

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 janvier 2017 (12.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/006218 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G04B 39/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2016/053871

(22) Date de dépôt international :
29 juin 2016 (29.06.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00977/15 6 juillet 2015 (06.07.2015) CH

(71) Déposant : CARTIER INTERNATIONAL AG
[CH/CH]; 22, Hinterbergstrasse, 6312 Steinhausen (CH).

(72) Inventeur : BRUN, Sébastien; Rue des Quatre-Tilleuls 8,
2063 Vilars (CH).

(74) Mandataire : P&TS SA (AG, LTD.); Av. J.-J. Rousseau
4, P.O. Box 2848, 2001 Neuchâtel (CH).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ATTACHMENT METHOD USING ANODIC BONDING

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FIXATION PAR ASSEMBLAGE ANODIQUE

(57) Abstract : The invention relates to an anodic bonding method for bonding two elements with an intermediate layer. The invention especially, but not exclusively relates to an anodic bonding method for bonding a metallic element and a heterogeneous element, for example a glass, artificial sapphire or ceramic element. The specificity and aim of the present invention is to produce a gas-tight and liquid-tight bond without solder, brazing alloy or organic compound (glue). The present method has multiple industrial applications, including that of making it possible to attach a watch-glass, typically made of mineral glass, sapphire or transparent or translucent ceramics, to a bezel or case middle of a watch case using anodic bonding.

(57) Abrégé : Procédé d'assemblage anodique entre deux éléments avec une couche intermédiaire, notamment, mais pas exclusivement, la présente invention concerne un procédé d'assemblage anodique entre un élément métallique et un élément hétérogène, comme par exemple un verre, un saphir synthétique, ou une céramique. La spécificité et le but de la présente invention est de produire un assemblage étanche aux gaz et aux liquides sans soudure, sans brasure ou soudure et sans composé organique (colle). Parmi ses multiples applications industrielles, le présent procédé permet de fixer une glace de montre pouvant être typiquement en verre minéral, saphir ou autres céramiques transparente ou translucide, à une lunette ou carrure-lunette d'une boîte de montre par la technique de l'assemblage anodique.



WO 2017/006218 A1

Procédé de Fixation par Assemblage Anodique

Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé d'assemblage anodique entre deux éléments avec une couche intermédiaire, notamment, mais pas exclusivement, la présente invention concerne un procédé d'assemblage anodique entre un élément métallique et un élément hétérogène, comme par exemple un verre, un cristal de synthèse, tel que par exemple un saphir, ou une céramique.

[0002] La spécificité et le but de la présente invention est de produire un assemblage étanche aux gaz et aux liquides sans soudure, sans brasure et sans composé organique (colle).

[0003] Parmi ses multiples applications industrielles, le présent procédé permet de fixer une glace de montre pouvant être typiquement en verre minéral, saphir ou autres céramiques transparentes ou translucides, à une lunette ou carrure-lunette d'une boîte de montre par la technique de l'assemblage anodique (anodic bonding). La zone de la boîte de montre sur laquelle est fixée la glace est typiquement en acier inoxydable, en platine, en or, en titane ou en un des alliages associés à ces matériaux. Les matériaux précités peuvent indifféremment être revêtus de rhodium ou toute autre matière utilisée pour la fabrication de boîtes de montres ou de produits de bijouterie ou de joaillerie. La glace peut être totalement ou en partie revêtue d'une couche antireflet, sans que cela interfère avec le procédé d'assemblage.

[0004] La présente invention permet aussi la fixation des glaces de fond. On peut également, par le procédé de l'invention, joindre des éléments d'entraînement à une lame transparente, réalisant ainsi un engrenage invisible, ou une montre mystérieuse.

Etat de la technique

- [0005]** Le procédé d'assemblage anodique (anodic bonding) est utilisé dans le domaine général de la microtechnique, plus particulièrement dans les secteurs biomédicaux, aérospatiaux et en électronique. Dans ces domaines, notamment en microélectronique et les domaines voisins, les assemblages anodiques sont surtout utilisés pour les films et couches minces et plates notamment comme des wafers de métal, de verre et de silicium. Le procédé nécessitant de températures relativement élevées, il est en général utilisé pour assembler des matériaux avec des coefficients de dilatation thermique proches, afin de limiter les contraintes liés aux différences de contraction.
- 5
- [0006]** Dans la technique connue, l'assemblage anodique est principalement réservé au jointage du verre, notamment du verre Pyrex® ou borofloat® (verres au borosilicate).
- 10
- [0007]** Par le même principe de limitation des contraintes, des assemblages anodiques de petites tailles et de faible masse ou des éléments non soumis à des forces mécaniques externes, ont été décrits dans le secteur horloger dans le document JP08166469A, pour fixer une plaque de verre sur un cadran métallique ou en silicium. Le brevet JP05080163A décrit également la fixation d'index en silicium apposés sur une plaque en verre du cadran par l'assemblage anodique. Les procédés connus ne permettent toutefois pas l'assemblage de
- 15
- 20
- composantes massives, soumises à des contraintes mécaniques élevées, et devant résister aux chocs, notamment lorsque les pièces à joindre sont réalisés avec des matériaux hétérogènes, avec des coefficients de dilatation dissimilaires, comme c'est le cas pour l'acier inoxydable et le saphir utilisé pour réaliser les glaces de montre.

Bref résumé de l'invention

- 25
- [0008]** Un but de la présente invention est de proposer un procédé d'assemblage exempt des limitations des procédés d'assemblage anodique connus, en particulier un procédé permettant d'obtenir des liaisons plus solides

et étanches. Avantageusement, le procédé se déroule à basse température, bien inférieure aux températures de transition ou de fusion des matériaux employés.

