

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 711 122 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)
A44C 27/00 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C25D 3/46 (2006.01)

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 00731/15

(22) Date de dépôt: 26.05.2015

(43) Demande publiée: 30.11.2016

(24) Brevet délivré: 15.07.2019

(45) Fascicule du brevet publié: 15.07.2019

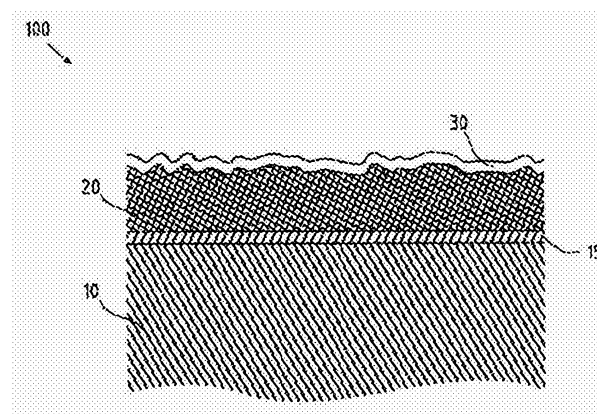
(73) Titulaire(s):
Estoppey-Addor SA, Rue du Wasen 32
2502 Biel/Bienne (CH)
Positive Coating SA, Rue des Champs 12
2300 La Chaux-de-Fonds (CH)

(72) Inventeur(s):
Cyril Estoppey, 2503 Bienne (CH)
Pierre-Albert Steinmann, 2325 Les Planchettes (CH)

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

(54) **Composant d'une pièce d'horlogerie, article décoratif et procédé de déposition.**

(57) La présente invention décrit un procédé de déposition d'un revêtement protecteur et/ou décoratif sur un substrat (10). Le procédé comprend la déposition par galvanoplastie d'une couche (20) par exemple d'argent, rugueuse ou poreuse, et réfléchissante, sur le substrat, suivie par la déposition par un procédé ALD (Atomic Layer Deposition) d'une couche de protection au moins partiellement transparente (30), par exemple un oxyde d'aluminium Al_2O_3 , un oxyde de titane TiO_2 , un oxyde de silicium SiO_2 , un oxyde de tantale Ta_2O_5 , déposée au-dessus de la couche rugueuse ou poreuse, et réfléchissante. Le procédé de l'invention s'applique à une multitude d'articles décoratifs parmi lesquels les composants horlogers tels que ponts, platines, masses oscillantes, cadrans et autres éléments des montres.



Description

Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte à un revêtement décoratif présentant une surface de couleur blanche obtenue par une superposition de couches déposées par voie galvanique et CVD. Des modes de réalisations de l'invention concernent des articles décoratifs avec une surface blanche pour la production d'éléments de montres, de bijoux, de lunettes ou autres objets de décoration, ainsi qu'un procédé pour la fabrication de telles surfaces.

Etat de la technique

[0002] L'industrie du domaine décoratif, par exemple l'horlogerie, est à la recherche de nouvelles solutions en termes de couleurs et d'apparence. Les articles horlogers de couleur blanche, tels que les cadrans, sont souvent obtenus par l'utilisation de nacres et de l'émail.

[0003] Plusieurs substances naturelles possèdent une couleur blanche. A titre d'exemple, citons des pigments constitués de microparticules de substances minérales telles que les oxydes de titane et d'aluminium. Ces matériaux, qui font partie d'une nacre ou d'un émail, réfléchissent la lumière de manière diffuse. La taille des particules et leur dispersion sont responsables de l'aspect blanc de la surface.

[0004] La surface des métaux tels que l'argent, le platine, le palladium, le rhodium, offre une apparence blanche éclatante. Les surfaces d'argent plus particulièrement, fraîchement déposées, présentent un coefficient de réflexion extrêmement élevé et une couleur blanche très pure mais elles ternissent très facilement à l'air. On peut limiter dans une certaine mesure le ternissement de l'argent par l'application de plusieurs sortes de couches protectrices, par exemple des laques à base de nitrocellulose (Zapon). Ces solutions n'offrent toutefois pas une protection absolue: les couches de protection peuvent se détacher, elles ne sont pas totalement imperméables, et elles tendent à jaunir avec le temps et l'exposition à la lumière.

[0005] Le brevet européen EP 2 434 031 B1 décrit un procédé de déposition d'une couche d'argent par-dessus une couche rugueuse d'aluminium par un procédé PVD.

[0006] La demande de brevet US 2009 004 386 divulgue un procédé de protection de pièce en argent massif par des couches de type ALD.

