



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **720 899 A1**

(51) Int. Cl.: **C04B** **41/53** (2006.01)
G04D **3/00** (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

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

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 000698/2023

(22) Date de dépôt: 28.06.2023

(43) Demande publiée: 15.01.2025

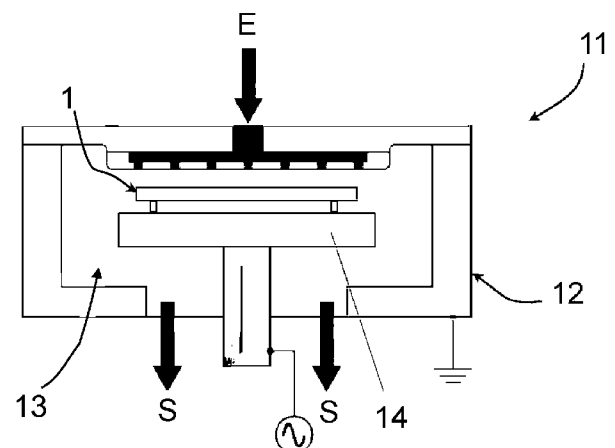
(71) Requérant:
RICHEMONT INTERNATIONAL SA, Route des Biches 10
1752 Villars-sur-Glâne (CH)

(72) Inventeur(s):
Cyrille Gautier, 2300 LA CHAUX-DE-FONDS (CH)
Enrica Montinaro, 3012 Bern (CH)
Guilhem Noiraud, 2300 La Chaux-de-Fonds (CH)

(74) Mandataire:
LLR Suisse, route des Hôtels 12
1884 VILLARS-SUR-OLLON (CH)

(54) **Procédé de retrait d'une couche de matériau céramique**

(57) L'invention se rapporte à un procédé de retrait contrôlé d'une couche de matériau céramique sur une pièce horlogère (1) à l'aide d'un traitement par plasma sous vide afin de réaliser un gravage physico-chimique contrôlé de la couche de matériau céramique.



Description

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de retrait d'un matériau céramique tel qu'un oxyde formé en couche d'une épaisseur de l'ordre des nanomètres (quelques nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres).

ARRIÈRE-PLAN TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0002] Il a déjà été proposé, dans la demande EP 3 896 193, de former un composant horloger muni d'un système optique interférentiel capable de changer l'aspect visuel d'au moins une partie du composant permettant à ce dernier d'être sélectivement décoré selon une grande variété de couleurs possible. Le composant est formé d'un corps à base d'un premier matériau à décorer dont la surface est recouverte du système optique interférentiel formé par une couche d'absorption d'un deuxième matériau et au moins une couche de transmission d'un troisième matériau céramique transparent. La couleur visible en surface est, par phénomène d'interférence au travers de ladite au moins une couche de transmission, modulée à partir de la lumière partiellement réfléchie de la couche d'absorption.

[0003] Lors de la production d'un tel composant, si une partie présente un défaut lié à une étape en amont du processus de fabrication du système optique interférentiel (galvanisation, rinçage, pollution, etc.), pendant le processus de fabrication (panne, mauvais dépôt, adhérence insuffisante, etc.) ou en aval du processus de fabrication (éclat, raie, etc.), le composant doit être mis au rebut.

[0004] Une solution pourrait consister à polir la surface supérieure pour retirer la couche de transmission et tenter de récupérer une ébauche réutilisable pour le processus de fabrication afin de ne pas perdre tout l'effort déjà investi pour commencer à former le composant.

[0005] Toutefois, cette solution induit des inconvénients. En effet, elle dégrade mécaniquement le composant (torsion, matage, etc.), l'esthétique du composant voire détériore d'autres couches que celle de transmission (les épaisseurs pouvant différer suivant les conditions de fabrication), génère de nombreuses étapes de traitement et présente un risque pour la santé avec l'émission de microparticules de céramique.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0006] L'invention a pour but de proposer un procédé de retrait contrôlé, limitant les rejets nocifs dans l'atmosphère, d'un matériau prédéterminé tel qu'une (ou plusieurs) couche(s) d'un matériau céramique en ne détériorant pas ou peu les couches présentes en-dessous formées d'un matériau différent du matériau céramique à retirer afin de pouvoir retrouver une ébauche de pièce réutilisable pour notamment le dépôt d'une (ou de plusieurs) nouvelle(s) couche(s) d'un nouveau matériau céramique.

[0007] À cet effet, l'invention a pour objet un procédé de retrait contrôlé d'une couche de matériau céramique formée sur au moins une partie de la surface externe d'une pièce horlogère, caractérisé en ce que le procédé comporte une étape de traitement de la couche de matériau céramique par plasma sous vide formé à partir d'au moins un flux de gaz injecté réactif chimiquement avec ledit matériau céramique afin de réaliser un gravage physico-chimique contrôlé de la couche de matériau céramique.