[0009] Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé d'assemblage anodique qui permette l'union de matériaux hétérogènes, sans être limité aux verres au borosilicate. L'assemblage décrit permet de réaliser des liaisons métal sur métal, métal sur non-métal et non métal sur non métal.

[0010] On peut par exemple assembler des éléments en acier inoxydable, titane, or, platine ou tout autre métal, des éléments de verre ordinaire, verre minéral, quartz, saphir synthétique (Al_2O_3), silicium, ou de céramique transparente ou translucide basés sur des compositions d'alumine, yttria, spinelle, ou autres compositions monocristallines, poly cristallines, ou amorphes. Les faibles températures impliquées par le procédé de l'invention permettent aussi son application à des assemblages comportant des éléments en matériaux synthétique et/ou composite.

[0011] Selon l'invention, ces buts sont atteints notamment au moyen de l'objet de la revendication 1.

[0012] Contrairement aux réalisations conventionnelles, l'assemblage proposé par la présente invention permet la liaison d'un grand nombre de matériaux par le biais de couches intermédiaires, ceci dans l'objectif de consolider le lien, augmenter la vitesse de diffusion et de permettre l'assemblage pour une plus grande gamme de matériaux et des pièces plus massives, soumises à de fortes contraintes et devant résister aux chocs.

[0013] Préféablement, la couche intermédiaire est une couche isolante ou semi-conductrice. Elle peut être une pièce rapportée (par exemple une mince lame de verre) ou, préféablement, une couche déposée par un procédé de dépôt physique ou chimique (PVD, PE-CVD, Sol-gel, galvanoplastie). En alternative, la couche intermédiaire peut être une couche de passivation naturelle ou forcée, par exemple une couche d'oxyde sur un élément métallique en acier ou titane.

[0014] Les éléments de l'assemblage sont amenés en contact intime au niveau atomique par un champ électrique d'intensité suffisante. On croit, sans vouloir être limité par la théorie, que l'application d'un champ électrique permet la migration d'atomes et ions dans et de la couche intermédiaire, ainsi
5 que la création de gradients chimiques et de charge, donnant ainsi lieu à des liens covalents et/ou ioniques entre les éléments de l'assemblage. De manière importante, le champ électrique comporte une composante variable, pulsée ou alternée, et une composante continue. De préférence, les fréquences caractéristiques de la composante variable pulsée ou alternée sont
10 essentiellement au-dessus de la fréquence de relaxation diélectrique des matériaux utilisés et se situent entre 0.1 et 100 kHz.

[0015] La stabilité et la force du lien anodique peuvent être améliorées considérablement en fonctionnalisant les surfaces avant l'application du champ électrique par un bombardement au plasma, notamment par des plasmas riches
15 en oxygène.

[0016] Bien que la présente description ait présenté des exemples liés à la fabrication de montres, la présente invention admet aussi d'autres applications à l'horlogerie, et aussi à la bijouterie, à la maroquinerie, à la lunetterie, et à la production d'instruments d'écriture. L'invention n'est pas non plus limitée à la
20 production d'éléments décoratifs, mais permet également l'assemblage d'éléments techniques composites pour des mouvements de montre, des instruments d'optique, des dispositifs médicaux, et une grande variété d'articles et produits qui utilisent du verre ou des céramiques.

Brève description des figures

[0017] Des exemples de mise en œuvre de l'invention sont indiqués dans la
25 description illustrée par les figures annexées dans lesquelles :

- Les figures 1a et 1b illustrent schématiquement deux dispositifs d'assemblage permettant de mettre en œuvre le procédé de l'invention.
- La figure 2 illustre des étapes du procédé inventif.

- Les figures 3a et 3b montrent des procédés de masquage sélectif.
- La figure 4 montre schématiquement et de façon simplifiée la section d'un assemblage réalisé par le procédé de l'invention et les profils de concentration certains éléments chimiques.

Exemple(s) de mode de réalisation de l'invention

5 **[0018]** Dans un mode de réalisation qui sera décrit en détail par la suite, le procédé de l'invention est appliqué à la fixation d'une glace de montre sur une boîte ou sur une lunette de montre. Il faut toutefois comprendre que l'invention peut aussi être appliquée à l'assemblage de tout autre objet ou composant. La description sera mieux comprise avec référence à la figure 1a qui représente, en
10 section, un assemblage tel que décrit dans un dispositif d'assemblage anodique.

[0019] On choisit une pièce d'une boîte de montre devant recevoir la glace, par exemple la lunette ou la carrure ; cette pièce 20 peut être fabriquée avec tous les matériaux utilisés normalement pour la réalisation de montres. On peut citer, par exemple :

- 15
- acier inoxydable,
 - or, ou alliages à base d'or,
 - platine,
 - titane,
 - céramique,

20 cette liste n'est pas exhaustive.

[0020] La pièce destinée à recevoir la glace peut être réalisée par n'importe quel procédé connu, par exemple par usinage, étampage, laminage, impression 3D, ou tout autre procédé. Il est important que la face en contact avec la glace

soit parfaitement plane et exempt d'aspérités à l'échelle microscopique, afin de permettre un contact intime. Selon les besoins et la nature des matériaux employés cela peut être obtenu par polissage mécanique et/ou électrochimique, par exemple.

5 **[0021]** La glace 10 est réalisée par un matériau transparent idoine, par exemple :

- Saphir synthétique (Al_2O_3),
- Verre minéral,
- Quartz (SiO_2),

10 • Céramique transparente, par exemple :

- comprenant des oxydes d'Yttrium (Yttralox®) ou des composés binaires Ytria/Magnesia,
- basés sur des spinelles d'oxynitrures d'Aluminium (Alon®) ou d'oxydes de Magnésium et Aluminium,

15 - autres céramiques optiques.

[0022] La surface de contact de la glace est polie chimiquement ou mécaniquement afin d'épouser parfaitement la surface correspondante de la lunette et/ou du cran de glace.