[0007] Dans la présente invention, les coordonnées colorimétriques de la surface inventive sont exprimées à l'aide de l'espace colorimétrique CIEL*a*b* et mesurées selon standard CIE1976 (mode SCI, illuminant D65-10°).

Bref résumé de l'invention

[0008] Un but de la présente invention est de proposer un procédé de déposition d'un revêtement protecteur et/ou décoratif sur un substrat exempt des limitations des procédés de revêtements connus.

[0009] Selon l'invention, ces buts sont atteints notamment au moyen des revendications annexées, et notamment au moyen d'un procédé de déposition d'un revêtement protecteur et/ou décoratif sur un substrat comprenant les étapes suivantes: déposition par galvanoplastie d'une couche rugueuse, ou poreuse et réfléchissante sur le substrat, par exemple l'argent, le platine, le rhodium, l'or blanc; déposition par un procédé ALD (Atomic Layer Déposition) d'une couche de protection au moins partiellement transparente, par exemple un oxyde d'aluminium Al_2O_3 , un oxyde de titane TiO_2 , un oxyde de silicium SiO_2 , un oxyde de tantale Ta_2O_5 , un oxyde d'hafnium HfO_2 , un oxyde de zirconium ZrO_2 , déposée au-dessus de la couche rugueuse ou poreuse et réfléchissante.

[0010] Selon un aspect de l'invention le dépôt galvanique s'effectue à une température comprise entre 17 °C et 25 °C, préférablement entre 20 °C et 22 °C.

[0011] Selon un autre aspect de l'invention, la déposition ALD s'effectue à une température comprise entre 100 °C et 200 °C, préférablement entre 120 °C et 150 °C.

[0012] Cette solution présente notamment l'avantage par rapport à l'art antérieur d'être une technique simple pour obtenir ce type de revêtement.

Brève description des figures

[0013] Des exemples de mise en œuvre de l'invention sont décrits par les figures annexées qui illustrent schématiquement, non à l'échelle, et en coupe, la séquence d'articles 100 ayant reçu une couche décorative blanche par le procédé de l'invention.

La fig. 1 illustre schématiquement la séquence 100 d'un revêtement protecteur selon l'invention.

La fig. 2 illustre schématiquement une variante du revêtement de l'invention avec une couche de nickel 13 suivie d'un flash d'or 15.

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

[0014] Le blanc se définit, en colorimétrie, comme la plus lumineuse des valeurs de gris. Afin de le quantifier, un spectrophotomètre est utilisé pour mesurer les indices colorimétriques SCI/SCE qui doivent s'approcher le plus possible de:

$$L^* = 100, a^* = b^* = 0$$

[0015] La couleur blanche provient aussi de la capacité d'une surface à réfléchir la lumière blanche de manière diffuse. Cette condition peut être atteinte par un matériau hybride dont les constituants transparents ont un indice de réfraction différent (exemple: peinture murale, neige, etc.) qui vont diffuser la lumière incidente. Une autre solution retenue pour cette application est de déposer un matériau très réfléchissant dont la texture de surface diffuse également la lumière incidente. Le choix s'est porté sur l'argent, car c'est le métal le plus réfléchissant connu à ce jour.

[0016] Un mode de réalisation de l'invention est constitué d'un procédé de déposition d'une couche décorative blanche sur un substrat 10 comprenant une étape de déposition par galvanoplastie d'une couche métallique réfléchissante rugueuse ou poreuse 20, suivie par la déposition d'une couche 30 au moins partiellement transparente par un procédé ALD (Atomic Layer Déposition). Le procédé de l'invention comporte une partie galvanique et une partie CVD, dont deux exemples non limitatifs seront fournis par la suite.

Exemple de traitement galvanique

[0017] La partie galvanique consiste à déposer par voie humide un métal réfléchissant (ici de l'argent) sur une base conductrice (métaux cuivreux, métaux ferreux, titane, etc.).

[0018] Préférentiellement, le substrat est préalablement lavé et nettoyé, afin d'enlever tous les résidus de corps gras. On peut par exemple, utiliser un dégraissage électrolytique ou un lavage par ultrasons. L'éventuel film alcalin qui reste sur la surface du support suite aux étapes de lavages peut être enlevé par un conditionnement approprié.

[0019] Selon la nature du substrat et les circonstances, on peut déposer une ou plusieurs sous-couches entre le substrat 10 et la couche réfléchissante 20 qui sera déposée ensuite. Le rôle de la ou des sous-couche/s 15 est d'améliorer l'adhérence et l'accrochage du dépôt et, si nécessaire, permettre de retirer le dépôt réfléchissant 20.

