

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 713 970 A1**

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

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

(51) Int. Cl.: **C25D 1/00** (2006.01)
G04D 3/00 (2006.01)
C22C 9/06 (2006.01)
C25D 3/58 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
B81C 99/00 (2010.01)
G04B 15/14 (2006.01)

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 00906/17

(22) Date de dépôt: 12.07.2017

(43) Demande publiée: 15.01.2019

(71) Requéant:
Société anonyme de la Manufacture d'horlogerie
Audemars Piguet & Cie, Route de France 16
1348 Le Brassus (CH)

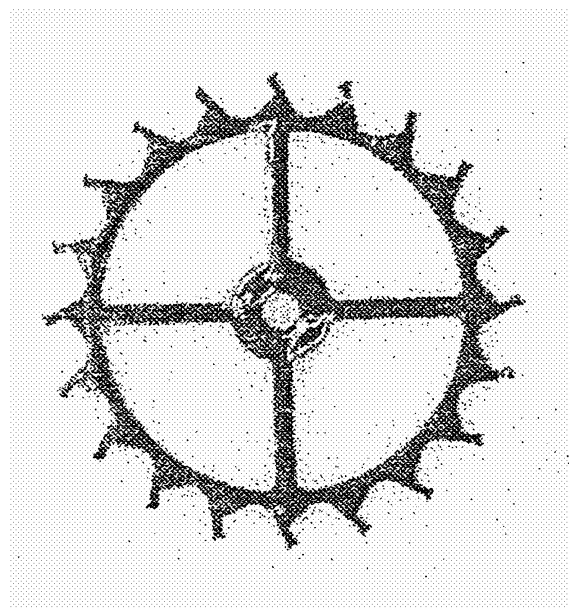
(72) Inventeur(s):
Sandra Guadalupe-Maldonado, 1143 Apples (CH)
Tiavina Niaritsiry, 1347 Le Sentier (CH)
Cédric Frantz, 3613 Steffisburg (CH)
Laeticia Philippe, 3012 Berne (CH)

(74) Mandataire:
per Mens Intellectual Property Consulting Sàrl,
Rue Agasse 54
1208 Genève (CH)

(54) **Composant horloger en alliage binaire CuNi amagnétique.**

(57) La présente invention propose un composant horloger monolithique, constitué d'un alliage binaire CuNi amagnétique, ledit composant étant obtenu par un procédé comprenant la réalisation d'un moule dudit composant par photolithographie et une étape d'électrodéposition.

Le procédé de fabrication du composant horloger monolithique est choisi parmi les procédés de type UV-LiGA.



Description

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention a pour objet un composant horloger monolithique.

[0002] Par composant horloger monolithique au sens de la présente invention, on entend un composant fait d'une seule pièce, destiné à être incorporé dans une pièce d'horlogerie, telles que montres et chronomètres. Ce genre de composants est utilisé notamment dans le domaine des montres mécaniques.

État de l'art antérieur

[0003] Pour obtenir des performances optimales de pièces clés pour la chronométrie telles qu'un spiral, un balancier ou une roue d'échappement, il est important de s'affranchir autant que possible des effets du magnétisme. Une solution très partielle peut consister en l'utilisation de blindages magnétiques à l'aide de matériaux attirant les lignes de champ magnétique et les déviant des composants sensibles.

[0004] Une autre solution actuelle est l'utilisation du silicium, en particulier pour le spiral. Ce matériau, performant dans cette application, n'était pas utilisé dans l'art horloger traditionnel. L'utilisation de ce matériau n'est toutefois pas exempt de problèmes: étant anisotrope, il peut présenter des variations du module de Young selon la direction des cristaux. Un autre défaut demeure son comportement cassant, lié à sa grande dureté.

[0005] D'autres composants horlogers ont été réalisés par exemple en Elinvar ou avec d'autres alliages ternaires, par exemple FeNiCr, ou avec d'autres matériaux non magnétiques tels que des alliages nickel-phosphore.

[0006] Le document GB 1 156 574 propose la fabrication de ressorts horlogers à faible coefficient thermique en un alliage non magnétique à base de FeNiCr, avec des composants mineurs additionnels. Ce document ne divulgue pas la méthode de fabrication de cet alliage ni la méthode de formage d'un tel ressort. Ce document ne propose donc pas de solution pour la réalisation de composants horlogers de très petite taille.

[0007] Le document EP 2 487 547, qui a pour objet un régulateur de mobiles horlogers incorporant de nombreux composants faits de matériaux différents, mentionne un ressort en matériau non magnétique de type FeNiCr, dont le module d'élasticité varie peu en fonction de la température, réalisable par une technique LiGA (Lithographie, Galvanoformung, Abformung).