20 **[0023]** On développe ensuite une couche intermédiaire 23 sur la surface de contact de la lunette 20, et/ou de la glace 10. De préférence celle-ci est une couche mince déposée par un procédé de déposition physique ou chimique (PVD, PE-CVD, Sol-gel, galvanoplastie). Des résultats très satisfaisants ont été obtenus par des couches métalliques déposées par un procédé PVD, par exemple des couches de titane oxydé, ou par des couches d'oxydation naturelle
25 fonctionnalisées par plasma riche en oxygène.

- [0024]** On a constaté que le procédé de l'invention ne requiert pas une composition chimique homogène de la couche intermédiaire 23. Bien au contraire, des couches présentant un gradient chimique et/ou d'oxydation ont fourni des résultats supérieurs en termes d'adhérence, solidité de la liaison et rapidité d'assemblage. Selon un exemple, la couche intermédiaire 23 présente une épaisseur entre 1 nm et 10 μm et sa composition varie du titane pur, dans les régions plus profondes, à l'oxyde TiO_2 en surface, en passant par toutes les stœchiométries intermédiaires. Comme on le verra par la suite, il est avantageux accentuer ce gradient chimique avec des expositions à un plasma réactif.
- 10 **[0025]** Plusieurs matériaux se prêtent à la déposition de la couche intermédiaire 23. Des couches de titane, comme on dit, ont donné des excellents résultats, mais l'invention peut être répliquée avec d'autres matériaux, par exemple Zr, Hf, Fe, Si, Al, Cr, Ni, invar parmi d'autres. Le gradient chimique peut être obtenu par oxydation, nitruration, carburation, par exemple, en sorte
- 15 que la composition de la couche peut être de type Ti_xO_y , Si_xO_y , Si_xN_y , ou Al_xO_y . La couche intermédiaire peut être enrichie par des atomes / ions mobiles tels que Li, Na, K, Ca, Be, ou halogènes.
- [0026]** Lorsque le substrat est métallique, comme c'est le cas d'une lunette 20 en acier inoxydable, la couche intermédiaire 23 peut être une couche d'oxyde naturelle, se développant spontanément suite à l'exposition à l'air, ou forcée, par exposition à une atmosphère ou à un plasma réactif.
- [0027]** La couche intermédiaire 23 peut être obtenue, dans des variantes de l'invention, par un procédé de déposition physique en une atmosphère réactive de composition variable. On peut par exemple déposer une couche par
- 25 pulvérisation cathodique, en atmosphère inerte, dans une première phase, et avec une concentration progressivement croissante de gaz réactif (typiquement oxygène) ensuite. En cette variante, la couche 23 est activée par exposition à un plasma chimiquement en même temps qu'elle est déposée. Par ce procédé on peut obtenir des couches présentant le gradient chimique souhaité.
- 30 **[0028]** Dans des variantes possibles, la couche intermédiaire peut être une pièce rapportée, par exemple une mince lame de verre.

[0029] La Figure 1a représente très schématiquement un dispositif d'assemblage permettant de réaliser le procédé inventif. La glace 10 est positionnée sur la face supérieure de la lunette 20 dans une enceinte 40. Des moyens de chauffage 45 permettent de maintenir les pièces à une température
5 voulue. Caractéristiquement, l'invention se déroule à des températures inférieures à celles des procédés d'assemblage anodique conventionnels. La température est préférablement inférieure à 250°C. Des résultats très satisfaisants ont été obtenus à des températures de 200 °C, 150 °C, 100 °C, et même de 75 °C. En aucun cas la température ne sera proche de celle de fusion
10 ou de transition vitreuse des matériaux employés.

[0030] La glace est connectée à une électrode 31 et la lunette est connectée à une contre électrode 32, auxquels on connecte une source de tension 30. La source tension produit un champ électrique qui engendre une migration d'ions entre la pièce 20, la couche 23 et la pièce 10.

[0031] De préférence, la tension générée par la source 30 comporte une composante continue (sa valeur moyenne ou tension DC offset) dans les limites de ce qui est généralement employé dans les procédés d'assemblage anodique, soit dans l'intervalle 0.1-15 kV, selon l'épaisseur des pièces à joindre et la rigidité diélectrique de l'assemblage. Selon l'invention, on a constaté que la
20 qualité de l'assemblage s'améliore considérablement lorsqu'une composante AC ou pulsée est superposée à la composante continue. L'amplitude de la composante AC ou la hauteur des impulsions est de préférence comparable à celle de la composante continue, et la fréquence caractéristique sera supérieure à 100 Hz, par exemple de 1 kHz, 10 kHz, ou plus. Caractéristiquement, la
25 fréquence caractéristique de la composante AC ou des impulsions est également de préférence supérieure aux fréquences de relaxation diélectrique des matériaux utilisés.

[0032] Si requis, les pièces 20, 10 peuvent être compressés mécaniquement. On a toutefois constaté que si les surfaces de contact sont méticuleusement
30 polies et propres, un tel plaquage est souvent superflu. Les vitesses d'assemblage sont de l'ordre de quelques mm²/minutes.

[0033] Entre la couche intermédiaire 23 et le substrat 20 on peut déposer des couches minces avec une fonction esthétique ou physique tels que les fonctions antireflets (si le substrat 20 est transparent, par exemple), ou pour améliorer l'adhésion, ou pour tout autre but. Ces couches supplémentaires ne
5 sont pas représentées sur les figures. La transition entre les matériaux des couches peut être discontinue ou graduelle.

[0034] Le procédé de l'invention n'est pas limité à l'assemblage de deux éléments. La figure 1b illustre schématiquement un assemblage avec un substrat intermédiaire 15 entre le premier élément 10 et le second élément 20. Des
10 couches intermédiaires 13, 23 sont présentes à chaque interface. Le nombre d'éléments superposés peut être augmenté à loisir.

