

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6407146号  
(P6407146)

(45) 発行日 平成30年10月17日 (2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月28日 (2018.9.28)

(51) Int.Cl.	F I
GO 4 B 15/14 (2006.01)	GO 4 B 15/14 Z
GO 4 B 17/22 (2006.01)	GO 4 B 17/22

請求項の数 32 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-519249 (P2015-519249)	(73) 特許権者	599091346
(86) (22) 出願日	平成25年7月8日 (2013.7.8)		ロレックス・ソシエテ・アノニム
(65) 公表番号	特表2015-522152 (P2015-522152A)		ROLEX SA
(43) 公表日	平成27年8月3日 (2015.8.3)		スイス セ・アシュール 1211 ジュネー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/064413		ブ 26 リュ・フランシス・デュソー
(87) 国際公開番号	W02014/006229		3-5-7
(87) 国際公開日	平成26年1月9日 (2014.1.9)	(74) 代理人	110000062
審査請求日	平成28年6月9日 (2016.6.9)		特許業務法人第一国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	12175240.6	(72) 発明者	トベナス ボロン, スザナ デル カル
(32) 優先日	平成24年7月6日 (2012.7.6)		メン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		スイス セアシュール 2555 ブルック,
前置審査			グイナンドストラッセ 4
		審査官	深田 高義
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 時計構成要素の表面の処理方法およびその方法によって得られる時計構成要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の酸化物の第 1 の層 (41) を被着する第 1 のステップと、  
 第 2 の酸化物の第 2 の層 (51) を被着する第 2 のステップと、  
 を含み、  
 前記第 1 のステップ及び前記第 2 のステップのいずれも含むフェーズを複数有し、  
 前記第 1 の酸化物が  $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $ZnO$ 、または  $Al_2O_3$  であり、  
 前記第 2 の酸化物が前記第 1 の酸化物と異なり、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $ZnO$ 、または  $TiO_2$  である  
 時計構成要素 (10)、特にヒゲゼンマイの母材 (1) の表面 (2) の処理方法。

【請求項 2】

時計構成要素 (10)、特にヒゲゼンマイの母材 (1) の表面 (2) の処理方法であって、第 1 の酸化物の第 1 の層 (41) を被着する第 1 のステップと、第 2 の酸化物の第 2 の層 (51) を被着する第 2 のステップとを含み、  
 前記第 1 のステップ及び前記第 2 のステップのいずれも含むフェーズを複数有し、  
 前記第 1 の酸化物が  $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $ZnO$ 、または  $Al_2O_3$  であり、  
 前記第 2 の酸化物が前記第 1 の酸化物と異なり、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $ZnO$ 、または  $TiO_2$  である方法。

10

20

## 【請求項 3】

前記第 1 の酸化物、  
前記第 2 の酸化物、および / または  
第 1 の層と第 2 の層の形を取る前記第 1 の酸化物と前記第 2 の酸化物の全体、  
がマイナスの熱弾性係数を有すること  
を特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

一方は前記母材と、他方は前記層の少なくとも 1 つとが互いに逆符号の熱弾性係数を有することを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記第 1 の酸化物が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記第 2 の酸化物が  $\text{TiO}_2$  であることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記時計構成要素の前記母材が、NbZr 型の合金製、シリコン製、 $\text{SiO}_2$  で覆われたシリコン製、または FeNiCr 型の合金製であることを特徴とする、請求項 2 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記第 1 の層の厚さが 2 nm から 60 nm の間、好ましくは 2 nm から 15 nm の間、好ましくは 3 nm から 12 nm の間であるか、

前記時計構成要素の前記母材が NbZr 型の合金製または FeNiCr 型の合金製である場合は、前記第 1 の層の厚さが 2 nm から 15 nm の間、好ましくは 3 nm から 12 nm の間であるか、または、

前記時計構成要素の前記母材がシリコン製もしくは  $\text{SiO}_2$  で覆われたシリコン製である場合は、前記第 1 の層の厚さが 3 nm から 60 nm の間、好ましくは 20 nm から 60 nm の間、好ましくは 40 nm から 60 nm の間であること、  
を特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記第 2 の層の厚さが 2 nm から 60 nm の間、好ましくは 2 nm から 15 nm の間、好ましくは 3 nm から 12 nm の間であるか、

前記時計構成要素の前記母材が NbZr 型の合金製または FeNiCr 型の合金製である場合は、前記第 2 の層の厚さが 2 nm から 15 nm の間、好ましくは 3 nm から 12 nm の間であるか、または、

前記時計構成要素の前記母材がシリコン製もしくは  $\text{SiO}_2$  で覆われたシリコン製である場合は、前記第 2 の層の厚さが 3 nm から 60 nm の間、好ましくは 20 nm から 60 nm の間、好ましくは 40 nm から 60 nm の間であること、  
を特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記第 1 の層および / または前記第 2 の層がナノメートル級の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記第 1 の層および / または前記第 2 の層が ALD 堆積型の手法によって被着されることを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

2 つ、3 つまたは 4 つの前記フェーズを有することを特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記第 1 のステップおよび / または前記第 2 のステップが  $100^\circ\text{C}$  から  $280^\circ\text{C}$  の

10

20

30

40

50

間、とりわけ  $100^{\circ}\text{C}$  から  $200^{\circ}\text{C}$  の間で行われることを特徴とする、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記層がそれぞれ前記時計構成要素の前記母材を余すところなく覆うことを特徴とする、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法を用いて得られる時計構成要素 (10)、とりわけヒゲゼンマイ。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の時計構成要素を備えるムーブメント。

10

【請求項 17】

請求項 16 に記載のムーブメントまたは請求項 15 に記載の時計構成要素を備える時計、特に携帯時計。

【請求項 18】

母材 (1) と、

第 1 の酸化物の第 1 の層 (41)、および

第 2 の酸化物の第 2 の層 (51)

を含む被膜 (3) と、

を備え

前記被膜が、第 1 の酸化物の第 1 の層と、第 2 の酸化物の第 2 の層のいずれも含む重畳を複数有し、

20

前記第 1 の酸化物が  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であり、

前記第 2 の酸化物が前記第 1 の酸化物と異なり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、または  $\text{TiO}_2$  であることを特徴とする時計構成要素、特にヒゲゼンマイ。