[0008] Avantageusement selon l'invention, le traitement par plasma sous vide va recombinaison chimiquement la couche de matériau céramique avec le gaz réactif pour retirer très majoritairement la couche de matériau céramique voire uniquement la couche de matériau céramique. Les couches en-dessous ou n'étant pas protégées par le matériau céramique ne réagissent donc pas ou peu et ne sont donc pas ou très peu détériorées.

[0009] Typiquement, une couche métallique en-dessous du matériau céramique restera intacte ou quasi-intacte grâce au bon contrôle de gravage du procédé et la pièce rectifiée peut être réintroduite dans un processus de fabrication tel qu'une retouche de la couche métallique défectueuse en-dessous et/ou un remplacement de la couche de matériau céramique retirée. Les pièces défectueuses n'ont plus à être systématiquement jetées au rebut.

[0010] En outre, grâce au traitement plasma sous vide, les sous-produits de réaction sont immédiatement évacués de l'enceinte du réacteur ce qui évite qu'ils soient relâchés dans l'atmosphère ambiante. Ces sous-produits peuvent ainsi être directement piégés et traités comme, par exemple, détruits à l'aide d'un brûleur en sortie de refoulement de la pompe à vide.

[0011] L'invention peut également comporter l'une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes, prises seules ou en combinaison.

[0012] Le matériau céramique peut être un oxyde. Il peut ainsi comporter, par exemple, un oxyde d'aluminium, un oxyde de zinc, un oxyde de titane, un oxyde de silicium, un oxyde de zirconium, un oxyde de tantale, un oxyde d'étain, un oxyde de magnésium, un oxyde d'indium-étain et/ou un oxyde d'hafnium. Préférentiellement, le matériau céramique peut être formé à base de dioxyde de titane ou à base d'oxyde d'aluminium.

[0013] Le gaz réactif chimiquement avec ledit matériau céramique peut être un composé fluoré, du dichlore ou du bromure d'hydrogène. Le composé fluoré peut comporter de l'hydrofluoroléfine, de l'hydrofluorocarbure, du tétrafluorure de carbone, de l'hexafluorure de tungstène et/ou de l'hexafluorure de soufre. Préférentiellement, le composé fluoré peut être formé

à base de tétrafluorure de carbone ou d'hydrofluoroléfine tel que du 2,3,3,3-tétrafluoro-1-propène. En outre, le flux de gaz réactif chimiquement avec ledit matériau céramique peut présenter un débit massique compris entre 10 sccm et 1000 sccm. Bien entendu, le débit massique peut être choisi par exemple en fonction de la taille du réacteur et/ou de l'épaisseur de matériau céramique à enlever et/ou du temps souhaité pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

[0014] Le plasma peut comporter en outre un deuxième flux de gaz injecté afin d'améliorer le procédé. Le deuxième flux de gaz peut ainsi comporter du dioxygène, du diazote, de l'argon, du dioxyde de carbone ou du dihydrogène notamment comme gaz de purge et/ou comme gaz aidant à la réaction (interaction chimique ou aide au gravage). En outre, le deuxième flux de gaz peut présenter un débit massique compris entre 10 sccm et 1000 sccm.

[0015] Enfin, avant l'étape de traitement par plasma sous vide, un masque de protection ajouré peut être monté sur la pièce horlogère afin, lors l'étape de traitement par plasma sous vide, de retirer ledit matériau céramique uniquement au niveau des ajourages du masque de protection. En l'espèce, le masque de protection peut être obtenu, par exemple, à l'aide d'une étape de photolithographie, d'une étape d'impression par tampographie ou d'une étape d'impression par jet d'encre. Ainsi, le procédé formerait un retrait contrôlé de seulement une partie du matériau céramique pour permettre par exemple d'offrir une variation de couleur de la pièce corrigée et non la suppression sélective totale du matériau céramique. Il peut également être avantageux de retirer localement le matériau céramique selon toute son épaisseur au niveau des ajourages du masque afin, par exemple, de former des cavités dont le fond est formé par la couche métallique située en-dessous du matériau céramique pour bénéficier, à titre d'exemple, d'une surface supérieure isolante électriquement et des fonds de cavités conducteurs électriquement pour permettre un dépôt galvanique sélectif plus ou moins épais.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0016] D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un exemple de pièce d'horlogerie selon l'invention ;
- la figure 2 est une vue en coupe d'un exemple de pièce à traiter avec le procédé selon l'invention ;
- la figure 3 est une vue schématique d'un exemple de réacteur utilisable pour exécuter le procédé selon l'invention.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE D'AU MOINS UN MODE DE RÉALISATION DE L'INVENTION

[0017] Sur les différentes figures, les éléments identiques ou similaires portent les mêmes références, éventuellement additionnés d'un indice. La description de leur structure et de leur fonction n'est donc pas systématiquement reprise.