[0035] Toute particule chargée placée sous l'influence d'un champ électrique uniforme se déplace à une vitesse proportionnelle à ce champ, le facteur de proportionnalité étant appelé la mobilité électrique de la particule. Cette
15 migration va s'effectuer de l'anode vers la cathode pour les particules chargées positivement, dans le sens opposé pour les particules chargées négativement. Sous l'effet de la migration des ions, on observe une différence de potentiel entre les pièces 10, 20, ce qui engendre un plaquage entre les partenaires induit sous l'effet de forces électrostatiques. La perturbation de l'équilibre
20 thermodynamique influence les populations de porteurs de charge localisés au sein des pièces à assembler et de la couche intermédiaire. Les origines des perturbations peuvent être:

- les inhomogénéités de dopage, d'impuretés, de défauts structuraux et les déformations locales (principalement au voisinage de
25 surface), des contacts et des jonctions
- les forces de champ électrique
- les gradients de température.
- La fréquence appliquée au champ électrique

[0036] Lorsque le champ électrique ainsi que la température sont interrompues, les porteurs de charges tendent vers un état d'équilibre correspondant à des régimes permanents définis par des conditions initiales et aux bords, selon des mécanismes typiques :

- 5 - la diffusion des porteurs dans des gradients de concentration
- le déplacement des porteurs dans des champs électriques internes
- la génération et la recombinaison de porteurs qui peuvent être intrinsèques ou faire intervenir des centres de recombinaison et des
- 10 pièges.

[0037] Les propriétés relatives aux courants électriques et aux déplacements de porteurs de charge sous l'influence de forces appliquées sont appelées phénomènes de transport. Parmi les phénomènes de transport, la mobilité, qu'elle soit par exemple des lacunes, des impuretés, des porteurs de charges

15 (les matériaux sont différenciés par la longueur de Debye des porteurs majoritaires et leur comportement est notamment décrit par l'équation de continuité) ainsi que la diffusion (basée sur les lois de Fick) sont les mécanismes clés d'assemblage anodique.

[0038] Les paramètres qui influencent le plus la mobilité des porteurs de charge sont la température et le nombre volumique d'impuretés. Parmi les

20 défauts on peut distinguer les impuretés et les lacunes. Il s'agit de ces mêmes lacunes, défauts de Schottky ou de Frenkel entre autres qui facilitent la diffusion des porteurs de charges et qui définissent l'énergie nécessaire à leur diffusion. De plus déplacer une lacune à travers un cristal demande beaucoup moins de

25 travail que de contraindre un ion à se déplacer à travers un réseau d'ions dense d'un cristal. La conduction ionique dépend du mouvement des lacunes. Les impuretés qui contribuent à la densité de porteurs de charge sont appelées « donneurs » si elles apportent des électrons supplémentaires et « accepteurs » si elles apportent des trous supplémentaires. A noter que la vitesse du

phénomène de l'assemblage anodique dépend de la quantité de défauts et de la température notamment.

- [0039]** Le choix de la ou des couches intermédiaires dépend fortement des "propriétés" des porteurs de charge. La composition chimique de la ou des couches est naturellement importante puisque les phénomènes de transport dépendent des caractéristiques des liaisons atomiques. Les liaisons créées lors du processus d'assemblage anodique sont des liaisons de type covalentes majoritairement. Ces liaisons fortes s'établissent par la mise en commun d'une paire d'électrons issus de chacun des porteurs de charges.
- 10 **[0040]** D'autres paramètres ont leurs importances telles que l'épaisseur des pièces à assembler ainsi que l'épaisseur de la zone de déplétion. Les limitations d'épaisseurs dépendent des tolérances au plan des lunettes et des glaces et sont comprises entre 1-1000 nm.
- 15 **[0041]** La figure 2 représente schématiquement une succession d'étape du procédé inventif. La pièce 20, usinée et polie est d'abord nettoyée (étape a) par des bains de lessivages, ou par ultrason, ou par toute procédé de lavage 50 approprié. Ensuite (étape b) on crée une couche intermédiaire d'assemblage par déposition PVD 55, comme on a discuté plus haut, ou par tout autre procédé idoine. L'étape c) représente l'élément 20 avec la couche intermédiaire 23
- 20 activée (l'élément 10 avec une autre couche intermédiaire 13 ne sont pas montrés dans l'étape c) de la figure).
- [0042]** La surface ou les surfaces à joindre sont préférablement activées par un bombardement de plasma réactif 60 (étape d). Les caractéristiques chimiques et physiques du plasma seront choisies en fonction de la chimie
- 25 souhaitée pour la couche intermédiaire. Par exemple, des plasmas d'oxygène appliqués à des couches de titane ou d'acier ont donné des assemblages très satisfaisants en termes de solidité et rapidité. L'activation a lieu si possible, dans le même réacteur dans lequel on réalise la déposition 55.
- [0043]** Les surfaces activées sont sensibles à l'air, pour cette raison il est
- 30 préférable compléter l'assemblage rapidement après l'étape d). Les éléments 10

et 20 sont mis en contact et chauffée (étape e), puis le champ électrique est appliqué par les électrodes 31, 32 (étape f) pour un temps déterminé, jusqu'à l'obtention du lien anodique.

5 **[0044]** Il est souvent nécessaire d'appliquer les couches intermédiaires 23, 13 sélectivement sans couvrir entièrement la surface des pièces à joindre. Il ne serait pas envisageable d'appliquer une couche de Ti/TiO₂ sur toute la surface d'une glace de montre, par exemple, car ces matériaux ne sont pas transparents. Des assemblages sélectifs sont requis par beaucoup d'autres applications.