[0008] Le document US 2004/0 154 925 décrit la fabrication de MEMS (micro-electro-mechanical Systems) par dépôt électrolytique de matériaux composites constitués d'alliages chargés en nanoparticules, en particulier d'alliages NiCu, Ni étant majoritaire, chargés d'alumine, dans des structures creuses de profondeurs comprises entre 10 et 2000 microns. Selon ce document, ces structures creuses sont réalisées par un procédé X-LiGA.

[0009] Le document CH 705 680 rappelle que la technologie LiGA est employée dans le domaine horloger pour la fabrication de composants en alliages nickel-phosphore, mais peut conduire à des pièces présentant des défauts de résistance à l'usure dans le cas de composants réalisés en ces alliages NiP. Il décrit un procédé d'amélioration de la dureté de certaines zones spécifiques d'un composant réalisé en un alliage NiP₁₂, au moyen d'une étape de recuit.

[0010] Le brevet européen EP 2 840 169 a pour objet un perfectionnement de traitements de surface de pièces en métal, céramique ou plastique, par dépôts de couches minces CuNi de l'ordre de la dizaine de microns, destinées à augmenter la résistance à la corrosion de ces pièces. Le document décrit un bain de galvanisation à six composantes, comprenant des sels de Ni et de Cu ainsi que des additifs destinés à densifier les couches, ce bain présentant une excellente stabilité chimique, permettant d'abaisser le coût du procédé industriel de galvanisation.

Objectifs de l'invention

[0011] Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des composants horlogers et méthodes de fabrication de l'état de la technique, et notamment de permettre la réalisation de composants horlogers monolithiques non-magnétiques avec une grande liberté de conception au niveau des formes.

[0012] Un autre but est la réalisation de composants en matériau isotrope.

[0013] Un autre but est la réalisation de composants ayant un module de Young élevé, en particulier dans le cas de composants spécifiques tels qu'un ressort spiral.

Solution selon l'invention

[0014] A cet effet, la présente invention propose, sous un premier aspect, un composant horloger monolithique constitué d'un alliage binaire CuNi amagnétique, ledit composant étant obtenu par un procédé comprenant la réalisation d'un moule dudit composant par photolithographie et une étape d'électrodéposition.

[0015] Par ces mesures, l'utilisateur dispose donc de pièces non-magnétiques faites d'un matériau isotrope, de structure cristalline uniforme. Les alliages binaires CuNi amagnétiques présentent une excellente résistance à la fatigue, ainsi qu'à la corrosion, provoquée par exemple par l'eau salée.

[0016] De plus, l'utilisateur dispose de pièces dont le module de Young n'est pas affecté par la direction des cristaux.

[0017] La réalisation de moules qui présentent une forme complémentaire, en creux, à celle des composants horlogers, par photolithographie, offre une grande liberté de conception au niveau des formes en 2D de ces composants horlogers.

[0018] La présente invention propose, sous un deuxième aspect, un procédé du genre susmentionné, choisi parmi les procédés de type UV-LiGA. Ce type de procédé offre une grande sûreté de mise en œuvre et nécessite un équipement technologique beaucoup moins lourd que d'autres procédés photolithographiques, par exemple la technologie X-LiGA.

[0019] Le procédé choisi dans le cadre de l'invention offre une grande latitude de variation des paramètres électrochimiques de l'électrodéposition pour améliorer les propriétés du matériau lors de sa croissance.

[0020] D'autres caractéristiques, ainsi que les avantages correspondants, ressortiront des revendications dépendantes, ainsi que de la description exposant ci-après l'invention plus en détail.

Description brève des dessins

[0021] Les figures annexées représentent, à titre d'exemples, des formes d'exécution de l'invention.

La fig. 1 montre des microphotographies d'alliages CuNi de l'état de la technique.

La fig. 2 montre une microphotographie d'une coupe d'un alliage CuNi selon l'invention.

La fig. 3 montre un diffractogramme de l'alliage selon la fig. 2.

La fig. 4 montre une roue d'échappement selon l'invention.

La fig. 5 montre un ressort spiral selon l'invention.

La fig. 6 est un tableau résumant les conditions opératoires de l'étape d'électrodéposition de deux alliages CuNi selon l'invention.

La fig. 7 est un tableau montrant des variantes de composition de bains d'électrodéposition selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

[0022] L'invention sera maintenant décrite en détail en référence aux figures annexées illustrant, à titre d'exemple, plusieurs formes d'exécution de l'invention.

