



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **714 139 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.: **C23C 16/455** (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)
G04B 19/12 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01133/17

(22) Date de dépôt: 13.09.2017

(43) Demande publiée: 15.03.2019

(24) Brevet délivré: 15.08.2022

(45) Fascicule du brevet publié: 15.08.2022

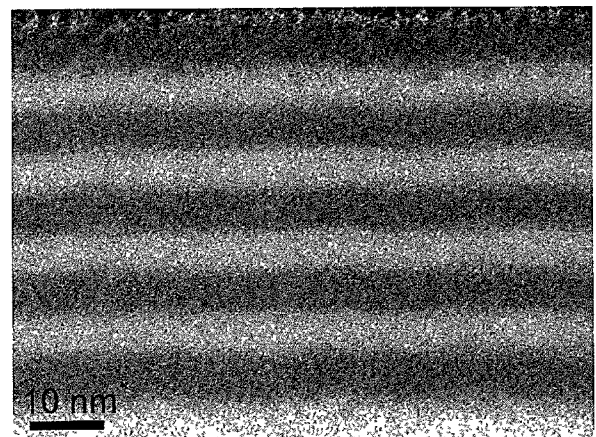
(73) Titulaire(s):
ROLEX SA, 3-5-7, rue François-Dussaud
1211 GENEVE 26 (CH)

(72) Inventeur(s):
Cyriaque Boccard, 74140 Douvaine (FR)
Pierre di Luna, 74140 Douvaine (FR)
Xavier Multone, 1005 Lausanne (CH)
Alexandra Roulet, 1213 Petit-Lancy (CH)

(74) Mandataire:
MOINAS & SAVOYE SARL, 19A, rue de la Croix-d'Or
1204 Genève (CH)

(54) **Revêtement protecteur pour composant horloger complexe.**

(57) L'invention a pour objet une méthode de protection d'un composant horloger complexe contre un environnement gazeux, dans laquelle la surface entière du composant horloger complexe ou une ou des partie(s) de ladite surface est/sont revêtues par ALD (atomic layer deposition) d'un revêtement protecteur. L'invention a également pour objet une méthode de fabrication d'un composant horloger complexe comprenant les étapes usuelles de fabrication dudit composant horloger complexe, suivies de l'application d'un revêtement protecteur par ALD (atomic layer deposition) sur l'entier de la surface ou sur une ou des partie(s) de ladite surface dudit composant horloger complexe.



Description

[0001] La présente invention concerne une méthode pour obtenir un revêtement protecteur sur un composant horloger comprenant de multiples parties (par la suite désigné comme „composant horloger complexe“), en particulier sur tout ou partie des surfaces d'un composant horloger complexe tel qu'un cadran de montre. De plus, l'invention concerne des composants horlogers complexes, en particulier des cadrans de montre terminés. Elle concerne aussi une pièce d'horlogerie telle qu'une montre bracelet comprenant un tel composant horloger complexe. De préférence, ces composants horlogers complexes comprenant un revêtement protecteur sont destinés au service après-vente ou au stockage de longue durée.

Arrière-plan de l'invention / art antérieur

[0002] Les cadrans de montre terminés, prêts à être assemblés, comprenant une plaque de cadran décorée avec index et marquage, sont communément stockés dans des conditions qui ne sont ni étanches à l'air, ni étanches à l'eau. En service après-vente, chez les sous-traitants ou chez des détaillants, ils peuvent être stockés ou transportés dans des conditions non contrôlées. Ces conditions sont radicalement différentes et plus sollicitantes que celles auxquelles les cadrans de montre peuvent être soumis lorsqu'ils sont intégrés à des montres étanches de qualité. Ceci a pour conséquence que le dos de cadran terminés stockés sur de longues durées, voire parfois la face visible, peut présenter, lorsque l'horloger de service après-vente souhaite les assembler sur une montre en service, un aspect esthétique qui ne correspond pas aux standards de qualité. La mise au rebut de composants à haute valeur ajoutée peut ainsi s'avérer nécessaire.

[0003] Des revêtements connus pour la protection de composants horlogers sont les polymères, par exemple des polymères à base de poly(p-xylène) comme le Parylène N, Parylène C etc. (CH 706 915 A). Ils sont obtenus par CVD et sont utilisés pour protéger des composants horlogers réalisés en argent, en or, en platine, en métaux précieux ou en alliages contre la décoloration, le ternissement et la corrosion, qui peuvent être provoqués par des composés sulfurés présents dans la sueur (tels que le H₂S) ou des gaz présents dans l'air ambiant, tels que le SO₂, SO₃, COS, CS₂, le sulfure de diméthyle.

[0004] La technologie ALD est connue depuis les années 1970. Elle a été étudiée de manière plus étendue dès l'an 2000, de manière limitée aux industries alimentaire et des semi-conducteurs. Ceci est décrit dans le document FR 2 797 995 A1 ainsi que dans Atomic layer deposited protective coatings for micro-electromechanical systems (N.D. Hoivik et al., Sensor and Actuators A 103 (2003) pp. 100-108).

[0005] La déposition ALD de couches d'oxyde sur les composants horlogers est connue, par exemple dans Atomic Layer Deposition (ALD): une technologie prometteuse pour l'industrie horlogère, D. Grange et al., SSC Bulletin no. 81, 43, May 2016.

[0006] Le principe et les avantages de la méthode ALD et des mécanismes de réaction sont expliqués en détail dans ce document. En particulier, des couches mono moléculaires peuvent être générées par cette technique, permettant ainsi une croissance très contrôlée du revêtement. Si plusieurs couches sont déposées les unes au-dessus des autres, un revêtement très dense peut être obtenu, pratiquement sans petit défaut traversant la couche, de la taille d'une épingle, que nous appellerons simplement par la dénomination anglaise couramment utilisée de „pinhole“, ni autre défaut. Les couches ALD, selon ce document, sont appliquées dans l'industrie horlogère à des fins décoratives. En particulier, il est indiqué que des couleurs interférentielles peuvent être obtenues par ALD en déposant une couche transparente fine, par exemple en alumine, sur un substrat réfléchissant qui présentera une nouvelle couleur, spécifique à la nature et à l'épaisseur de la couche déposée. La méthode est adaptée à revêtir des formes de géométrie complexe, car les gaz réactifs peuvent atteindre chaque partie du substrat aisément. Selon ce document, des couches ou des revêtements antireflets peuvent être appliqués par ALD. De plus, il est possible de combiner les propriétés de différentes couches en appliquant plusieurs couches de natures chimiques différentes pour construire un revêtement spécifique.

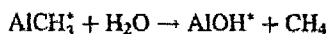
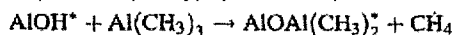
[0007] La technologie ALD (Atomic Layer Déposition) est une variante des techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) et implique la chimisorption des espèces chimiques issues de précurseurs gazeux à la surface du composant.

[0008] La nature du revêtement ALD est dépendante des réactifs introduits dans la chambre de déposition sous forme de gaz, appelés précurseurs, et il est souvent constitué de plusieurs matériaux en structure nanolaminée, c'est-à-dire sous forme de couches de différentes natures chimiques empilées les unes sur les autres. La surface du substrat à revêtir est saturée par le premier précurseur, la chambre est ensuite purgée en appliquant un vide (par pompage) et le second précurseur est ensuite injecté pour réagir avec le premier et créer une première monocouche du matériau constituant le revêtement.