10 **[0045]** La figure 3a illustre une possibilité d'obtenir un tel assemblage. La pièce 20 est initialement couverte partiellement par un revêtement protecteur ajouré 70 qui couvre partiellement la surface, en laissant exposé seulement les régions devant être jointes. Le revêtement protecteur ou masque 70 peut être réalisé par l'application de résines photosensibles, ou par tout autre procédé approprié.

15 **[0046]** A l'étape suivante, une couche mince 84 est déposée sur l'ensemble de la pièce. Préférentiellement la couche 84 a aussi la fonction de couche intermédiaire pour liaison anodique. Elle peut être homogène ou comprendre plusieurs couches empilées de composition chimique hétérogène. La dissolution ou l'attaque chimique du masque 70 laisse sur la surface des régions en saillie 90
20 qui serviront d'encrage à l'assemblage.

[0047] L'élément 10 est superposé, et l'assemblage est réalisé par application d'un champ électrique et de chaleur, comme expliqué plus haut. Préférentiellement le champ électrique comporte une composante continue et une composante alternée ou pulsée.

25 **[0048]** La figure 3b illustre une variante du procédé de l'invention dans laquelle la sélection des régions à traiter est réalisée par un procédé d'attaque sélectif du substrat. Initialement, l'élément 20 est masqué par un revêtement protecteur 70 qui couvre uniquement les régions destinées à être jointes. Les régions non protégées subissent une attaque sélective, par exemple par un bain

chimique corrosif, un plasma, un bombardement ionique, un faisceau laser, ou tout autre moyen approprié, laissant en saillie les régions 90.

[0049] La liaison est complétée par la superposition de la pièce 10 et l'application d'une tension électrique à température contrôlée, comme dans les
5 exemples précédentes. Préférentiellement le champ électrique comporte une composante continue et une composante alternée ou pulsée.

[0050] Dans l'exemple représenté, la couche intermédiaire 13 est déposée sur l'élément 10 et couvre toute sa surface. En un mode de réalisation alternatif, non représenté sur la figure, elle pourrait être déposée sélectivement sur la
10 pièce 20, par exemple avant la déposition du masque 70.

Exemple d'assemblage

[0051] La figure 4 représente de façon simplifiée une section d'un assemblage entre un lame 10 de verre de 500 μm d'épaisseur et une lame de saphir 20. Préalablement à l'assemblage, une couche intermédiaire de titane 23 a été déposée par un procédé de pulvérisation cathodique sur le saphir, pour
15 une épaisseur total d'un micromètre environ.

[0052] La déposition de la couche intermédiaire 23 a eu lieu d'abord en atmosphère inerte (par exemple argon), et en présence d'une concentration progressivement croissante d'oxygène ensuite. La composition chimique de la couche intermédiaire change avec continuité du titane pur à l'oxyde de Titane
20 TiO_2 (région 25), en passant par toutes les stœchiométries intermédiaires.

[0053] L'assemblage a été ensuite obtenu par l'application d'un champ électrique comprenant une composante continue -2.4 kV (polarité de l'électrode appliquée à la lame de verre 10) superposée à une composante pulsée en onde carrée de 1.2 kV à 1 kHz pour 12.5 minutes à 200°C.

25 **[0054]** La figure 4 a été obtenue à partir d'une analyse SEM-EDX (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray analysis) d'une tranche de l'assemblage. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la nature

chimique des couches analysées. Le cadre sur la droite de la figure 4 montre les profils de concentration de différentes espèces atomiques. Il est à noter que les diagrammes de concentration ne sont pas tous à la même échelle, et ont été décalés pour améliorer la lisibilité.

- 5 **[0055]** Les diagrammes montrent clairement la présence d'un gradient chimique d'oxydation à l'intérieur de la couche intermédiaire 23 et une zone riche en sodium, due à la migration des ions Na dans le verre sous l'effet du champ électrique, ce qui est caractéristique des liaisons anodiques.

Numéros de référence employés sur les figures**[0056]**

- 10 premier élément
- 13 couche intermédiaire du premier élément
- 15 substrat intermédiaire
- 16 couche enrichie en sodium
- 17 couche appauvrie en sodium
- 20 deuxième élément
- 23 couche intermédiaire du deuxième élément
- 25 gradient d'oxydation
- 30 source de tension
- 31 électrode
- 32 électrode
- 40 enceinte
- 45 chauffage
- 50 lavage
- 55 déposition
- 60 activation de surface
- 70 masque
- 84 déposition
- 86 ablation
- 90 site active
- 100 ligne de scansion

Revendications

1. Procédé d'assemblage par liaison anodique entre un premier substrat et un second substrat comprenant :
 - interposition d'une couche intermédiaire entre le premier et le second substrat;
 - assemblage des substrats à une température d'assemblage déterminée;
 - Application d'une tension électrique entre le premier et le second substrat. ,
- 10 **caractérisé en ce que** ladite tension électrique comporte une composante pulsée ou AC.
2. Procédé d'assemblage selon la revendication précédente, dans lequel la ladite tension électrique comporte une composante DC.
3. Procédé d'assemblage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite température d'assemblage est inférieure à 300 °C, préférablement non supérieure à 200 °C.
- 15 4. Procédé d'assemblage selon la revendication précédente, dans lequel ladite composante pulsée ou AC a une fréquence supérieure à 50 Hz, préférablement supérieure à 100 Hz.
5. Procédé d'assemblage selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite couche intermédiaire est une couche en verre.
- 20 6. Procédé d'assemblage selon la revendication précédente, dans lequel la couche intermédiaire présente un gradient chimique et/ou un gradient d'oxydation.

