des matériaux inorganiques optiquement transparents. Des substrats 5 devant être revêtus sont constitués par exemple de verre, et sont maintenus devant le plasma 6. Pour une épaisseur de couche uniforme, ce qui constitue une condition nécessaire d'une grande qualité optique, les substrats 5 sont de préférence déplacés devant le plasma 6, en uniformisant ainsi la croissance de couche. Le porte-substrat 4 est configuré pour se déplacer devant le plasma 6 pour que des couches soient déposées sur les substrats 5. Le porte-substrat 4 supportant les substrats 5 se déplace devant le générateur de plasma 3, 13 à une vitesse prédéfinie. Le porte-substrat 4 se déplace une ou plusieurs fois pour atteindre l'épaisseur de couche optique souhaitée. Le porte-substrat 4 se déplace de préférence dans un mouvement linéaire, de préférence en va-et-vient, comme cela est indiqué par les flèches sur les figures 1 et 2. Le porte-substrat 4 est configuré pour accepter tous les types de formes conventionnelles de substrat 5 sur celui-ci.

[0017] Les différents types de matériaux déposés sont sélectionnés en changeant les mélanges de gaz provenant des différentes entrées 8, 9. Pour obtenir une bonne homogénéité de dépôt, le rapport de gaz type (débit de gaz réactif divisé par débit de gaz vecteur) se trouve dans une plage de 3 à 10, le rapport dépendant des propriétés optiques et physiques nécessaires.

[0018] En ce qui concerne les matériaux de couches, il a été constaté que, pour obtenir une grande résistance aux rayures, les couches doivent se composer de matériaux ayant la plus grande dureté possible. De préférence, une combinaison de SiOx et de SiNy (oxyde de silicium/nitrure de silicium) répond à ces exigences.

[0019] Un avantage de cette combinaison est qu'un seul gaz vecteur est nécessaire et le type de couche peut être sélectionné en changeant uniquement les gaz réactifs. La séquence et l'épaisseur des couches nécessaires pour un revêtement antireflet sont déterminées en fonction des règles habituelles de l'optique de couches minces. De préférence, au moins deux couches sont revêtues, l'une ayant un grand indice de réfraction, l'autre ayant un petit indice de réfraction. La couche à faible réfraction est appliquée en dernier. Un effet davantage amélioré par rapport à la plage spectrale applicable

est obtenu par exemple avec quatre couches, en l'occurrence, en partant du substrat, SiNy/SiOx/SiNy/SiOx. En outre, le revêtement peut toujours être enlevé par l'action de substances chimiques sans endommager le substrat.

[0020] Une augmentation supplémentaire de la résistance peut être obtenue en appliquant une couche de protection mince supplémentaire sur les couches antireflets. Ladite couche de protection est sensiblement, ou similaire à, la plus mince des couches de revêtements antireflet.

[0021] Au cours du processus PECVD de l'invention, les substrats atteignent des températures entre 200 °C et 450 °C. Il a été constaté qu'un verre de saphir ainsi que d'autres types de verre naturel sont capables de résister à cette charge thermique, et qu'il est donc possible de produire des couches très denses et donc très dures avec des techniques PECVD.

[0022] Pour une adhérence améliorée des couches sur les substrats, ceux-ci sont préchauffés avant le processus PECVD.

[0023] Le porte-substrat 4 est de préférence préchauffé. Pour approfondir ce domaine, l'utilisation de matériaux céramiques spécifiques pour le porte-substrat 4, soit en vrac soit dans un revêtement sur celui-ci, comprenant par exemple du carbure de silicium, de l'oxyde d'yttrium, de l'oxyde de zircon ou de l'oxyde d'aluminium permet d'atteindre une très grande qualité de revêtement.

[0024] Malgré les coûts initiaux élevés, la technique PECVD présente des avantages importants en ce qui concerne des propriétés comme la dureté et la résistance à l'abrasion du revêtement. Par rapport à des revêtements évaporés conventionnellement, la densité et la dureté des revêtements PECVD sont beaucoup plus grandes.

[0025] Pour démontrer l'amélioration, par cette technique, de la résistance mécanique du produit final, deux mesures principales sont réalisées : un test de Bayer „resserré“ et un test de nano rayures. La mesure de la dureté d'un tel empilement composé de couches très minces est possible, mais l'effet du substrat et/ou de la couche sous-jacente peut affecter le résultat.

[0026] Dans le test d'abrasion de Bayer selon ASTM F735-94, les substrats de test, par exemple du verre synthétique, sont placés au fond d'une cuve métallique et recouverts d'une quantité spécifiée de sable de quartz. Au moyen d'un dispositif d'agitation, la cuve est soumise à 100 à 600 cycles d'agitation („courses“) d'une fréquence spécifiée et d'une amplitude spécifiée. L'augmentation de la dispersion de la lumière par rapport à la surface sans revêtement constitue une mesure de la résistance aux rayures. Le „test de Bayer resserré“ proposé est principalement effectué avec les paramètres suivants :

- sable de corindon au lieu de sable de quartz,
- 300 courses au lieu de 600,
- longueur de course de 30 mm au lieu de 50 mm,
- hauteur de couche de sable de 25 mm au lieu de 13 mm,
- fréquence de 180 min⁻¹ au lieu de 300 min⁻¹.

