



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110268337 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201780077791.X

(22) 申请日 2017.12.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110268337 A

(43) 申请公布日 2019.09.20

(30) 优先权数据
16204645.2 2016.12.16 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/082767 2017.12.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/109065 FR 2018.06.21

(73) 专利权人 鲁巴特和韦尔曼股份有限公司
地址 瑞士拉绍德封

(72) 发明人 M·拉里埃 B·蒂克西埃

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 秘凤华 吴鹏

(51) Int.Cl.
G04B 37/22 (2006.01)
G04B 19/12 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 特开平5-156425 A, 1993.06.22
CN 1349139 A, 2002.05.15
CN 105974767 A, 2016.09.28
CN 1669828 A, 2005.09.21
CN 1263441 A, 2000.08.16
CN 105272379 A, 2016.01.27
EP 2965855 A2, 2016.01.13

审查员 安然

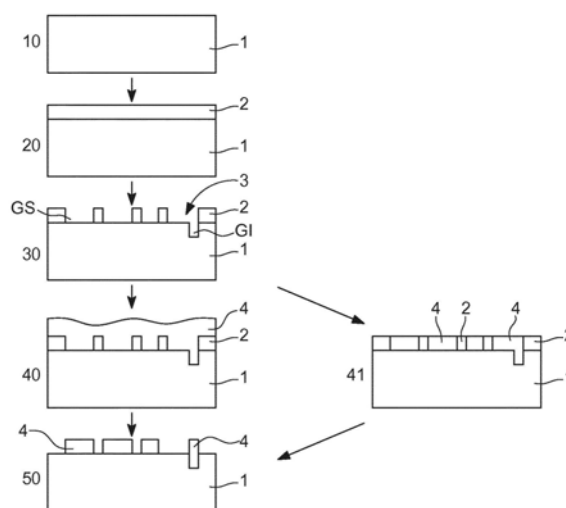
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

由非导电材料制成的钟表表盘或外部元件

(57) 摘要

本发明涉及一种通过执行或重复以下基本循环而由非导电材料制造钟表表盘或外部元件的方法：- (10) 用非导电基材或陶瓷或玻璃或蓝宝石制造基座 (1)，- (20) 用第一牺牲金属保护层 (2) 借助干法工艺涂覆基座，- (30) 用超短脉冲激光以至少等于第一层 (2) 的局部深度的深度蚀刻出装饰 (3)，- (40) 用金属的或着色的第二装饰性处理层 (4) 借助于干法工艺涂覆装饰 (3) 和第一层 (2) 的剩余部分，- (50) 化学去除每个第一层 (2)，在化学去除 (50) 每个第一层 (2) 之前或之后，对于在基座 (1) 的上部层级处所形成的复合物进行机械平整 (55)。



1. 用于制造由非导电材料制成的钟表外部元件或钟表表盘的方法,其特征在于,执行至少一次基本循环,所述基本循环按照顺序包括以下步骤:

- (10) 由非导电材料制成的基材制造基座(1),
- (20) 用至少一个第一牺牲保护金属层(2)对所述基座(1)进行干法涂覆;
- (30) 借助于飞秒激光或皮秒激光类型的超短脉冲激光以至少等于所述第一牺牲保护金属层(2)的局部厚度的深度蚀刻出装饰(3);
- (40) 用至少一个第二金属的和/或着色的装饰性处理层(4)对所述装饰(3)和所述第一牺牲保护金属层(2)的剩余部分进行涂覆;