【請求項 19】

母材 (1) と、第 1 の酸化物の第 1 の層 (41) および第 2 の酸化物の第 2 の層 (51) を含む被膜 (3) とを備え、

前記被膜が、第 1 の層、特に第 1 の酸化物の第 1 の層と、第 2 の層、特に第 2 の酸化物の第 2 の層のいずれも含む重畳を複数有し、

30

前記第 1 の酸化物が  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であり、

前記第 2 の酸化物が前記第 1 の酸化物と異なり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、または  $\text{TiO}_2$  であることを特徴とする時計構成要素、特にヒゲゼンマイ。

【請求項 20】

前記第 1 の酸化物、

前記第 2 の酸化物、および / または

第 1 の層と第 2 の層の形を取る前記第 1 の酸化物と前記第 2 の酸化物の全体、がマイナスの熱弾性係数を有することを特徴とする、請求項 19 に記載の構成要素。

40

【請求項 21】

一方、前記母材と、他方、前記層の少なくとも 1 つとが互いに逆符号の熱弾性係数を有することを特徴とする、請求項 19 または 20 に記載の構成要素。

【請求項 22】

前記第 1 の酸化物が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であることを特徴とする、請求項 18 から 21 のいずれか一項に記載の構成要素。

【請求項 23】

前記第 2 の酸化物が  $\text{TiO}_2$  であることを特徴とする、請求項 18 から 22 のいずれか一項に記載の構成要素。

【請求項 24】

前記時計構成要素の前記母材が、NbZr 型の合金製、シリコン製、 $\text{SiO}_2$  で覆われ

50

たシリコン製、またはF e N i C r型の合金製であることを特徴とする、請求項19から23のいずれか一項に記載の構成要素。

【請求項25】

前記第1の層の厚さが2nmから60nmの間、好ましくは2nmから15nmの間、好ましくは3nmから12nmの間であるか、

前記時計構成要素の前記母材がNbZr型の合金製またはF e N i C r型の合金製である場合は、前記第1の層の厚さが2nmから15nmの間、好ましくは3nmから12nmの間であるか、または、

前記時計構成要素の前記母材がシリコン製、S i O<sub>2</sub>で覆われたシリコン製である場合は、前記第1の層の厚さが3nmから60nmの間、好ましくは20nmから60nmの間、好ましくは40nmから60nmの間であることを、

を特徴とする、請求項19から24のいずれか一項に記載の構成要素。

【請求項26】

前記第2の層の厚さが2nmから60nmの間、好ましくは2nmから15nmの間、好ましくは3nmから12nmの間であるか、

前記時計構成要素の前記母材がNbZr型の合金製またはF e N i C r型の合金製である場合は、前記第2の層の厚さが2nmから15nmの間、好ましくは3nmから12nmの間であるか、または、

前記時計構成要素の前記母材がシリコン製もしくはS i O<sub>2</sub>で覆われたシリコン製である場合は、前記第2の層の厚さが3nmから60nmの間、好ましくは20nmから60nmの間、好ましくは40nmから60nmの間であることを特徴とする、請求項19から25のいずれか一項に記載の構成要素。

【請求項27】

前記第1の層および/または前記第2の層がナノメートル級の厚さを有することを特徴とする、請求項18から26のいずれか一項に記載の構成要素。

【請求項28】

前記第1の層および/または前記第2の層がALD堆積型の手法によって被着されることを特徴とする、請求項18から27のいずれか一項に記載の構成要素。

【請求項29】

2重、3重または4重の前記重畳を有することを特徴とする、請求項18から28のいずれか一項に記載の構成要素。

【請求項30】

前記層がそれぞれ前記時計構成要素の前記母材を余すところなく覆うことを特徴とする、請求項18から29のいずれか一項に記載の構成要素。

【請求項31】

請求項18から30のいずれか一項に記載の時計構成要素を備えるムーブメント。

【請求項32】

請求項31に記載のムーブメントまたは請求項18から30に記載の時計構成要素を備える時計、特に携帯時計。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、時計構成要素の表面の処理方法に関し、特にヒゲゼンマイ、とりわけ自己補償型ヒゲに関する。本発明はまた、その方法によって得られる時計構成要素、特にヒゲゼンマイにも関する。本発明は特に当該時計構成要素そのものに関する。本発明は最後に、その時計構成要素を備える時計ムーブメントまたは時計、特に携帯時計に関する。

【背景技術】

【0002】

テンブ型振動体の振動数が経時的に偏移する現象の存在は時計業界ではよく知られている。たとえば、製造されたままの状態の強磁性体合金製のヒゲを備える振動体はその振動

10

20

30

40

50

数が次第に増えていき、１年後には歩度の変化が１０秒／日程度にまで達する可能性がある。この偏移を小さくするため、ベーキング処理と呼ばれる熱処理を行うのが普通で、それによって当初数年間の歩度の偏移を、衝撃など、携帯時計の携帯者を原因とする他の外乱を考えれば許容できるものである１秒／日未満に抑えることができる。

【０００３】

同じ偏移現象は、常磁性体合金製、特に、特許文献１に記載されているようなNbZr合金製のヒゲの場合にも認められる。しかし、常磁性体合金製のヒゲの場合は、強磁性体合金製のヒゲの場合とは異なり、同様のベーキング処理を行っても、歩度の偏移を１年後で約５秒／日以下まで抑えることはできない。特許文献１で提案されている解決策は、ヒゲの表面の合金酸化物層を特に陽極酸化によって増大させるというものである。この方法は、低温で、ヒゲの結晶構造を変化させることなく、完璧な再現性を持つ厚さを（したがって色も）有する酸化物層を形成できるという利点を持つ。しかし、陽極酸化法には幾つかの不都合な点がある。実際、この方法は液相で行われるもので、電極とヒゲの間に電気接触を確立する必要がある、これをNivarox合金製またはシリコン製のヒゲのような他のタイプのヒゲに移し替えることができないのは明らかで、かつヒゲ玉および／またはヒゲ持を組み立てたヒゲに対して行うことは困難である。

