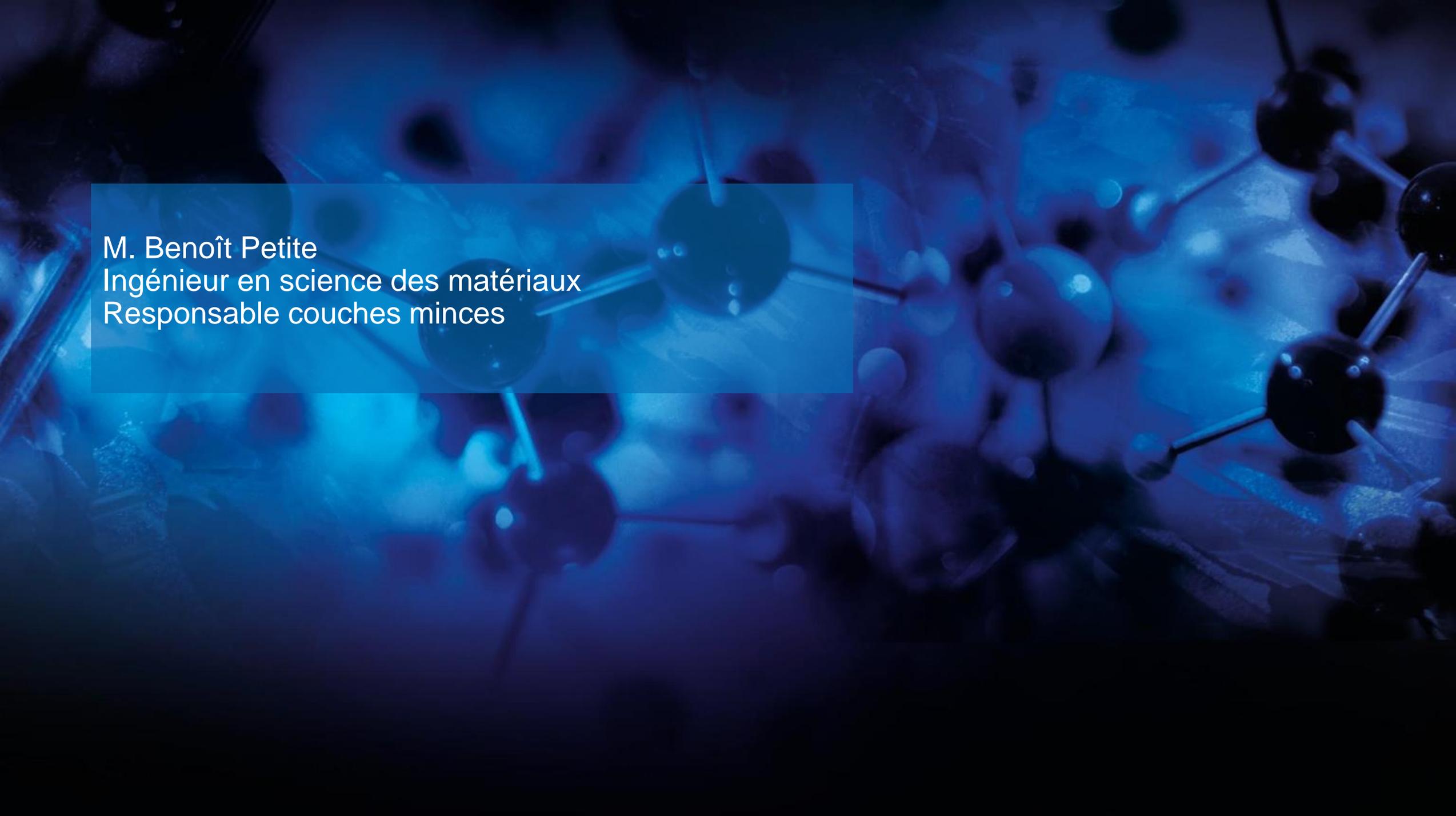


LE GROUPE

SYVACO - SURCOTEC

EXPERT EN TRAITEMENT  
ET EN ANALYSE DE SURFACE

**SUBSTITUTION  
DE COUCHES GALVANIQUES  
PAR VOIE SÈCHE  
POUR L'INDUSTRIE  
HORLOGÈRE**



M. Benoît Petite  
Ingénieur en science des matériaux  
Responsable couches minces

# OBJECTIF

## SUBSTITUTION DE LA SOUS-COUCHE GALVANIQUE (Ni) AVANT PVD

- ▶ Protection des substrats sensibles par ALD (Atomic Layer Deposition)
- ▶ Suppression des défauts de couches galvaniques révélés par la couche PVD
- ▶ Harmonisation des épaisseurs

## SUBSTITUTION DES COUCHES DE RHODIUM ET DORAGE GALVANIQUE

- ▶ Couche de protection par ALD + mise en couleur PVD (Au 2N à 5N, Rh)
- ▶ Suppression des problématiques galvaniques sur certains substrats ou décors



**GESTION GLOBALE, 1 SEUL INTERLOCUTEUR**  
**AMÉLIORATION QUALITATIVE**

# PLAN

## 1. ÉTAT DE L'ART - PROCÉDÉS TRADITIONNELS

- Dépôts PVD: structure, épaisseur
- Traitements galvaniques

## 2. ALD

- Rappel théorique
- Avantages

## 3. DÉVELOPPEMENTS COUCHES ALD

- Couche décorative
- Couche barrière

## 4. COMPARAISON PROCESS GALVANIQUE / VOIE SÈCHE

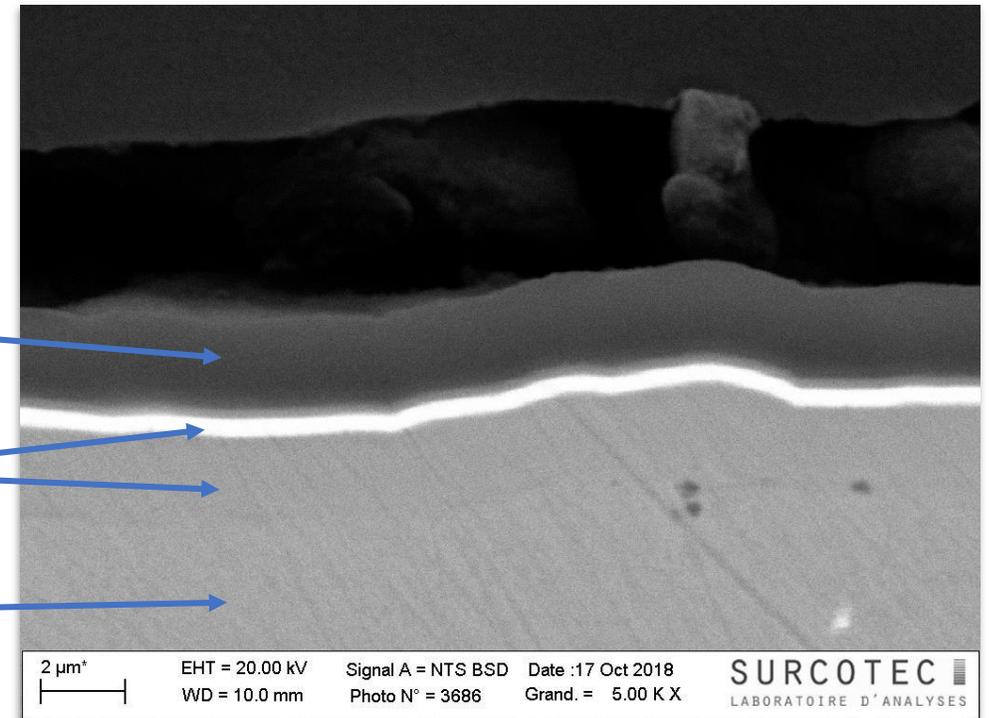
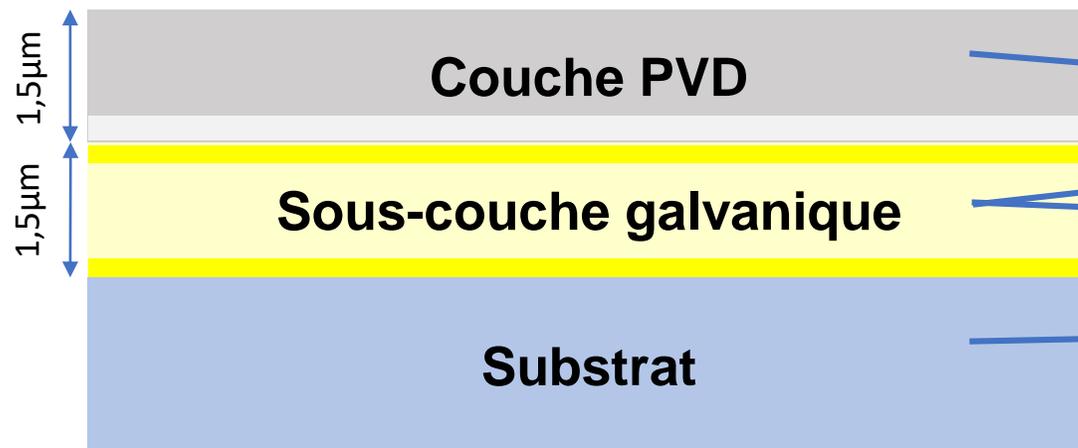
- Qualité
- Environnement
- Prix