- (50) 化学去除每个所述第一牺牲保护金属层(2),
并且,在化学去除(50)每个所述第一牺牲保护金属层(2)之前或之后,对于所述基座(1)的上部层级处所形成的复合物进行机械平整(55)。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在蚀刻(30)装饰(3)的操作期间,在所述基座(1)的整个所述基材上执行所述蚀刻。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在用至少一个第一牺牲保护金属层(2)干法涂覆所述基座(1)的步骤(20)期间,通过真空PVD沉积执行所述干法涂覆。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在用至少一个第一牺牲保护金属层(2)干法涂覆所述基座(1)的步骤(20)期间,以大于50纳米的第一厚度执行所述涂覆。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在用至少一个第二金属的和/或着色的装饰性处理层(4)对所述装饰(3)和所述第一牺牲保护金属层(2)的所述剩余部分进行干法涂覆的步骤(40)期间,通过真空PVD沉积执行所述干法涂覆。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在用至少一个第二金属的和/或着色的装饰性处理层(4)对所述装饰(3)和所述第一牺牲保护金属层(2)的所述剩余部分进行干法涂覆的步骤(40)期间,以50纳米至1,000纳米之间的第二厚度执行所述干法涂覆。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在用至少一个第一牺牲保护金属层(2)干法涂覆所述基座(1)的步骤(20)期间,以第一厚度执行所述涂覆,所述第一厚度大于或等于第二厚度与蚀刻深度的差值,其中,所述第二厚度是指在对所述装饰(3)和所述第一牺牲保护金属层(2)的所述剩余部分进行干法涂覆的步骤(40)期间的第二金属的和/或着色的装饰处理层(4)的第二厚度,所述蚀刻深度是指在蚀刻出所述装饰(3)的步骤(30)期间在所述基座(1)的基材中的蚀刻深度。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在以至少等于所述第一牺牲保护金属层(2)的局部厚度的深度蚀刻出装饰(3)的步骤(30)期间,以并列布置的深的圆锥形或棱锥形凹陷部的形式进行蚀刻。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述基座(1)中执行所述蚀刻(30)的深度介于20纳米与所述基座(1)的全部厚度之间。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在用至少一个第一牺牲保护金属层(2)干法涂覆所述基座(1)的步骤(20)期间,利用叠加的不同类型的多个第一牺牲保护金属层(2)执行所述干法涂覆。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在用至少一个第二金属的和/或着色的装饰性处理层(4)对所述装饰(3)和所述第一牺牲保护金属层(2)的所述剩余部分进行干法涂覆

覆的步骤(40)期间,利用叠加的不同类型的多个第二金属的和/或着色的装饰性处理层(4)执行所述干法涂覆。

12.根据权利要求11所述的方法,其特征在于,叠加的多个所述第二金属的和/或着色的装饰性处理层(4)由50至250纳米的铬层和50至150纳米的金层制成。

13.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在制造所述基座(1)的步骤(10)期间,使用陶瓷基材。

14.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在完成第一次所述基本循环和清洁操作之后,使用经调整的蚀刻操作参数和/或装饰性处理选择参数再执行至少一次所述基本循环。

15.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述非导电材料是陶瓷或玻璃或蓝宝石。

16.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述非导电材料是至少部分非晶材料。

17.一种手表(100),其包括通过根据权利要求1所述的方法制造的钟表外部元件(110)和/或表盘(120)。

由非导电材料制成的钟表表盘或外部元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由非导电材料制造外部元件或钟表表盘的方法，其中执行至少一次基本循环，所述基本循环按照顺序包括以下步骤：

[0002] -由非导电材料或陶瓷或玻璃或蓝宝石或至少部分非晶材料制成的基材制造基座，

[0003] -用至少一个第一牺牲保护金属层对所述基座进行干法涂覆；

[0004] -借助于飞秒激光或皮秒激光类型的超短脉冲激光以至少等于所述第一牺牲保护金属层的局部厚度的深度蚀刻出装饰；

[0005] -用至少一个第二金属的和/或着色的装饰性处理层对所述装饰和所述第一牺牲保护金属层的剩余部分进行干法涂覆；

[0006] -化学去除每个所述第一牺牲保护金属层。

[0007] 本发明还涉及一种包括该方法制成的外部元件和/或表盘的手表。

[0008] 本发明涉及用于钟表的外部部件或显示部件领域，以及珠宝领域。

背景技术

[0009] 为了制造双色部件，一种已知的方法包括：

[0010] -在坯料的整个表面上放置牺牲保护层（光敏树脂、清漆、粘合剂、聚合物膜）；

[0011] -选择性地蚀刻保护层，还可以蚀刻基材；

[0012] -进行装饰性处理（电铸成型、真空沉积、清漆、亮面漆）；

[0013] -去除保护层（化学蚀刻、溶解、离子轰击、机械作用）。

[0014] 除非使用光敏树脂，否则轮廓的清晰度并不是很好。

[0015] 此外，牺牲保护层的材料在任何随后的真空处理——特别是通过金属化工艺进行装饰性处理——期间可能表现出脱气现象。

[0016] 精工爱普生株式会社名下的日本专利申请JP H05156425A公开了采用干膜形成方法形成中空字母、或更一般地形成图案，其中在诸如为烧结硬质合金、铂合金或白色金合金、陶瓷的基础材料制成的表面上覆盖有彩色薄膜。材料表面涂覆有作为第一层的彩色薄膜，在相关的部件上通过激光束加工形成其深度大于第一层的厚度的中空图案，将具有与第一层的成分不同的成分的彩色薄膜通过干膜形成工艺作为第二层进行施加，然后去除第一层和第二层，包括图案的区域除外。