[0027] Les résultats de la résistance mécanique du test de Bayer resserré sur des verres de saphir types traités avec revêtement antireflet par différentes techniques de traitement sont indiqués dans le tableau ci-après. Chacun a quatre couches antireflet empilées, et le résultat d'un saphir non revêtu est également indiqué à titre de comparaison.

Substrat	Valeur de dispersion de la lumière (HAZE)
Saphir	0,3 %
Saphir revêtu avec technique d'évaporation	2,5 à 3,5 %
Saphir revêtu selon l'invention	0,3 à 0,6 %

[0028] Les résultats du test de nano rayures sont indiqués dans la figure 3, les paramètres de test pour le test comparatif étant :

- | | |
|------------------------|----------------|
| - type de pénétrateur | sphéro-conique |
| - rayon de pénétrateur | 5 µm |
| - type de chargement | progressif |
| - charge de balayage | 0,5 mN |
| - charge initiale | 0,5 mN |

- charge finale	100 mN
- débit de chargement	199 mN/min
- longueur de rayure	0,5 mm
- vitesse de rayure	1 mm/min

[0029] Comme cela est représenté sur la figure 3, le saphir revêtu selon l'invention est moins rayé qu'un saphir revêtu avec PVD.

[0030] En tant qu'exemple d'un produit type réalisé avec cette technique, un verre de saphir est placé sur un porte-substrat d'oxyde d'aluminium et muni d'un revêtement antireflet composé de couches alternées de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium réalisé par PECVD. Le procédé utilise un gaz vecteur SiH_4 et des gaz réactifs NH_3 , respectivement N_2O , avec un rapport de gaz de 6 pour toutes les couches, à une pression de traitement de $p = 0,2$ mbar. Par conséquent, comme cela est représenté sur la figure 4, sur le verre de saphir 15, les trois premières couches de SiNy 16, SiOx 17 et SiNy 18 ont chacune une épaisseur physique de 20 nm, et la dernière couche de SiOx 19 a une épaisseur physique de 90 nm.

Revendications

1. Procédé d'application d'un revêtement antireflet sur un substrat (5, 15) en un matériau inorganique optiquement transparent, caractérisé en ce que des couches alternées (16, 17, 18, 19) d'indices de réfraction différents sont appliquées sur le substrat (5, 15) au moyen d'une technique de dépôt chimique en phase vapeur renforcé par plasma.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel lesdites couches (16, 17, 18, 19) comprennent au moins deux des matériaux suivants : SiO_2 , Si_3N_4 , SiOxNy , de préférence dans leur intégralité.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ledit substrat (5, 15) est préchauffé avant l'opération de revêtement afin d'améliorer l'adhérence des couches alternées (16, 17, 18, 19).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat (5) est agencé sur un porte-substrat (4) se déplaçant devant le générateur de plasma.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la dispersion de la lumière des couches alternées de revêtement antireflet appliquées (16, 17, 18, 19), mesurée dans le „test de Bayer resserré“, n'est pas plus de trois fois supérieure à celle du verre de saphir non revêtu (15).
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel une couche de protection est appliquée à la dernière couche (19) afin d'augmenter la stabilité chimique et/ou la résistance mécanique.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ladite couche de protection se compose d'un matériau en composés organofluorés.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat (5, 15) comprend du verre naturel, en particulier du saphir, de préférence dans son intégralité.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un ou le porte-substrat (4) du substrat (5) comprend un matériau céramique comme suit : carbure de silicium, oxyde d'yttrium, oxyde de zircon ou oxyde d'aluminium, de préférence dans son intégralité.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport de gaz du débit de gaz réactif sur le débit de gaz vecteur se trouve dans une plage de 3 à 10.
11. Verre de montre en matériaux inorganiques optiquement transparents, de préférence en saphir, dans lequel au moins une partie de la surface ou toute la surface est munie d'un revêtement antireflet produit par le procédé selon l'une, quelconque, des revendications 1 à 10 et selon la revendication 8, de sorte que la dispersion de la lumière du revêtement antireflet soit au moins quatre fois inférieure à celle du revêtement antireflet produit par la technique d'évaporation sous vide conventionnelle dans un test de résistance aux rayures.
12. Montre munie d'un verre de montre selon la revendication 11.
13. Système de dépôt chimique en phase vapeur renforcé par plasma (1, 10), configuré pour réaliser le procédé selon l'une, quelconque, des revendications 1 à 10 et selon la revendication 4, le dispositif comprenant un porte-substrat (4) se déplaçant devant le générateur de plasma (6).
14. Système selon la revendication 13, dans lequel le porte-substrat (4) est configuré pour accepter toutes les formes de verre de montre, par exemple plat ou sphérique.
15. Système selon la revendication 13 ou 14, configuré pour réaliser un dépôt sur un côté et sur les deux côtés.
16. Système selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, configuré pour réaliser un enlèvement par attaque complet ou partiel de l'empilement de couches.