[0009] L'ALD est basée sur une séquence de réactions binaire de réactions chimiques autolimitantes entre le précurseur en phase gazeuse et une surface solide. Exposer les sites actifs d'une surface à un réactif R-A (R pouvant être tout résidu) résulte en une adsorption auto-limitée d'une monocouche de l'espèce A. La surface résultante devient le substrat de départ pour l'étape suivante de la réaction. L'exposition ultérieure de cette surface à une molécule R-B (R pouvant être tout résidu, qui peut être identique ou différent de celui de R-A) va recouvrir la surface d'une monocouche de l'espèce B qui se combine à l'espèce A pour former le composé AB. Par conséquent, un cycle avec les réactifs R-A et R-B injectés successivement dépose une monocouche du composé AB. En répétant la séquence binaire de réaction d'une manière R-A/R-B/R-A/R-B, une couche du composé AB de toute épaisseur peut être déposée. En ajustant le nombre de cycles R-A/R-B effectués,

l'épaisseur de la couche AB peut être contrôlée avec une précision inférieure au nanomètre. De plus, du fait que tous les sites en surface réagissent durant chaque cycle R-A/R-B, la couche AB résultante est lisse, dense et sans pinhole. En permettant aux molécules de réactif gazeux de diffuser dans les creux et les régions peu accessibles du substrat, le procédé ALD permet de revêtir de manière uniforme des substrats de géométrie complexe (N. D. Hoivik et al., Atomic layer deposited protective coating for micro-electromechanical systems, Sensor and Actuators A 103 (2003) pp. 100-108).

[0010] Pour une couche d'alumine (Al_2O_3), les étapes typiques de déposition sont les suivantes:



[0011] Le premier précurseur R-A, TMA ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, triméthylaluminium), est introduit dans l'enceinte de réaction et va réagir avec les groupes hydroxyles présents en surface de l'objet à revêtir, et déposer des espèces Al sur la surface en produisant du méthane comme produit de réaction. Lorsque tous les groupes hydroxyles en surface ont réagi avec le TMA, la réaction s'arrête. Le solde du TMA et le méthane sont purgés par pompage. Ensuite, le second précurseur R-B, de l'eau, est introduit et va réagir avec les espèces Al présentes en surface, formant de l' Al_2O_3 et du méthane, qui sera enlevé avec l'eau lors de la seconde purge. Cette réaction permet de former de nouveaux groupes hydroxyles en surface du revêtement. Après ce cycle, la surface est chimiquement uniforme. La monocouche suivante peut être réalisée de la même manière lors du cycle suivant. Alternier ainsi deux précurseurs va permettre la constitution d'une couche dense et continue d' Al_2O_3 dont l'épaisseur sera contrôlée précisément par le nombre de cycles réalisés.

[0012] Les couches ALD peuvent typiquement être constituées d'un oxyde métallique, et/ou d'un nitrure métallique, et/ou d'un oxynitrure métallique. Elles peuvent évidemment également être constituées d'un carbure, et/ou un carbonitrure, et/ou un oxycarbonitrure, et/ou d'une couche contenant des sulfures. Les couches ALD peuvent être des couches homogènes (AB-AB-AB-...), des couches alternées régulièrement ($n^*\text{AB}-m^*\text{CD}-n^*\text{AB}-m^*\text{CD}-\dots$) ou des couches présentant un gradient ($n^*\text{AB}-\text{CD}-(n-1)^*\text{AB}-2^*\text{CD}-\dots-2^*\text{AB}-(m-1)^*\text{CD}-\text{AB}-m^*\text{CD}$).

[0013] Le revêtement peut être constitué soit d'une couche unique de tout type mentionné ci-dessus, soit d'un empilement de couches de tout type mentionné ci-dessus. L'épaisseur de la couche/du revêtement est contrôlée par le nombre de cycles, et la croissance de la couche/du revêtement est parfaitement linéaire avec le nombre de cycles.

[0014] Les paramètres contrôlant la déposition sont la nature des gaz précurseurs, la température de dépôt, la durée des impulsions (temps durant lequel la valve d'introduction du gaz précurseur est ouverte, généralement environ 1 seconde, pour l'alumine typiquement 0.1 seconde), et la durée de la purge (temps entre deux pulses, permettant à la réaction d'avoir lieu et d'éliminer les produits de réaction ainsi que l'excédent de précurseur).

[0015] La durée de la purge est essentielle pour la durée totale du dépôt, et varie typiquement de quelques secondes à quelques dizaines de secondes. La durée de la purge est en particulier directement liée à la température de dépôt : si la température de dépôt est basse, la réaction est plus lente et par conséquent, la durée de la purge doit être plus longue pour ne pas affecter la qualité du revêtement.

[0016] La température de déposition est la température du substrat lors du procédé, qui est identique à la température de l'enceinte de réaction. La température de dépôt va également influencer la qualité et les propriétés de la couche obtenue. Si la température de dépôt est abaissée, la structure va perdre son caractère polycristallin et va devenir amorphe. Typiquement, une couche d'alumine sera obtenue en effectuant une déposition à 300°C , permettant d'obtenir une structure légèrement polycristalline. A cette température, un cycle complet (deux impulsions et deux purges) dure environ 10 secondes. La couche va ainsi croître de 40 nm/h. Toutefois, des couches d'alumine peuvent être déposées à des températures pouvant descendre jusqu'à 35°C .

(D. Grange et al., Atomic Layer Deposition (ALD): une technologie prometteuse pour l'industrie horlogère, Bulletin SSC no. 81, 43, Mai 2016).

[0017] Pour certains précurseurs, il est nécessaire de les chauffer avant de les introduire sous forme gazeuse.

[0018] Pour contrôler la déposition, le choix du précurseur est essentiel. Pour une même composition de couche, plusieurs précurseurs peuvent être adéquats. Le choix d'un précurseur en particulier va dépendre de la nature du substrat, de la température de déposition, de la stabilité du précurseur, du coût et de l'application envisagée pour la couche à déposer.

[0019] La technique ALD est utilisée dans l'industrie horlogère pour revêtir certains composants spécifiques comme les composants à base de silicium, par exemple des ressorts spiraux thermocompensés. Ce document divulgue des ressorts spiraux en silicium revêtus notamment par une couche ALD utilisée comme couche d'accroche (EP 3002638A).

[0020] Les pièces de rechange dans l'industrie horlogère sont habituellement conditionnées dans des petits sachets ou mis sous blister, sous vide ou sous atmosphère protectrice, mais plus généralement sous air. Une fois ouvert, la protection d'un tel sachet n'est plus efficace.

Problème à résoudre et solutions

[0021] L'invention propose d'appliquer un revêtement protecteur sur des composants horlogers complexes qui va protéger ledit composant contre les environnements gazeux, contre l'air, l'eau et de manière générale contre la corrosion, sans altérer ses propriétés, en particulier ses propriétés optiques et géométriques et donc son effet esthétique.

[0022] Tout revêtement conventionnel, tel que les laques ou les peintures, déposé sur un composant horloger complexe, par exemple sur le dos d'un cadran ou même sur l'ensemble des surfaces du cadran, sera trop épais et risquera de modifier l'apparence ou les dimensions du composant.

[0023] Les changements d'apparence dus à ces revêtements conventionnels peuvent être vus directement après application et/ou devenir plus visibles au fil du temps, car ces revêtements conventionnels peuvent jaunir en vieillissant. Il est également nécessaire que le revêtement déposé n'interfère pas avec les propriétés requises pour le composant, comme par exemple la photoluminescence.

[0024] Dans l'application particulière d'un cadran de montre assemblé, la valeur ajoutée est très élevée et toute dégradation esthétique, telle que l'oxydation du dos du cadran ou d'un index, va conduire à la mise au rebut du cadran. Pour des cadrans toujours en cours de fabrication, il ne s'agit que d'un problème économique, mais pour des cadrans plus anciens qui ne figurent plus au catalogue, mais pour lesquels plus de 30 ans de service après-vente sont assurés, promettant de les remplacer, il est nécessaire de prévoir un stock de cadrans pour éviter de devoir relancer une production. Ceci peut être compliqué car certains matériaux, certaines machines ou techniques utilisées pour leur fabrication, peuvent ne plus être disponibles, voire interdits, notamment pour des raisons écologiques, comme l'or électrodéposé contenant du cadmium. La réparation d'une montre comportant un tel cadran pourra ainsi s'avérer compliquée et très onéreuse.