【０００４】

特許文献２では、本発明とは全く異なる問題、すなわち温度が変化したときのテンブ型振動体または共振体の振動数の安定性の問題を解決する目的でヒゲに被膜を与えることが想定されており、そのためにはヒゲの熱弾性係数を精度よく管理することが必要となる。特に想定されているのは、シリコン製芯材に対する二酸化シリコン層と二酸化ゲルマニウム層からなる被膜である。芯材と被膜はそのためにそれぞれ逆符号の熱弾性係数を有する。被膜はプラスの熱弾性係数を有する。一方で、この文献には、そうした被膜を得るための方法または技法に関する情報は何も示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】欧州特許出願公開第１０３９３５２号公報

【特許文献２】スイス特許出願公開第７０２３５３号公報

【特許文献３】欧州特許出願公開第０８８６１９５号公報

【特許文献４】欧州特許出願公開第１２５８７８６号公報

【特許文献５】欧州特許出願公開第１４２２４３６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明の目的は、上述の欠点を是正し、従来技術の既知の方法を改善することができる時計構成要素の表面の処理方法を提供することにある。とりわけ、本発明は、時計構成要素の性能の改善、特にヒゲゼンマイの性能の向上、とりわけそのようなゼンマイを備えたテンブ型振動体の経時的な振動数安定性の向上を可能にする表面処理方法を提案する。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

請求項１によって本発明による処理方法が定義される。

【０００８】

請求項２から１４によって様々な実行形態が定義される。

【０００９】

請求項１５によって本発明による時計構成要素が定義される。

【００１０】

請求項１６によって本発明による時計ムーブメントが定義される。

【００１１】

請求項１７によって本発明による時計が定義される。

## 【0012】

請求項18によって本発明による時計構成要素が定義される。

## 【0013】

請求項19から30によって構成要素の様々な実施形態が定義される。

## 【0014】

請求項31によって本発明による時計ムーブメントが定義される。

## 【0015】

請求項32によって本発明による時計が定義される。

## 【0016】

添付の図面は、本発明による方法の様々な実行形態と本発明による時計構成要素の様々な実施形態とを例として示すものである。 10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図1】本発明の第1の実行形態を用いて得られる時計構成要素の部分断面図である。

【図2】本発明の対象である方法によって処理したヒゲと、従来技術の方法によって処理したヒゲをそれぞれ備える2つのロットのムーブメントについて、時計ムーブメントの平均歩度の経時的な変化を示したチャートである。

【図3】NbZr合金製基板に複数の酸化物層を被着することによって得られる色パレットを表したチャートである。

【図4】NbZr合金製基板に複数の同じ厚さの酸化物層を被着することによって得られる色パレットを表したチャートである。 20

【図5】NbZr合金製基板に複数の酸化物層を被着することによって得られる色パレットを表したチャートである。

【図6】FeNiCr合金製基板に複数の酸化物層を被着することによって得られる色パレットを表したチャートである。

【図7】酸化シリコン層を被膜したシリコン製基板に複数の酸化物層を被着することによって得られる色パレットを表したチャートである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

表面処理方法の第1の実行形態では、時計構成要素10（図1に示したもの）の母材1（または基板）の表面2の処理、とりわけヒゲゼンマイの母材の表面の処理を行う。時計構成要素の母材はNbZr合金製であることができる。 30

## 【0019】

第1のステップで第1の酸化物、たとえば酸化物 $Al_2O_3$ である第1の層41を被着し、次いで第2のステップで第2の酸化物、たとえば酸化物 $TiO_2$ である第2の層51を被着する。

## 【0020】

好ましくは、それぞれが第1のステップと第2のステップを含む複数のフェーズ、特に2つ、3つまたは4つのフェーズを順に繰り返す。第1の実行形態では、連続する3つのフェーズを用いる。 40

## 【0021】

この実行形態を用いることで、多重層構造の、すなわち酸化物 $Al_2O_3$ と酸化物 $TiO_2$ が交互配置される複数の層41、51、42、52、43、53からなる被膜3が得られる。この被膜を図1に示す。この被膜は時計構成要素の表面を余すところなく覆うことが好ましい。たとえば各層11nmの厚さでヒゲゼンマイに塗布されたこの被膜は、そのヒゲゼンマイが一部をなす振動体の歩度安定性に優れた結果をもたらす。この被膜は、濃青色と認識されるという特徴も有する。

## 【0022】

こうした被膜を実現するためには、好ましくはALD（Atomic Layer Deposition（原子層堆積））堆積法が使用される。処理する1つまたは複数のゼ 50

ンマイ 1 を金属製支持体（たとえばステンレス製またはアルミニウム製）の上に、または被着に必要な温度（最高 200 °C）に耐えるとともに真空内作業にふさわしいプラスチック製支持体の上に置く。そうしたプラスチック製支持体は、たとえば PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）製または PPS（ポリフェニレンサルファイド）製である。次いで、その 1 つまたは複数のヒゲを保持した支持体を ALD 反応炉内に収める。

#### 【0023】

装入後の反応炉内部が被着温度に達したところで、その 1 つまたは複数のヒゲを化学前駆体に交互に曝露する。被着は、好ましくは窒素分子  $N_2$  の定常流、たとえば約 20 sccm（標準体積立方センチメートル毎分）の定常流のもとで、かつ/またはたとえば約 20 Pa の圧力下で行う。第 1 のステップでは、基板、すなわち特にヒゲを、トリメチルアルミニウム（TMA）と水（ $H_2O$ ）の蒸気に順次または交互に曝露して、 $Al_2O_3$  酸化物層がたとえば曝露サイクル 1 回につき 0.11 nm の厚さで（部分層の連続によって）形成されるようにする。次いで第 2 のステップでは、ヒゲを、テトラキス（ジメチルアミド）チタン（TDMA）と水（ $H_2O$ ）の蒸気に順次または交互に曝露して、 $TiO_2$  酸化物層が曝露サイクル 1 回につき 0.045 nm の被着速度で（部分層の連続によって）形成されるようにする。