# 1- ÉTAT DE L'ART

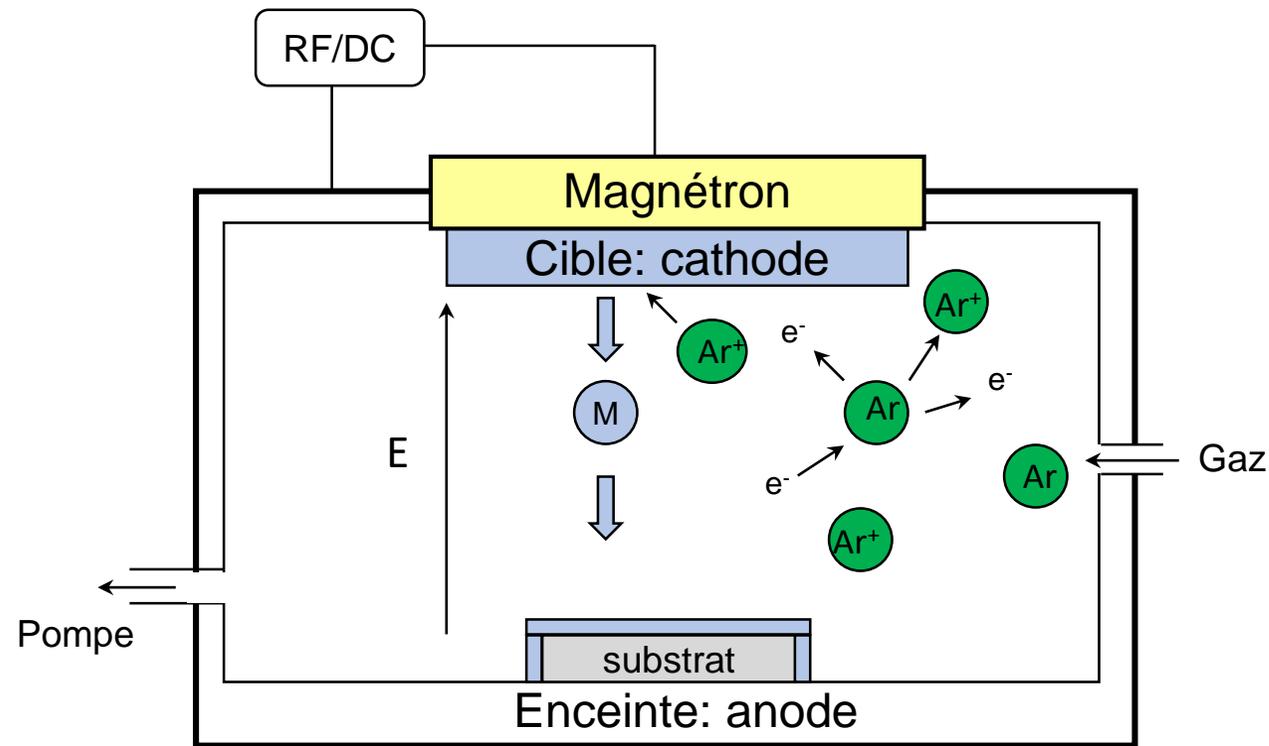


# DÉPÔTS PVD

- ▶ Mouvement horloger → substrats sensibles
- ▶ Nécessité d'une sous-couche galvanique
- ▶ Épaisseur globale augmentée

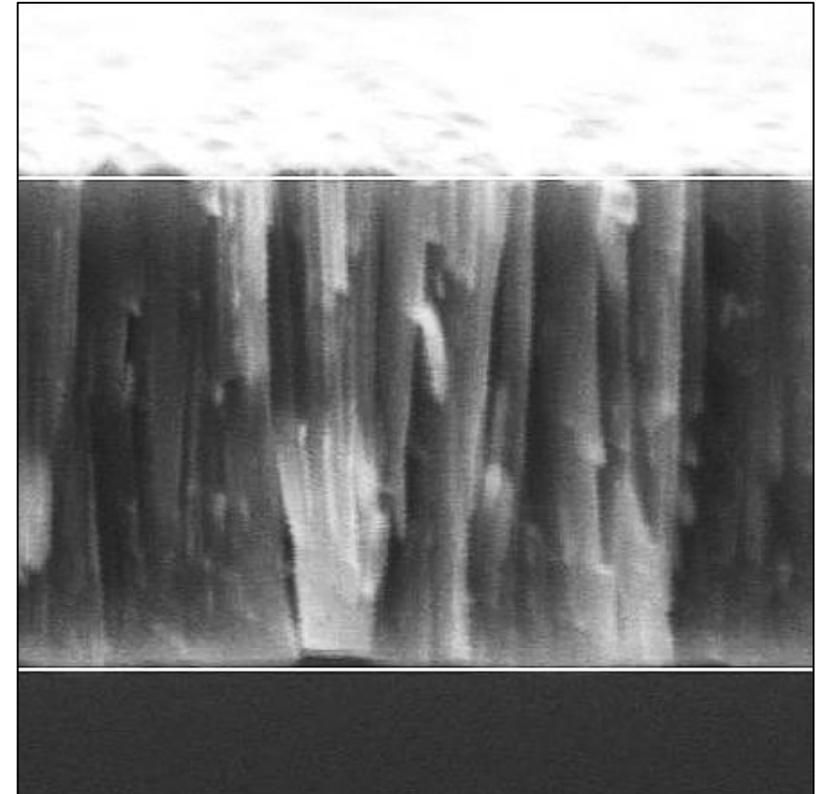
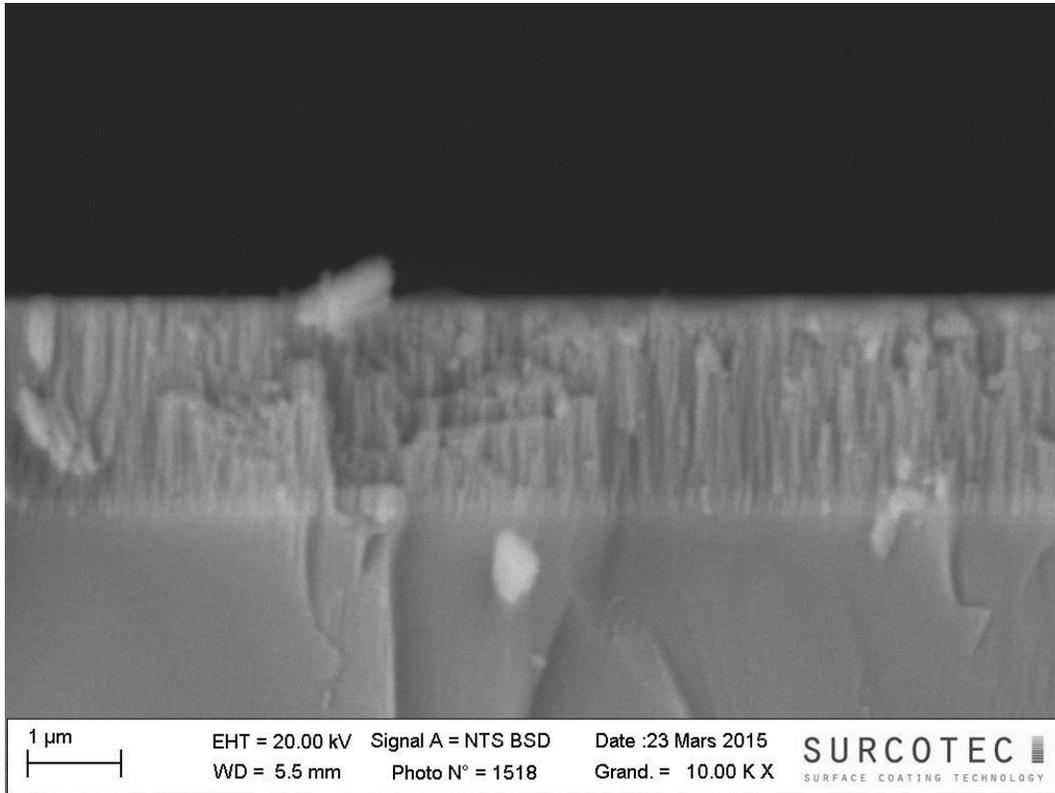


