

Un revêtement obtenu par Atomic Layer Deposition (ALD) comme substitution aux couches galvaniques pour la protection des pièces horlogères

Décembre 2019

53

Bulletin SSC n° 88

David Grange, Sophie Farine-Brunner, Tony Journot

Haute École Arc Ingénierie (HES-SO) – Groupe Ingénierie des Surfaces
Eplatures-Grise 17, CH – 2300 La Chaux-de-Fonds
ingenierie@he-arc.ch – www.he-arc.ch/ingenierie

François Gremion, Amélie Coutret, Benoît Petite

Surcotec SA
Ch. du Pont-du-Centenaire 109a, CH – 1228 Plan-les-Ouates
web@surcotec.ch – www.surcotec.ch

De nombreux composants horlogers sont fabriqués dans des matériaux sensibles à la corrosion, tels que le laiton, le maillechort, l'acier, etc. Ceux-ci sont destinés, dans la plupart des cas, à être colorés au moyen d'un traitement de surface, soit par voie humide (chimie et électrochimie), soit par voie sèche (PVD). Si la coloration ne remplit pas le rôle de protection contre la corrosion, un traitement supplémentaire va s'avérer nécessaire.

Introduction

Actuellement, les composants horlogers sont soumis à deux types de traitements afin d'être protégés et colorés. La première de ces techniques est la galvanoplastie, qui est utilisée dans la plupart des cas pour déposer un revêtement de rhodium, d'or ou de nickel. Les principaux avantages de cette technique sont son coût, sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre. En effet, le dépôt se faisant par immersion dans un bain, l'infrastructure nécessaire est moindre que pour des dépôts sous vide en phase vapeur (PVD). De plus, l'étape de dépôt à proprement parler ne dure que peu de temps, dépendant de l'épaisseur de matériau à déposer. Elle ne dépasse que très rarement quelques minutes. Le revêtement obtenu est en général épais d'environ 1 micron et suffisamment dense pour prévenir la corrosion.

Par contre, cette technique souffre de nombreux désavantages concernant l'homogénéité de l'épaisseur, son rendu esthétique et la manutention des pièces à revêtir. En effet, l'épaisseur du dépôt n'est pas toujours homogène sur l'ensemble de la pièce, voire sur l'ensemble des

pièces placées sur le posage. Ce problème peut être dû à la géométrie de la pièce ou à l'homogénéité du champ électrique. L'aspect esthétique n'est pas toujours parfait non plus : apparition de voiles provenant de l'état de surface initial et de la composition chimique de la pièce à traiter. De plus, les pièces doivent être disposées sur des posages dédiés afin d'en mettre le plus possible en contact avec le bain. Cela génère un coût supplémentaire de main-d'œuvre.

Ensuite, dans certains cas, la coloration se fait par PVD (physical vapor deposition). Le rendu des couleurs est bien maîtrisé, mais les revêtements ne conviennent pas du tout à la protection contre la corrosion, car ils présentent une microstructure systématiquement colonnaire, ce qui implique la présence de défauts appelés « pinholes », qui sont des trous dans la couche, et donc des zones potentielles de départ de corrosion. Pour cette raison, les dépôts galvaniques sont actuellement utilisés en sous-couche comme barrière contre la corrosion,

Le projet initié par la Haute École Arc Ingénierie et l'entreprise Surcotec en 2017 avait pour but de proposer un nouveau concept de protection anticorrosion des composants horlogers sensibles à la corrosion par la technologie Atomic Layer Deposition (ALD).

L'ALD est une technique de dépôt sous vide basée sur des réactions de surface auto-saturées séquentielles, qui conduisent à une croissance contrôlée couche atomique par couche atomique. Un cycle ALD correspond à la succession d'une première « pulsation », soit l'introduction d'un premier précurseur gazeux A, puis d'une « purge » servant à éliminer l'excédent de ce précurseur ainsi que les produits de réactions, d'une deuxième « pulsation » introduisant le précurseur B et enfin d'une deuxième « purge » (Fig. 1). 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-saturée [1].