10

#### 【0024】

前駆物質または気体流がない状態でチャンバ内が到達する基本圧力は、真空チャンバおよびポンプの仕様次第であることができ、たとえば 0.1 Torr（< 20 Pa）以下、好ましくは 0.01 Torr（< 2 Pa）未満であることができる。

20

#### 【0025】

たとえば、窒素分子流の存在下で到達するチャンバ内の圧力は典型的には 20 Pa であり、10 Pa から 50 Pa まだが作業範囲である。圧力は、被着チャンバ、被覆する構成要素の種類および面積次第で変わることができる。

#### 【0026】

図 1 に示すような被着は、100、120、140、200 および 280 °C で行われたものである。歩度の安定性という観点からは、100 °C から 280 °C までの間で行われた被着は、歩度の適切な安定化を可能にしており、満足できるものとなっている。280 °C という温度は高く、使用する化学前駆体を劣化させるリスクがある。そのため、100 °C から 200 °C の間の被着温度が折衷としてほどよい。

30

#### 【0027】

そこで、第 1 の層と第 2 の層を被着するために、ALD（Atomic Layer Deposition の略）堆積法、すなわち、多様な基板上にナノメートル級の厚さの層および多重層を得ることができる特殊な薄層被着法を利用する。物理気相蒸着（PVD）または化学気相蒸着（CVD）技術とは異なり、層形成は、被着チャンバ内に順次別々に導入される（少なくとも）2 つの化学前駆体の間の反応によって基板の表面に直接行われる。この被着チャンバ、すなわち ALD 反応炉は、20 Pa 未満、より好ましくは 2 Pa 未満の基本圧力を達成することができる（当該技術の専門家が一般に利用する設備では、圧力は好ましくは 0.01 Torr 以下である）。

#### 【0028】

したがって、被着の「サイクル」1 回には、所与の時間にわたって所与の流量（これは、一般に気体の導入時間またはパルス時間と、それ自体は温度によって制御される気体の蒸気圧とによって制御される）で行われる気体の形での第 1 の前駆物質のチャンバ内への導入が含まれる。アルミナ  $Al_2O_3$  を形成するには、この第 1 の前駆物質はたとえば、一般に窒素分子である搬送気体によって搬送される TMA（トリメチルアルミニウム）である。第 1 の前駆物質のごく一部が基板（およびチャンバの内壁）の表面に被着されて、被覆する表面にある -OH 末端と化学反応する一方、残りの部分は真空ポンプによって排出される。

40

#### 【0029】

次いで第 2 の前駆物質、たとえば水蒸気の形の水が導入され、表面に吸着された第 1 の

50

前駆物質と反応してアルミナを形成する。1回の被着サイクルで形成される層の厚さは被着する物質によって異なるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合、典型的には0.11nmである。さらに、所与の材料について所望の厚さの層が得られるまでサイクルを繰り返す。

#### 【0030】

前駆物質の種類、とりわけ第1の前駆物質の種類を変えて多重層を作り出す。TDMA T (テトラキス(ジメチルアミド)チタン)を第1の前駆物質とし、水を第2の前駆物質としてそれに組み合わせることにより、 $\text{TiO}_2$ を典型的にはサイクル1回につき0.044nmずつ得る。他の前駆物質を用いることにより、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ など、他の酸化物を得ることができる。

#### 【0031】

自然酸化物層などの酸化物層は一般に表面に-OH末端を有しており、それによって被着を促進する。あるいは、被着前に表面を酸化しておくか、または前駆物質の導入順序を逆転させることができる。チャンバ内に導入される前駆物質の分量は被着チャンバの特徴、被覆する部品の種類および面積によって異なる。連続的であってもなくてもよい窒素分子流のもとで到達する圧力は典型的には20Pa、設置された作業範囲は一般に10Paから50Paであるが、これもまた被着チャンバによって変わってくる。

#### 【0032】

ALD堆積法はこうして、きわめて薄く、限りなく均一で、完璧に制御されたサブナノメートルスケールの厚さのセラミックス層(酸化物、窒化物および炭化物)を被着することができる。それにより、他の薄層被着技法では被覆が困難と思われる、幾何形状的に不規則で極度に複雑な三次元表面を被覆することができる。

#### 【0033】

驚くべきことに、ALD法による被着によって作り出される層によって得られるヒゲゼンマイ上の被膜は、支持体と接するヒゲの部分にも存在することが確認された。また、それらの部分における品質(厚さおよび色の均一性)は直接曝露されていたヒゲの部分の品質と変わるものではない。このことは、支持体の製作および処理方法の利用を大いに容易にするものであると同時に、処理または被覆を行う構成要素に対して行う必要のある操作を最小化するものである。仮にそうでなかったならば、被覆する表面と支持体とが一切接触しないようにしなければならなかったところである。そのため、本方法を用いる際の制約は、明らかに増大していたに違いない。

#### 【0034】

本処理方法を用いた後に、フォーミングガスの存在下であれ、窒素分子の存在下であれ、たとえば150または200°Cで熱処理を行ってもヒゲの歩度の安定性が低下することはないことに留意されたい。

#### 【0035】

図2は、2つのロットのムーブメントについて、時計ムーブメントの平均歩度の経時的な変化を示している。2つのロットのムーブメントはNbZr合金製のヒゲを備えている。第1のロットは陽極酸化を行ったヒゲであって、たとえば特許文献1の方法で処理したものを有する。これらのムーブメントの歩度の変化は「ANOD」の符号を与えた曲線によって表されている。第2のロットは、本処理方法の第1の実行形態に従って処理したヒゲを有する。これらのムーブメントの歩度の変化は「ALD」の符号を与えた曲線によって表されている。作動開始から最初の何日間かの間に1日1秒未満のわずかな偏移があるのがわかる。その後、歩度はテスト期間を通して全くもって安定している。本発明による処理を行ったヒゲで得られた結果は、特許文献1に従って陽極酸化処理したヒゲで得られたものに全く引けを取らないものである。

#### 【0036】

本方法の様々な実行形態において、第1の層および/または第2の層はナノメートル級の厚さ、すなわち数ナノメートル、たとえば100nm未満、とりわけ60nm未満、さらにとりわけ20nm未満の厚さを有することができる。たとえば、第1の層の厚さは2nmから15nmの間、好ましくは3nmから12nmの間であり、かつ/または第2の