# RAPPEL: PRINCIPE PULVÉRISATION CATHODIQUE



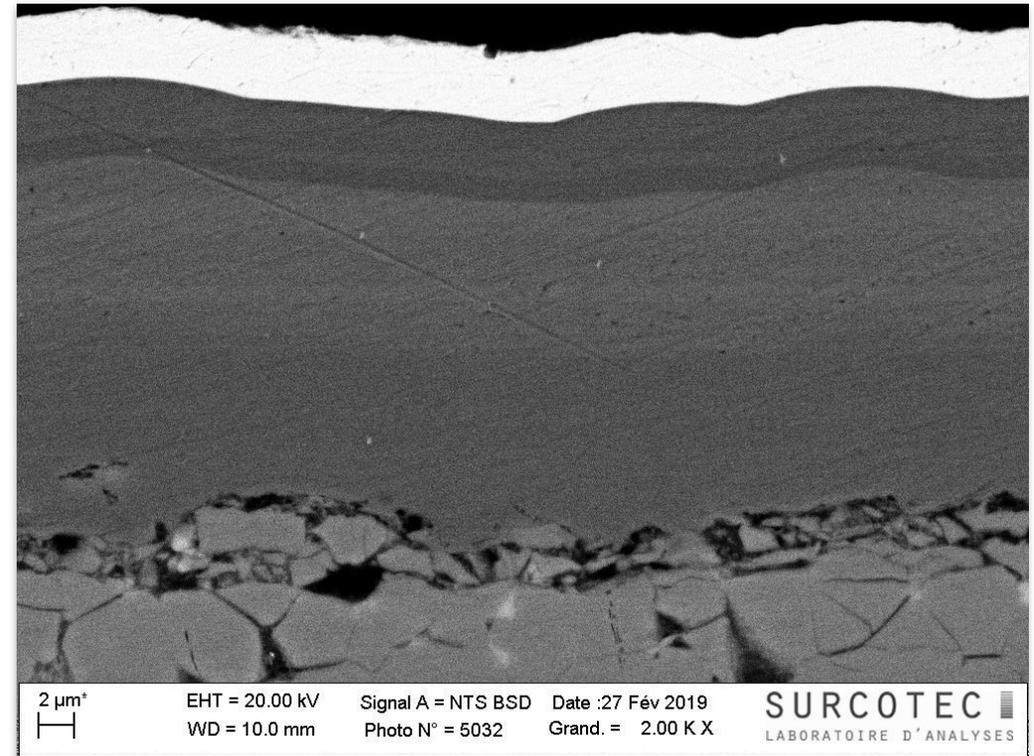
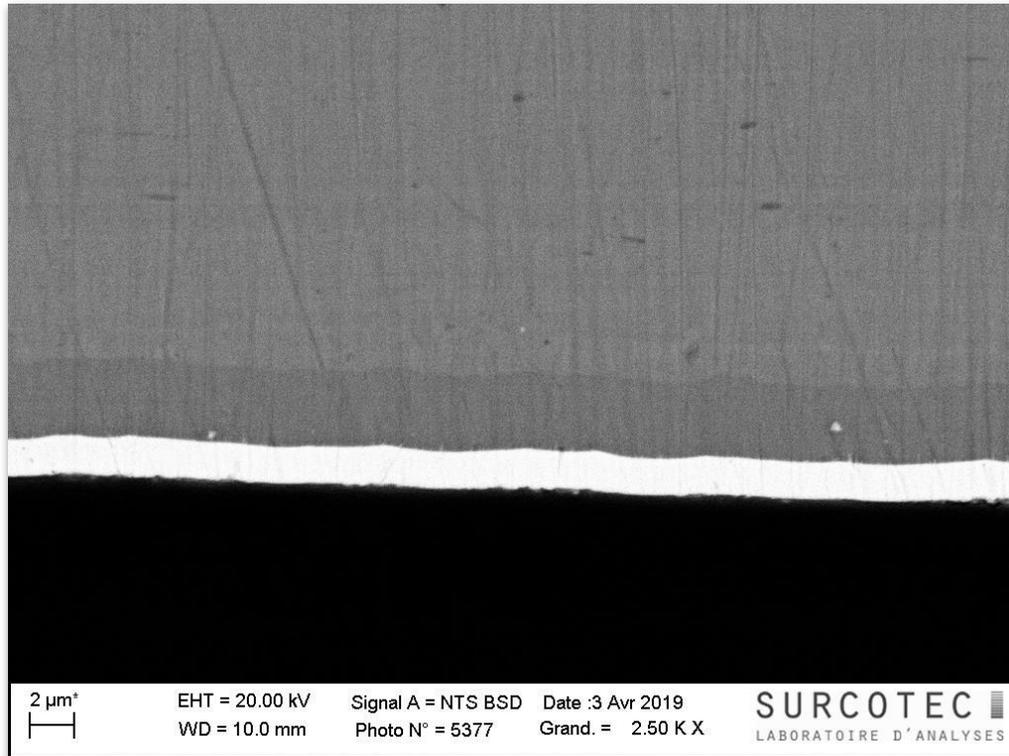
# STRUCTURE DES DÉPÔTS PVD

## DÉPÔT PVD: STRUCTURE COLONNAIRE



# ÉTAT DE L'ART TRAITEMENTS GALVANIQUES

## STRUCTURE LAMELLAIRE



ÉPAISSEURS «STANDARD» ENV. 1 µm

## 2-ALD



# BUT DU NOUVEAU DÉVELOPPEMENT

## AMÉLIORATION DE LA QUALITÉ

- ▶ Diminution du taux de rebut

## ÉPAISSEUR TOTALE 1-1.5 $\mu\text{m}$

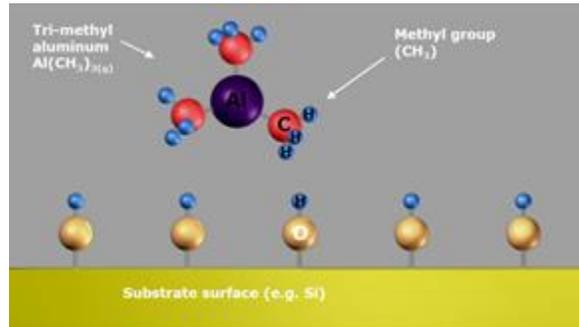
- ▶ Comparable aux revêtements galvaniques traditionnels
- ▶ 1 seul type d'ébauches