[0017] 劳力士名下的欧洲专利申请EP 3067220A1公开了一种装饰钟表元件的方法，其中使用飞秒激光对待装饰元件的表面进行深度蚀刻；以及对待装饰的钟表元件的表面进行表面构造，这两个装饰至少部分地彼此叠加。

发明内容

[0018] 本发明提出开发一种用于制造由非导电材料、尤其是陶瓷或类似物制成的外部元件或钟表表盘的方法，以获得金属化的和/或着色的蚀刻装饰。

[0019] 为此,本发明涉及如下方法:用于制造由非导电材料制成的钟表外部元件或钟表表盘的方法,执行至少一次基本循环,所述基本循环按照顺序包括以下步骤:

[0020] -由非导电材料或陶瓷或玻璃或蓝宝石或至少部分非晶材料制成的基材制造基座,

[0021] -用至少一个第一牺牲保护金属层对所述基座进行干法涂覆;

[0022] -借助于飞秒激光或皮秒激光类型的超短脉冲激光以至少等于所述第一牺牲保护金属层的局部厚度的深度蚀刻出装饰;

[0023] -用至少一个第二金属的和/或着色的装饰性处理层对所述装饰和所述第一牺牲保护金属层的剩余部分进行涂覆;

[0024] -化学去除每个所述第一牺牲保护金属层,

[0025] 并且,在化学去除每个所述第一牺牲保护金属层之前或之后,对于所述基座的上部层级处所形成的复合物进行机械平整。

[0026] 本发明还涉及一种包括通过该方法制成的外部元件和/或表盘的手表。

[0027] 该操作模式使得可以在非导电基材例如陶瓷、蓝宝石、玻璃或类似物上获得清晰度的凸起装饰。

[0028] 此外,本发明避免了使用有机保护层,有机保护层在针对金属化的后续真空处理过程中可能发生脱气现象。

[0029] 最后,所提供的解决方案不需要使用昂贵的光刻设备(旋涂机、掩模对准器、黄光室),而是可以用通常用于机械蚀刻、或更具体地用于激光蚀刻的设备来执行。

附图说明

[0030] 通过参考附图阅读以下详细描述,本发明的其他特征和优点将显现出来,其中:

[0031] -图1表示本发明方法的基本循环的操作序列的示意性剖视图,包括制造基座、用第一牺牲保护金属层涂覆基座、蚀刻装饰、沉积金属和/或着色装饰性处理的第二层、以及去除第一牺牲保护金属层。

[0032] -图2以与图1类似的方式表示单个蚀刻步骤,其中所有蚀刻都到达基座的基材。

[0033] -图3以与图1类似的方式表示在去除第一牺牲保护金属层之前,对第一牺牲保护金属层和第二装饰性处理层进行机械平整的可选步骤。

[0034] -图4以类似于图3的方式表示在去除第一牺牲保护金属层之后,对第二装饰性处理层进行机械平整的可选步骤。

[0035] -图5以与图1类似的方式表示用两个叠置的牺牲保护金属层来沉积第一牺牲保护金属层的单个步骤。

[0036] -图6以与图1类似的方式表示用两个叠置的装饰性处理层来沉积第二金属和/或着色装饰性处理层的单个步骤。

[0037] -图7表示蚀刻细节,包括单个的或叠置的圆锥形蚀刻,以及单个的或叠置的棱锥形蚀刻。

[0038] -图8表示包括由本发明的方法制造和装饰的陶瓷制成的表盘和表圈的手表。

具体实施方式

[0039] 本发明涉及一种用于制造由非导电材料(尤其是陶瓷或类似材料)制成的外部元件或钟表表盘或珠宝部件的方法,以获得金属化的和/或着色的蚀刻装饰。

[0040] 更具体地,本发明涉及一种用于制造由非导电材料制成的外部元件或钟表表盘的方法。

[0041] 根据本发明,至少执行一次基本循环,其按照顺序包括以下步骤:

[0042] -10:用非导电材料或陶瓷或玻璃或蓝宝石或至少部分非晶材料制成的基材制作基座;