Fig. 1

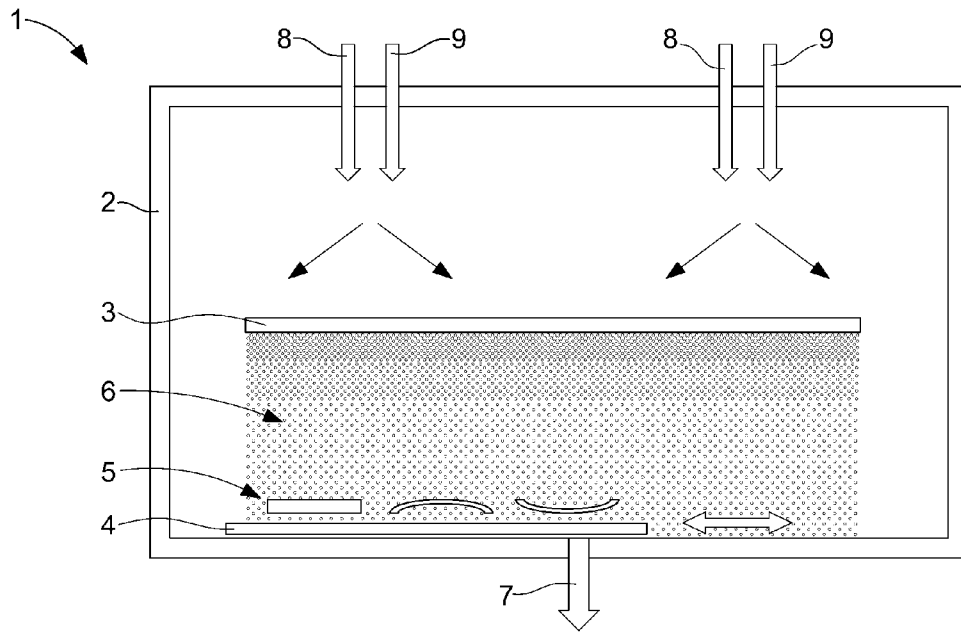


Fig. 2

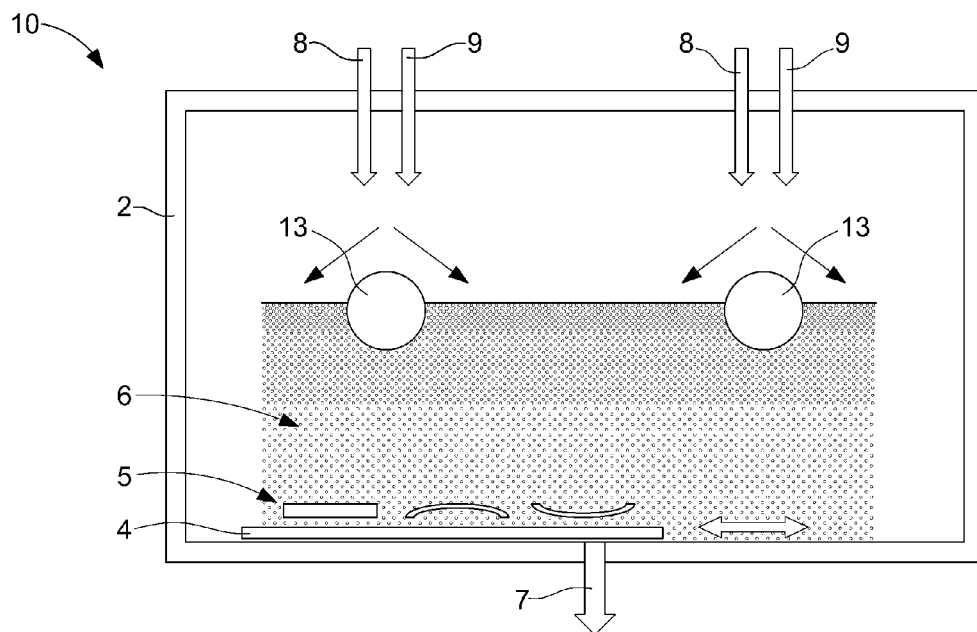


Fig. 3

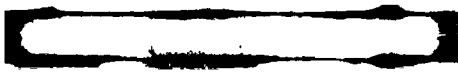
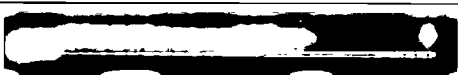
Substrate	Typical scratch picture
Sapphire	
Sapphire coated with evaporation technique	
Sapphire coated according to the invention	

Fig. 4