## PROCESS 100% VOIE SÈCHE

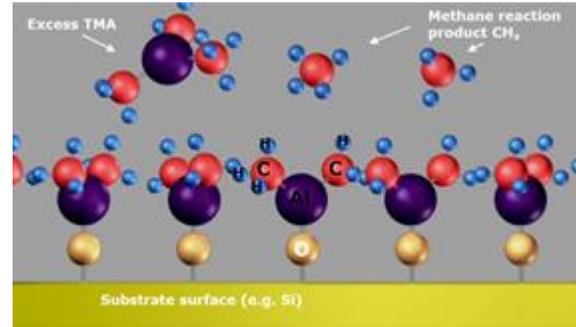
- ▶ Technologie propre
- ▶ 1 seul interlocuteur

→ **Technologie ALD  
(Atomic Layer Deposition)**

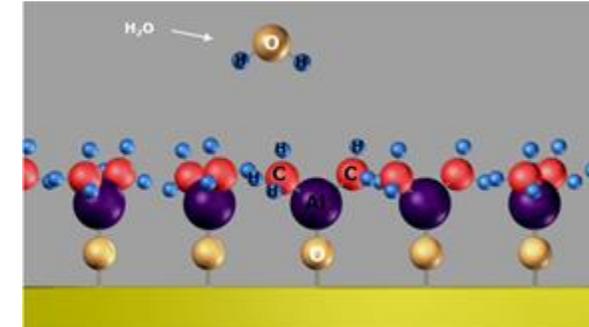
# RAPPEL THÉORIQUE ALD: EXEMPLE $\text{Al}_2\text{O}_3$



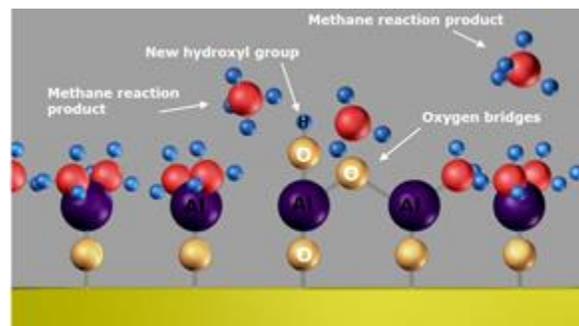
Introduction du précurseur A  
Triméthylaluminium (TMA)



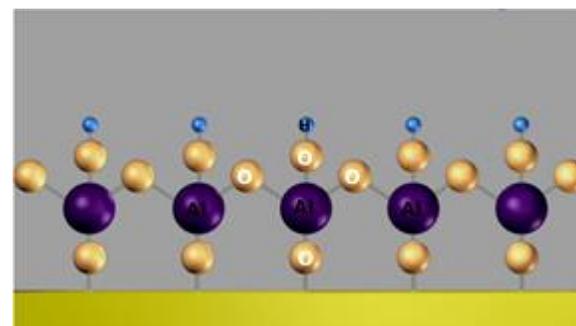
Adsorption + évacuation excès



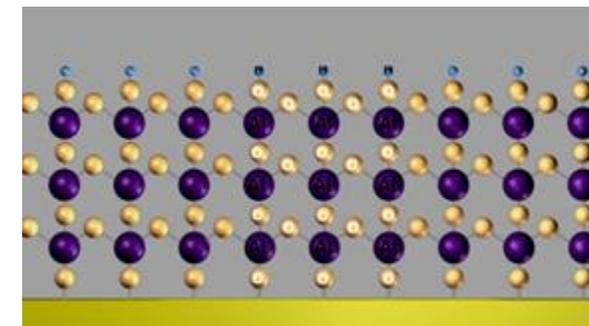
Introduction précurseur B ( $\text{H}_2\text{O}$ )



Réaction + évacuation



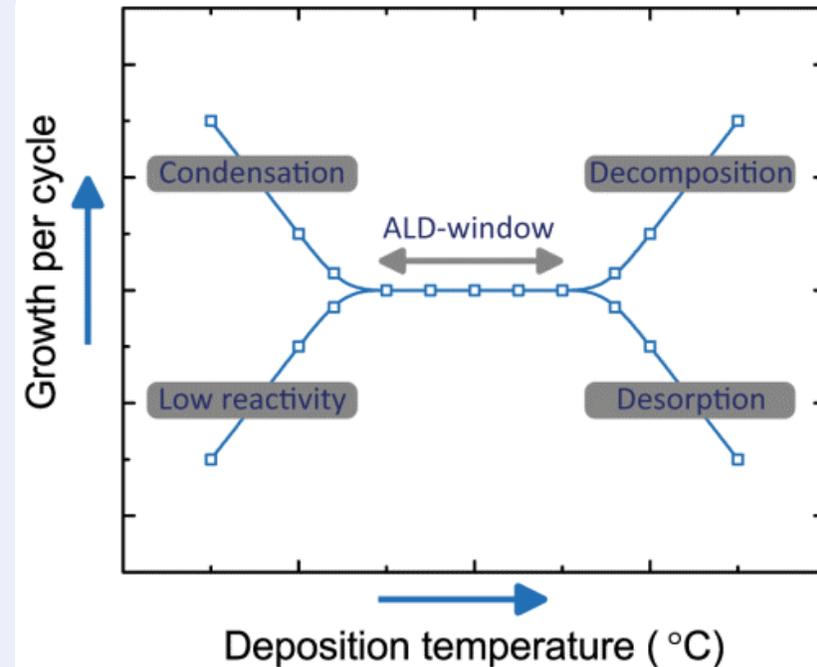
Formation d'une monocouche



Répétition du cycle

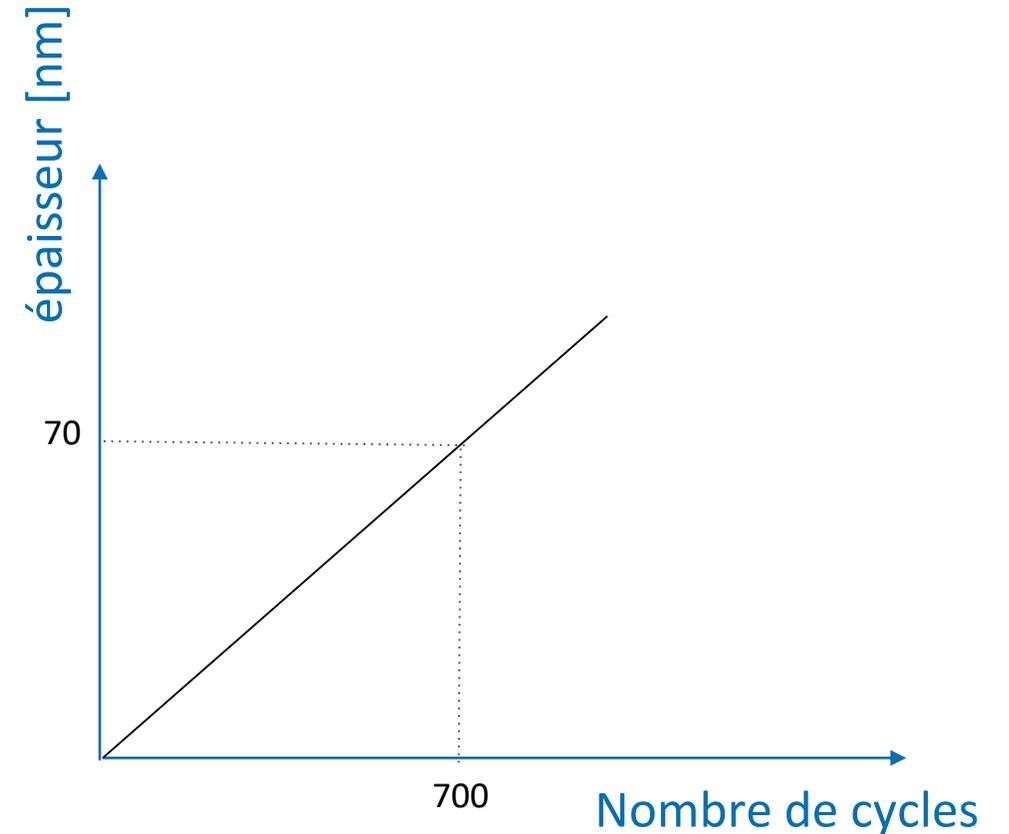
# RAPPEL THÉORIQUE ALD

- ▶ Dépôt à partir de précurseurs gazeux
- ▶ Vide primaire
- ▶ Chauffage à température T
  - Fenêtre de température dépendant des précurseurs
  - T trop basse = pas de réaction
  - T trop haute = dégradation du précurseur
- ▶ Précurseurs introduits par pulses (ms)
  - Utilisation de vannes spécifiques