7. Procédé d'assemblage selon l'une des revendications de 1 à 3, dans lequel ladite couche intermédiaire est une couche d'oxyde de titane.
8. Procédé d'assemblage selon la revendication précédente, comprenant une étape de déposition d'une couche mince oxydable sur un des substrats, suivie d'une étape d'oxydation.
9. Procédé d'assemblage selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape de fonctionnalisation de ladite couche intermédiaire par un plasma réactif, par exemple un plasma riche en oxygène.
10. Procédé d'assemblage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit premier substrat est métallique, par exemple un substrat en acier, acier inoxydable, titane, or, aluminium, platine ou en un des alliages associés à ces matériaux et ledit second substrat est une céramique, ou un verre, ou un matériau isolant cristallin, notamment un saphir synthétique.
11. Composante pièce d'horlogerie, produit de maroquinerie, article décoratif, un bijou, lunettes ou instrument d'écriture, comprenant un élément assemblé par le procédé d'assemblage selon l'une des revendications précédentes, par exemple :
- verre de montre ;
 - verre de fonds de montre ;
 - index de cadran ;
 - engrenage invisible comprenant une lame transparente assemblée à un élément d'entraînement.

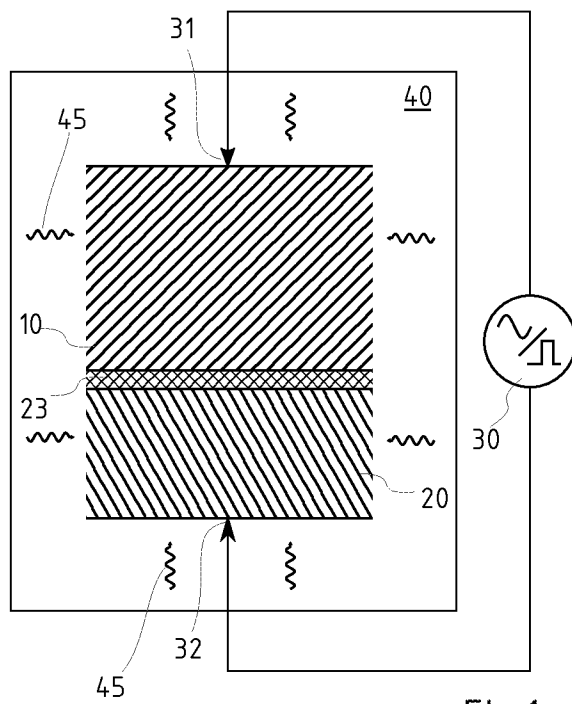


Fig.1a

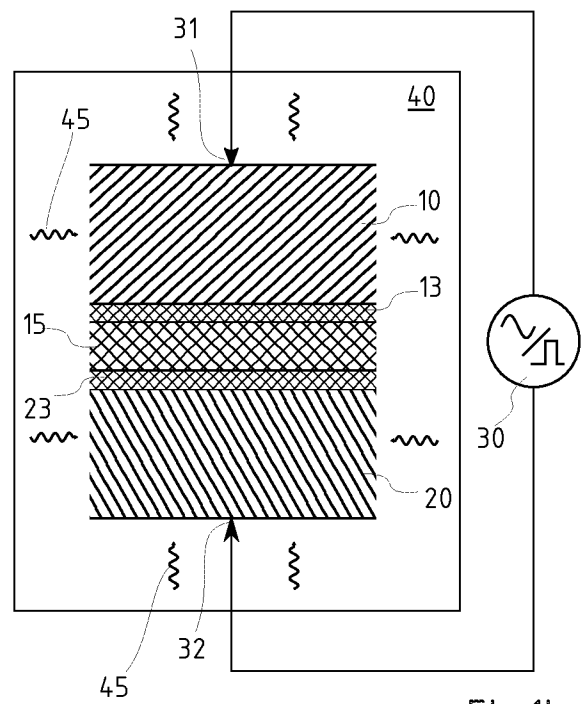


Fig.1b

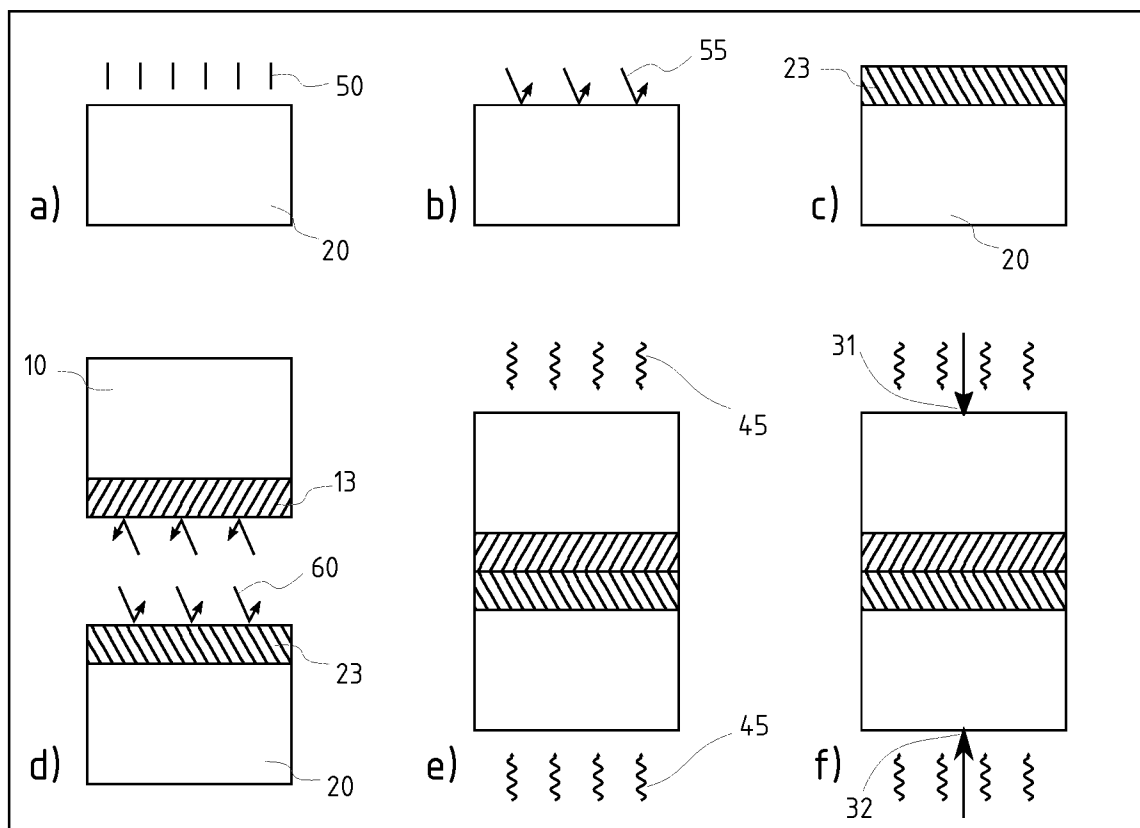
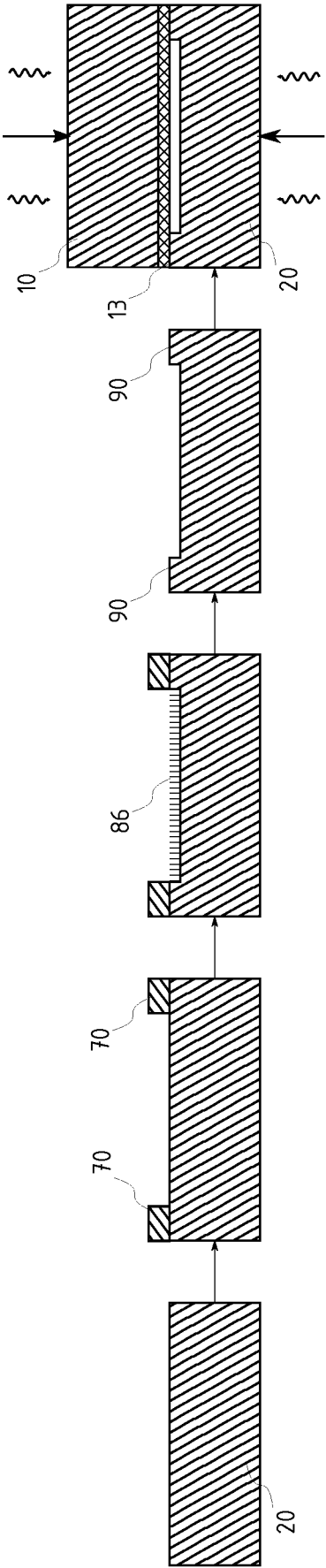
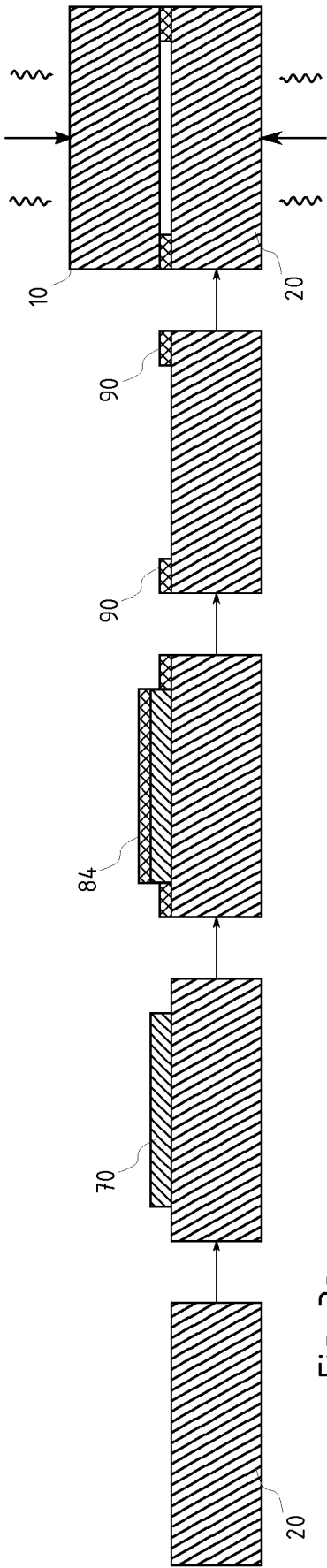