Afin d'initier les réactions chimiques entre le précurseur injecté et la surface de l'échantillon, de l'énergie est nécessaire. Elle est fournie ici sous forme d'énergie thermique. Les températures typiques de ces réactions sont situées entre 150°C et 300°C.

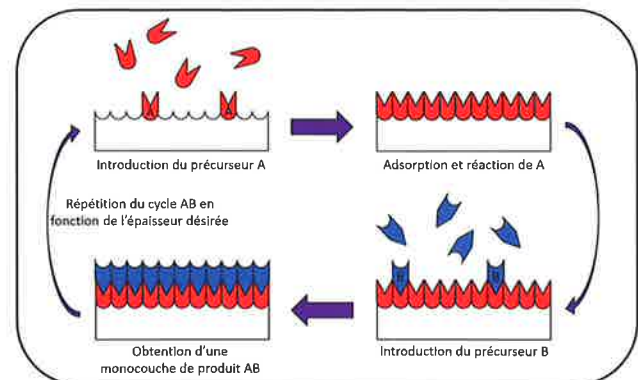


Fig. 1 : Représentation schématique du cycle ALD utilisant une réaction chimique auto-limitante et une réaction séquentielle binaire AB.

Le traitement ALD possède de nombreux avantages tels que la répétabilité, l'homogénéité tridimensionnelle et une excellente étanchéité.

En effet, l'épaisseur du revêtement étant dictée par le nombre de cycles ALD, et dans des conditions analogues (température, pression et substrats identiques), chaque cycle fait croître le revêtement de manière équivalente. De ce fait, un même nombre de cycles ALD créera toujours la même épaisseur.

L'épaisseur de la couche ALD est extrêmement homogène. Même les objets de forme très complexe, ayant des trous ou des cavernes peuvent être traités de manière homogène. C'est en effet une technique non-directionnelle, car les molécules de précurseurs pénètrent partout.

Le dépôt est considéré comme parfaitement conforme. C'est pourquoi il est possible de revêtir les pièces en vrac, sans les poser sur les porte-échantillons (bouclards) spécialement conçus.

Dans des conditions idéales de température et de pression, avec les paramètres correctement choisis les réactions chimiques sont complètes, ne laissant ainsi pas d'impureté dans le revêtement. Le recouvrement est dense et présente une croissance homogène et non colonnaire. Les « pin-holes » présents en PVD sont donc totalement absents des revêtements obtenus par technologie ALD.

De par les propriétés d'étanchéité et de l'extrême uniformité des revêtements déposés au moyen de la technologie ALD il serait possible d'obtenir une protection équivalente à celle obtenue par la galvanoplastie, sans subir les inconvénients de cette dernière. Effectivement, avec une épaisseur très fine (< 100nm), la couche ALD devrait être étanche sur l'ensemble de la pièce, y compris dans les cavités des pièces à géométrie complexe, alors que les revêtements galvaniques ont une épaisseur de l'ordre de 1 µm.

Expérience

Afin de déterminer le pouvoir protecteur d'une couche nanométrique déposée par ALD, il a été décidé de comparer des éprouvettes revêtues au moyen de cette technologie avec les mêmes éprouvettes revêtues avec du nickel galvanique. Les éprouvettes choisies étaient des coupons de laiton microbillés, afin de tester le pouvoir protecteur sur un état de surface souvent problématique en termes de corrosion. L'épaisseur de nickel galvanique a été fixée à 1 micron afin de correspondre aux standards en usage.

Les revêtements de nickel ont été obtenus à la Haute École Arc Ingénierie dans un bain de nickel sulfamate à 55°C avec une densité de courant de 2 A/dm².