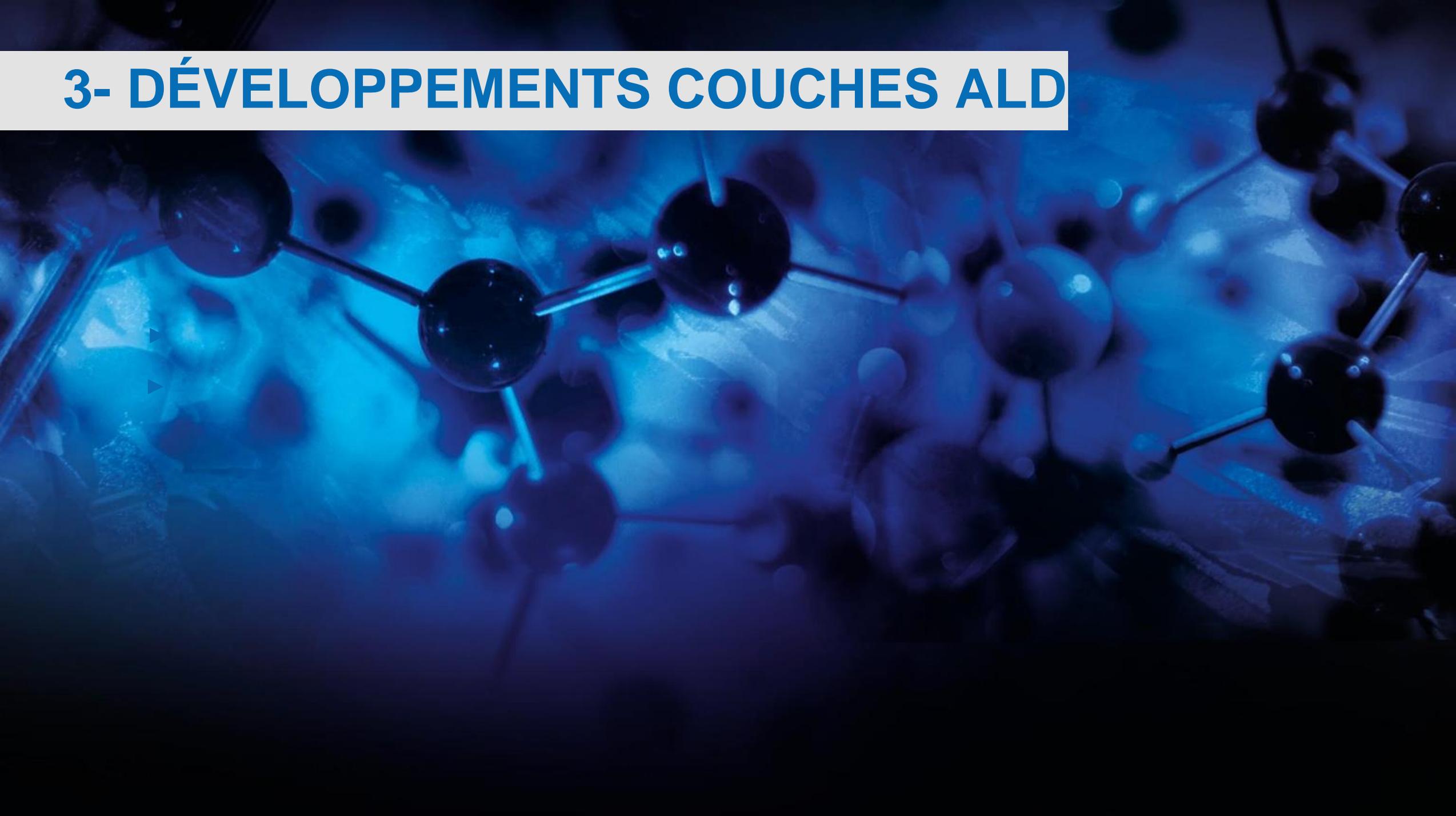
# AVANTAGES ALD

- ▶ Maîtrise de l'épaisseur à l'échelle du nanomètre. Croissance linéaire du dépôt
- ▶ Conformabilité parfaite
- ▶ Excellente homogénéité sur pièces 3D
- ▶ Reproductibilité du revêtement
- ▶ Bonne stabilité chimique



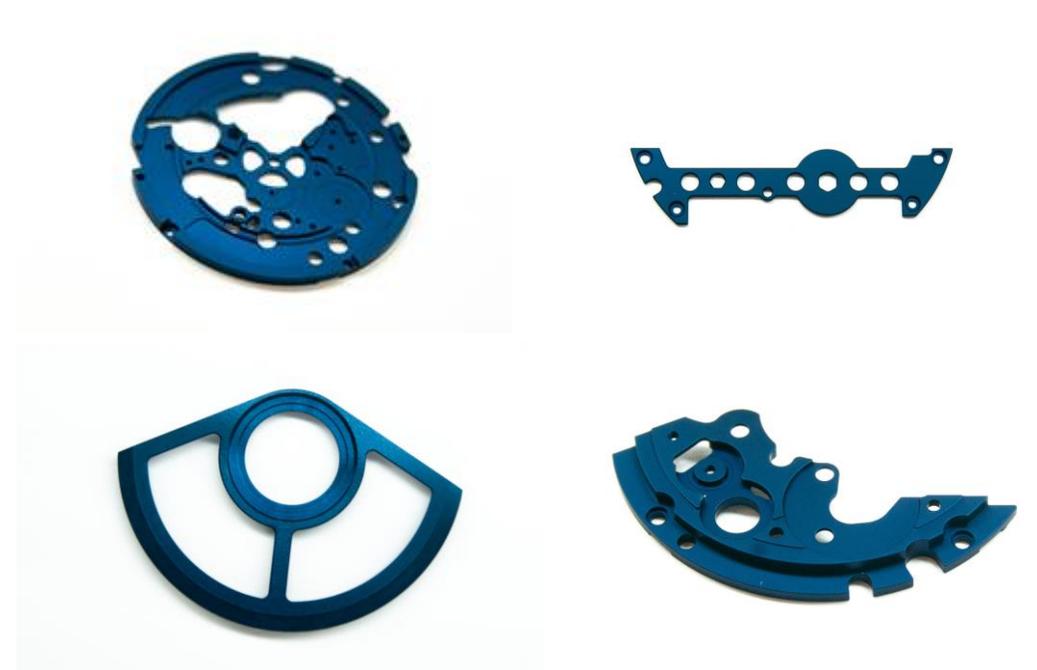
Taux de déposition typique 0,5-1,5Å/cycle

# 3- DÉVELOPPEMENTS COUCHES ALD



# PREMIER DÉVELOPPEMENT: COUCHE DÉCORATIVE

- ▶ Base  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TMA/ $\text{H}_2\text{O}$ )
- ▶ Couche interférentielle par-dessus couches PVD diverses
- ▶ Couleur déterminée par l'épaisseur
- ▶ Production industrielle depuis janvier 2018 (bleu)