[0023] La fig. 1 reproduit des microphotographies de cinq alliages NiCu qui ont été préparés par un procédé de métallurgie standard, compression de poudres, suivi d'un frittage dans un four sous vide. Les cinq alliages ont été réalisés par ce moyen avec les compositions suivantes: Ni-5wt%Cu, Ni-10wt%Cu, Ni-20wt%Cu, Ni-30wt%Cu et Ni-50wt%Cu. Les microphotographies montrées sur la fig. 1 sont extraites de l'article «Metallurgically prepared NiCu alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction» par Kunchan Wang et Ming Xia, Materials Chemistry and Physics 186 (2017), pages 61 à 66. Elles montrent une hétérogénéité des microstructures, avec coexistence de deux phases localisées dans des domaines distincts.

[0024] La fig. 2 montre une microphotographie d'une vue en coupe d'un alliage CuNi, réalisée par fraisage ionique et microscopie ionique d'une section d'une pièce obtenue par électrodéposition suivant un procédé LiGA, selon l'invention. Sur la fig. 2, on observe une microstructure de l'alliage caractérisée par une distribution uniforme de grains nanocristallins.

[0025] L'alliage montré à la fig. 2 a été soumis à des analyses par diffractométrie de rayons-X (XRD). Le diffractogramme XRD est montré dans la fig. 3; la taille des grains a été évaluée par l'équation de Scherrer, ainsi que les coefficients de texture associés à chaque plan cristallographique. Il montre un grand pic dans l'orientation (111), ce qui indique la formation de dépôts textures, avec texture le long du plan (111). Un tel pic n'est pas visible dans les diffractogrammes d'alliages obtenus par un procédé de métallurgie standard tel que ci-dessus.

[0026] Il en résulte qu'un alliage binaire CuNi obtenu par un procédé d'électrodéposition selon l'invention a une microstructure métallurgique différente de celle d'un alliage CuNi comprenant les composantes Cu et Ni dans les mêmes proportions, mais obtenu par un procédé de métallurgie standard.

[0027] Par conséquent, un composant horloger monolithique, constitué d'un alliage binaire CuNi amagnétique obtenu par un procédé d'électrodéposition, a une structure métallurgique différente de celle qu'aurait un composant horloger de même forme obtenu par un procédé de métallurgie standard.

[0028] L'homme du métier sait que les composantes Cu et Ni sont miscibles en toutes proportions pour former des alliages binaires, les propriétés magnétiques des alliages étant fonction de ces proportions. Ces alliages présentent des propriétés de type ferromagnétique lorsque la proportion de Ni est supérieure à environ 60% en masse.

[0029] Les composants monolithiques constitués d'un alliage binaire CuNi obtenu par électrodéposition, au sens le plus général de la présente invention, sont ceux qui, de par les proportions des composantes Cu et Ni, sont amagnétiques.

[0030] En particulier, les composants horlogers monolithiques selon l'invention sont constitués d'un alliage binaire Cu(x) Ni(100-x), avec $45 < x < 80$, où x désigne le pourcentage atomique de cuivre. Plus spécifiquement, les composants horlogers monolithiques selon l'invention sont constitués d'un alliage binaire Cu(x) Ni(100-x), avec $55 < x < 75$. En particulier, si x vaut environ 55, où x désigne le pourcentage atomique de cuivre, l'alliage présente une variation thermique minimale des propriétés mécaniques aux températures ambiantes usuelles.

[0031] Les composants horlogers monolithiques selon l'invention sont obtenus, de préférence, à partir d'un bain d'électrodéposition comprenant au moins un sel de Ni^{2+} et un sel de Cu^{2+} , les cations Ni^{2+} étant en excès par rapport aux Cu^{2+} de telle sorte que la réduction de Ni^{2+} est contrôlée par la cinétique alors que la réduction de Cu^{2+} est limitée par le transfert de masse.

[0032] Ledit bain d'électrodéposition peut en particulier comprendre un sel de Ni^{2+} à une concentration de 0,1 M à 0,4 M, et un sel de Cu^{2+} à une concentration 0,04 M à 0,1 M, lesdites concentrations étant ajustées de façon à obtenir une valeur x prédéterminée.

[0033] Le bain peut être réalisé en utilisant le sulfate de Cu, en particulier à une concentration 0,08 M et le sulfate de Ni, en particulier à une concentration de 0,2 M ou 0,3 M. Le bain peut également être réalisé en utilisant le sulfamate de Ni, en particulier à une concentration de 0,2 M, et un sel de Cu choisi parmi le sulfate, le chlorure, le citrate ou le sulfamate à une concentration appropriée de 0,01 M à 0,1 M. D'autres sels de Ni et de Cu peuvent être utilisés sans sortir du cadre de l'invention.

[0034] Le bain d'électrodéposition comprend, de préférence, un agent chélatant, pour les ions Cu^{2+} , en particulier du citrate de Na à une concentration de 0,1 M à 0,2 M, et le pH du bain est ajusté à une valeur de 6, par exemple au moyen de NaOH ou H_2SO_4 .