[0020] Préférentiellement, la dernière sous-couche est un flash d'or ou celui d'un métal noble. En effet, cette sous-couche permet, en cas de mauvaise adhérence ou lorsque le dépôt est irrégulier, de dissoudre la couche réfléchissante 20 sans attaquer le substrat qui peut ainsi être récupéré 10.

[0021] Selon la nature du substrat 10 on utilisera comme sous-couche 15 une couche de nickel, de cuivre, d'or, d'un métal noble, ou de tout autre matériau approprié. Les sous-couches peuvent être appliquées seules ou par un empilement.

[0022] Des résultats concluants ont été obtenus, lors d'essais sur des substrats en acier inoxydable, par une sous-couche simple constituée par un flash d'or 15 suivie d'une couche réfléchissante d'argent (Ag), comme on le voit sur la fig. 1. Les substrats en alliages cuivreux, en revanche, ont reçu un empilement de sous-couches: une couche de nickel 13 suivie d'un flash d'or 15, comme on le voit sur la fig. 2. Cette disposition a donné une excellente adhérence de la couche 20, mais d'autres variantes sont possibles.

[0023] Vient ensuite l'étape de l'argentage. Chaque dépôt métallique réfléchissant pourrait être employé dans le cadre de l'invention, mais les couches d'argent donnent un blanc très pur et lumineux, en raison de la très haute réflectivité de ce métal. Nous déposons une couche 20 d'environ 5 à 10 μm d'épaisseur avec une topographie de surface rugueuse ou poreuse (croissance type: «cauliflower»). Afin de garantir une couche homogène et blanche il faut tenir compte de nombreux paramètres. La température, la durée d'immersion, la densité de courant, le pH de l'électrolyte et la chimie.

[0024] A titre d'exemple, sans impliquer une limitation de l'invention, nous présentons ci-dessous un exemple de procédé qui a permis la déposition d'une couche d'excellente qualité.

- Température: 18 °C
- Durée d'immersion: 10 min
- Densité de courant: 2 A/dm²
- pH électrolyte: 10.8
- Chimie électrolyte: 35 g/L KAg(CN)₂ + 200 g/L K₂CO₃

[0025] L'épaisseur de couche est ensuite mesurée par fluorescence X. Des couches ayant une épaisseur de 5 μm ou supérieure ont donné un résultat optimal.

Exemple de traitement CVD

[0026] Parmi les traitements de surface «Chemical Vapor Déposition» (CVD), la technologie Atomic Layer Déposition (ALD) est rapidement devenue une technique importante pour les dépôts de couches minces dans une large variété d'applications. L'industrie des semi-conducteurs est une des principales consommatrices de cette technologie afin de faire croître des oxydes à haute constante diélectrique.

[0027] La technologie ALD est basée sur des réactions de surface auto-saturées séquentielles, qui conduisent à une croissance contrôlée couche atomique par couche atomique de revêtement d'oxydes denses. Dans sa forme la plus standard, un cycle comprend au moins deux injections, correspondant à l'introduction des deux précurseurs de la réaction chimique, et deux «purges» séparant les injections, servant à éliminer le précurseur excédentaire et les produits de réaction avant l'introduction du précurseur suivant. Dans cet exemple, les précurseurs utilisés sont successivement le triméthylaluminium $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, abrégé TMA et de l'eau déionisée dont la conductance est inférieure à 0.5 μS .

[0028] La croissance auto-saturée est obtenue lorsque les deux précurseurs ne se rencontrent pas à l'état gazeux. Toutes les propriétés souhaitables de la technologie ALD, y compris la conformité, la qualité de la couche et l'uniformité de l'épaisseur, sont le résultat du mécanisme de croissance auto-saturé. Un total de 880 cycles est nécessaire pour obtenir une couche d'alumine amorphe d'une épaisseur de 100 nm et dont l'indice de réfraction est 1.64. La durée d'injection du TMA est de 300 μs , celle de l'eau déionisée est de 300 μs et finalement le temps de purge est de respectivement 8 et 11 s. Ce revêtement transparent et protecteur provoque une diminution des indices colorimétriques de maximum 3%. Un spectrophotomètre est utilisé pour mesurer les indices colorimétriques SCI/SCE et ainsi valider cette étape de la gamme de fabrication.