# DEUXIÈME DÉVELOPPEMENT : COUCHE BARRIÈRE

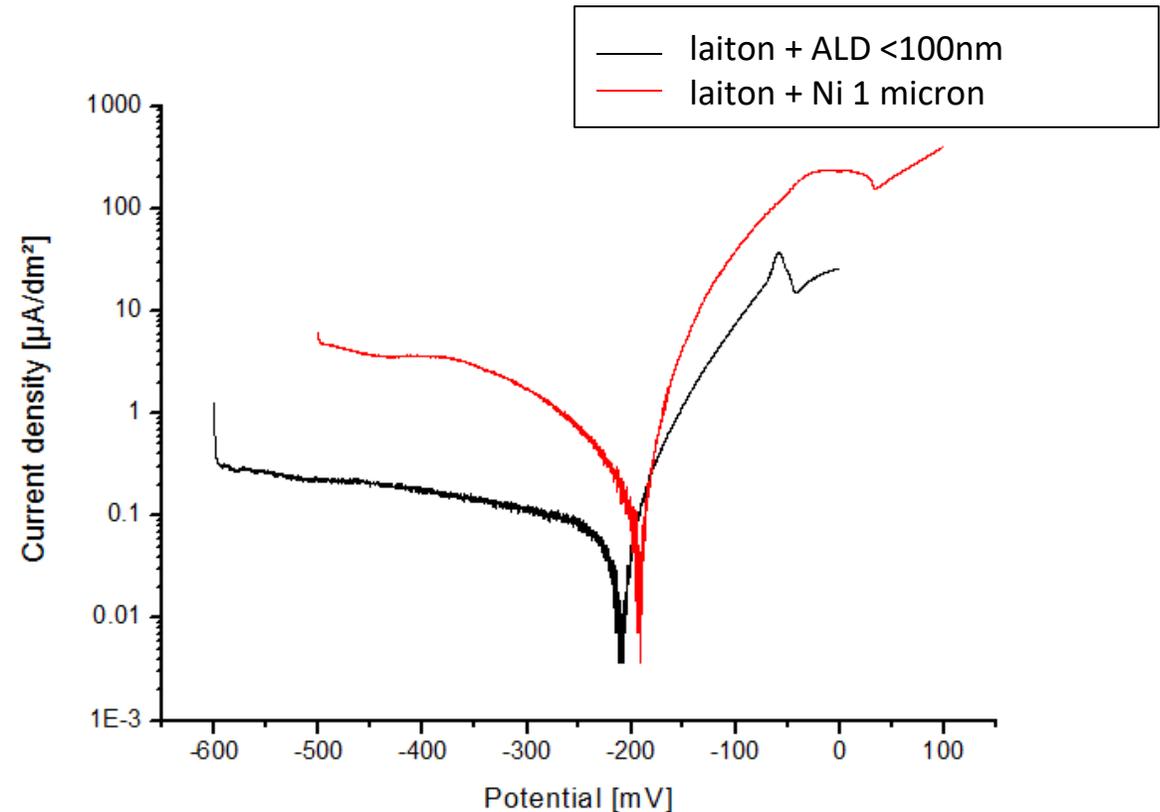
## PROTECTcoat +

- ▶ Cahier des charges:
  - Épaisseur <100nm
  - Protection au moins équivalente à 1µm de Nickel galvanique
  - Traitement industriel de durée acceptable
- ▶ Essais différentes couches
  - Choix précurseurs
  - Différentes épaisseurs
  - Empilements
- ▶ Multicouches  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$



# TEST POTENTIOMÉTRIQUE

- ▶ Densité de courant de corrosion 10x + faible:  
vitesse de corrosion réduite
- ▶ Potentiel de corrosion comparable:  
“amorçage” de la corrosion identique



Courbes potentiométriques réalisées par He-Arc

# TESTS ENVIRONNEMENTAUX (lab. indépendant)

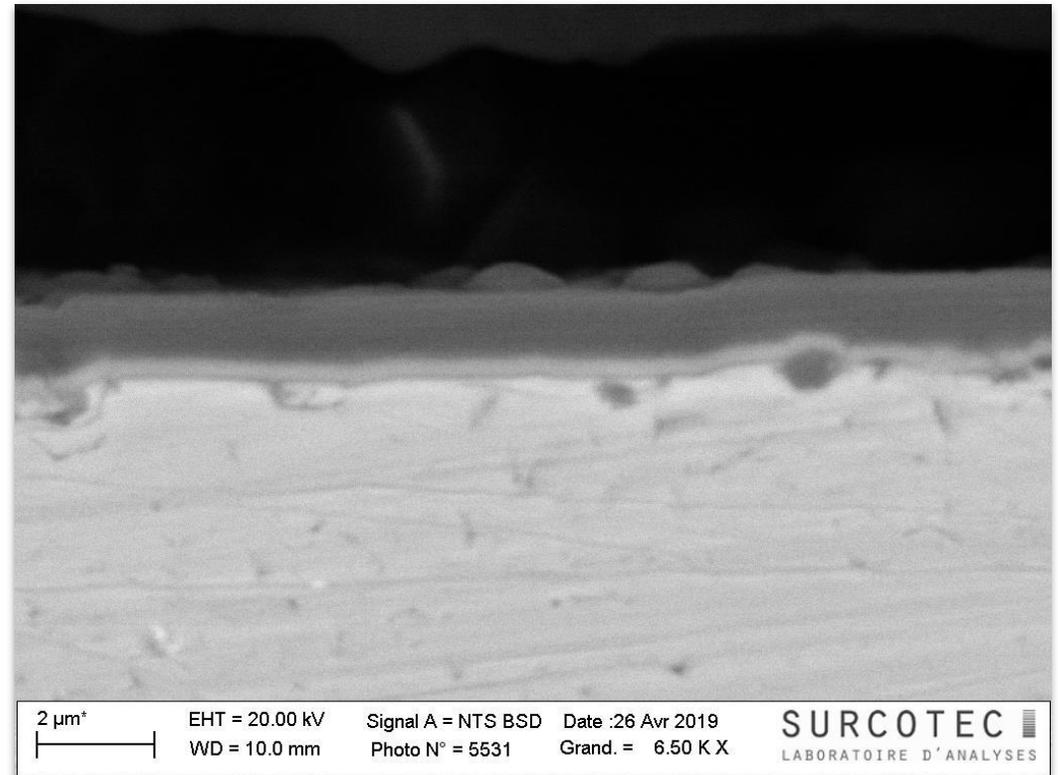
- ▶ Chaleur humide (NIHS 96-50 : 2017)
  - Ni référence : +
  - **Couche ALD: ++**
- ▶ Brouillard salin (ISO 9227)
  - Ni référence : +
  - **Couche ALD : ++**
- ▶ Test Thioacétamide (ISO 4538)
  - Ni référence : +
  - **Couche ALD : ++**

**Conclusion: résultat meilleur que Ni galvanique de référence**

# APPLICATION 1

- ▶ Couche barrière ALD+ PVD noir CM02
- ▶ Couche barrière ALD + PVD + couche ALD décorative

Épaisseur totale 1-1.5 $\mu$ m



## APPLICATION 2 : Métaux nobles

- ▶ Couche barrière ALD + Or 2N à 5N
- ▶ Couche barrière ALD + Rh
- ▶ Couche barrière ALD + Pt

Substitution des couches Ni-Au, Ni-Rh, ...