[0035] Le bain d'électrodéposition comprend, de préférence, des additifs, choisis parmi les agents mouillants, les agents d'écoulement et les agents densifiants, par exemple 1 g/L de saccharine, 2 ml/L de PC-3 et 1 ml/L de Wetting W (additifs commercialisés par A-GAS International).

[0036] Comme mentionné plus haut, le procédé de fabrication d'un composant horloger monolithique selon l'invention est choisi parmi les procédés de type UV-LIGA. Ledit procédé met en œuvre un substrat de lithographie, qui sert de cathode pendant l'étape d'électrodéposition, en particulier un wafer Au/Cr/Si et une résine photorésistante, par exemple de type SU-8 (produits commerciaux). Le principe et les caractéristiques générales de la technologie LIGA sont connus de l'homme du métier et ne seront donc pas exposés ici. Seules les caractéristiques spécifiques destinées à la réalisation des composants horlogers selon l'invention sont exposées ci-dessous.

[0037] Plusieurs mesures pour améliorer la qualité du dépôt, notamment son homogénéité, peuvent être mises en œuvre indépendamment ou simultanément:

[0038] Le substrat ayant reçu son/ses impression(s) peut être exposé à un plasma O_2 avant l'étape d'électrodéposition.

[0039] L'étape d'électrodéposition peut mettre en œuvre une anode constituée d'un métal noble, par exemple Pt, agencée parallèlement à et en regard de la cathode, et, optionnellement, une électrode de référence.

[0040] De préférence, la température du bain d'électrodéposition est maintenue constante pendant l'électrodéposition, en particulier ajustée à 40 °C, et son pH à 6.

[0041] Pour maintenir constante la composition du bain pendant le processus électrochimique, y compris dans les creusures du moule, l'électrodéposition est effectuée en courant pulsé, la durée des impulsions cathodiques étant ajustée entre 5 ms et 2 s, plus particulièrement entre 0,3 s et 1 s, les impulsions étant séparées par des pauses à courant nul pour permettre la relaxation de la couche de diffusion à la surface du dépôt. Pour réduire la durée de l'étape de dépôt, on préfère ajuster les pauses à une durée inférieure à 5 s, plus particulièrement 3 s.

[0042] Dans ce mode d'exécution, une densité de courant comprise entre -1 mA.cm^{-2} et -200 mA.cm^{-2} est appliquée pendant les impulsions cathodiques. Ou encore, un potentiel cathodique vis-à-vis d'une électrode Ag/AgCl, compris entre -0,8 V et -1,6 V est appliqué et maintenu pendant les impulsions.

[0043] De préférence, le processus d'électrodéposition est initié par une impulsion de nucléation avec un potentiel ajusté entre -0,8 V et -1,6 V vis-à-vis d'une électrode Ag/AgCl, ou une densité de courant ajustée entre -1 mA.cm^{-2} et -200 mA.cm^{-2} .

[0044] En particulier, l'impulsion de nucléation peut être effectuée à -1 V vis-à-vis d'une électrode Ag/AgCl pendant 11 s. L'impulsion de nucléation peut être effectuée en mode galvanostatique à une densité de courant moitié de celle des impulsions suivantes.

[0045] De plus, le bain est avantageusement agité pendant l'électrodéposition. L'agitation permet d'augmenter la densité de courant, d'où un processus plus rapide. En effet, les inventeurs ont constaté que dans un même dispositif expérimental – la densité de courant peut être ajustée à environ -390 mA.cm^{-2} par mole/L de Cu^{II} en l'absence d'agitation,

- la densité de courant peut être ajustée à environ -830 mA.cm^{-2} par mole/L de Cu^{II} sous agitation de 150 rpm,
- la densité de courant peut être ajustée à environ -1.3 A.cm^{-2} par mole/L de Cu^{II} sous agitation de 300 rpm,
- un potentiel cathodique de -1.3 V vis-à-vis d'une électrode Ag/AgCl peut être appliqué sous agitation de 300 rpm.

[0046] En fin de processus d'électrodéposition

- celui-ci est poursuivi jusqu'à ce que l'épaisseur du dépôt dépasse l'épaisseur de la couche de résine,
- la surépaisseur du dépôt par rapport à l'épaisseur de consigne du composant horloger est éliminée par polissage,
- la résine est éliminée par voie physicochimique, par exemple au moyen d'un plasma O_2 si la résine est du type SU-8,
- le composant horloger est détaché du substrat, en particulier par dissolution d'au moins la couche superficielle de ce dernier, par exemple avec $1,5 \text{ M KOH}$ à 80°C .

Exemples

Exemple 1: Ressort spiral

[0047] Le ressort spiral montré sur la fig. 5 a été réalisé en alliage $\text{Cu}(55)\text{Ni}(45)$ par procédé LiGA comme exposé ci-dessus, avec les paramètres opératoires de la colonne de gauche du tableau de la fig. 6.