[0025] Il est donc de la plus haute importance de pouvoir protéger les composants horlogers destinés au service après-vente contre les dégradations telles que les variations de couleur ou la corrosion pour une longue durée.

[0026] La solution à ce problème amenée par la présente invention consiste à déposer un fin revêtement protecteur par ALD sur la surface du composant horloger, qui va constituer une barrière au principaux gaz et vapeurs qui pourraient réagir avec les composants dans les magasins ou les dépôts. Ces environnements peuvent principalement contenir de l'oxygène, de la vapeur d'eau et des gaz soufrés (O_2 , H_2O and S_8 , SO_2 , SO_3 , H_2S , CS_2 , sulfure de diméthyle principalement).

[0027] L'invention consiste en une méthode de protection d'un composant horloger complexe contre un environnement gazeux, caractérisée en ce que la surface entière du composant horloger complexe ou une ou des partie(s) de ladite surface est/sont revêtues par ALD (atomic layer deposition) d'un revêtement protecteur.

[0028] L'invention porte aussi sur une méthode de fabrication d'un composant horloger complexe comprenant les étapes usuelles de fabrication dudit composant horloger complexe, caractérisée en ce qu'un revêtement protecteur est appliqué par ALD (atomic layer deposition) en fin de procédé sur l'entier de la surface ou sur une ou des partie(s) de ladite surface dudit composant horloger complexe.

[0029] L'étape de revêtement ALD peut être précédée ou suivie d'une étape de revêtement conventionnel, notamment un revêtement de Zapon.

[0030] De plus, l'étape de revêtement ALD forme de préférence un revêtement protecteur invisible à l'oeil nu.

[0031] Selon une variante de réalisation, l'étape de revêtement ALD forme un revêtement de sorte que la différence de couleur ΔE_{Lab} entre le composant horloger comprenant le revêtement ALD et le même composant horloger sans ce revêtement vérifie $\Delta E_{Lab} \leq 4$, voire $\Delta E_{Lab} \leq 1$, ou l'étape de revêtement ALD et une étape de revêtement conventionnel tel qu'un revêtement de Zapon forment un revêtement de sorte que la différence de couleur ΔE_{Lab} entre le composant horloger comprenant le revêtement ALD et le revêtement conventionnel tel qu'un revêtement de Zapon et le même composant horloger sans ces revêtements vérifie $\Delta E_{Lab} \leq 4$, voire $\Delta E_{Lab} \leq 1$.

[0032] Le composant horloger complexe peut être un cadran de montre terminé.

[0033] Le composant horloger complexe peut être destiné à un service après-vente et/ou à un stockage de longue durée.

[0034] Le revêtement ALD peut comprendre une ou plusieurs couches, qui sont identiques ou différentes, choisies parmi un oxyde métallique, un nitrure métallique, un oxycarbonitrure métallique, un carbonitrure métallique, et une couche contenant des sulfures.

[0035] Le revêtement ALD peut comprendre au moins une couche d'oxyde métallique sélectionnée parmi une couche de Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 et/ou une combinaison de couches de Al_2O_3 et de TiO_2 .

[0036] Le revêtement protecteur peut être destiné à une protection contre un environnement gazeux comprenant de la vapeur d'eau, et/ou de l'oxygène, et/ou des gaz soufrés.

[0037] Le revêtement protecteur ALD peut présenter une épaisseur d'au moins une monocouche atomique, ou d'au moins 5 nm.

[0038] Le revêtement protecteur ALD peut présenter une épaisseur comprise entre 6 nm et 100 nm inclus, ou entre 6 nm et 50 nm inclus.

[0039] L'invention porte aussi sur un composant horloger complexe obtenu par un procédé tel que décrit précédemment, caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement protecteur formé par dépôt ALD sur tout ou partie de sa surface.

[0040] Le revêtement protecteur peut être invisible à l'oeil nu, et/ou former un revêtement de sorte que la différence de couleur ΔE_{Lab} entre le composant horloger complexe comprenant le revêtement ALD et le même composant horloger complexe sans ce revêtement vérifie $\Delta E_{Lab} \leq 4$, voire $\Delta E_{Lab} \leq 1$, et/ou en ce que l'épaisseur du revêtement protecteur peut être comprise entre 6 nm et 100 nm inclus, ou entre 6 nm et 50 nm inclus.

[0041] L'invention porte aussi sur une pièce d'horlogerie, caractérisée en ce qu'elle comprend un composant horloger complexe tel que défini ci-dessus.

[0042] Selon les modes de réalisation de l'invention, „Revêtement ALD“ signifie un revêtement obtenu par la technique ALD (atomic layer deposition). Il peut être constitué d'une seule couche ALD de composition chimique spécifique ou d'une couche composée d'une alternance régulière de compositions chimiques spécifiques, déposées par ALD, ou de tout empilement de couches ALD de compositions chimiques différentes et d'épaisseurs différentes, déposées par ALD.

[0043] Etant déposés par la technique ALD, ces revêtements peuvent être si fins qu'ils sont pratiquement invisibles, c'est-à-dire imperceptibles. En effet, il est constaté que les couches fines ALD, avec des épaisseurs inférieures à une limite dépendant de plusieurs paramètres, peuvent être pratiquement invisibles. L'épaisseur maximale au-delà de laquelle la couche ALD est visible peut être quelques couches atomiques pour les métaux, quelques dizaines de nanomètres pour certains oxydes, ou plusieurs centaines de nanomètres pour certains oxydes multicouches (tels que ceux utilisés pour les applications antireflets). Par exemple, des couches de TiO₂ d'une épaisseur de 60 nm sur de l'aluminium donnent à l'échantillon une légère couleur bleue. La visibilité des couches ou revêtements ALD dépend donc beaucoup du type de couches, de la composition chimique de la couche, de l'empilement des couches déposées, des épaisseurs des couches et de l'épaisseur totale du revêtement, de même que de la rugosité et de la couleur du substrat. En remarque, les revêtements fins ALD invisibles sont naturellement transparents.

[0044] „Invisible“ au sens de l'invention signifie que la présence du revêtement protecteur ALD n'est pas perceptible par observation à l'oeil nu. Il peut potentiellement, mais pas nécessairement, être perceptible en comparant directement deux composants horlogers, un comportant le revêtement et un sans revêtement, mais le revêtement n'est pas apparent lorsque le composant horloger complexe revêtu est observé seul.

[0045] Outre le caractère invisible défini ci-dessus, il est avantageux que le revêtement protecteur n'ait pas ou très peu d'effet sur l'aspect esthétique du composant horloger qu'il recouvre. Particulièrement, il est avantageux qu'il n'induisse pas de changement de couleur du composant horloger. Selon l'invention, le changement de couleur est considéré comme invisible à l'oeil nu si la valeur de ΔE_{Lab} est inférieure à 1. Si les deux pièces sont comparées directement, un changement de couleur ΔE_{Lab} entre 1 et 4 peut être détecté. Pour un ΔE_{Lab} supérieur à 4, un changement de couleur est perceptible même si les deux pièces sont observées séparément. ΔE_{Lab} est défini selon la norme EN ISO 11664-4 „Colorimetry- Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space“.

Figures

[0046]

La figure 1 montre une image prise au TEM (microscope électronique à transmission) à 300 kV sur une coupe d'un cadran revêtu selon le Run 16, préparée par FIB (focused ion beam).

La Figure 2 montre une image prise au TEM à 300 kV sur une coupe d'un cadran revêtu selon le Run 4, préparée par FIB. (1) indique le substrat et (2) le revêtement ALD (TiO₂, épaisseur : 55 nm).

La Figure 3a montre des images d'un cadran revêtu uniquement de Zapon, avant (T0) et après (T1) une exposition de 5 jours à des vapeurs soufrées.

La Figure 3b montre des images d'un cadran revêtu d'ALD selon le Run 17 puis de Zapon (échantillon D2Z), avant (T0) et après (T1) une exposition de 5 jours à des vapeurs soufrées.