Plusieurs revêtements déposés au moyen de la technologie ALD ont été testés. Tous étaient des oxydes métalliques et tous présentaient une épaisseur totale de 50nm. Les critères de choix pour le matériau déposé étaient l'homogénéité de l'épaisseur de la couche mince, la possibilité d'effectuer le dépôt à une température acceptable et évidemment son pouvoir protecteur. La température maximale a été fixée à 150°C. En effet, à des températures légèrement supérieures, on peut observer des altérations du laiton. Au final, le revêtement retenu est une multicouche d'alumine (Al₂O₃) et d'oxyde de titane (TiO₂). Plusieurs études ont effectivement montré que la combinaison de plusieurs oxydes offrait un meilleur pouvoir protecteur qu'un oxyde simple. Les avantages de chaque matériau peuvent ainsi être mis à profit [2, 3, 4]. L'alumine a été déposée au moyen de triméthylaluminium (Al(CH₃)₃) et d'eau et l'oxyde de titane de tétrakis(diméthylamino)titane (Ti[N(CH₃)₂]₄) et d'eau. Comme mentionné précédemment, l'épaisseur totale du

revêtement était de 50nm. Les revêtements testés ont été déposés à 150 °C.

Les revêtements ont été obtenus au moyen d'un réacteur Picosun Oy R-200. Sa chambre de dépôt est un cylindre de 170mm de diamètre et d'une hauteur de 70mm.

Les mesures d'épaisseurs et d'indice de réfraction ont été réalisées au moyen d'un ellipsomètre spectroscopique. Les mesures ont été effectuées sur des revêtements déposés sur des wafers en silicium et placés dans différents endroits du réacteur, afin d'analyser l'homogénéité du dépôt. La technique de l'ellipsométrie est basée sur l'interaction d'un faisceau lumineux polarisé linéairement avec l'échantillon lors de sa réflexion. Cette interaction va modifier la polarisation de l'onde lumineuse et en mesurant ces changements, les propriétés optiques d'un matériau (indice de réfraction *n* et coefficient d'extinction *k*) ainsi que l'épaisseur d'une couche mince peuvent être déduites.

La résistance à la corrosion a été mesurée de deux manières différentes. Tout d'abord au moyen de courbes potentiodynamiques, puis ces résultats ont été confirmés par des tests environnementaux normés.

Les tests potentiodynamiques consistent à plonger un échantillon revêtu dans une solution saline (NaCl 33g/l) et à appliquer une tension sur celui-ci. L'analyse du courant circulant entre l'échantillon et la contre-électrode, en fonction de la tension appliquée va permettre d'obtenir le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}). Le potentiel de corrosion va être relié à la facilité avec laquelle la corrosion est amorcée et la densité de courant de corrosion va quant à elle fournir des indications sur la vitesse de corrosion. Les conditions opératoires sont une plage de balayage de -600mV à 200mV et une vitesse de balayage de 0.4 mV/s.

Les tests environnementaux consistaient en des essais aux agents soufrés de 48 heures selon la norme NIHS 96-50 : 2017 (ISO 4538), des essais au brouillard salin de 96 heures selon la norme NIHS 96-50 : 2017 (ISO 9227) et des essais à la chaleur humide à 40°C pendant 7 jours selon la norme NIHS 96-50 : 2017.

Résultats

Les revêtements étudiés ont été choisis sur les bases de leurs propriétés en matière d'homogénéité et de résistance à la corrosion. La finalité est d'obtenir un dépôt de 50nm d'épaisseur avec une résistance plus élevée à la corrosion qu'un revêtement 20 fois plus épais de nickel déposé par voie galvanique.

Concernant l'homogénéité, les dépôts d'alumine présentent un écart à la moyenne de 10% environ. Donc sur un dépôt de 20nm, les épaisseurs varient entre 18 et 22 nm dans l'ensemble du réacteur. Ce résultat, plutôt surprenant pour cette technologie, provient entre autre du fait que la

température de dépôt est inférieure à la température optimale pour ce procédé, qui se situe à 300°C. Cependant, l'adhérence de la couche au laiton est excellente, ce qui motive son choix.