10

20

30

40

50



層の厚さは 2 nm から 15 nm の間、好ましくは 3 nm から 12 nm の間である。

#### 【0037】

本方法の様々な実行形態において、被膜 3 の全厚は好ましくは 10 から 300 nm の間で、より好ましくは 10 nm から 150 nm の間で、さらにより好ましくは 10 nm から 80 nm の間で選んで、被着の効率を保証できるように、また構成要素および/または被着物の性質が低下しないようにする。

#### 【0038】

最大厚さは、被着の際に基板 - 被膜界面に生じた残留応力による被膜のひび割れリスクが最小化されるように定める。引張り/圧縮および曲げの機械的応力を受ける時計のヒゲのような構成要素では、この点は重要である。また、被着する被膜が薄ければ薄いほど、ヒゲの機械的性質の変化も小さくてすむ。

#### 【0039】

本方法によって NbZr 合金製の基板に被着した様々な多重層被膜について、層の厚さを変えながら様々なテストを行った。結果は下表のとおりである。

#### 【0040】

【表 1】

構造	色	全厚	歩度安定性
2×二層 (3 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /3nm TiO <sub>2</sub> )	灰色	12nm	良い
3×二層 (5nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5nm TiO <sub>2</sub> )	黄土色	30nm	特に良い
3×二層 (9nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /9nm TiO <sub>2</sub> )	青色	54nm	特に良い
3×二層 (11nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /11nm TiO <sub>2</sub> )	青色	66nm	非常に良い

#### 【0041】

ここからわかるのは、優れた歩度安定性を得る上で酸化物層の厚さはさほど重要ではないということであり、そのため、どのような色を望むかに応じてその厚さを選ぶこともできる。そのため、どの層構造を用いるかによって、青色、薄紫色、赤紫色、オレンジ色、黄土色、灰緑色のそれぞれの色の層（図 3 および図 4 参照）を容易に得ることができる。この先で述べるように、使用する材料を変えることで、それ以外の色も作り出すことができる。

#### 【0042】

図 3 は、NbZr 合金製の母材または基板を備える時計構成要素に対して、交互配置される 6 層の酸化物層の重畳を含む被膜を作り出すことができる本方法を用いる際に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化物の第 1 の層の第 1 の厚さと TiO<sub>2</sub> 酸化物の第 2 の層の第 2 の厚さを選ぶことによって得られる色パレットを示したものである。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層はいずれも同じ厚さ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を有する。TiO<sub>2</sub> 層はいずれも同じ厚さ（TiO<sub>2</sub>）を有する。この図は、後出の図と同様、標準イルミナント D65 によって与えられるスペクトル分布を持つ光源によって法線方向の入射角で照明したサンプルによって反射される光度のスペクトル分布をデジタル計算することによって得られたものである。さらにこのスペクトル分布は、サンプルの外観を表現するため、L\* a\* b\* など、所与の色空間に分解された。

#### 【0043】

図 4 は、NbZr 合金製の母材または基板を備える時計構成要素に対して、交互配置される 6 層の酸化物層の重畳を含む被膜を作り出すことができる本方法を用いる際に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化物の第 1 の層と TiO<sub>2</sub> 酸化物の第 2 の層に同じ厚さを選ぶことによって得られる色パレットを示したものである。いずれの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層およびいずれの TiO<sub>2</sub> 層も同じ厚さを有する。

#### 【0044】

それぞれの層の厚さは、原則として（被膜の外見的な色に関して以外には）目に見える

10

20

30

40

50

技術的効果を生じることなく、層と層の間で変えることも、材料と材料の間で変えることもできる。 $n$ を3から5までの数として $n \times$ 二層( $\text{Al}_2\text{O}_3 | \text{TiO}_2$ 層)からなるタイプの青色の被膜を得ることを望む場合、最適化を進めていくと、 $n = 3$ でそれぞれの層の厚さが11nmという、上述の解決策に近い解決策にたどり着く。また、それぞれの層の厚さを8.5nmまたは9nmに減らしながら、図4でわかるように近い色のままに保つこともできる。その一方で、被膜が形成されることにより、ヒゲの見かけの熱弾性係数が低くなり(図2の「ALD」の符号を与えたヒゲの場合で約5ppm/°Cで、これはテンブ型振動体の熱係数がおよそ0.2秒/日/°Cの低下に相当する)、トルクが大きくなる形でヒゲの弾性の性質が変わることも考慮に入れなければならない。こうした違いについては、ヒゲの形状の計算の際や、ヒゲの製作時に行われる様々な処理の際に考慮に入れて、本発明の対象である方法を用いた被膜の被着後に所望の熱弾性係数およびトルクが得られるようにする必要がある。

10

#### 【0045】

単層、とりわけ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層または $\text{TiO}_2$ 層で幾つかのテストを行った。それによって得られた歩度の安定性は、ほとんどの場合、満足できるものではなかった。単層よりも多重層構造を用いることの方がはるかに望ましいが、これは、多重層構造では、妥当な層厚で優れた歩度の安定性が得られるためである。

#### 【0046】

時計ヒゲの良好な歩度の安定性を得るためには、( $\text{Al}_2\text{O}_3 | \text{TiO}_2$ )以外の材料の組合せも企図することができる。

20

#### 【0047】

そのため、6層以上の多重層被膜の最適化を目的として、他の金属酸化物、とりわけ $\text{ZrO}_2$ 酸化物の利用、および/または異なる酸化物の層の組合せを行うことができる。そこで、 $n \times$ 二層( $\text{Al}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2$ )型(図5参照)、 $n \times$ 二層( $\text{TiO}_2 | \text{ZrO}_2$ )型、さらには、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ のうちの2つ以上の材料を組み合わせた他の形の被膜を利用することを企図することができる。