Les Figures 4a et 4b montrent des graphes illustrant les résultats des mesures d'OTR (taux de transmission d'oxygène) et de WVTR (taux de transmission de vapeur d'eau) obtenues avec différents oxydes métalliques sur des films de polyimide.

Description détaillée de l'invention

[0047] Un composant horloger complexe selon l'invention peut être tout composant horloger complexe comprenant au moins deux composants ou deux parties fabriquées en matériaux différents. Autrement dit, un composant horloger complexe n'est pas un composant monomatériau. En particulier, il s'agit d'un composant horloger complexe qui est destiné au service après-vente ou à un stockage de longue durée en tant que composant assemblé issu d'au moins deux parties en matériaux différents, comme par exemple un cadran de montre terminé avec des index métalliques et des marquages à l'encre, ou un cadran de montre terminé avec des marquages à l'encre. Le service après-vente de ce type de compo-

sants horlogers complexes implique qu'un composant complet neuf sera fourni aux ateliers de réparation ou d'entretien pour remplacer intégralement le composant horloger complexe détérioré. C'est le cas par exemple pour les cadrans, les aiguilles et les couronnes de remontoir.

[0048] Le stockage à long terme signifie pour une durée pouvant aller jusqu'à 50 ans, de préférence au moins 40 ans, plus particulièrement au moins 30 ans à partir de la date de fabrication du composant.

[0049] En particulier et de manière préférentielle, le composant horloger est un cadran complet terminé comprenant généralement une plaque de base de toute forme adaptée à une montre, c'est-à-dire circulaire, ovale, rectangulaire, carrée, triangulaire, préférentiellement circulaire, couverte d'une couche décorative telle qu'une peinture, une laque, un émail, une couche polymère ou métallique déposée par toute technique connue de l'homme de métier. Elle peut également être couverte de pierre naturelle ou d'autres couches ou revêtements de tout matériau convenable. En option et de manière préférentielle, il peut comporter des nombres et/ou des index et/ou graduations marquant les heures et/ou les minutes. Il peut également comporter des compteurs pour un chronographe, une alarme, un second fuseau horaire, une date, etc. De plus, le cadran peut comporter des éléments décoratifs tels que, par exemple, des inscriptions, des gravures, des pierres précieuses comme les diamants, les saphirs, les émeraudes, les rubis et/ou d'autres pierres précieuses. Les nombres et/ou index appliqués sur le cadran peuvent être phosphorescents ou fluorescents et/ou photoluminescents au moyen de couches correspondantes déposées à la surface des nombres et/ou index.

[0050] Le cadran peut être élaboré en tout matériau adapté à la fabrication de cadrans, tels que les céramiques techniques, la nacre, la pierre, le bois, les fibres de carbone, les métaux et alliages tels que l'acier inoxydable, le laiton, le maillechort, le bronze, les métaux précieux tels que l'argent, l'or, le platine et leurs alliages, le silicium ou des matériaux composites à hautes performances, comme par exemple des matrices polymères renforcées par toute sorte de fibres (verre, aramide, carbone).

[0051] Le cadran peut être revêtu d'un revêtement conventionnel tel que le Zapon, qui est habituellement utilisé dans l'industrie horlogère et qui peut donner de la profondeur aux couleurs sur des zones spécifiques. Le procédé selon l'invention peut être appliqué à des cadrans revêtus d'un tel revêtement conventionnel tel que le Zapon, ou de tout autre revêtement conventionnel de ce type connu de l'homme de métier.

[0052] Le Zapon est un revêtement transparent (qui peut être coloré mais habituellement utilisé incolore) communément utilisé pour les cadrans. Le Zapon est un vernis acrylique liquide transparent dans un solvant volatil. Il est communément utilisé pour la protection contre la corrosion de métaux tels que le laiton ou l'argent.

[0053] De plus, un revêtement de Zapon (ou tout revêtement transparent comparable) peut être appliqué, si souhaité, après l'application du revêtement ALD selon l'invention de manière à obtenir un certain effet esthétique tel qu'un approfondissement de la couleur.

[0054] Un cadran revêtu d'un PVD conventionnel, par exemple avec un revêtement d'alumine, peut également comporter un revêtement ALD protecteur selon l'invention, si souhaité.

[0055] Bien évidemment, le composant complexe, en particulier le cadran, peut être réalisé en toute technique connue de l'homme de métier.

[0056] De préférence, toutes les surfaces du composant complexe (comme un cadran), c'est-à-dire l'entière surface du composant horloger, est recouverte du revêtement ALD selon l'invention. En particulier, la face supérieure, le dos, les côtés, les trous et taraudages de même que les parties en bosses et/ou en creux, y compris les éléments de décoration, inscriptions, indices, appliques, marques, gravures, si présents, sont recouverts du revêtement ALD selon l'invention.

[0057] Les techniques communes de masquage permettent de limiter le revêtement ALD à certaines zones seulement. Ce mode de réalisation fait également partie du périmètre de l'invention.

[0058] D'autres composants horlogers complexes selon l'invention sont les aiguilles, les ébauches, les couronnes de remontoir et similaires.

[0059] Selon l'invention, un composant horloger complexe à protéger par le revêtement ALD est d'abord fabriqué selon les techniques bien connues de l'homme de métier. Le revêtement protecteur désiré est ensuite appliqué sur le composant horloger complexe terminé au moyen de la technique ALD, ou sur des parties dudit composant en utilisant des techniques de masquage conventionnelles. Le dépôt ALD est effectué de manière connue en utilisant des conditions connues de l'homme de métier. Les conditions de procédé et les précurseurs sont sélectionnés de manière conventionnelle, en fonction de la couche qui doit être déposée.

[0060] Tout équipement de déposition ALD disponible commercialement peut être utilisé par le procédé selon l'invention. La température de procédé est usuellement de 30 à 500°C. Le temps de cycle peut être contrôlé selon le besoin avec une précision à la seconde. Les précurseurs peuvent être liquides, solides ou gazeux, selon le fabricant de l'équipement ALD.

[0061] Des couches de Al_2O_3 et/ou de SiO_2 et/ou de Ta_2O_5 et/ou de HfO_2 et/ou de ZnO et/ou de TiO_2 et/ou de ZrO_2 et/ou de AlN et/ou de TaN et/ou de TiN peuvent être déposées selon l'invention en utilisant l'équipement. De manière préférentielle, des couches d'oxyde d'aluminium (alumine, Al_2O_3), d'oxyde de titane (TiO_2), d'oxyde de tantale (Ta_2O_5) et/ou des couches alternées nanolaminées d'oxyde d'aluminium et d'oxyde (Al_2O_3/TiO_2) peuvent être déposées sur le composant horloger complexe selon l'invention.

[0062] Ainsi, il est possible de combiner différentes couches pour obtenir l'effet protecteur. Par différentes couches, nous entendons des couches de nature chimique différente, de densité différente et/ou d'indices de réflexion différents. Par des empilements différents de ces différentes couches, avec des épaisseurs individuelles différentes, il est possible d'obtenir une multitude de revêtements nanolaminés.

[0063] Les précurseurs suivants et les températures associées sont employés de manière privilégiée selon un mode de réalisation de l'invention :

TMA (triméthylaluminium) introduit à température ambiante,

TDMATi (tétradiméthylaminotitanium) introduit entre 73 et 80°C,

TBTEMTa (tert-butylimido)tris(ethylméthylamido)tantalum) introduit entre 90 et 100°C,

TiCl₄ (titaniumtétrachloride) introduit à température ambiante.

[0064] La température du précurseur est choisie entre une température minimale qui permet la vaporisation du précurseur et une température maximale au-dessus de laquelle le précurseur se dégrade.

[0065] La température de l'enceinte et par conséquent la température du substrat et la température de déposition est choisie de préférence entre 120°C et 200°C, de préférence à 150°C, et maintenue durant tout le procédé. Si la température de l'enceinte est trop faible, le gaz précurseur va condenser. Si elle est trop élevée, on quitte le régime ALD pour le régime CVD où la réaction se passe dans l'enceinte et non plus en surface du substrat, et l'on perd le caractère autolimitant de la réaction à une monocouche.