[0018] Dans tout ce qui suit, les orientations sont les orientations des figures. En particulier, les termes „supérieur“, „inférieur“, „gauche“, „droit“, „au-dessus“, „en-dessous“, „vers l'avant“ et „vers l'arrière“ s'entendent généralement par rapport au sens de représentation des figures.

[0019] Par „spectre visible humain“, on entend le domaine de longueurs d'onde compris entre 380 et 780 nm au sens de la norme ISO/CIE 11664-3:2019 de la Commission Internationale de l'Éclairage „CIE“.

[0020] Par „matériau céramique“, on entend un matériau, déposé sous forme cristalline et/ou amorphe, comprenant des oxydes notamment métalliques tels que l'oxyde d'aluminium (alumine, Al_2O_3), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de silicium (SiO_2), l'oxyde de zirconium (zircone, ZrO_2), l'oxyde de tantale (Ta_2O_5), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde d'indium-étain (parfois abrégé ITO en anglais, combinaison de In_2O_3 et de SnO_2) et l'oxyde d'hafnium (HfO_2).

[0021] Par „composé fluoré“, on entend une molécule comportant du fluor (F) et destinée à réagir chimiquement avec le matériau céramique, telle que de l'hydrofluoroléfine (HFO), de l'hydrofluorocarbure (HFC), du tétrafluorure de carbone (CF_4), de l'hexafluorure de tungstène (WF_6) et/ou de l'hexafluorure de soufre (SF_6).

[0022] L'unité „sccm“ est une abréviation anglaise de „Standard Cubic Centimeters per Minute“. Elle est l'unité de travail la plus répandue de débit massique d'un gaz. Cette unité correspond au débit du gaz injecté dans l'enceinte sous vide en $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ aux conditions standards de température et de pression.

[0023] Par „pièce d'horlogerie“, on entend tous les types d'instruments de mesure ou de comptage du temps tels que les pendules, les pendulettes, les montres, etc...

[0024] Par „mouvement horloger“, on entend tous les types de mécanisme capables de compter le temps qu'ils soient alimentés à base d'énergie mécanique (par exemple un barillet) ou électrique (par exemple une batterie).

[0025] Par „habillage 2“, on entend tous les types de dispositifs capables de contenir, afficher, décorer et/ou commander un mouvement horloger 3 comme, par exemple, tout ou partie d'une boîte, d'un bracelet ou d'un affichage.

[0026] Par „sous vide“, on entend une pression si basse qu'elle caractérise un vide, c'est-à-dire inférieure ou égale à 10 mbar et typiquement, entre 10 mbar et 10^{-3} mbar (ou entre 10^3 Pa et 10^{-1} Pa).

[0027] Par „à base de“, on entend un matériau ou alliage constituant au moins 50 % en masse totale ou poids d'un élément donné. Typiquement, l'expression „le matériau céramique est formé à base de dioxyde de titane“ signifie au moins 50 % de dioxyde de titane en masse totale ou poids, c'est-à-dire y compris jusqu'à 100 %.

[0028] La pièce 1 a été développée pour s'appliquer au domaine horloger. Ainsi, la pièce 1 peut former tout ou partie d'un habillage 2 horloger comme tout ou partie d'un cadran, d'un affichage tel qu'une aiguille ou un disque, d'une boîte, d'un bracelet, d'une glace ou d'un organe de commande tel qu'une couronne ou un bouton-poussoir. Bien entendu, l'invention peut plus généralement s'appliquer à un article de décoration pour une application telle que, par exemple, la bijouterie, la joaillerie, la maroquinerie, les arts de la table ou les instruments d'écriture.

[0029] Plus précisément, l'invention a été développée pour rectifier une pièce 1 expliquée par exemple dans le document EP 3 896 193. Une telle pièce 1 avant mise en œuvre du procédé selon l'invention est formée d'un corps 10 à base d'un matériau à décorer ou à protéger. Selon un mode de réalisation de l'invention, le corps 10 de la pièce 1 est au moins partiellement recouverte d'au moins un système optique interférentiel 40 afin de changer l'aspect visuel de la partie du corps 10 sur lequel est monté le système optique interférentiel 40. Ainsi, le système optique interférentiel 40 peut recouvrir la totalité de la surface externe du corps 10 ou seulement une partie, comme une face ou une partie d'une face.