#### 【0048】

図5は、NbZr合金製の母材または基板を備える時計構成要素に対して、交互配置される6層の酸化物層の重畳を含む被膜を作り出すことができる本方法を用いる際に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 酸化物の第1の層の第1の厚さと $\text{ZrO}_2$ 酸化物の第2の層の第2の厚さを選ぶことによって得られる色パレットを示したものである。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層はいずれも同じ厚さ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を有する。 $\text{ZrO}_2$ 層はいずれも同じ厚さ( $\text{ZrO}_2$ )を有する。

30

#### 【0049】

多重層被着の場合、それぞれの層の厚さに変化がある場合であっても、ターゲットに近い青色を得ることが可能であることも見て取れる。このことは、各層の厚さを精度よく制御することができるALD法の能力や、ALD法の再現性の高さに加え、本方法の頑強さを保証するものである。

#### 【0050】

特許文献3、特許文献1および特許文献4は、時計ヒゲ、特に自己補償型ヒゲの製作に適した性質、すなわち適切な熱弾性係数の値を有する複数の常磁性体合金に言及している。挙げられているのは、重量比5%から25%のZrと少なくとも重量比500ppmのドーパ剤(少なくとも部分的に酸素からなるもの)とを含むNb-Zr常磁性体合金であり、またはNb、Ta、Vを主体とする常磁性体合金であり、さらには、少なくともNb、V、Taのグループの1つの元素およびTi、Zr、Hfのグループの1つの元素を主体とする合金であって、たとえばHfの割合の少ない(特に2ないし4原子%)Nb-Hf合金であるとされている。そこで、表面処理の本方法の別の実行形態では、本方法は、Nb-Zr型の合金製、Nb、TaもしくはVを主体とする合金製、または少なくともNb、V、Taのグループの1つの元素およびTi、Zr、Hfのグループの1つの元素を主体とする合金であって、たとえばHfの割合の少ない(特に2ないし4原子%)Nb-Hf合金製の基板に対して適用される。

40

50

## 【0051】

ヒゲの製作には、鉄、ニッケルまたはコバルトを主体とした強磁性体合金がよく使われる（たとえばFeNiCr型の「Nivarox」合金）。この種のヒゲに対して被着テストを行ったが、厚さ11nmの層による $(Al_2O_3 | TiO_2)_3$ 型の6層の被膜構造で、被着およびそれによって得られる歩度の安定性は全くもって満足すべきものである。その場合、層に生じる色は薄青であったが、図6に示すように、望めば最適化することができる。図6は、FeNiCr合金製の母材または基板を備える時計構成要素に対して、交互配置される6層の酸化物層の重畳を含む被膜を作り出すことができる本方法を用いる際に、 $Al_2O_3$ 酸化物の第1の層の第1の厚さと $TiO_2$ 酸化物の第2の層の第2の厚さを選ぶことによって得られる色パレットを示したものである。 $Al_2O_3$ 層はいずれも同じ厚さ（ $Al_2O_3$ ）を有する。 $TiO_2$ 層はいずれも同じ厚さ（ $TiO_2$ ）を有する。当然のことながら、層ごとに異なる層厚で被着することを企図することも可能である。そこで、本表面処理方法の別の実行形態では、本方法はFeNiCr型の合金製基板に対して適用される。

10

## 【0052】

特許文献5は、外周に酸化シリコン $SiO_2$ を被着して熱補償を行うシリコンSi製の時計ヒゲの製作について記している。シリコンを覆う $SiO_2$ 酸化物層は約3 $\mu m$ の厚さを持つことができる。 $(Al_2O_3 | TiO_2)_n$ 型の被着など、ALD堆積法を用いることは、良好な歩度の経時的安定性を得ることも可能にする。またこの場合も、図7に示すように、各層の厚さおよび材料によって色の調整を行うことができる。図7は、酸化シリコン層を被覆したSi製の母材または基板を備える時計構成要素に対して、交互配置される4層の酸化物層の重畳を含む被膜を作り出すことができる本方法を用いる際に、 $Al_2O_3$ 酸化物の第1の層の第1の厚さと $TiO_2$ 酸化物の第2の層の第2の厚さを選ぶことによって得られる色パレットを示したものである。 $Al_2O_3$ 層はいずれも同じ厚さ（ $Al_2O_3$ ）を有する。 $TiO_2$ 層はいずれも同じ厚さ（ $TiO_2$ ）を有する。こうして、45nmの $Al_2O_3$ と50nmの $TiO_2$ が交互配置される層によって満足すべき層が得られた。当然のことながら、層ごとに異なる層厚で被着することを企図することも可能である。そこで、本表面処理方法のもう1つの実行形態では、本方法は、シリコン製または酸化シリコンを被覆したシリコン製の基板に対して適用される。

20

## 【0053】

それぞれの実施形態において、それぞれの酸化物層は異なる厚さを有することができ、とりわけ、同じ種類のそれぞれの酸化物層が異なる厚さを有することができる。

30

## 【0054】

本発明による表面処理法には以下のような幾つもの利点がある。

- 時計ヒゲ、特にNb-Zrのような常磁性体合金製やSiのような反磁性体材料製のヒゲの歩度の偏移を安定化させることができる。
- 被着または被覆は低温で行われ、ヒゲの結晶構造に影響を与えない。
- 被着する層の厚さの所望の値への調節を、この上なく簡便に、きわめて高い再現性をもって行うことができる。
- それぞれの層の厚さが、したがってそれによって被覆されるヒゲの色が非常に均一である。
- それぞれが時計構成要素の母材を、支持体と接するその表面レベルに至るまで余すところなく均一に覆う層を作り出すことができる。

40

## 【0055】

本明細書を通して、「ヒゲ」とは、ヒゲゼンマイだけ、またはヒゲゼンマイとそのクランプ(bridge)および/またはヒゲ玉をいう。

## 【0056】

本発明の枠組みのもと、NbZr合金の陽極酸化に代わってNbZr製のヒゲの経時的歩度偏移を小さくすることができる手段を見つけ出すために、ALD法によって被着される複数のタイプの被膜が作り出された。本発明の対象である被着方法を用いて時計ヒゲの