[0048] La pièce obtenue présente les propriétés mécaniques suivantes:

- Module de Young: $110 \pm 10 \text{ G Pa}$
- Dureté: $2,40 \pm 0,13 \text{ G Pa}$
- Fréquence de fonctionnement: 2 Hz
- Amplitude: $217^\circ\text{--}268^\circ$ (en moyenne, en 6 positions).

Exemple 2: Roue d'échappement

[0049] La roue d'échappement montrée sur la fig. 4 a été réalisée en alliage $\text{Cu}(75)\text{Ni}(25)$ par procédé LiGA comme exposé ci-dessus, avec les paramètres opératoires de la colonne de droite du tableau de la fig. 6.

Exemple 3: Bains d'électrodéposition

[0050] La fig. 6 montre des compositions de bains préparés au moyen de sulfates de Ni et de Cu.

[0051] Le tableau de la fig. 7 montre 3 exemples de compositions de bains préparés au moyen de sulfamate de Ni et, respectivement, de citrate, de sulfate et de chlorure de Cu.

[0052] Au vu des explications ci-dessus ayant trait à la structure et au procédé de fabrication des composants horlogers selon la présente invention, il est manifeste qu'un tel composant horloger procure de nombreux avantages et permet d'atteindre les buts énoncés dans l'introduction. Il convient de souligner en particulier que la forme géométrique en 2D d'un tel composant peut être choisie avec une liberté quasi totale par l'horloger concepteur. Le choix des composantes Ni et Cu de l'alliage binaire, entièrement miscibles, permet une grande liberté de sélection des concentrations relatives de ces deux espèces en fonction des contraintes imposées au produit fini.

Revendications

1. Composant horloger monolithique, constitué d'un alliage binaire CuNi amagnétique, ledit composant étant obtenu par un procédé comprenant la réalisation d'un moule dudit composant par photolithographie et une étape d'électrodéposition.
2. Composant horloger monolithique selon la revendication 1, constitué d'un alliage binaire $\text{Cu}(x)\text{Ni}(100-x)$, avec $45 < x < 80$, où x désigne le pourcentage atomique de cuivre.
3. Composant horloger monolithique selon la revendication 1, constitué d'un alliage binaire $\text{Cu}(x)\text{Ni}(100-x)$, avec $55 < x < 75$, en particulier $x = 55$, où x désigne le pourcentage atomique de cuivre.
4. Composant horloger monolithique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit alliage binaire CuNi est obtenu à partir d'un bain d'électrodéposition comprenant au moins un sel de Ni^{2+} et un sel de Cu^{2+} , les cations Ni^{2+} étant en excès par rapport aux Cu^{2+} de telle sorte que la réduction de Ni^{2+} est contrôlée par la cinétique alors que la réduction de Cu^{2+} est limitée par le transfert de masse.
5. Composant horloger monolithique selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit bain d'électrodéposition comprend un sel de Ni^{2+} à une concentration de $0,1 \text{ M}$ à $0,4 \text{ M}$, en particulier de $0,2 \text{ M}$ à $0,3 \text{ M}$, et un sel de Cu^{2+} à une concentration $0,04 \text{ M}$ à $0,1 \text{ M}$, en particulier $0,08 \text{ M}$, lesdites concentrations étant ajustées de façon à obtenir une valeur x prédéterminée.