[0030] De plus, avantageusement selon ce mode de réalisation de l'invention, la pièce 1 peut être décorée selon au moins une nuance de couleur particulière suivant qu'il comprenne un ou plusieurs système(s) optique interférentiel(s) 40. En effet, chaque système optique interférentiel 40 permet à la pièce 1 de pouvoir être sélectivement décoré selon au moins une nuance de couleur très précise parmi une grande variété de couleurs possibles et selon une très faible épaisseur. On comprend qu'il est donc possible de rendre la décoration de la pièce 1 sans adaptation d'implantation particulière de ce dernier.

[0031] Comme illustré dans l'exemple de la figure 2, le système optique interférentiel 40 comporte une couche 20 d'absorption métallique et au moins une couche 30, 30a, 30b de transmission en matériau céramique recouvrant au moins une partie du composant 1 afin d'au moins partiellement transmettre la lumière ambiante pour modifier l'aspect visuel du composant 1. La couche 20 d'absorption est déposée sur le substrat 10 et est choisie afin que ses coefficients de son indice de réfraction complexe permettent au système optique interférentiel 40 d'obtenir un haut contraste interférentiel C sur le spectre visible humain. Bien entendu, en variante, le corps 10 et la couche 20 d'absorption peuvent être monobloc, c'est-à-dire former une seule pièce en un unique matériau.

[0032] Chaque couche 30, 30a, 30b de transmission est obtenue préférentiellement par une méthode ALD (venant des termes anglais „Atomic Layer Deposition“) pour sa capacité à déposer de manière précise de fines couches de matériau. En effet, la méthode ALD est un procédé de dépôt de couches atomiques permettant donc un dépôt en couche très mince et uniforme, c'est-à-dire typiquement à ± 1 nm. Plus que la valeur de l'épaisseur, c'est l'uniformité de l'épaisseur de la (ou des) couche(s) 30, 30a, 30b de transmission qui est particulièrement déterminante pour la qualité du système optique interférentiel 40 notamment par la netteté des couleurs obtenues. La méthode ALD consiste à exposer une surface successivement à différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra-minces de matériau céramique. La méthode ALD étant très connue, elle ne sera pas davantage expliquée ci-dessous. Chaque couche 30, 30a, 30b de transmission comprend préférentiellement un matériau céramique que la très faible épaisseur (entre 1 et 100 nm) rend quasi-transparent au spectre visible humain.

[0033] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le corps 10 de la pièce 1 est au moins partiellement recouverte d'au moins une couche de protection en matériau céramique, tel que décrit par exemple dans le document EP 3 456 859.

[0034] Bien entendu, le procédé selon l'invention sera également efficace même si le matériau céramique n'est pas déposé par une méthode ALD comme par exemple obtenu par un dépôt physique en phase vapeur.

[0035] Lors de la production d'une telle pièce 1, si une partie de cette dernière présente un défaut lié à une étape en amont du processus de fabrication du système optique interférentiel (galvanisation, rinçage, pollution, etc.), pendant le processus de fabrication (panne, mauvais dépôt, adhérence insuffisante, etc.) ou en aval du processus de fabrication (éclat, raie, etc.), il a été constaté qu'il n'existe pas d'autre solution que de mettre la pièce 1 au rebut.

[0036] L'invention a ainsi pour but de proposer un procédé de retrait contrôlé, limitant les rejets nocifs dans l'atmosphère, du matériau céramique tel qu'une (ou plusieurs) couche(s) 30, 30a, 30b en ne détériorant pas ou peu le substrat 10 et la couche 20 d'absorption afin de pouvoir retrouver une ébauche de pièce 1 réutilisable pour notamment le dépôt d'une (ou de plusieurs) nouvelle(s) couche(s) 30, 30a, 30b d'un matériau céramique.

[0037] L'invention a pour objet un procédé de retrait contrôlé d'une couche 30, 30a, 30b de matériau céramique formée sur au moins une partie de la surface externe d'une pièce 1 horlogère. Avantageusement selon l'invention, le procédé comporte une étape de traitement de la couche 30, 30a, 30b de matériau céramique par plasma sous vide formé à partir d'au moins un flux de gaz injecté réactif chimiquement avec ledit matériau céramique afin de réaliser un gravage physico-chimique contrôlé de la couche 30, 30a, 30b de matériau céramique.

[0038] Avantageusement selon l'invention, le traitement par plasma sous vide va recombinaison chimiquement la couche 30, 30a, 30b de matériau céramique avec le gaz réactif injecté pour retirer très majoritairement la couche 30, 30a, 30b de matériau céramique voire uniquement la couche 30, 30a, 30b de matériau céramique. Chaque couche 10, 20 en-dessous

du matériau céramique ou n'étant pas protégée par le matériau céramique ne réagit donc pas ou peu avec le gaz réactif injecté et n'est donc pas ou très peu détériorée.