50

表面に酸化物被膜を被着することで、陽極酸化に匹敵するか、さらには陽極酸化を上回る結果を得ることが可能である。

【 0 0 5 7 】

本発明はまた、この方法によって得られる時計構成要素、特にヒゲゼンマイにも関する。

【 0 0 5 8 】

したがって、本発明はそれ自体としてのその構成要素に関する。

【 0 0 5 9 】

構成要素には、第 1 の酸化物の第 1 の層 4 および第 2 の酸化物の第 2 の層 5 1 を含む母材 1 0 および被膜 3 が含まれる。

10

【 0 0 6 0 】

第 1 の層および / または第 2 の層は、ナノメートル級の厚さ、すなわち 1 0 0 nm 未満の厚さを有することができる。

【 0 0 6 1 】

第 1 の層および / または第 2 の層は A L D 堆積型の手法によって被着することができる。

【 0 0 6 2 】

第 1 の酸化物は  $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $HfO_2$  または  $ZnO$ 、好ましくは  $Al_2O_3$  であることができる。その他の酸化物も同様に使用することができる。

【 0 0 6 3 】

20

第 1 の酸化物を使用するとき、第 2 の酸化物は第 1 の酸化物と異なるものであることができ、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $ZnO$ 、好ましくは  $TiO_2$  であることができる。

【 0 0 6 4 】

時計構成要素の母材は、NbZr 型の合金製、シリコン製、 $SiO_2$  で覆われたシリコン製、または FeNiCr 型の合金製であることができる。しかし、時計構成要素の母材はこれらの材料だけに限られるものではなく、ダイヤモンドや石英など、その他の適当な材料であることもできる。

【 0 0 6 5 】

時計構成要素の母材は、Nb、Ta または V を主体とする合金製であることができる。

30

【 0 0 6 6 】

被膜は、第 1 の層と第 2 の層をそれぞれが含む複数の重畳、特に 2 重、3 重または 4 重の重畳を有することができる。

【 0 0 6 7 】

構成要素は次のようなものであることができる。すなわち、

- 第 1 の層の厚さが 2 nm から 6 0 nm の間、好ましくは 2 nm から 1 5 nm の間、好ましくは 3 nm から 1 2 nm の間であるか、
- 時計構成要素の母材が NbZr 型の合金製または FeNiCr 型の合金製である場合は、第 1 の層の厚さが 2 nm から 1 5 nm の間、好ましくは 3 nm から 1 2 nm の間であるか、または、
- 時計構成要素の母材がシリコン製または  $SiO_2$  で覆われたシリコン製である場合は、第 1 の層の厚さが 3 nm から 6 0 nm の間、好ましくは 2 0 nm から 6 0 nm の間、好ましくは 4 0 nm から 6 0 nm の間である。

40

【 0 0 6 8 】

構成要素は次のようなものであることができる。すなわち、

- 第 2 の層の厚さが 2 nm から 6 0 nm の間、好ましくは 2 nm から 1 5 nm の間、好ましくは 3 nm から 1 2 nm の間であるか、
- 時計構成要素の母材が NbZr 型の合金製または FeNiCr 型の合金製である場合は、第 2 の層の厚さが 2 nm から 1 5 nm の間、好ましくは 3 nm から 1 2 nm の間であるか、または、

50

- 時計構成要素の母材がシリコン製もしくは $\text{SiO}_2$ で覆われたシリコン製である場合は、第2の層の厚さが3 nmから60 nmの間、好ましくは20 nmから60 nmの間、好ましくは40 nmから60 nmの間である。

【0069】

層はそれぞれ時計構成要素の母材を余すところなく覆うことができる。

【0070】

第1の層と第2の層は化学的に異なる種類のものである。

【0071】

第1の酸化物、第2の酸化物、および/または第1の層と第2の層の形を取る第1の酸化物と第2の酸化物の全体は、有利にはマイナスの熱弾性係数を有する。

10

【0072】

そのため、一方、母材と、他方、層の少なくとも1つとは互いに逆符号の熱弾性係数を有する。

【0073】

たとえば、本発明による層を備えるNbZr製のヒゲは、追加の層を持たない同一製造ロットのヒゲよりも低い熱弾性係数を示す(テンブ型振動体の熱係数の差で $-0.2$ 秒/日/°C)。同様に、本発明による層を備えるSi/SiO<sub>2</sub>製のヒゲの熱弾性係数は、追加の層を持たない同一製造ロットのヒゲよりもかなり顕著に低い(テンブ型振動体の熱係数の差で $-0.9$ 秒/日/°C)。いずれの場合も、このようになるためには、第1の酸化物および/または第2の酸化物の熱弾性係数が相当にマイナスであり、たとえばシリコンと同符号であることなどが前提となる。第1の酸化物と第2の酸化物の熱弾性係数が同じであると仮定した場合、その熱弾性係数は $-500$ ppm/°C前後であると推定することができる。そこで、ヒゲの形状の計算の際およびヒゲの製作時に行われる様々な処理の際にはそれぞれの層の材料および厚さを考慮に入れて、優れた振動数特性および熱補償特性を有するテンブ型振動体または共振体の実現に適したヒゲの熱弾性係数およびトルクが得られるようにする必要がある。

20

【0074】

一変形実施形態では、第1の層41は第1の窒化物から製作され、かつ/または第2の層51は第2の窒化物から製作される。その結果、第1の層および第2の層はいずれも酸化物もしくは窒化物であるか、それぞれ酸化物および窒化物であるか、またはそれぞれ窒化物および酸化物であることができる。

30

【0075】

第1の窒化物はAlTiCN、AlNまたはTiNであることができるが、それ以外の窒化物も同様に使用することができる。

【0076】

第1の窒化物を使用する場合、第2の窒化物は第1の窒化物とは異なるものであり、AlTiCN、AlNまたはTiNであることができる。

【0077】

別の変形実施形態では、第1の層41は第1の炭化物から製作され、かつ/または第2の層51は第2の炭化物から製作される。その結果、第1の層および第2の層は酸化物、窒化物または炭化物であることができる。したがって、第1の層および第2の層は以下のものであることができる。

40

- 酸化物、
- 窒化物、
- 炭化物、
- それぞれ酸化物および窒化物、
- それぞれ窒化物および酸化物、
- それぞれ酸化物および炭化物、
- それぞれ炭化物および酸化物、
- それぞれ窒化物および炭化物、または