[0029] Avant l'introduction dans le réacteur ALD, les surfaces revêtues d'argent électrochimique rugueux ou poreux subissent préférablement un nettoyage lessiviel assisté d'ultrasons dans une solution légèrement alcaline. Ensuite, les composants sont placés sur des supports adéquats en acier inoxydable passive qui seront ensuite introduits dans le réacteur qui sera mis immédiatement sous vide (5 mbar). Afin que les réactions chimiques puissent se produire, les surfaces à revêtir doivent être portées à une température précise et régulée lors du procédé. En l'occurrence, le réacteur et les composants sont stabilisés à une température de 150 °C avant que les précurseurs soient introduits pour débiter la croissance du revêtement. A l'interface, l'adhérence du film d'alumine est assurée par quelques injections d'eau déionisée qui permet de greffer des groupes hydroxyle, abrégé OH, auxquelles les premières molécules de TMA pourront se lier.

[0030] Selon un aspect de l'invention, la couche 20 est couverte par une couche de protection transparente ou semi-transparente 30 déposée par un procédé ALD. L'épaisseur de la couche 30 est comprise entre 80 nm et 120 nm préférablement 100 nm. La valeur de l'indice de réfraction de la couche 30 est comprise entre 1.2 et 2.5, préférablement entre 1.4 et 1.8.

[0031] Le procédé de déposition ALD fait partie de la catégorie des CVD (Chemical Vapour Déposition). Il permet, à partir d'un précurseur, de déposer des couches monoatomiques qui sont individuellement oxydées pour obtenir une couche continue d'oxyde. On utilise par exemple le précurseur triméthylaluminium pour obtenir des couches d' Al_2O_3 , mais on peut aussi déposer par ce procédé des couches de TiO_2 , SiO_2 , ZnO , HfO_2 , SnO , Ta_2O_5 , ZrO_2 , SrTiO_3 . Des variantes permettent aussi de déposer des nitrures (Si_3N_4).

[0032] La détermination quantitative de la couleur d'un revêtement peut être effectuée à l'aide des paramètres de l'espace de couleur standard CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) désigné standard CIELAB par la suite. Les paramètres L^* , a^* , b^* du standard sont donnés dans ce document par rapport à une mesure selon le standard CIE 1976 (distance observateur – illuminant de 10° et une source d'éclairage standard CIE D65 (Lumière du jour 6500 °K), sauf autre indication. La valeur du paramètre de couleur L^* est comprise entre 96.0 et 98.0, préférablement 97.0.

[0033] Le procédé de l'invention permet de déposer un revêtement de couleur blanche sur divers articles afin d'obtenir des éléments décoratifs particulièrement attrayants. On peut par exemple déposer un revêtement blanc par le procédé inventif sur des éléments de montre, notamment des composants d'habillage interne tels que cadrans, aiguilles, index, ponts, platines, masses oscillantes, barillets. Par ailleurs, le procédé de l'invention peut être appliqué également à d'autres articles décoratifs, par exemple des bijoux ou des montures de lunettes.

Numéros de référence employés sur les figures

[0034]

- 100 Séquence
- 10 Substrat
- 13 couche de Nickel
- 15 Sous-couche(s) d'or
- 20 Couche conductrice rugueuse ou poreuse réfléchissante
- 30 Couche partiellement transparente

Revendications

1. Procédé de déposition d'un revêtement protecteur et/ou décoratif sur un substrat comprenant les étapes suivantes:
Déposition par galvanoplastie d'une couche (20) rugueuse ou poreuse, et réfléchissante sur le substrat (10);

Déposition par un procédé ALD d'une couche de protection au moins partiellement transparente (30) au-dessus de la couche rugueuse ou poreuse, et réfléchissante (20).