[0039] Typiquement, la couche 20 d'absorption métallique en-dessous du matériau céramique restera avantageusement intacte ou quasi-intacte grâce au bon contrôle de gravage du procédé selon l'invention. La pièce rectifiée sélectivement peut être réintroduite dans un processus de fabrication tel qu'une retouche de la couche 20 d'absorption défectueuse et/ou un remplacement de la couche 30, 30a, 30b de matériau céramique retirée. Les pièces 1 défectueuses n'ont plus à être systématiquement jetées au rebut.

[0040] Le matériau céramique est préférentiellement un oxyde tel que l'oxyde d'aluminium (tel que l'alumine, Al_2O_3), l'oxyde de zinc (notamment ZnO), l'oxyde de titane (notamment TiO_2), l'oxyde de silicium (notamment SiO_2), l'oxyde de zirconium (tel que la zircone, ZrO_2), l'oxyde de tantale (notamment Ta_2O_5), l'oxyde d'étain (notamment SnO_2), l'oxyde de magnésium (notamment MgO), l'oxyde d'indium-étain (notamment l'oxyde parfois abrégé ITO en anglais, combinaison de In_2O_3 et de SnO_2) et l'oxyde d'hafnium (notamment HfO_2). Le matériau céramique est formé, de manière préférée, à base de dioxyde de titane (TiO_2), c'est-à-dire comprenant entre 50 % et 100 % de dioxyde de titane (TiO_2).

[0041] Pour traiter un tel oxyde, le gaz réactif peut être un composé fluoré (c'est-à-dire comportant du fluor (F)), du dichlore (Cl_2) ou du bromure d'hydrogène (HBr). Le composé fluoré peut par exemple comporter de l'hydrofluoroléfine (HFO), de l'hydrofluorocarbure (HFC), du tétrafluorure de carbone (CF_4), de l'hexafluorure de tungstène (WF_6) et/ou de l'hexafluorure de soufre (SF_6). Préférentiellement, le composé fluoré est formé à base d'hydrofluoroléfine (HFO) qui présente un potentiel de réchauffement global réduit tel que du 2,3,3,3-tétrafluoro-1-propène (HFO-1234yf), du 1,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234ze) ou le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HFO-1233zd). Selon une autre variante, le composé fluoré est formé à base d'hydrofluorocarbure (HFC) tel que du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R-134a ou HFC-134a).

[0042] Comme visible à l'exemple de la figure 3, un réacteur 11 pour effectuer un traitement plasma sous vide selon l'invention comporte une enceinte 12 dont le volume interne 13 est maintenu sous vide. Ce dernier reçoit un porte-échantillon 14 destiné à supporter la pièce 1 (un cadran horloger dans l'exemple de la figure 3) à traiter.

[0043] Une fois, le volume interne 13 sous vide grâce à une pompe à vide, le gaz réactif y est injecté par l'entrée E et une forte différence de potentiel est appliquée entre le porte-échantillon 14 et l'enceinte 12 afin d'ioniser le volume interne 13, le plasma est alors formé et le traitement de la pièce 1 peut commencer.

[0044] Le flux de gaz réactif chimiquement avec ledit matériau céramique peut présenter un débit massique compris par exemple entre 1 sccm et 1000 sccm. Bien entendu, le débit massique est choisi notamment en fonction de la taille du réacteur 11 et/ou de l'épaisseur (par exemple comprise entre 0,5 nm et 500 nm) de matériau céramique à enlever et/ou du temps souhaité (par exemple compris entre 1 min et 1 h) pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

[0045] Par conséquent, grâce au traitement plasma sous vide, les sous-produits de réaction sont immédiatement évacués par la sortie S de l'enceinte 13 du réacteur 11 ce qui évite qu'ils soient relâchés dans l'atmosphère ambiante. Ces sous-produits peuvent ainsi être directement piégés et traités comme, par exemple, détruits à l'aide d'un brûleur en sortie de refoulement de la pompe à vide. Enfin, grâce au traitement plasma sous vide, il est possible de retirer le matériau céramique de toute la surface externe de la pièce 1.

[0046] Selon un exemple de traitement plasma sous vide selon l'invention de dioxyde de titane retiré par du tétrafluorure de carbone (CF_4), la réaction dans le réacteur 11 est : $\text{CF}_4 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{TiF}_4$.