50

- それぞれ炭化物および窒化物。

【 0 0 7 8 】

第 1 の炭化物または第 2 の炭化物はたとえば  $AlTiCN$  であることができる。

【 0 0 7 9 】

論理的または技術的に両立しえない場合を除き、上記の構成要素のすべての特徴は互いに組み合わせることができる。

【 0 0 8 0 】

本発明はさらに、上に定義するような時計構成要素を備えるムーブメントに関する。

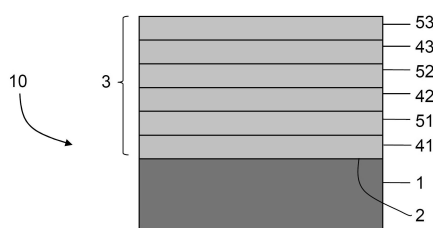
【 0 0 8 1 】

本発明はまた、上に定義するようなムーブメントまたは上に定義するような時計構成要素を備える時計、特に携帯時計に関する。

10

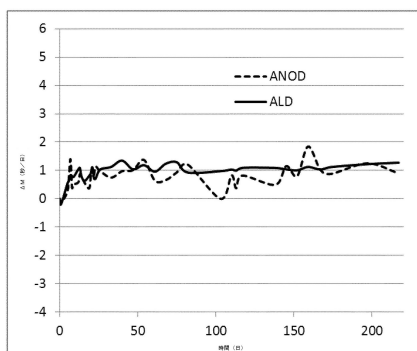
【 図 1 】

図1



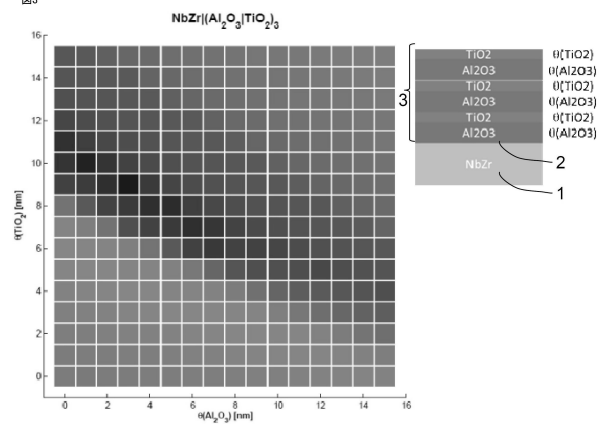
【 図 2 】

図2



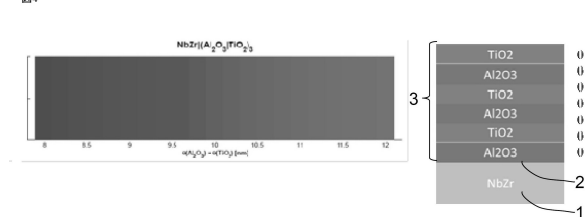
【 図 3 】

図3



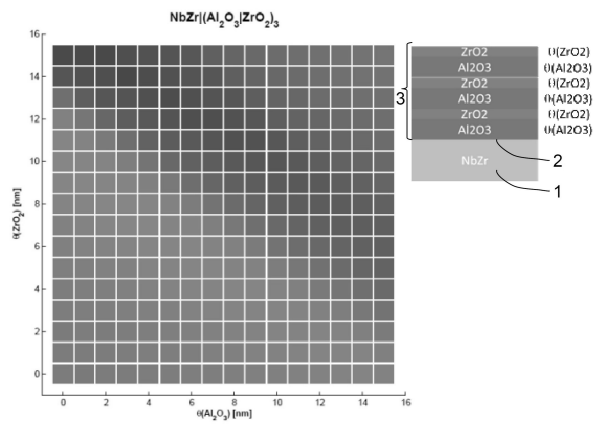
【 図 4 】

図4



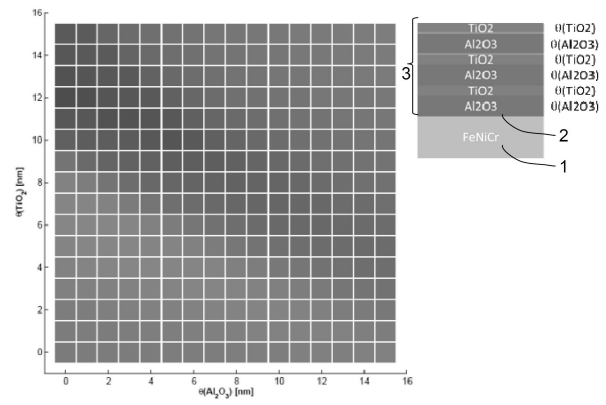
【図 5】

図5



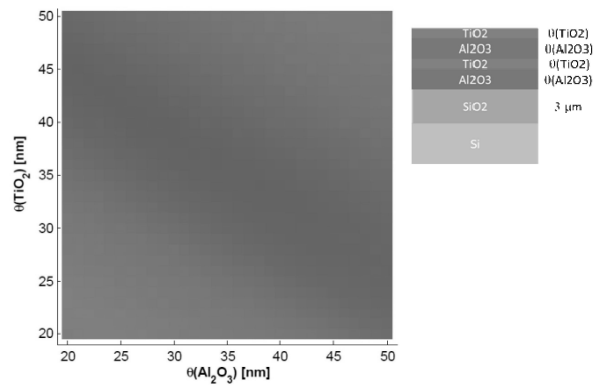
【図 6】

図6



【図 7】

図7



---

フロントページの続き

(56)参考文献 スイス国特許出願公開第00702353(CH,A3)

特開2000-321371(JP,A)

特開2011-208275(JP,A)

国際公開第2011/003756(WO,A1)

特開2005-076085(JP,A)

特開2010-084233(JP,A)

D.R.G.Mitchell et al, Atomic layer deposition(ALD) of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on silicon, PROCEEDINGS OF SPIE XP055060117 ISSN:0277-786X DOI:10.1117/12.531795, 2004年  
4月 2日, Vol.5276, p.296-306

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G04B 15/14

G04B 17/22