[0066] La limite technique minimale pour une couche déposée par ALD est une monocouche de la molécule AB. Pour les revêtements ALD selon un mode de réalisation de l'invention, le revêtement présente au moins une valeur OTR (oxygen transmission rate) inférieure ou égale à celle d'un revêtement conventionnel de Zapon, qui est proche de 56 cm³/(m² 24 h).

[0067] La limite maximale pour rester dans le périmètre de l'application, qui requiert que le revêtement soit imperceptible à l'oeil, dépend de la configuration exacte du composant revêtu. Elle va également dépendre de la couleur, de la topographie et de la rugosité du composant horloger à revêtir, et de la nature chimique et de l'empilement des couches ALD individuelles constituant le revêtement.

[0068] De préférence, une épaisseur de revêtement de 100 nm ne devrait pas être dépassée afin d'éviter un changement de couleur de la surface visible causé par le revêtement ALD. De préférence, l'épaisseur du revêtement ALD selon l'invention est inférieure ou égale à 95 nm, plus préférentiellement inférieure ou égale à 60 nm, plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 50 nm, et de manière préférée inférieure ou égale à 25 nm. L'épaisseur minimale peut même être de 1 nm ou monomoléculaire. Toutefois, une épaisseur minimale de 5 nm est appropriée comme limite inférieure permettant de commencer à protéger le substrat, et 100 nm est une limite maximale appropriée car un revêtement plus épais n'améliore pas la protection. Des revêtements plus épais pourraient être élaborés, tant qu'ils remplissent le critère de ne pas modifier l'aspect initial du substrat.

[0069] L'épaisseur du revêtement signifie l'épaisseur totale du revêtement ALD déposé sur le composant horloger complexe. L'épaisseur de la couche signifie l'épaisseur d'une couche constituée d'une seule composition ; dans le cas d'une alternance régulière de sous-couches de compositions chimiques différentes, l'épaisseur de la couche peut également signifier l'épaisseur de la couche présentant cette alternance régulière. L'épaisseur du revêtement est déterminée par ellipsométrie, comme décrit plus loin. L'épaisseur des couches empilées pour constituer un revêtement doit être mesurée sur des observations au microscope électronique à transmission (TEM).

[0070] Dans le cas d'un revêtement constitué de multiples couches ALD, l'épaisseur de chaque couche peut être identique ou différente, selon l'invention.

[0071] Dans le cas de couches ALD alternées, comme par exemple une alternance d'oxyde de titane et d'alumine, le nombre d'alternances n'est pas important. Il est préférentiellement entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 5 et 8.

[0072] La durée du dépôt du revêtement est habituellement entre 0.1 et 380 minutes, mais elle est sélectionnée en fonction de l'épaisseur désirée.

Exemples

[0073] Tous les revêtements des exemples ont été déposés dans un équipement PICOSUN® P-300B ALD ou dans un équipement R200 Advanced ALD, à une température de 150°C, à partir de TMA (introduit à température ambiante), de TDMATi (introduit à 80°C), de TBTEMTa (introduit à 90°C) et de TiCl₄ (introduit à température ambiante), comme précurseurs aux températures indiquées. Les conditions de la déposition ALD et la description des revêtements est résumée en Table 1.

[0074] Chaque échantillon est lié à un Run spécifique de déposition et identifié avec un numéro d'échantillon si le substrat est un film de polyimide. En raison du caractère encapsulatoire de la technique ALD, les films de polyimide revêtus pour les

mesures d'OTR et de WVTR sont revêtus sur les deux faces. Certains essais ont été réalisés sur des films pliés et collés au ruban adhésif de manière à pouvoir mesurer les propriétés correspondant aux épaisseurs des couches déposées sur des cadrans. Les mesures d'OTR et de WVTR ont été réalisées sur le film déplié, et ces échantillons sont identifiés par un suffixe „-1“.

Table 1 : conditions des Run et description des échantillons

[0075]

Run Nr	Type de couche	Précurseur 1	Précurseur 2	Nr cycles	Épaisseur revêtement [nm]	échantillon Nr	Temps (indicatif) [min]
1	Al ₂ O ₃	TMA	H ₂ O	200	23	1	60
2	Al ₂ O ₃	TMA	H ₂ O	500	57	2	150
3	TiO ₂	TDMATi	H ₂ O	444	24	3	150
4	TiO ₂	TDMATi	H ₂ O	1111	54	D, 4	360
5	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	600	59	5	200
6	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	1	0 (1 ML)	6-1	0.3
7	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	11	1	7, 7-1	3.6
8	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	16	1.5	8-1	5.3
9	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	32	3	9	11
10	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	54	5	10	18
11	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	106	10	11	35
12	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	213	22	12	71
13	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	320	32	13	107
14	Ta ₂ O ₅	TBTEMta	H ₂ O	1052	97	14-1	350
15	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	TMA / TDMATi	H ₂ O / H ₂ O	2•(50+111)	23	15	90
16	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	TMA/ TDMATi	H ₂ O / H ₂ O	5•(50+111)	58	D1, 16	240
17	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	TMA / TiCl ₄	H ₂ O / H ₂ O	8•(50+111)	95	D2, D2Z, 17	380*

* = non mesuré, calculé à partir de données d'autres essais.

ML = monocouche

[0076] L'épaisseur des revêtements a été mesurée par ellipsométrie. L'équipement est un Semilab® S-2000. Les mesures sont réalisées dans les longueurs d'onde UV, visible et proche de l'infrarouge. Le temps d'intégration est de 5 secondes et l'angle d'incidence est de 70°. La mesure est de type PsiDelta.

[0077] Les images en microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées sur un Titan® 80-300, FEI, en champ clair à 300 kV, avec un diaphragme ouvert à 40 µm. Les échantillons ont été préparés avec un FIB (Focused Ion Beam) Strata® 400, FEI. Les épaisseurs de certains revêtements ont également été mesurées sur ces images, de même que le contrôle de leur conformité géométrique.

[0078] Pour les mesures de perméation, les revêtements ALD ont été déposés sur des films de polyimide. Le revêtement pouvant être présent sur une ou sur les deux faces du film polyimide, les épaisseurs testées sont spécifiquement mentionnées dans les résultats.

[0079] Dans le premier mode de réalisation, deux matériaux sont déposés alternativement en une structure de couches nanolaminées. Des cadrans en laiton, préalablement recouverts de couches métalliques par galvanoplastie de manière conventionnelle, et des films de polyimide ont été revêtus d'un revêtement ALD constitué d'une alternance de couches Al₂O₃ et TiO₂, à partir des précurseurs TMA / TiCl₄ + H₂O / H₂O à une température de déposition de 150°C.

[0080] Dans une première variante du premier mode de réalisation, l'échantillon D1, un cadran terminé en laiton, revêtu de couches métalliques et présentant une couleur rose, a été revêtu de cinq alternances de couches Al₂O₃ et TiO₂ (Run

16 de la Table 1). L'épaisseur du revêtement est de 58 nm. Une image TEM d'une coupe préparée par FIB sur l'échantillon D1 est présentée en Figure 1. Les couches alternées uniformes et denses sont clairement visibles.

[0081] Dans une seconde variante du premier mode de réalisation, deux cadrans D2 et D2Z en laiton comprenant une couche d'argent galvanisée ont été revêtus par ALD, avec une structure similaire à celle de la première variante (définie par la nature des couches en alternance et leurs épaisseurs respectives), mais d'une épaisseur totale de 95 nm, comportant huit alternances d' Al_2O_3 et de TiO_2 au lieu de cinq (Run 17 de la Table 1).