[0043] -20:用至少一个第一牺牲保护金属层2对所述基座1进行干法涂覆;

[0044] -30:以至少等于第一牺牲保护金属层2的局部厚度的深度蚀刻出装饰3;

[0045] -40:用至少一个第二金属和/或着色装饰处理层4对装饰3和第一牺牲保护金属层2的剩余部分进行干法涂覆;

[0046] -50:特别是通过化学方法去除每个第一牺牲保护金属层2。

[0047] 图1示出了一种不太容易实现的变型41,其中通过沉积与第一牺牲保护金属层2齐平的第二装饰处理层来修改步骤40。

[0048] 对于制造非导电的、金属化的和/或着色的蚀刻表盘的特定应用,本发明的一种有利操作序列包括特定参数:

[0049] -20:使用干法装置,更特别地通过PVD沉积,来放置牺牲保护金属层:优选但不限于铝或铬;

[0050] -30:如图所示,利用对牺牲保护金属层2的选择性烧蚀/消融,以及可能的对基材1的蚀刻(称为下部蚀刻GI),对装饰进行(皮秒激光或飞秒激光类型的)超短脉冲激光蚀刻;

[0051] -40:使用干法工艺,更特别是PVD,进行装饰性金属(金、铑、铬、硅或其他)或着色(金属氧化物、氮化物和碳化物以及它们的任何叠层组合)处理;

[0052] -50:通过化学方法(用于铝的NaOH型碱性溶液,但也可以是用于铬的酸,或者其它物质)除去保护层。

[0053] 材料的选择被操作序列的约束条件直接限定。

[0054] 实际上,必须这样选择牺牲层和装饰层的性质,即,使得:

[0055] -剥除溶液能在不毁损装饰涂层的情况下除去保护层;

[0056] -在蚀刻——特别是激光蚀刻(皮秒激光或飞秒激光类型的超短脉冲激光)——期间,在限定的蚀刻区域以外的地方的保护层不会被毁损(由于白炽粒子的溅射,在接近蚀刻处可能发生毁损);

[0057] -保护层必须能够经受任何中间清洁操作。

[0058] 在步骤20中,选用牺牲金属层避免了任何脱气现象。实际上,这种牺牲金属层由在步骤40的装饰性处理期间遇到的压力(其可以低至 $P=1 \cdot 10^{-8}$ 毫巴)和温度(通常 $T \leq 300^\circ\text{C}$)条件下呈惰性的材料组成,这与现有技术中使用的亮面漆/清漆不同,其在这些条件下具有发生脱气和/或部分分解的缺点,这可能损害装饰性处理的品质和/或美观性。

[0059] 优选地,在执行用至少一个第一牺牲保护金属层2涂覆基座1的步骤20之前,执行清洁操作:在使用/不使用超声波、有/无机械应力、具有/不具有设定温度的条件下使用洗涤剂 and/或溶剂,以确保表面是清洁的,从而确保牺牲保护金属层的良好附着。

[0060] 在一个特定变型中,在蚀刻装饰3的操作30期间,在基座1的整个基材上执行蚀刻,如图2所示。

[0061] 当然,在蚀刻操作之后且在特别是通过PVD进行第二次装饰性处理沉积之前,应该清洁坯料。这是常规的清洁操作(在使用/不使用超声波、有/无机械应力、具有/不具有设定温度的条件下使用洗涤剂和/或溶剂),但它一定不能毁损牺牲金属保护层。特别地,在牺牲金属保护层包含铝的情况下,不得使用pH值过低的清洁溶液。

[0062] 根据本发明,在每个第一牺牲保护金属层2的化学去除(步骤50)之前或之后,对基座1的上部层级处所形成的复合物/化合物进行机械平整(在步骤55中)。

[0063] 在一个特定变型中,在使用至少一个第二金属和/或着色装饰处理层4对第一牺牲保护金属层2的剩余部分以及装饰3进行干法涂覆(步骤40)之后,对第一牺牲保护金属层2的上部层级处所形成的复合物进行机械平整(步骤45)。

[0064] 在另一特定变型中,在对每个第一牺牲保护金属层2进行化学去除(步骤50)之前,对基座1的上部层级处所形成的复合物进行机械平整(步骤55)。

[0065] 在另一特定的变型中,在对每个第一牺牲保护金属层2进行化学去除(步骤50)之后,对基座1的上部层级处所形成的复合物进行机械平整(步骤55)。

[0066] 在一个有利的变型中,在用至少一个第一牺牲保护金属层2对基座1进行干法涂覆的步骤20中,采用PVD真空沉积进行干法涂覆。

[0067] 各种合适的方法可以是:真空蒸发、真空喷涂、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)或其他方法。