Épaisseur totale jusqu'à 0.3 $\mu$ m



# 4- COMPARAISON PROCESS GALVANIQUE / VOIE SÈCHE

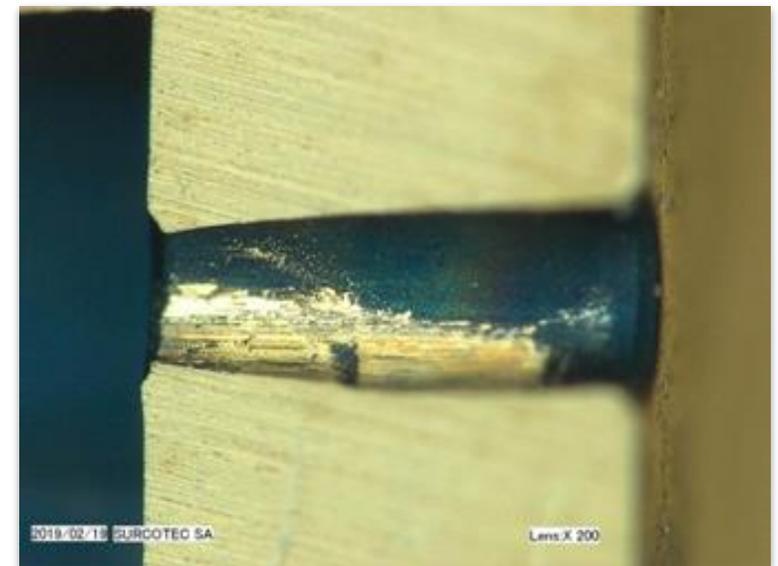
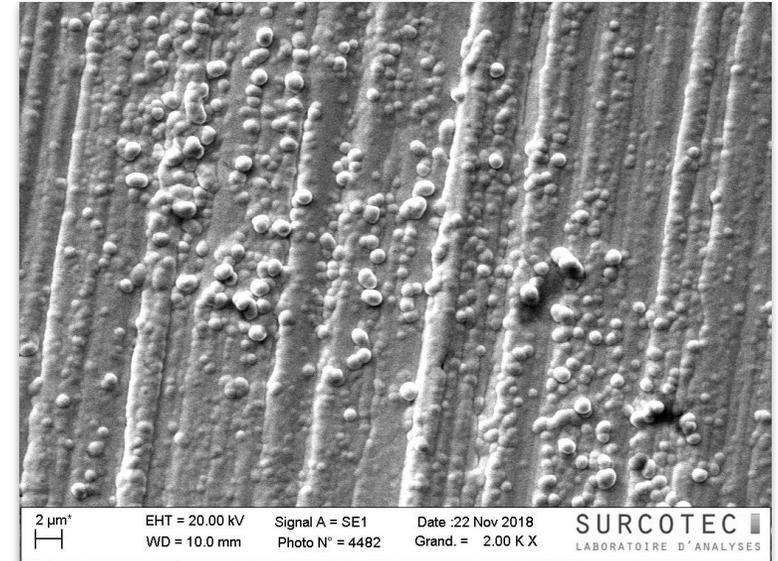


M. Dominique Limat  
Docteur en chimie  
Responsable du laboratoire d'analyses

# QUALITÉ DES DÉPÔTS GALVANIQUES

## ► Défauts fréquents

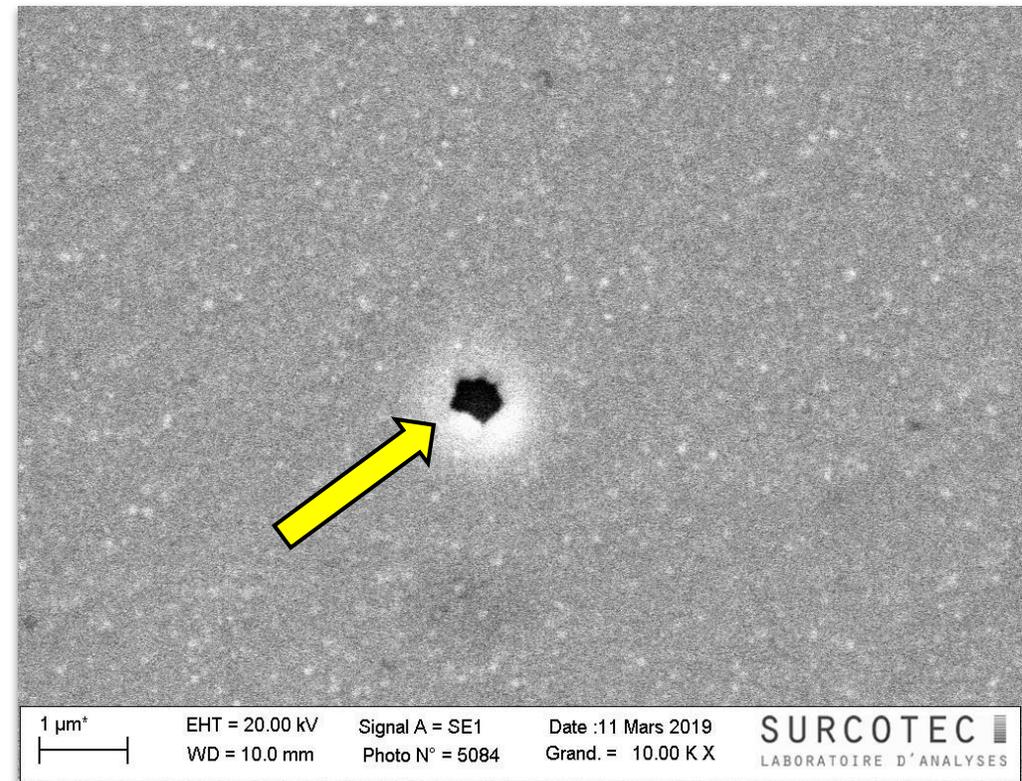
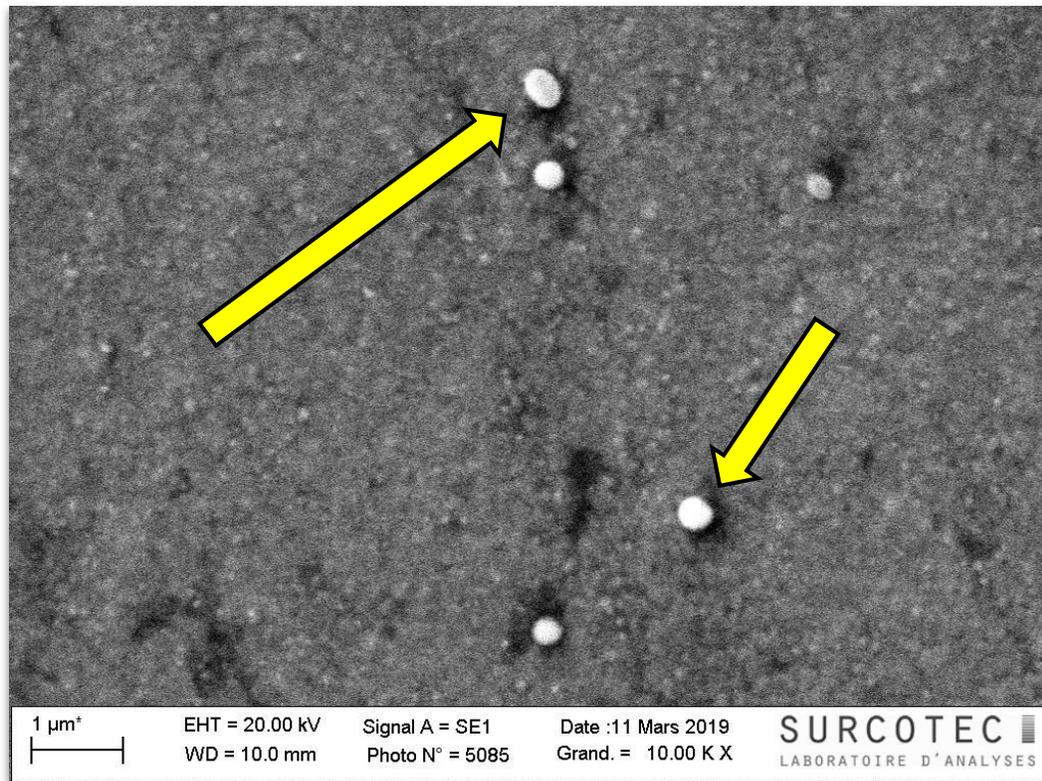
- Voiles, nodules
- Inclusions (inclusions dans le substrat, abrasifs, ...)
- Homogénéité/reproductibilité
- Epaisseur
- Etanchéité