[0082] Le changement de couleur entre de tels cadrans argentés sans revêtement, avec uniquement un revêtement de Zapon, avec uniquement le revêtement ALD décrit ci-dessus (échantillon D2) et avec à la fois le revêtement ALD et une couche de Zapon (échantillon D2Z) a été mesuré par spectrocromimétrie (avec réflexion spéculaire incluse) et est exprimée dans l'espace de référence CIELab. Les mesures ont été effectuées sur un Minolta® CM-3610d, avec un illuminant standardisé D65, un angle d'observation de 10° , et un diaphragme d'un diamètre de 7 mm.

Table 2: changements de couleurs sur cadrans.

[0083]

Désignation	Description des couches	Épaisseur du revêtement [nm]	L*	a*	b*	ΔELab
Ag dial	-	0	99.4	-0.3	2.7	Reference
Z	Zapon	8000	97.5	-0.8	10.0	7.6
D2	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	95	97.7	-0.8	4.2	2.3
D2Z	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ + Zapon	95 + 8000	96.2	-0.3	5.1	4.0

[0084] Les changements de couleur sont considérés comme invisibles en dessous d'une valeur ΔELab de 1. Si les deux échantillons sont comparés directement, un changement de couleur ΔELab entre 1 et 4 peut être détecté. Pour un ΔELab supérieur à 4, le changement de couleur est perceptible même si les deux pièces sont observées successivement. En comparaison avec le revêtement de Zapon, le revêtement ALD ne modifie que peu la perception de la couleur de base. Il réduit même le changement de couleur d'un cadran avec Zapon s'il est déposé avant la couche de Zapon.

[0085] Afin de vérifier l'effet protecteur d'un tel revêtement, une exposition à des vapeurs soufrées a été effectuée sur des cadrans, revêtus uniquement de Zapon (procédé traditionnel, échantillon Z) ou revêtus d'un nanolaminé ALD de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ déposé selon le Run 17 préalablement à la couche de Zapon (échantillon D2Z). Les cadrans sont exposés à 1 gramme de soufre dans une atmosphère avec 95% d'humidité relative, à 30°C . La durée d'exposition va de 1 à 5 jours. Les résultats de ces essais sont présentés en figure 3a) et 3b).

[0086] On peut observer que le dos et les côtés du cadran revêtus de Zapon, uniquement sur la face supérieure (échantillon Z) sont dégradés par le soufre lors du test. Au contraire, comme le revêtement ALD couvre toutes les surfaces, le dos et les côtés du cadran ALD + Zapon selon l'invention (échantillon D2Z) sont parfaitement propres et préservés après le test.

[0087] Le cadran D2Z est parfaitement protégé des vapeurs soufrées par le revêtement ALD, sur toutes ses surfaces. Le revêtement est complet et parfaitement conforme à la surface du substrat. Il permet une encapsulation complète de la pièce.

[0088] Selon ces résultats, le revêtement ALD pourrait avantageusement remplacer le Zapon du point de vue de la protection.

[0089] Toutefois, comme le Zapon offre l'avantage esthétique de donner de la profondeur à certains décors du cadran, le revêtement ALD peut être appliqué en cumul au Zapon ; en pratique, il est possible de le déposer avant ou après la couche de Zapon. Le procédé et la nature des revêtements ALD sont compatibles avec une telle couche polymère.

[0090] Ceci signifie que des cadrans en stock revêtus conventionnellement de Zapon peuvent être traités par la technique ALD selon l'invention, sans qu'une préparation spécifique ne soit nécessaire.

[0091] Des essais complémentaires ont été effectués pour montrer la corrélation entre les résultats de résistance aux vapeurs soufrées obtenus sur des cadrans et des mesures plus quantitatives de perméation gazeuse réalisées sur des films de polyimide revêtus du même revêtement. Ils ont également permis de définir les limites d'épaisseur permettant d'avoir une barrière au gaz efficace sans induire de couleur.

[0092] Le taux de transmission d'oxygène (Oxygen Transmission Rate, OTR) et le taux de transmission de vapeur d'eau (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) sont deux valeurs utilisées pour évaluer les résultats. Ces taux permettant une comparaison simple et quantitative de revêtements ALD de compositions chimiques et de structures différentes, de même que d'épaisseurs différentes.

[0093] L'OTR est mesuré avec un Mocon Oxtran® model 2/61. La surface de mesure est de 10 cm², la température de 23 °C, l'humidité de 50%, le flux de N₂ de 10 sccm (standard centimètre cube par minute), le flux d'O₂ de 50 sccm, et la pression partielle d'oxygène est de 10⁵ Pa. Une mesure est effectuée durant 30 minutes, toutes les 5 heures.

[0094] Le WVTR est mesuré avec un Systech® 7001. La surface de mesure est de 50 cm², la température de 23 °C, l'humidité de 50%, le flux de N₂ de 10 sccm, le flux de N₂ humide de 20 sccm. Une mesure est effectuée toute les 30 minutes.

[0095] Un film polyimide de Kapton-HN® de 75 micromètres d'épaisseur (fournisseur DuPont®) est utilisé comme substrat pour les mesures de perméation. Ce type de film est perméable à la vapeur d'eau et à l'oxygène, comme indiqué dans la Table ci-dessous. Le revêtement conventionnel de Zapon est également perméable à l'oxygène, et à la vapeur d'eau de manière limitée.

[0096] Des films de polyimide ont été revêtus par ALD lors des mêmes Runs que les cadrans (échantillons D1 et D2/ D2Z), pour donner les échantillons 15 et 16. L'ALD étant une technique d'encapsulation, ces échantillons présentent une épaisseur totale du matériau déposé par ALD correspondant à deux fois l'épaisseur déposée en surface du cadran, car le revêtement est présent sur les deux faces du film.

[0097] Les résultats du test de taux de transmission sont exprimés en [cm³/(m² 24h)] pour l'OTR et en [g/(m² 24h)] pour le WVTR, résumés dans la Table 3 et illustrés également sur les Figures 4a and 4b. Ils montrent une corrélation directe entre les résultats du test de résistance aux vapeurs soufrées et la présence d'un revêtement d'ALD.

Table 3 : Taux de Transmission pour les revêtements de type Al₂O₃/TiO₂.

[0098]

Désignation	structure du revêtement et nature chimique	Épaisseur du revêtement [nm]	OTR [cm ³ /(m ² 24h)]	WVTR [g / (m ² 24h)]
Kapton-HN®	-	75'000	58±2	4.3
Zapon	Zapon	8000	57±2	3.5
15	Al ₂ O ₂ /TiO ₂	46 (2×23)	0.73	0.054
16	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	116 (2×58)	< limite de détection	0.042

[0099] D'autres sortes de revêtements ALD peuvent satisfaire la même fonction avec la même efficacité, voire une meilleure efficacité. Il est possible de combiner différentes couches pour obtenir le même effet protecteur. Différentes couches signifie différentes compositions chimiques, différentes densités, différents indices de réflexion. Des couches de différentes épaisseurs peuvent être incluses au sein d'un même revêtement. En combinant ces différentes couches, avec des épaisseurs et des empilements différents, une multitude de possibilités de revêtements nanolaminés peut être obtenue.

[0100] Comme les OTR et WVTR sont des valeurs mesurables, tous les revêtements testés, y compris l'Al₂O₃/TiO₂, ont été appliqués sur des films de polyimide pour quantifier la réelle perméabilité du revêtement.

[0101] Des films de polyimide Kapton-HN® de 75 micromètres d'épaisseur (fournisseur DuPont®) ont été utilisés comme substrats pour ces mesures de perméation, comme dans les exemples décrits ci-dessus. Les mesures ont été effectuées comme décrit ci-dessus.

[0102] Sans précision, les Run ont été effectués sur des feuilles de Kapton-HN® simples. Pour les runs 6, 7, 8 et 14, des feuilles de Kapton-HN® pliées ont été revêtues pour permettre la mesure de revêtements ALD plus fins, en dépliant le film polyimide pour obtenir des échantillons ne comportant qu'une seule face revêtue pour les mesures OTR/WVTR.

[0103] Un revêtement de 160 nm d'Al₂O₃ obtenu par PVD-MS (Physical Vapor Déposition Magnétron Sputtering) et un revêtement de Zapon de 8 micromètres d'épaisseur ont également été testés comme valeurs de référence.