[0068] 在一个特定变型中,在用至少一个第一牺牲保护金属层2对基座1进行干法涂覆的步骤20中,以大于50纳米的第一厚度进行涂覆。

[0069] 在一个有利的变型中,在用至少一个第二金属和/或着色装饰处理层4对装饰3和第一牺牲保护金属层2的剩余部分进行干法涂覆的步骤40中,通过PVD真空沉积进行干法涂覆。

[0070] 各种合适的方法可以是:真空蒸发、真空喷涂、化学气相沉积(CVD),原子层沉积(ALD)或其他方法。

[0071] 更具体地,在用至少一个第二金属和/或着色装饰处理层4对装饰3和第一牺牲保护金属层2的剩余部分进行干法涂覆的步骤40中,以第二厚度进行干法涂覆,该第二厚度在50纳米和2000纳米之间,更特别是在50纳米和1000纳米之间。

[0072] 优选地,在用至少一个第一牺牲保护金属层2对基座1进行干法涂覆的步骤20中,涂覆的第一厚度大于或等于第二厚度和蚀刻深度的差值,其中,所述第二厚度是指在对装饰3和第一牺牲保护金属层2的剩余部分进行干法涂覆的步骤40中的第二金属和/或着色装饰处理层4的第二厚度,所述蚀刻深度是指在蚀刻装饰3的操作30期间在基座1的基材中的蚀刻深度。

[0073] 在一个有利的变型中,在以至少等于第一牺牲保护金属层2的局部厚度的深度蚀刻出装饰3的步骤30中,使用皮秒激光或飞秒激光进行蚀刻。

[0074] 作为本发明的一个可选方案,根据一种类似的操作模式,可以使用不同的手段单独或组合地执行此蚀刻:激光、机加工、离子轰击、化学蚀刻等。

[0075] 在一个特定变型中,在以至少等于第一牺牲保护金属层2的局部厚度的深度蚀刻

出装饰3的步骤30中,以并列布置的深圆锥形或棱锥形凹陷部的形式进行蚀刻。

[0076] 更具体地,该蚀刻30被进行至基座1中的深度介于20纳米和基座1的总厚度之间。因此,例如可以在表盘的整个厚度上(例如在毫米量级的厚度上)挖出非常深的圆锥形凹陷部。

[0077] 更具体地,对于其他应用,特别是显示方面的应用,执行深度约为20 μ m的基本上扁平的激光蚀刻。

[0078] 在另一变型中,执行更深的激光蚀刻以限定例如凹部,或倒角的日期孔或类似物。本发明可以制作出极为精细的双色斜角孔,这是使用其它方法非常难以制造的。

[0079] 在一个特定的变型中,如图5所示,在用至少一个第一牺牲保护金属层2对基座1进行干法涂覆的步骤20中,以不同类型21,22的叠加的若干第一层2进行干法涂覆。

[0080] 可以选择的材料非常广泛:

[0081] -对于非导电基材,特别地,可以使用以下物质:陶瓷、蓝宝石、玻璃、有机玻璃、塑料、珐琅、至少部分非晶材料;

[0082] -对于牺牲金属保护层,例如铝或铬:

[0083] o对于包含铝的牺牲金属保护层,装饰性处理可包括: Au、Cr、Rh、Ti、Si,和/或这些金属的合金和/或氧化物和/或氮化物和/或碳化物和/或组合;

[0084] o对于包含铬的牺牲金属保护层,装饰性处理可包括: Au、Rh、Ti、Si,和/或这些金属的合金和/或氧化物和/或氮化物和/或碳化物和/或组合。

[0085] 在一个特定的变型中,如图6所示,在用至少一个第二金属和/或着色装饰处理层4对装饰3和所述第一牺牲保护金属层2的剩余部分进行干法涂覆的步骤40中,以不同类型41,42的叠加的若干第二层4来执行干法涂覆。

[0086] 更具体地,所述叠加的若干第二层4是由50至250纳米的铬层和50至150纳米的金层制成的。更具体地,通过叠加约200纳米的厚铬层和约100纳米的厚金层来进行沉积。