2. Procédé de déposition selon la revendication 1 dans lequel ladite couche rugueuse ou poreuse, et réfléchissante (20) est une couche d'un matériau parmi: argent, platine, rhodium, or blanc.
3. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel une sous-couche (15) ou une pluralité de sous-couches (15, 13) sont déposées entre le substrat (10) et la couche rugueuse ou poreuse, et réfléchissante (20).
4. Procédé de déposition selon la revendication 3 dans lequel la sous-couche (15) ou les sous-couches comprennent une couche d'un matériau parmi: nickel, cuivre, métal noble, par exemple or.
5. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la déposition par galvanoplastie s'effectue à une température comprise entre 17 °C et 25 °C, préférablement entre 20 °C et 22 °C.
6. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la durée de la déposition par galvanoplastie est comprise entre 5 min et 15 min.
7. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la densité de courant pour la déposition par galvanoplastie est comprise entre 0.2 A/dm² et 5 A/dm², préférablement entre 0.8 A/dm² et 1.2 A/dm².
8. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la déposition par galvanoplastie est effectuée dans un électrolyte avec un pH compris entre 10 et 12, préférablement entre 11 et 11.5.
9. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la déposition par galvanoplastie est effectuée dans un électrolyte dont les concentrations sont comprises entre 30–60 g/L KAg(CN)₂ et 50–320 g/L K₂CO₃.
10. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel l'épaisseur de la couche de protection est comprise entre 80 nm et 120 nm, préférablement 100 nm.
11. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la couche de protection transparente ou semi-transparente (30) est une couche d'un matériau parmi: Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZnO, HfO₂, SnO, Ta₂O₅, ZrO₂, SrTiO₃, Si₃N₄.
12. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel la déposition ALD s'effectue à une température comprise entre 100 °C et 200 °C, préférablement entre 120 °C et 150 °C.
13. Procédé de déposition selon l'une des revendications 2 à 12 dans lequel la couche rugueuse ou poreuse, et réfléchissante (20) est une couche d'argent, et la valeur du paramètre de couleur L* selon le standard CIELAB CIE 1976 du revêtement obtenu est supérieure à 96.0 préférablement supérieure à 97.0.
14. Procédé de déposition selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel la couche de protection transparente ou semi-transparente (30) est une couche d'un matériau avec un indice de réfraction comprise entre 1.2 et 2.5, préférablement entre 1.4 et 1.8.
15. Composant d'une pièce d'horlogerie, par exemple cadran, aiguille, index, pont, platine, masse oscillante, barillet, avec une surface blanche obtenue par le procédé d'une des revendications 1 à 14.
16. Article décoratif avec une surface blanche obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 14.

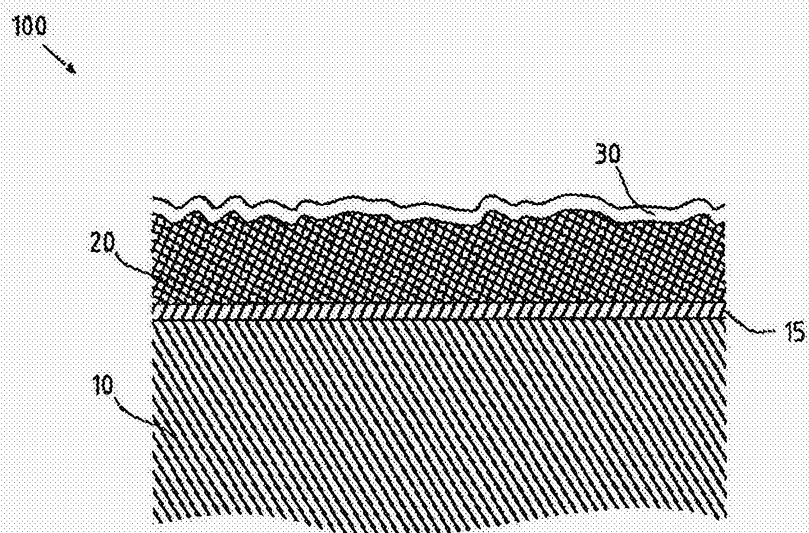


Fig. 1

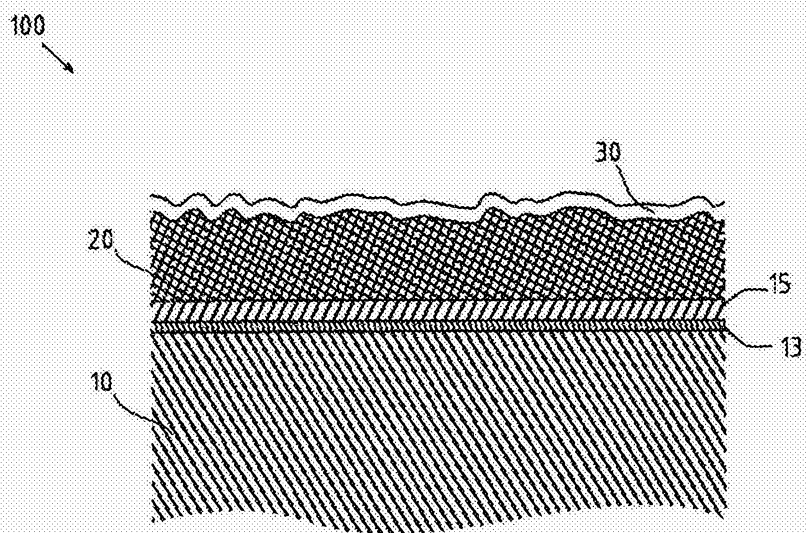


Fig. 2