[0047] Le plasma peut comporter en outre un deuxième flux de gaz injecté afin d'améliorer le procédé. Le deuxième flux de gaz peut ainsi comporter du dioxygène, du diazote, de l'argon, du dioxyde de carbone ou du dihydrogène notamment comme gaz de purge et/ou comme gaz aidant à la réaction (interaction chimique ou aide au gravage). En outre, le deuxième flux de gaz peut présenter un débit massique équivalent ou différent de celui du gaz réactif, c'est-à-dire par exemple compris entre 1 sccm et 1000 sccm.

[0048] Des tests ont été effectués avec différents appareils de traitement plasma sous vide. Selon un retour d'expérience, les plages de paramètres suivants ont donné satisfaction :

- Puissance : 100 W à 2000 W
- Fréquence : 2,45 GHz à 13,56 GHz
- Flux CF_4 : 10 sccm à 1000 sccm
- Flux O_2 : 10 sccm à 1000 sccm
- Durée : 1 min à 60 min

[0049] En appliquant les paramètres ci-dessous, après quelques minutes, la décoloration de la pièce 1 (un cadran horloger dans l'exemple de la figure 3) est totale. Le matériau céramique tel que l'oxyde de titane (TiO_2) est entièrement retiré et la pièce 1 défectueuse se retrouve à un stade d'ébauche avec sa coloration intermédiaire associée. Une retouche de la

couche 20 d'absorption défectueuse et/ou un remplacement de la couche 30, 30a, 30b de matériau céramique retirée peut être effectuée.

[0050] On comprend donc que suivant les caractéristiques de la pièce 1 à traiter, l'homme du métier adaptera les paramètres (différence de potentiel, fréquence de la différence de potentiel, type de gaz réactif, débit de gaz réactif, type de deuxième(s) gaz, débit de deuxième(s) gaz, durée) de l'invention, par exemple à l'aide de tests de routine pour affiner le résultat souhaité.

[0051] L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation et variantes présentés et d'autres modes de réalisation et variantes apparaîtront clairement à l'homme du métier. Ainsi, les réalisations ci-dessus sont des exemples.

[0052] À titre nullement limitatif, avant l'étape de traitement par plasma sous vide, un masque de protection ajouré peut être monté sur la pièce 1 horlogère afin, lors l'étape de traitement par plasma sous vide, de retirer ledit matériau céramique uniquement au niveau des ajourages du masque de protection. En l'espèce, le masque de protection peut être obtenu, par exemple, à l'aide d'une étape de photolithographie, d'une étape d'impression par tampographie ou d'une étape d'impression par jet d'encre. Ainsi, le procédé formerait un retrait contrôlé de seulement une partie du matériau céramique pour permettre par exemple d'offrir une variation de couleur de la pièce corrigée et non la suppression sélective totale du matériau céramique. Il peut également être avantageux de retirer localement le matériau céramique selon toute son épaisseur au niveau des ajourages du masque afin, par exemple, de former des cavités dont le fond est formé par la couche 20 d'absorption métallique située en-dessous du matériau céramique pour bénéficier, à titre d'exemple, d'une surface supérieure isolante électriquement et des fonds de cavités conducteurs électriquement pour permettre un dépôt galvanique sélectif plus ou moins épais.

Revendications

1. Procédé de retrait contrôlé d'une couche (30, 30a, 30b) de matériau céramique formée sur au moins une partie de la surface externe d'une pièce (1) horlogère, caractérisé en ce que le procédé comporte une étape de traitement de la couche (30, 30a, 30b) de matériau céramique par plasma sous vide formé à partir d'au moins un flux de gaz injecté réactif chimiquement avec ledit matériau céramique afin de réaliser un gravage physico-chimique contrôlé de la couche (30, 30a, 30b) de matériau céramique.
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le matériau céramique est un oxyde.
3. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le matériau céramique comporte un oxyde d'aluminium, un oxyde de zinc, un oxyde de titane, un oxyde de silicium, un oxyde de zirconium, un oxyde de tantale, un oxyde d'étain, un oxyde de magnésium, un oxyde d'indium-étain et/ou un oxyde d'hafnium.
4. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le matériau céramique est formé à base de dioxyde de titane.
5. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le matériau céramique est formé à base d'oxyde d'aluminium.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel le gaz réactif chimiquement avec ledit matériau céramique est un composé fluoré, du dichlore ou du bromure d'hydrogène.
7. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé fluoré comporte de l'hydrofluoroléfine, de l'hydrofluorocarbure, du tétrafluorure de carbone, de l'hexafluorure de tungstène et/ou de l'hexafluorure de soufre.
8. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé fluoré est formé à base de 2,3,3,3-tétrafluoro-1-propène.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, dans lequel le flux de gaz réactif chimiquement avec ledit matériau céramique présente un débit massique compris entre 10 sccm et 1000 sccm.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le plasma comporte en outre un deuxième flux de gaz injecté afin d'améliorer le procédé.
11. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le deuxième flux de gaz comporte du dioxygène, du diazote, de l'argon, du dioxyde de carbone ou du dihydrogène.
12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel le deuxième flux de gaz présente un débit massique compris entre 10 sccm et 1000 sccm.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, avant l'étape de traitement par plasma sous vide, un masque de protection ajouré est monté sur la pièce (1) horlogère afin, lors l'étape de traitement par plasma sous vide, de retirer ledit matériau céramique uniquement au niveau des ajourages du masque de protection.