6. Composant horloger monolithique selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que ledit bain d'électrodéposition comprend de plus un agent chélatant des ions Cu^{2+} , en particulier du citrate de Na, et que le pH du bain est ajusté une valeur de 6.
7. Composant horloger monolithique selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que ledit bain d'électrodéposition comprend de plus des additifs choisis parmi les agents mouillants, les agents brillanturs, les agents nivelants et les agents supprimeurs de stress.
8. Procédé de fabrication d'un composant horloger monolithique selon l'une des revendications précédentes, choisi parmi les procédés de type UV-LiGA.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit procédé met en œuvre un substrat de lithographie Au/Cr/Si et une résine photo-résistante de type SU-8, que ledit substrat est exposé à un plasma O_2 avant l'étape d'électrodéposition et que ledit substrat sert de cathode pendant l'étape d'électrodéposition.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'électrodéposition met en œuvre une anode constituée d'un métal noble, agencée parallèlement à et en regard de la cathode, et, optionnellement, une électrode de référence.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la température du bain d'électrodéposition est maintenue constante pendant l'électrodéposition, en particulier est ajustée à 40°C , son pH à 6, et que le bain est agité pendant l'électrodéposition.
12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que l'électrodéposition est effectuée en courant pulsé, la durée des impulsions cathodiques étant ajustée entre 5 ms et 2 s, plus particulièrement entre 0,3 s et 1 s, les impulsions étant séparées par des pauses à courant nul.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'un courant ajusté à une densité de courant comprise entre -1 mA.cm^{-2} et -200 mA.cm^{-2} est appliqué pendant les impulsions cathodiques.
14. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'un courant ajusté à un potentiel cathodique, vis-à-vis d'une électrode Ag/AgCl, compris entre -0,8 V et -1,6 V est appliqué pendant les impulsions.
15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que le processus d'électrodéposition est initié par une impulsion de nucléation avec un potentiel ajusté entre -0,8 V et -1,6 V vis-à-vis d'une électrode Ag/AgCl, ou une densité de courant ajustée entre -1 mA.cm^{-2} et -200 mA.cm^{-2} .
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'impulsion de nucléation est effectuée à -1V vis-à-vis d'une électrode Ag/AgCl pendant 11 s.
17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'impulsion de nucléation est effectuée en mode galvanostatique à une densité de courant moitié de celle des impulsions suivantes.
18. Procédé selon l'une des revendications 8 à 17, caractérisé en ce
 - que le processus d'électrodéposition est poursuivi jusqu'à ce que l'épaisseur du dépôt dépasse l'épaisseur de la couche de résine,
 - que la surépaisseur de dépôt par rapport à l'épaisseur de consigne du composant horloger est éliminée par polissage,
 - que la résine est éliminée par voie physicochimique, et
 - que le composant horloger est détaché du substrat, en particulier par dissolution d'au moins la couche superficielle de ce dernier.