Les dépôts d'oxyde de titane présentent quant à eux un écart à la moyenne de 4 %. Sur une épaisseur de 20 nm, les épaisseurs varient donc de moins d'un nanomètre.

Pour la résistance à la corrosion, les courbes potentiodynamiques (Fig. 2) montrent que le potentiel de corrosion E_{corr} est presque le même entre les trois échantillons. Comme cette valeur est liée à la facilité avec laquelle la corrosion est amorcée, cela veut dire que quel que soit le revêtement, la multicouche ALD ou le nickel galvanique, il n'empêche pas vraiment la corrosion de commencer. Ce manque de protection pourrait être causé par la présence de défauts dans le revêtement ALD, tels que des impuretés provenant de réactions chimiques incomplètes dues au fait que la température de dépôt est plus faible que la température optimale. De tels défauts peuvent également provenir de défauts sur les échantillons ralentissant la nucléation du revêtement (poussières, traces de nettoyage, etc.), ce qui a un fort impact sur des couches d'une si faible épaisseur. Cependant, la densité de courant de corrosion (i_{corr}), donc la vitesse de corrosion, est diminuée d'un facteur dix entre l'échantillon brut et celui revêtu de nickel galvanique, et d'encore 10 fois entre le nickel et la multicouche ALD.

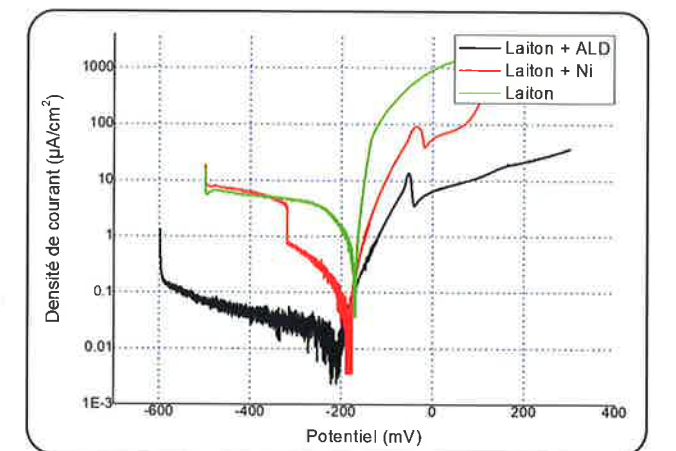


Fig. 2 : Courbes potentiodynamiques sur les éprouvettes en laiton.

Afin de confirmer les résultats obtenus par potentiométrie, des éprouvettes, puis des pièces horlogères revêtues ont été envoyées à un laboratoire indépendant pour y subir les tests environnementaux mentionnés précédemment.

Il a été observé que tous les échantillons revêtus avec la multicouche composée d'alumine et d'oxyde de titane résistaient mieux à tous les tests environnementaux que ceux