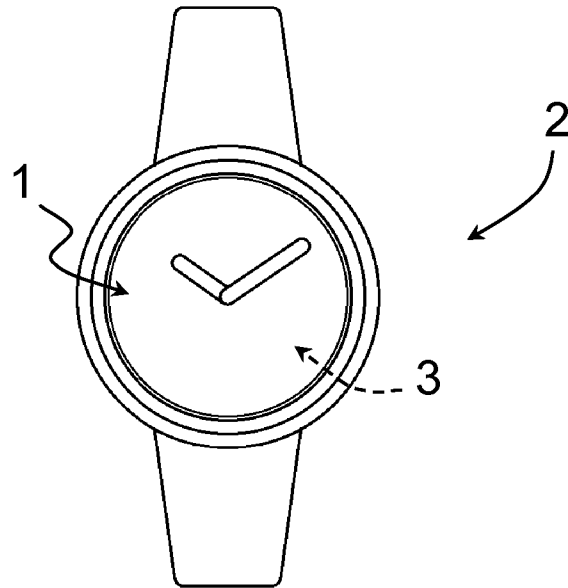


FIG. 1

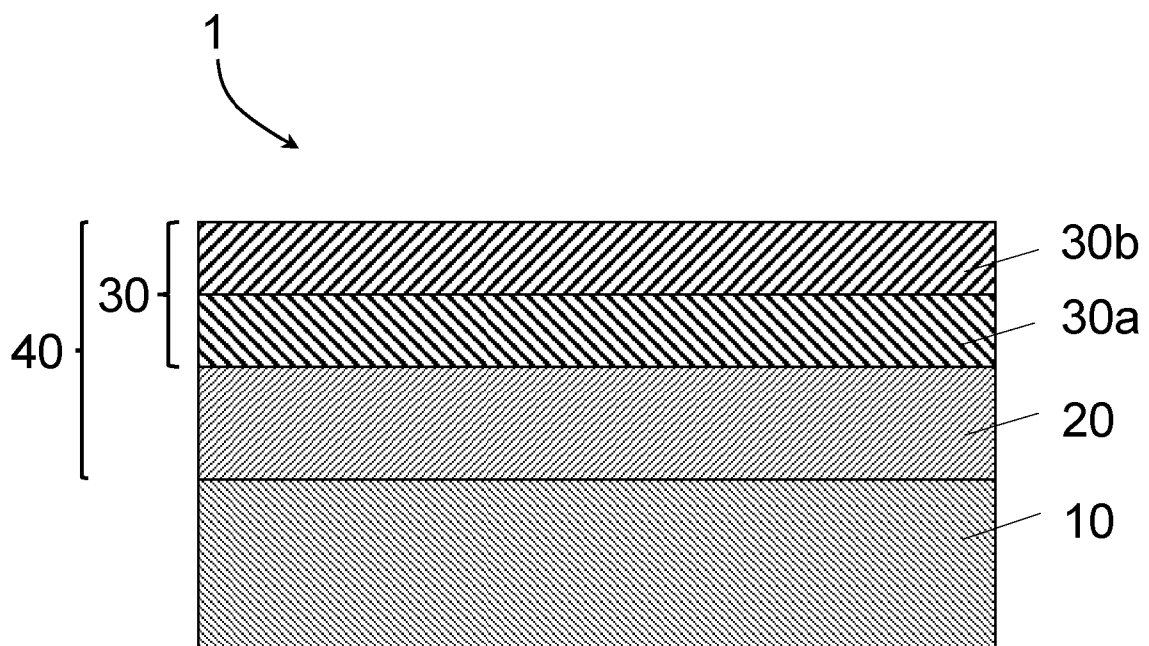


FIG. 2

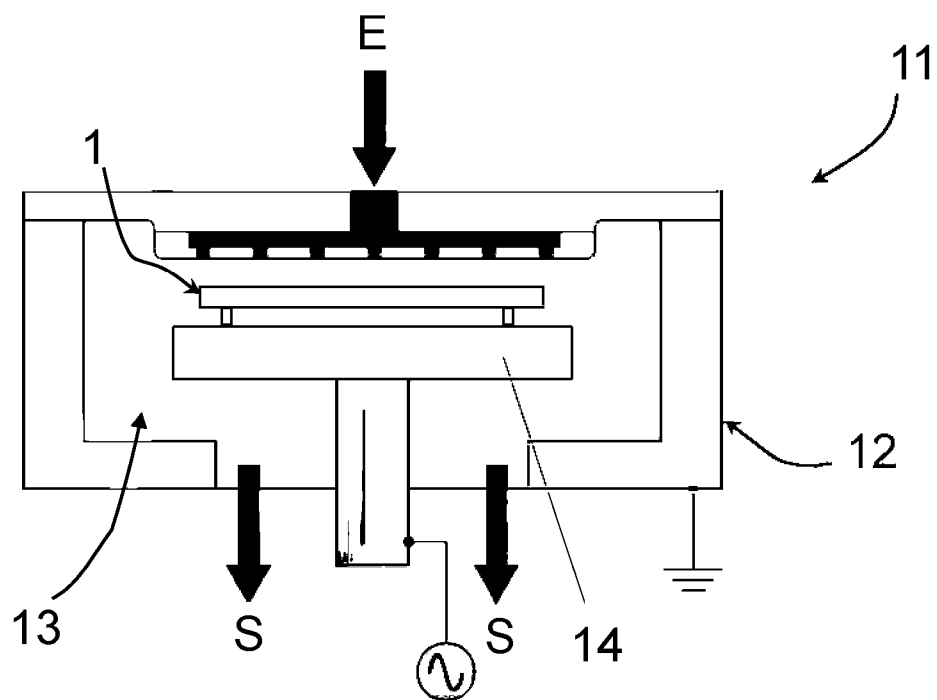


FIG. 3

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		COTE DU DOSSIER DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE BR148212/GB/YC/IME	
Demande nationale n° 6982023		Date du dépôt 28-06-2023	
Pays du dépôt CH		Date de priorité revendiquée	
Déposant (Nom) RICHEMONT INTERNATIONAL SA			
Date de la requête d'une recherche de type international 13-07-2023		Numéro donné par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN84230	
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Voir rapport de recherche			
II. DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification		Symboles de la classification	
IPC		Voir rapport de recherche	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés			
III. ☐ IL A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV. ☐ ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION (Observations sur la feuille supplémentaire)			

Form PCT/ISA 201 A (11/2000)

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

CH 6982023

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G04B37/22 G04B45/00 A44C27/00 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 C23C A44C G04D		
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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 3 536 826 B1 (SWATCH GROUP RES & DEV LTD [CH]) 28 avril 2021 (2021-04-28) * alinéa [0012] - alinéa [0013] * * alinéa [0017] * * alinéa [0026] * * alinéa [0031] * -----	1-13