[0087] 本发明特别适合于在制造基座1的步骤10中使用陶瓷基材的优选情况。

[0088] 本发明使得能够制造双色或多色部件。

[0089] 实际上,可以使用不同的蚀刻装饰和/或不同的装饰性处理来执行该方法的迭代。

[0090] 因此,一旦已执行步骤50且第一个基本循环已经完成,并且在清洁操作之后,可以利用经调整的蚀刻操作参数和/或装饰性处理的选择参数再执行至少一次基本循环。

[0091] 因此,在不限迭代次数的情况下,可以使用经调整的参数重新启动基本循环的整个操作序列:

[0092] -沉积牺牲金属保护层;

[0093] -例如在基材上的其他部位和/或部分地在先前阶段中已经制成的蚀刻装饰上蚀刻另一种装饰;

[0094] -沉积另一种装饰性处理层;

[0095] -溶解牺牲金属保护层。

[0096] 此循环可以重复多次以获得多色部件,其例如具有呈现由Au、Ti、Si、Rh等制成的不同外观的多个部分。

[0097] 特定的蚀刻纹理还可以提供特定的视觉外观,这取决于会产生反射的粗糙度、密度和蚀刻深度,或者取决于所施加的装饰性处理层的特定光洁度,例如丝光的、半哑光的、

闪亮的或其它。

[0098] 本发明还涉及一种手表100,其包括根据本发明的方法制成的外部元件110和/或表盘120,外部元件110例如特别是由陶瓷制成的表圈、表壳或类似物,表盘120特别是由陶瓷制成。

[0099] 这种操作模式避免了使用昂贵的光刻设备来获得非常高清晰度的装饰。

[0100] 此外,牺牲保护金属层的使用避免了在用于施加金属和/或着色的装饰处理层的优选真空处理期间的任何造成问题的脱气现象。

[0101] 本发明非常适合装饰非导电的表盘(陶瓷、珐琅、蓝宝石、塑料等)、表镜(玻璃、蓝宝石等)、由塑料材料制成的部件、表壳,壳体中间部件、表圈、表冠等。因为可以由贵金属制作装饰,所以装饰的品质、精细度和对比度使得与豪华手表般配的非常精致的装饰物成为可能,尤其是复杂功能部件的装饰物,例如高分辨率月相指示器。实施该方法的合理成本还允许其用于更广泛使用的钟表部件。

[0102] 当然,本发明不仅对于钟表组件的各部件是有利的,而且对于珠宝或珠宝部件、眼镜或时尚物品也是有利的。

[0103] 实际上,本发明使得可以通过创新性的装饰来改变并显著提升用户直接可见的部件外观,还有助于提升品牌和产品形象。更特别地,本发明可用于身份标记和/或防伪标记。