Fig.2



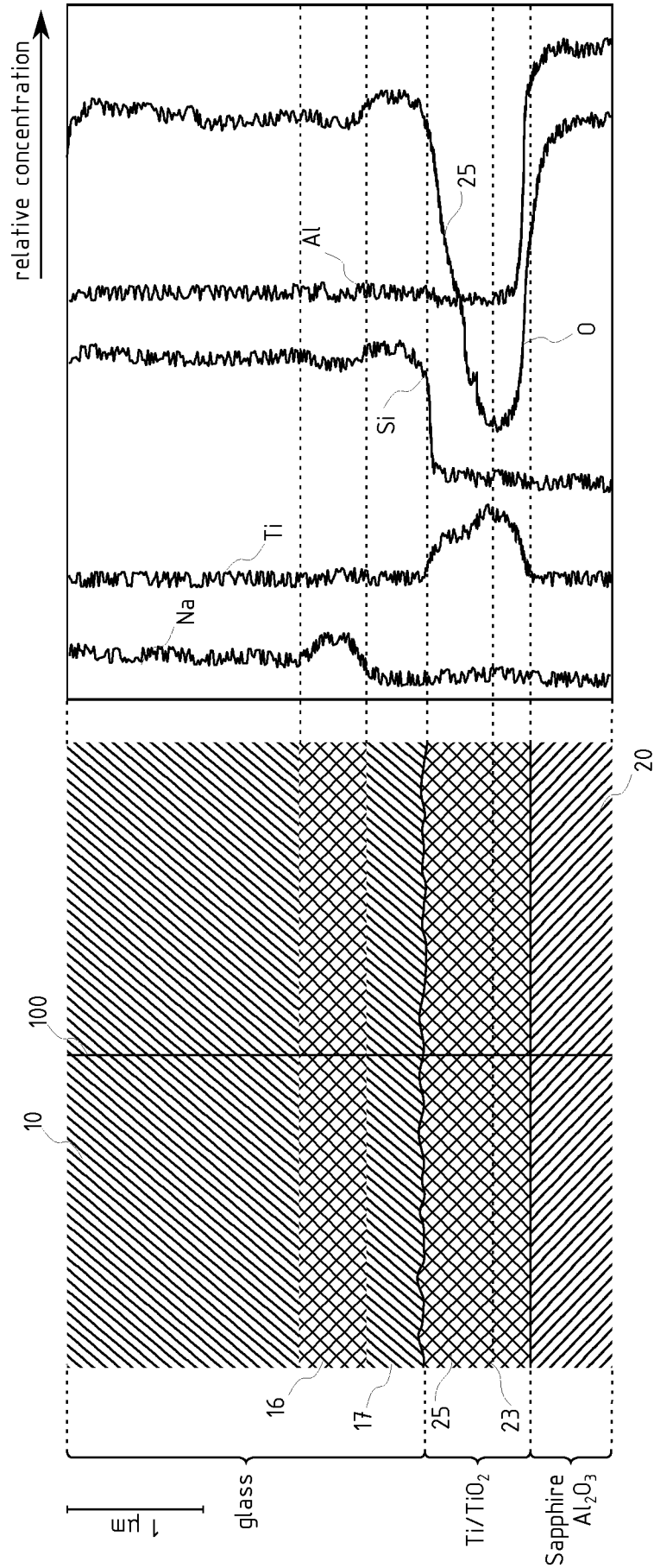


Fig.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2016/053871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G04B39/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G04B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 680 529 A (MALLORY & CO. INC.) 4 November 1966 (1966-11-04)	1,2,10
Y	page 7 - page 8; claims 16-20 page 11	3-9,11
Y	----- CH 678 680 A3 (BURG ROLF [CH]; ERNST FLURY DUENNSCHICHTTECHNI [CH]) 31 October 1991 (1991-10-31)	3-9,11
A	abstract; claim 1; figure 2 -----	1,2,10
X,P	WO 2015/104252 A2 (CARTIER CRÉATION STUDIO SA [CH]) 16 July 2015 (2015-07-16) pages 3-4; claims 1-3; figure 1 -----	1-3,5-7, 9-11
A	JP H05 80163 A (SEIKO EPSON CORP) 2 April 1993 (1993-04-02) cited in the application abstract -----	1-11
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2016

Date of mailing of the international search report

18/10/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Musielak, Marion

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2016/053871

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H08 166469 A (CITIZEN WATCH CO LTD) 25 June 1996 (1996-06-25) cited in the application abstract -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2016/053871

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 680529 A	04-11-1966	BE 680529 A	04-11-1966
		CH 451273 A	15-05-1968
		DE 1665042 A1	08-10-1970
		DK 127988 B	11-02-1974
		FR 1478918 A	28-04-1967
		GB 1138401 A	01-01-1969
		IL 25656 A	17-09-1970
		JP S5328747 B1	16-08-1978
		NL 6606217 A	07-11-1966
		NO 119844 B	13-07-1970
		SE 351518 B	27-11-1972
		US 3397278 A	13-08-1968

CH 678680 A3	31-10-1991	-----	-----
WO 2015104252 A2	16-07-2015	CN 105960611 A	21-09-2016
		WO 2015104252 A2	16-07-2015

JP H0580163 A	02-04-1993	NONE	

JP H08166469 A	25-06-1996	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2016/053871

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. G04B39/02

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

G04B C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BE 680 529 A (MALLORY & CO. INC.) 4 novembre 1966 (1966-11-04)	1,2,10
Y	page 7 - page 8; revendications 16-20 page 11	3-9,11
Y	----- CH 678 680 A3 (BURG ROLF [CH]; ERNST FLURY DUENNSCHICHTTECHNI [CH]) 31 octobre 1991 (1991-10-31)	3-9,11
A	abrégé; revendication 1; figure 2	1,2,10
X,P	----- WO 2015/104252 A2 (CARTIER CRÉATION STUDIO SA [CH]) 16 juillet 2015 (2015-07-16) pages 3-4; revendications 1-3; figure 1	1-3,5-7, 9-11
A	----- JP H05 80163 A (SEIKO EPSON CORP) 2 avril 1993 (1993-04-02) cité dans la demande abrégé	1-11
	----- -/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 octobre 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/10/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Musielak, Marion

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2016/053871

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP H08 166469 A (CITIZEN WATCH CO LTD) 25 juin 1996 (1996-06-25) cité dans la demande abrégé -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2016/053871

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 680529	A	04-11-1966	BE 680529 A	04-11-1966
			CH 451273 A	15-05-1968
			DE 1665042 A1	08-10-1970
			DK 127988 B	11-02-1974
			FR 1478918 A	28-04-1967
			GB 1138401 A	01-01-1969
			IL 25656 A	17-09-1970
			JP S5328747 B1	16-08-1978
			NL 6606217 A	07-11-1966
			NO 119844 B	13-07-1970
			SE 351518 B	27-11-1972
			US 3397278 A	13-08-1968

CH 678680	A3	31-10-1991	-----	
WO 2015104252	A2	16-07-2015	CN 105960611 A	21-09-2016
			WO 2015104252 A2	16-07-2015

JP H0580163	A	02-04-1993	AUCUN	

JP H08166469	A	25-06-1996	AUCUN	