A	US 2022/359215 A1 (VERVOURT RENÉ HENRICUS JOZEF [BE] ET AL) 10 novembre 2022 (2022-11-10) * alinéa [0003] * * alinéa [0016] - alinéa [0018] * * alinéa [0032] * * alinéa [0045] * -----	1-13
A	EP 3 865 954 A1 (NIVAROX SA [CH]) 18 août 2021 (2021-08-18) * alinéa [0012] * * alinéa [0046] * -----	1-13
☐ 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 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, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt 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 "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée		Date d'expédition du rapport de recherche de type international
16 octobre 2023		
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 Marzocchi, Olaf

1

Formulaire PCT/ISA/201 (deuxième feuille) (Janvier 2004)

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n°

CH 6982023

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3536826	B1	28-04-2021	CH 714739 A2 13-09-2019
			CN 110244543 A 17-09-2019
			EP 3536826 A1 11-09-2019
			JP 6861231 B2 21-04-2021
			JP 2019157268 A 19-09-2019
			US 2019278182 A1 12-09-2019
US 2022359215	A1	10-11-2022	CN 115241056 A 25-10-2022
			KR 20220145767 A 31-10-2022
			TW 202307953 A 16-02-2023
			US 2022359215 A1 10-11-2022
EP 3865954	A1	18-08-2021	CN 113253594 A 13-08-2021
			EP 3865954 A1 18-08-2021
			JP 7116813 B2 10-08-2022
			JP 2021128150 A 02-09-2021
			KR 20210103418 A 23-08-2021
			TW 202141628 A 01-11-2021
			US 2021247721 A1 12-08-2021

Formulaire PCT/ISA/201 (annexe - familles de brevets) (Janvier 2004)