Revêtement d'Al₂O₃ pur

[0104] Dans une première variante du deuxième mode de réalisation, des revêtements d'Al₂O₃ purs ont été déposés par ALD à partir des précurseurs TMA and H₂O, injectés en alternance. 200 cycles (Run 1) permettent d'obtenir une épaisseur de 23 nanomètres, 500 cycles (Run 2) amènent la couche à 57 nanomètres d'épaisseur, parfaitement compacte and conforme à la surface de l'échantillon.

[0105] Les mesures de perméation effectuées comme décrit ci-dessus confirment l'étanchéité de la couche envers l'oxygène et la vapeur d'eau, avec des valeurs OTR et WVTR détaillées dans la Table 4 et illustrées également en Figures 4a et 4b.

Table 4: Taux de transmission avec un revêtement d'Al₂O₃.

[0106]

Désignation	Nature chimique	Epaisseur [nm]	OTR [cm ³ /(m ² 24h)]	WVTR [g/(m ² 24h)]
Kapton-HN®	-	75000	58±2	4.3
Zapon	Zapon	8000	57±2	3.5
Al ₂ O ₃ PVD-MS	Al ₂ O ₂	160	8.7	0.3
1	Al ₂ O ₃	46 (2×23)	1.03	0.039
2	Al ₂ O ₃	114 (2×57)	0.79	0.047

[0107] Il est apparent ici que la technique ALD est plus efficace que la technique PVD pour déposer un revêtement avec de bonnes propriétés d'étanchéité. L'avantage de l'ALD sur le PVD est que la couche est conforme à la surface et qu'aucun pinhole n'est créé. L'ALD permet également d'obtenir un revêtement conforme facilement alors que pour le PVD, un revêtement en 3D nécessite un équipement et des posages particuliers. Avec de telles adaptations, un revêtement PVD pourrait permettre d'obtenir des résultats similaires mais au prix de coûts additionnels et d'un procédé complexe

Revêtement de TiO₂ pur

[0108] Dans une deuxième variante du deuxième mode de réalisation, des revêtements de TiO₂ purs ont été déposés par ALD à partir des précurseurs TDMATi et H₂O, injectés en alternance. 444 cycles (Run 3) permettent d'obtenir une épaisseur de 24 nanomètres, 1111 cycles (Run 4) amènent la couche à 54 nanomètres d'épaisseur, parfaitement compacte et conforme à la surface de l'échantillon. Ceci peut être observé sur l'image TEM de la Figure 2, sur une coupe préparée par FIB sur l'échantillon D, également revêtu selon le Run 4.

[0109] Les mesures de perméation effectuées, comme décrit ci-dessus, confirment l'étanchéité de la couche envers l'oxygène et la vapeur d'eau, avec des valeurs OTR et WVTR détaillées dans la Table 5 et illustrées également en Figures 4a et 4b.

Table 5: Taux de transmission avec un revêtement de TiO₂.

[0110]

Désignation	Nature chimique	Epaisseur [nm]	OTR [cm ³ /(m ² 24h)]	WVTR [g/(m ² 24h)]
Kapton-HN®	-	75000	58±2	4.3
Zapon	Zapon	8000	57±2	3.5
3	TiO ₂	48 (2×24)	1.05	0.058
4	TiO ₂	108 (2×54)	0.71	0.035

Revêtement de Ta₂O₅ pur

[0111] Dans une troisième variante du deuxième mode de réalisation, des revêtements de Ta₂O₅ purs ont été déposés par ALD à partir des précurseurs TBTEMta et H₂O, injectés en alternance (Runs 5 à 13). La relation entre le nombre de cycles, l'épaisseur et les résultats, est exposée en Table 6 et les variations d'OTR et de WVTR sont détaillées en Figures 4a et 4b.

[0112] Le niveau d'étanchéité du revêtement de Ta₂O₅ envers l'oxygène et la vapeur d'eau est confirmé, même pour des épaisseurs très fines, à partir d'environ 6 nm de Ta₂O₅.

Table 6: Taux de transmission avec un revêtement de Ta₂O₅.

[0113]

Désignation	Nature chimique	Epaisseur [nm]	OTR [cm ³ /(m ² 24h)]	WVTR [g/(m ² 24h)]
Kapton-HN®	-	75'000	58±2	4.3
Zapon	Zapon	8'000	57±2	3.5

CH 714 139 B1

Désignation	Nature chimique	Epaisseur [nm]	OTR [cm ³ /(m ² 24h)]	WVTR [g/(m ² 24h)]
6-1	Ta ₂ O ₅	0 (1 ML)	59.7	
7-1	Ta ₂ O ₅	1	59.4	
8-1	Ta ₂ O ₅	1.5	~60.6	
9	Ta ₂ O ₅	6 (2×3)	39.2	
10	Ta ₂ O ₅	10 (2×5)	3.9	
11	Ta ₂ O ₅	20 (2×10)	1.2	
12	Ta ₂ O ₅	44 (2×22)	0.7	0.08
13	Ta ₂ O ₅	64 (2×32)	0.5	
14-1	Ta ₂ O ₅	97	0.4	
5	Ta ₂ O ₅	118 (2×59)	< limite de détection	0.04

ML = Monocouche

[0114] Les résultats sur les échantillons 6-1, 7-1, 8-1 et 14-1 ont été obtenus sur des films de polyimide revêtus sur une seule face. Le film est plié et les côtés sont assemblés avec un ruban adhésif (Kapton® Polyimid-Film - Type 300 HN, de 0.075 mm d'épaisseur) avant la déposition du revêtement. Le film est ensuite déplié et seule une moitié, avec une seule face revêtue, est utilisée pour la mesure de l'OTR. Tous les autres résultats ont été obtenus sur des films revêtus sur les deux faces.

[0115] Ces résultats plus détaillés montrent que l'épaisseur minimale permettant d'observer un effet protecteur est de 5 nm, préférentiellement de 6 nm, préférentiellement de 10 nm, dépendant de la nature du revêtement. Pour tous les types de revêtements ALD testés, l'effet protecteur peut être considéré comme complet à partir de 50 nm. Comme le changement de couleur va augmenter avec l'épaisseur du revêtement, par effet interférentiel, de tels revêtements protecteurs ne dépassent habituellement pas 100 nm. La seule limite supérieure est ici la tolérance au changement de couleur, qui dépend concrètement de la nature et de la couleur du substrat. Pour notre application et de manière à conserver autant que possible la couleur initiale du cadran, les revêtements ALD selon l'invention sont limités à 100 nm pour éviter que le changement de couleur moyen ΔE_{Lab} ne dépasse la valeur de 4.

Revendications

1. Méthode de protection d'un composant horloger complexe comprenant au moins deux composants ou deux parties fabriquées en matériaux différents, contre un environnement gazeux, caractérisée en ce que la surface entière du composant horloger complexe ou une ou des partie(s) de ladite surface est/sont revêtues par ALD, c'est-à-dire atomic layer deposition, d'un revêtement protecteur.
2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'étape de revêtement ALD est précédée ou suivie d'une étape de revêtement par une laque ou une peinture ou un vernis acrylique liquide transparent dans un solvant.
3. Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'étape de revêtement ALD forme un revêtement protecteur invisible à l'oeil nu.
4. Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'étape de revêtement ALD forme un revêtement de sorte que la différence de couleur ΔE_{Lab} entre le composant horloger comprenant le revêtement ALD et le même composant horloger sans ce revêtement vérifie $\Delta E_{Lab} \leq 1$, ou en ce que l'étape de revêtement ALD et une étape de revêtement par une laque ou une peinture ou un vernis acrylique liquide transparent dans un solvant forment un revêtement de sorte que la différence de couleur ΔE_{Lab} entre le composant horloger comprenant le revêtement ALD et le revêtement par une laque ou une peinture ou un vernis acrylique liquide transparent dans un solvant et le même composant horloger sans ces revêtements vérifie $\Delta E_{Lab} \leq 1$.
5. Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant horloger complexe est un cadran de montre terminé.
6. Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le revêtement ALD comprend une ou plusieurs couches, qui sont identiques ou différentes, choisies parmi un oxyde métallique, un nitrure métallique, un oxycarbonitrure métallique, un carbonitrure métallique, et une couche contenant des sulfures.