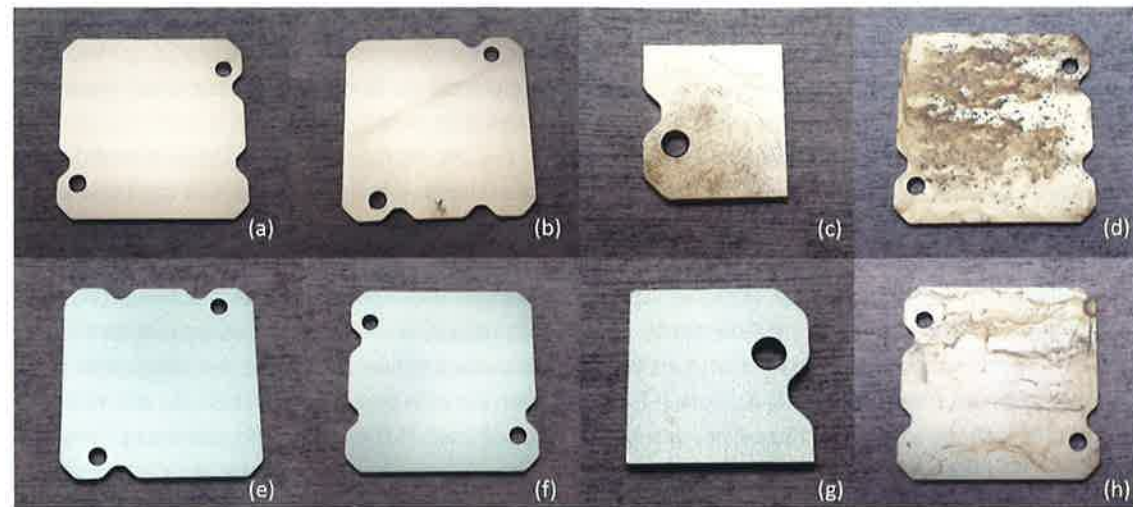


Fig. 3: (a) revêtement de Ni de référence (n'a pas été mis en test); (b) revêtement de Ni testé à la chaleur humide; (c) revêtement de Ni testé aux agents soufrés; (d) revêtement de Ni testé au brouillard salin; (e) revêtement d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ de référence; (f) revêtement d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ testé à la chaleur humide; (g) revêtement d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ testé aux agents soufrés; (h) revêtement d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ testé au brouillard salin.

revêtus de nickel galvanique. Cependant, le brouillard salin reste un test trop agressif et les échantillons protégés par ALD présentent quand même des auréoles brunes à la fin du test (Fig. 3).

Des platines en laiton revêtues ont été également testées par le même laboratoire indépendant. A nouveau, le revêtement obtenu par ALD a mieux réussi les tests que celui déposé par galvanoplastie. Cependant les zones satinées des platines ont présenté des altérations, tant à l'essai au brouillard salin qu'à celui aux agents soufrés.

Industrialisation

Le potentiel de cette technologie a été bien compris par l'entreprise Surcotec SA, qui durant toute la durée de ce projet a mis au point ses propres réacteurs afin d'offrir à sa clientèle les revêtements mis au point durant cette étude. L'entreprise possède donc actuellement quatre réacteurs permettant d'effectuer plusieurs dépôts conjointement (Fig. 4).

Le revêtement multicouche développé lors de ce projet est actuellement proposé par Surcotec sous le nom Protectcoat+. L'intérêt de l'entreprise en offrant ce revêtement à ses clients est de pouvoir maîtriser la totalité des traitements de surface appliqués aux composants horlogers envoyés à Surcotec pour sous-traitance. En effet, à l'aide du Protectcoat+, tous les procédés visant à la fois à colorer et à protéger le composant horloger se font par voie sèche. Les décorations associées sont déposées par traitement PVD ou ALD ou une combinaison des deux, y compris le rhodium ou l'or 5N.



Fig. 4: Réacteur ALD conçu par l'entreprise Surcotec.

Conclusion

Bien que toujours sensible aux test environnementaux les plus agressifs, la protection offerte par une multicouche déposée au moyen de la technologie ALD est supérieure à celle fournie par un revêtement de nickel déposé par voie galvanique. Ce résultat est surtout remarquable par la différence d'épaisseur entre ces deux revêtements, la couche déposée par ALD étant 20 fois plus fine.

Cette performance va permettre de protéger des pièces à géométrie complexe telles des platines, sans devoir

prendre garde à l'accroche des pièces lors du dépôt, ni à la surépaisseur. En effet, la technologie ALD permet de revêtir les échantillons déposés en vrac et 50nm est une épaisseur négligeable par rapport à la métrique des pièces horlogères.