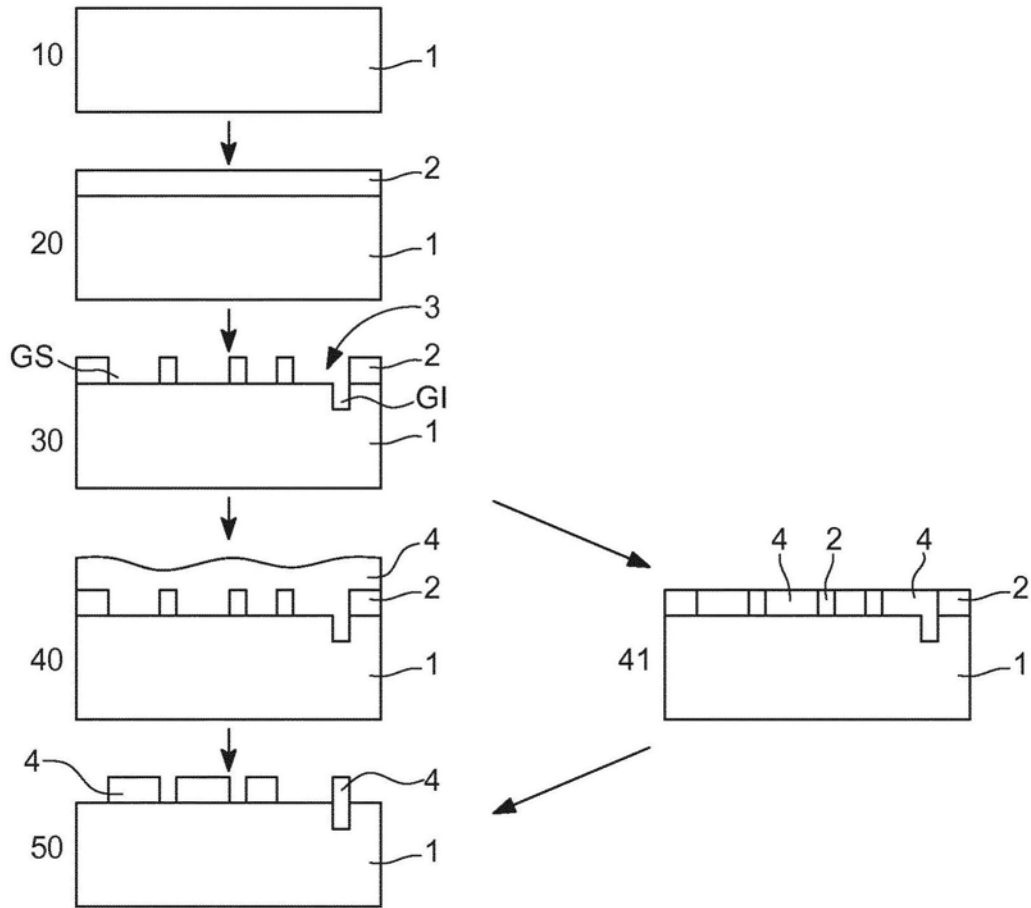


图1

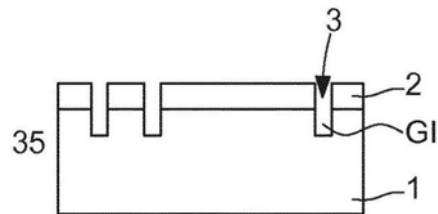


图2

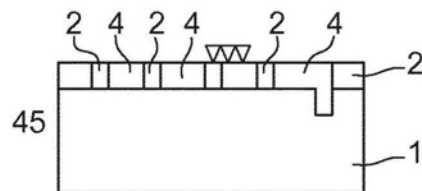


图3

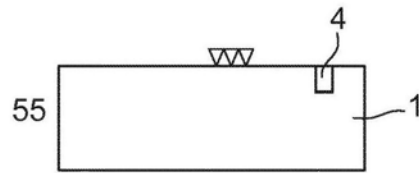


图4

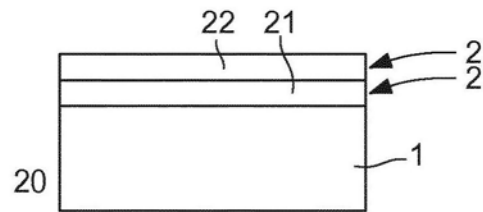


图5

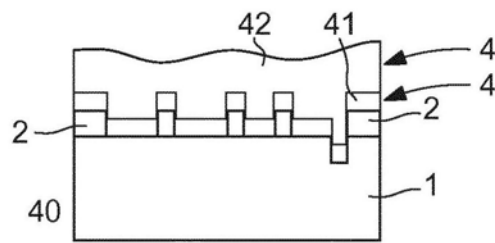


图6

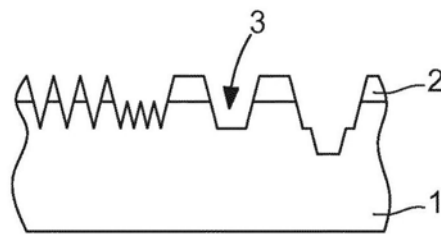


图7

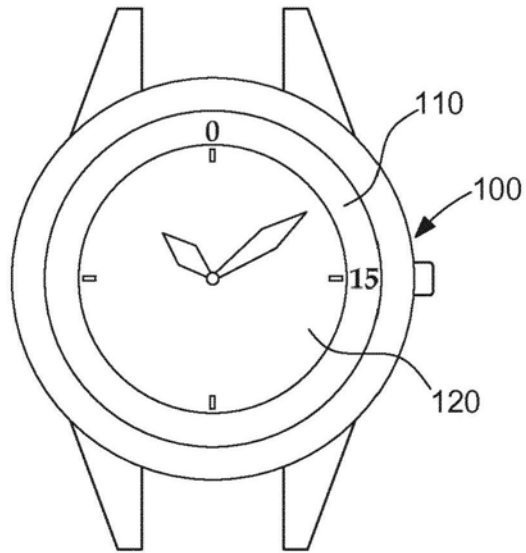


图8