CH 714 139 B1

7. Méthode selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le revêtement ALD comprend au moins une couche d'oxyde métallique sélectionnée parmi une couche de Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 et/ou une combinaison de couches de Al_2O_3 et de TiO_2 .
8. Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le revêtement protecteur ALD présente une épaisseur d'au moins 5 nm.
9. Méthode selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le revêtement protecteur ALD présente une épaisseur comprise entre 6 nm et 100 nm inclus, ou entre 6 nm et 50 nm inclus.
10. Composant horloger complexe obtenu par un procédé selon l'une des revendications 129.
11. Composant horloger complexe selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le revêtement protecteur est invisible à l'oeil nu, et/ou forme un revêtement de sorte que la différence de couleur ΔE_{Lab} entre le composant horloger complexe comprenant le revêtement ALD et le même composant horloger complexe sans ce revêtement vérifie $\Delta E_{\text{Lab}} \leq 1$, et/ou en ce que l'épaisseur du revêtement protecteur est comprise entre 6 nm et 100 nm inclus, ou entre 6 nm et 50 nm inclus.
12. Composant horloger complexe selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'il est un cadran de montre.
13. Pièce d'horlogerie, caractérisée en ce qu'elle comprend un composant horloger complexe selon l'une des revendications 10 à 12.

Fig. 1

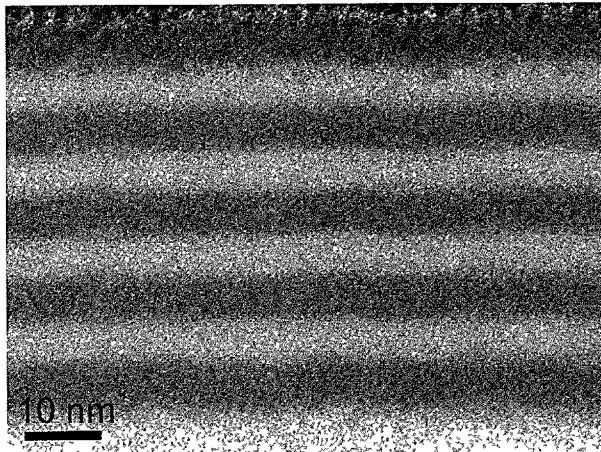
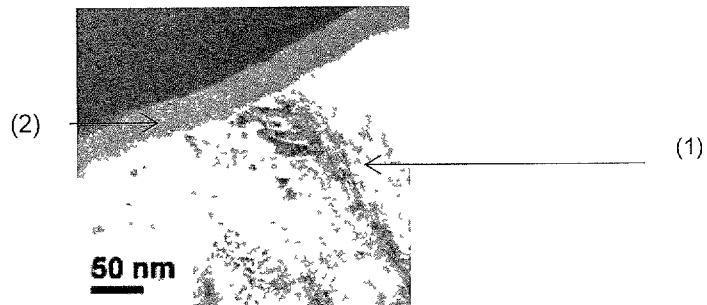


Fig. 2



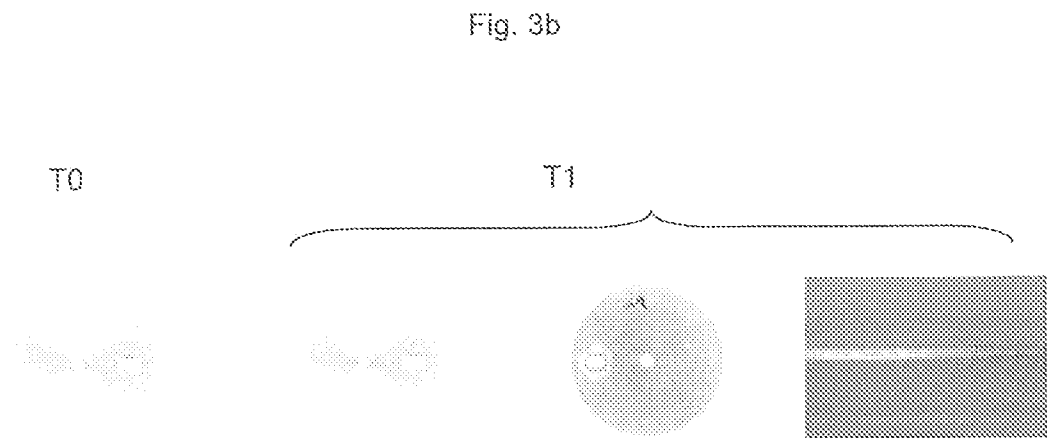
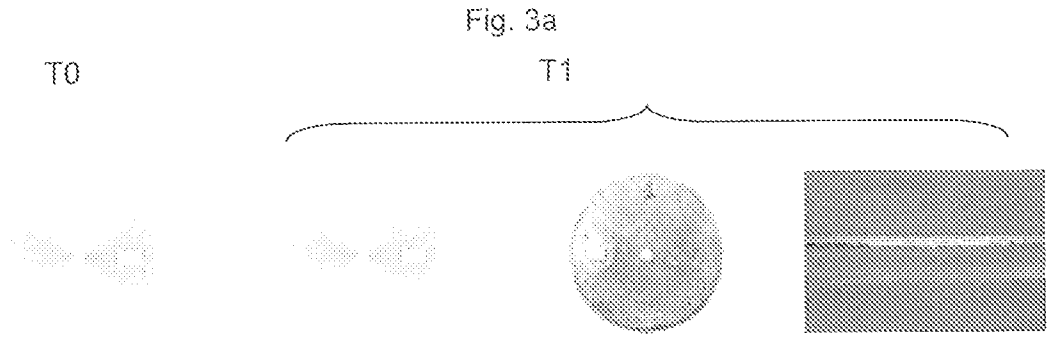


Fig. 4a

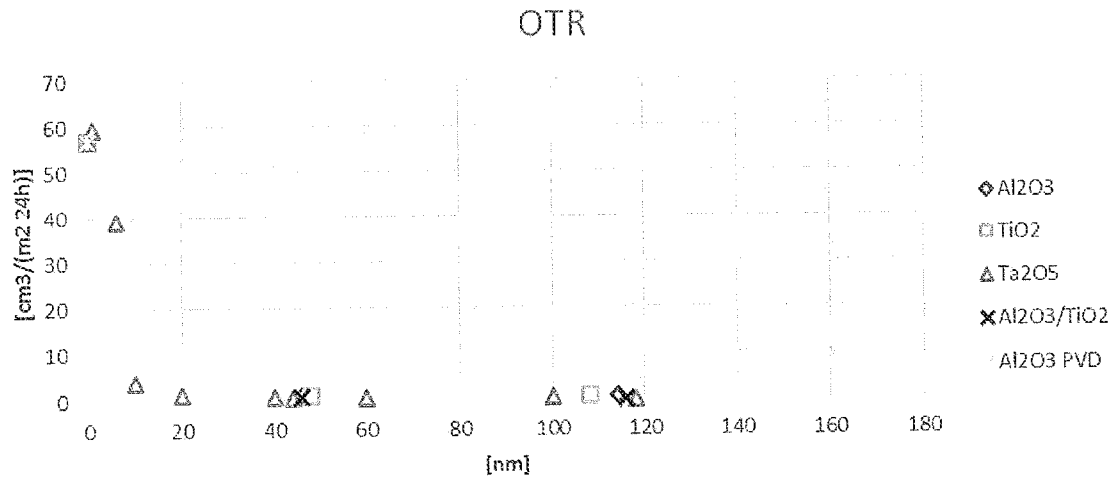


Fig. 4b