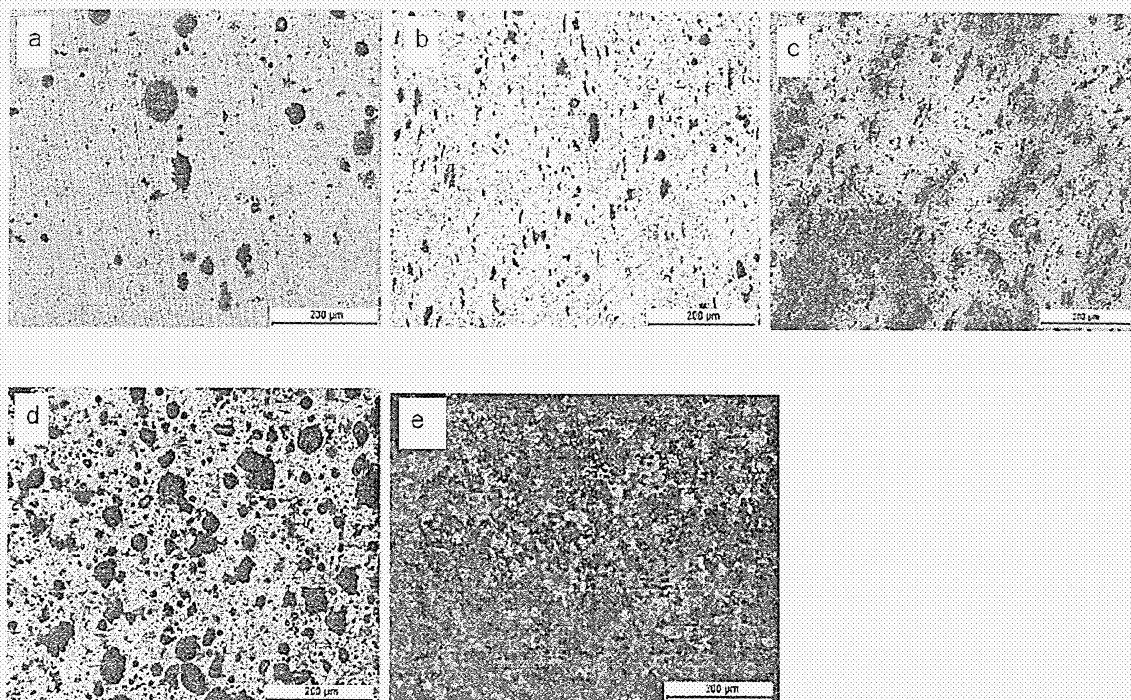


Figure 1

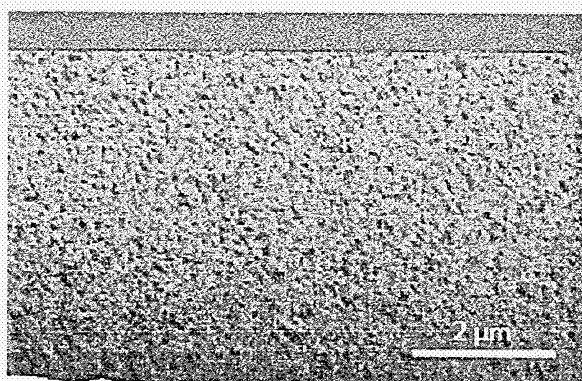


Figure 2

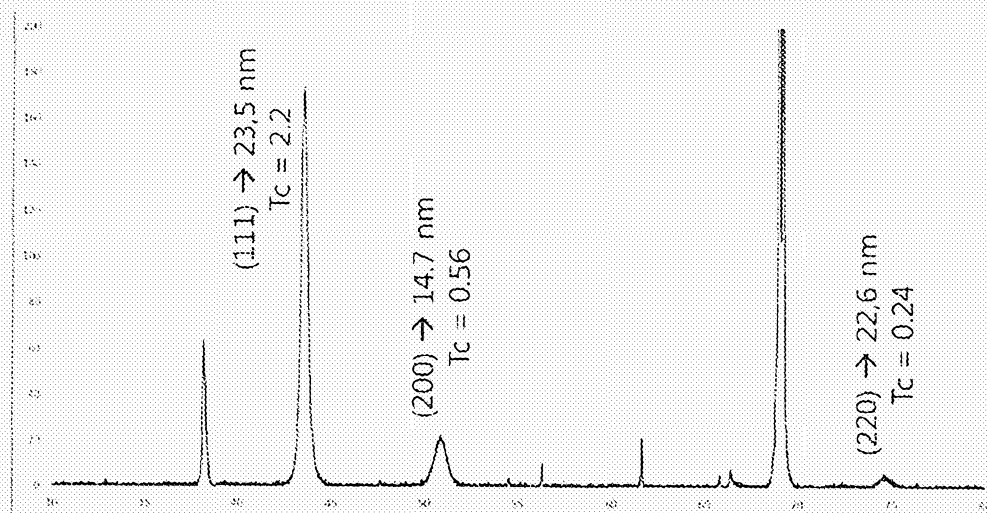


Figure 3

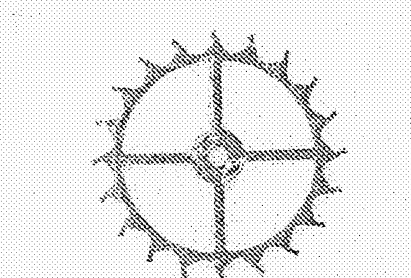


Figure 4

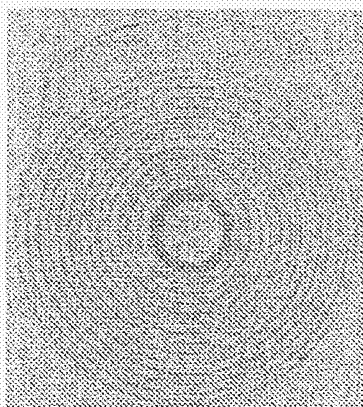


Figure 5

Bain, composants	Exemple: Cu55Ni45	Exemple: Cu75Ni25
[NiSO ₄]	0.2 M	0.2 M
[CuSO ₄]	0.08 M	0.08 M
Na ₃ C ₃ H ₅ O(COO) ₃	0.2 M	0.2 M
Wetting W [mL/L]	1	1
PC-3 [mL/L]	2	2
Saccharine [g/L]	1	1
pH	6 (ajusté avec NaOH ou H ₂ SO ₄)	6 (ajusté avec NaOH ou H ₂ SO ₄)
Température [°C]	40	40

Paramètres d'électrodéposition	Exemple: Cu55Ni45	Exemple: Cu75Ni25
Agitation [rpm]	0	300
Électrodéposition Pulsée, courant	-35 mA/cm ²	-1.3 mV vs Ag/AgCl
Nucléation, durée [s]	1	-
Paramétrage des impulsions [s]	on : 1 off: 3 Répétés 9'600 fois	on : 0.3 off: 3 Répétés 20'000 fois
Épaisseurs [micromètre]	100	120

Figure 6

A. Bain à base de sulfamate de Ni et citrate de Cu	
Ni (SO ₃ NH ₂) ₂	0,2M
Cu ₂ C ₆ H ₄ O ₇	0,1M
Na ₃ (C ₃ H ₅ O (COO) ₃)	0,2M
Additifs	0,7mM SDS, 10,9 mM saccharine
pH	6, ajusté avec NaOH ou H ₃ NSO ₃
Température	40°
Agitation	0-300 rpm *
Densité de courant	de -20mA.cm ⁻² à -100mA.cm ⁻² *
Réglage des impulsions avec/sans	1 s/avec et 3s/sans