De plus, le remplacement de la galvanoplastie pour les revêtements de protection va permettre d'améliorer la qualité finale des pièces revêtues afin de répondre aux exigences de l'industrie horlogère. Des défauts récurrents tels que les voiles blancs sont ainsi éliminés. Du point de vue environnemental, les avantages sont également nombreux: les quantités de gaz précurseurs sont extrêmement faibles et optimisées et les produits de réaction ou les précurseurs en excès sont facilement éliminables dans les lignes de traitement du pompage, contrairement aux bains galvaniques, devant être utilisés en grande quantité et éliminés.

Des tests préliminaires ont également été effectués sur acier et ceux-ci montrent des résultats encourageants.

L'ALD, qui se distingue dans la sous-traitance horlogère depuis quelques années dans la fabrication de revêtements de couleurs interférentielles, est donc une technologie se prêtant parfaitement à la création de couches de protection contre la corrosion pour l'horlogerie.

Les auteurs tiennent à remercier chaleureusement Innosuisse, l'agence suisse pour l'encouragement de l'innovation, pour avoir subventionné le projet n°26468.1 PFIW-IW « Protection des composants horlogers sensibles à la corrosion par la technologie Atomic Layer Deposition (CORPOSENS) ».

Bibliographie

- [1] Steven M. GEORGE, « Atomic Layer Deposition: An Overview », in *Chemical Reviews* 110, 2010, p. 111-131.
- [2] E. HÄRKÖNEN *et al.*, « Corrosion Protection of Steel with Oxide Nanolaminates Grown by Atomic Layer Deposition » in *Journal of The Electrochemical Society* 158 (11), 2011, p. C369-C378.
- [3] B. DIAZ *et al.*, « Failure mechanism of thin Al_2O_3 coatings grown by ALD for corrosion protection of carbon steel » in *Electrochimica Acta* 56 (26), 2011, p. 9609-9618.
- [4] Milja MAKELA, Pekka SOININEN, Sami SNECK, *Protective coating of silver*, Brevet US2009004386, 2014.

Retrouvez d'autres articles dans nos publications sur le sujet des ALD

- O. BANAKH, D. GRANGE, J. MATTHEY, « Atomic Layer Deposition (ALD): une technologie prometteuse pour l'industrie horlogère » in *Bulletin SSC* n° 81, mai 2016, p. 43-46.

Tout d'abord réservée au monde de la microélectronique, la technologie ALD commence à susciter de l'intérêt dans d'autres domaines industriels grâce aux excellentes propriétés des revêtements nanométriques obtenus, y compris dans l'industrie horlogère pour des couches décoratives ou pour la protection de certains matériaux.

Lire l'article dans la BD Chrono: <https://bdchrono.ssc.ch/document/846438>

- A. ROULET, D. RIBOLI, « Le cadran, révolution technique des traditions », in *Actes de la Journée d'Étude SSC 2017 - La montre et ses fonctions*, septembre 2017, p. 63-68.

Les méthodes de fabrication des cadrans ont connu d'importantes évolutions ces dernières décennies: les procédés traditionnels ont été enrichis par de nouvelles technologies issues d'avancées scientifiques. Cet article décrit des exemples de réalisations innovantes proposées par Rolex dans le domaine des cadrans.

- La pulvérisation cathodique magnétron réactive permet d'obtenir des revêtements d'un noir profond, d'une grande résistance, et de manière respectueuse de l'environnement.
- La technique de dépôt de couches atomiques (ALD) permet de revêtir de façon tridimensionnelle des surfaces à géométrie complexe avec un dépôt d'une épaisseur constante. Les couleurs interférentielles sur des appliques de cadran en sont une application.
- La technologie laser femtoseconde permet d'obtenir à l'échelle industrielle des pigments rouges constitués de nanoparticules plasmoniques d'alliages de métaux nobles encapsulées in situ. Ces pigments sont suffisamment résistants à la température pour se substituer au cadmium dans des matières comme les émaux et les vitrocéramiques. Cette technologie laser femtoseconde permet également de générer des décors nouveaux par illusion d'optique.

Lire l'article dans la BD Chrono: <https://bdchrono.ssc.ch/document/846547>