B. Bain à base de sulfamate de Ni et sulfate de Cu	
Ni (SO ₃ NH ₂) ₂	0,2M
CuSO ₄	0,01M - 0,1M
Na ₃ (C ₃ H ₅ O (COO) ₃)	0,1M- 0,5M
Additifs	0-0,7mM SDS, 10,9 mM saccharine, 0-2ml/L PC-3, 0-1ml/L Wetting W
pH	6, ajusté avec NaOH ou H ₃ NSO ₃
Température	40°
Agitation	0-300 rpm *
Densité de courant	de -20mA.cm ⁻² à -100mA.cm ⁻² *
Réglage des impulsions avec/sans	1 s/avec et 3s/sans

Figure 7

C. Bain à base de sulfamate de Ni et chlorure de Cu **	
Ni (SO ₃ NH ₂) ₂	0,2M
CuCl ₂	0,1M
Na ₃ (C ₃ H ₅ O (COO) ₃)	0,2M
Additifs	0-0,7mM SDS, 10,9 mM saccharine
pH	6, ajusté avec NaOH ou H ₃ NSO ₃
Température	40°
Agitation	0-300 rpm *
Densité de courant	de -20mA.cm ⁻² à -100mA.cm ⁻² *
Réglage des impulsions avec/sans	1 s/avec et 3s/sans

*en fonction du vieillissement du bain et de la composition d'alliage désirée.

** avec une anode en Pt ou une anode soluble en Ni.

Figure 7

**RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF À LA
DEMANDE DE BREVET SUISSE**

Numéro de la demande: CH00906/17

Classification de la demande (CIB):
C25D1/00, G04D3/00, C22C9/06, C25D3/58,
G03F7/00, B81C99/00, G04B15/14, C25D5/18,
G04B17/06, G04B43/00

Domaines recherchés (CIB):
C22C, C25D, G04B

DOCUMENTS PERTINENTS:

(référence du document, catégorie, revendications concernées, indications des parties significatives (*))

1 US6295251 B1 (SEIKO KABUSHIKI KAISHA [US]) 25.09.2001

Catégorie: **Y** Revendications: **1**
 * Colonne 4, ligne 4 - colonne 5, ligne 20; figure 9 *
 Catégorie: **A** Revendications: **2, 3**

2 WO2017102661 A1 (ROLEX SA [CH]) 22.06.2017

Catégorie: **Y** Revendications: **1**
 * Page 4, ligne 5 - page 5, ligne 2; page 11, lignes 18-23 *
 Catégorie: **A** Revendications: **4, 7, 8**

3 CH703794 B1 (SEIKO INSTR INC [JP]) 30.03.2012

Catégorie: **A** Revendications: **1, 8**
 * [0003]; [0023]-[0027]; fig. 4 *

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS:

X:	remettent en question, à eux seuls, la nouveauté et/ou l'activité inventive	D:	ont été fournis par le demandeur avec la demande de brevet
Y:	remettent en question, à l'appui d'un document de la même catégorie, l'activité inventive	T:	théories et principes sur lesquels se fonde l'invention
A:	définissent l'état général de la technique sans avoir de pertinence particulière pour la nouveauté et l'activité inventive	E:	documents de brevets dont la date de dépôt ou de priorité se situe avant la date de dépôt de la demande de brevet objet de la recherche mais qui ont été publiés seulement après cette date
O:	divulgate non écrite	L:	documents cités pour d'autres raisons
P:	ont été publiés entre la date de dépôt de la demande de brevet objet de la recherche et la date de priorité revendiquée	&:	membre de la même famille de brevets; document correspondant

La recherche se base sur la version des revendications déposée initialement. Une nouvelle version des revendications déposée ultérieurement (art. 51 al. 2 OBI) n'est pas prise en considération.

Le présent rapport de recherche a été établi pour les revendications, pour lesquelles les taxes requises ont été payées.

Recherche effectuée par: David Rees
Autorité de recherche, lieu: Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle, Berne
Fin de la recherche: 11.01.2017

TABLEAU DES FAMILLES DES BREVETS CITÉS

Les membres de la famille sont mentionnés conformément à la base de données de l'Office européen des brevets. L'Office européen des brevets et l'Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle ne garantissent pas ces données. Celles-ci sont fournies uniquement à titre d'information.

US6295251 B1	25.09.2001	TW396301B B	01.07.2000
		CH693428 A5	31.07.2003
		US6295251 B1	25.09.2001
		KR20000067752 A	25.11.2000
		KR100324783 B1	13.03.2002

CH 713 970 A1

		CN1271874 A	01.11.2000
		CN1134719 C	14.01.2004
		HK1031924 A1	16.07.2004
		JP2000304876 A	02.11.2000
WO2017102661 A1	22.06.2017	WO2017102661 A1	22.06.2017
CH703794 B1	30.03.2012	CH703794 B1	30.03.2012
		JP2007285716 A	01.11.2007
		JP4868443 B2	01.02.2012