# DÉFAUTS DANS LES DÉPÔTS GALVANIQUES

## Cas n°1:

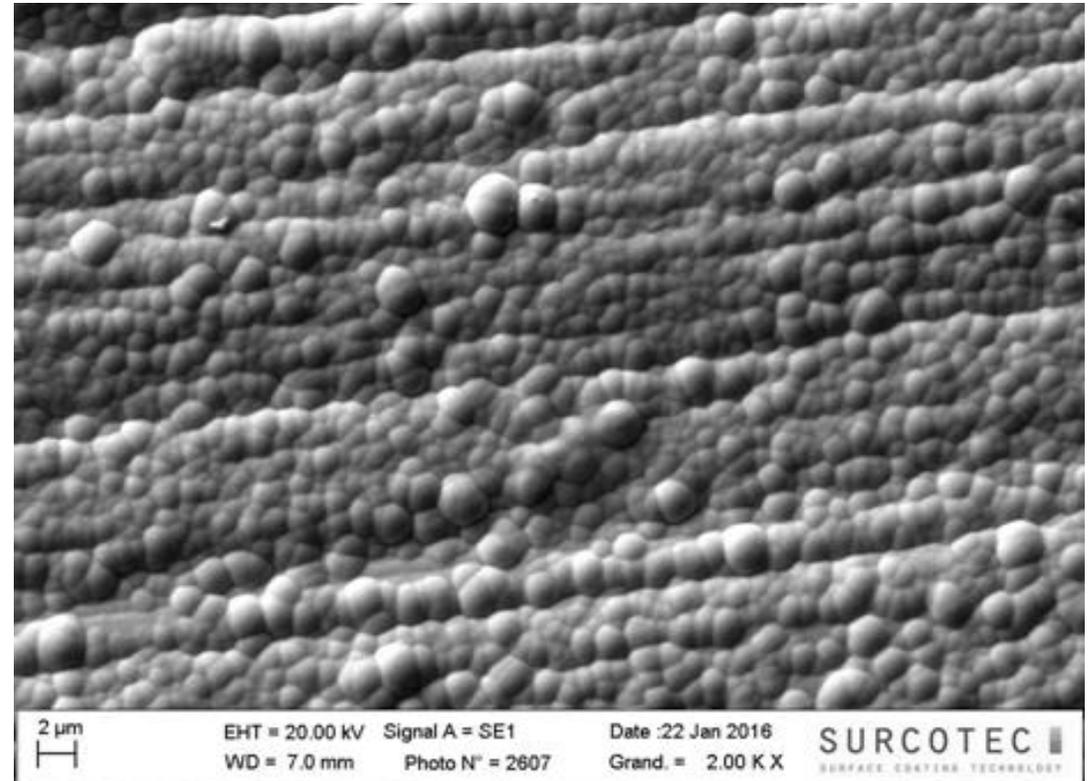
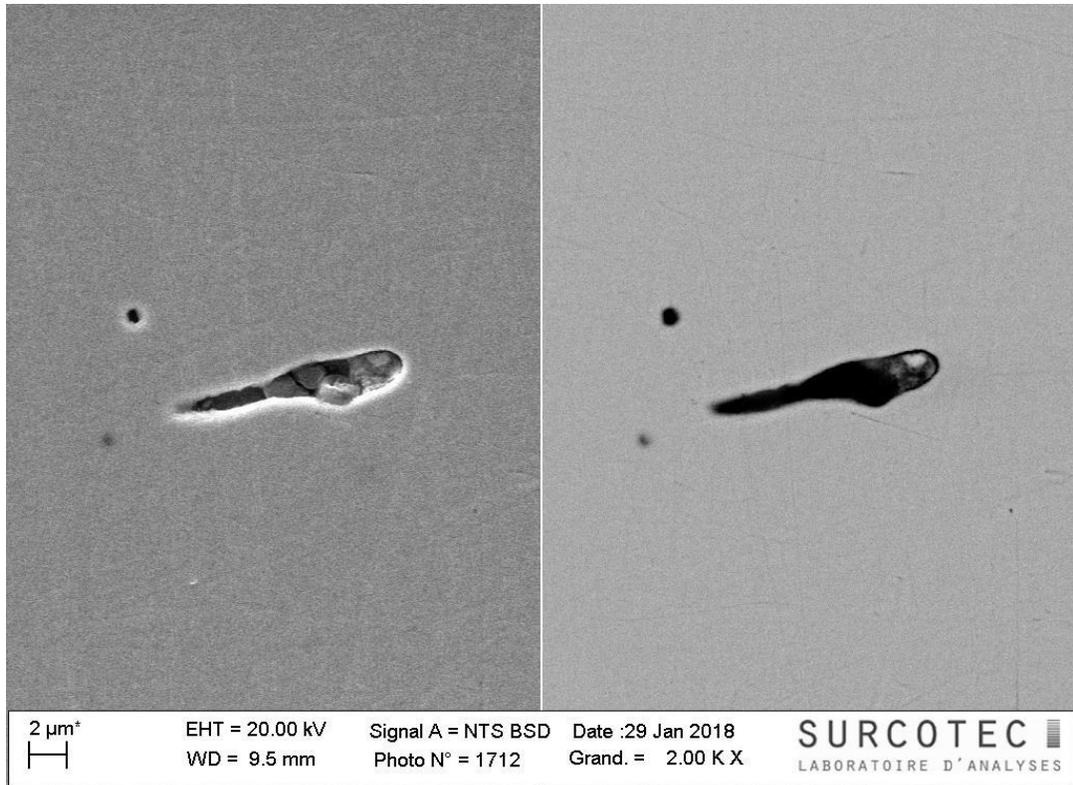
Appliques en laiton nickelées, rhodiées. Points brillants et noirs



# DÉFAUTS DANS LES DÉPÔTS GALVANIQUES

## Cas n°2:

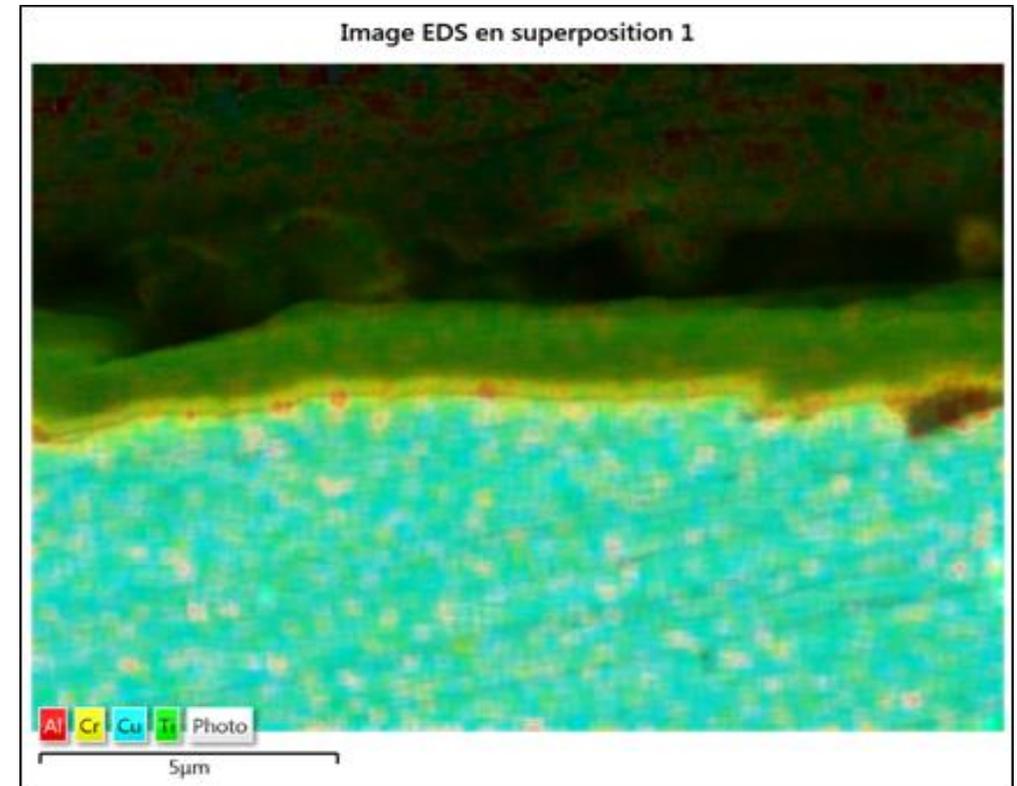
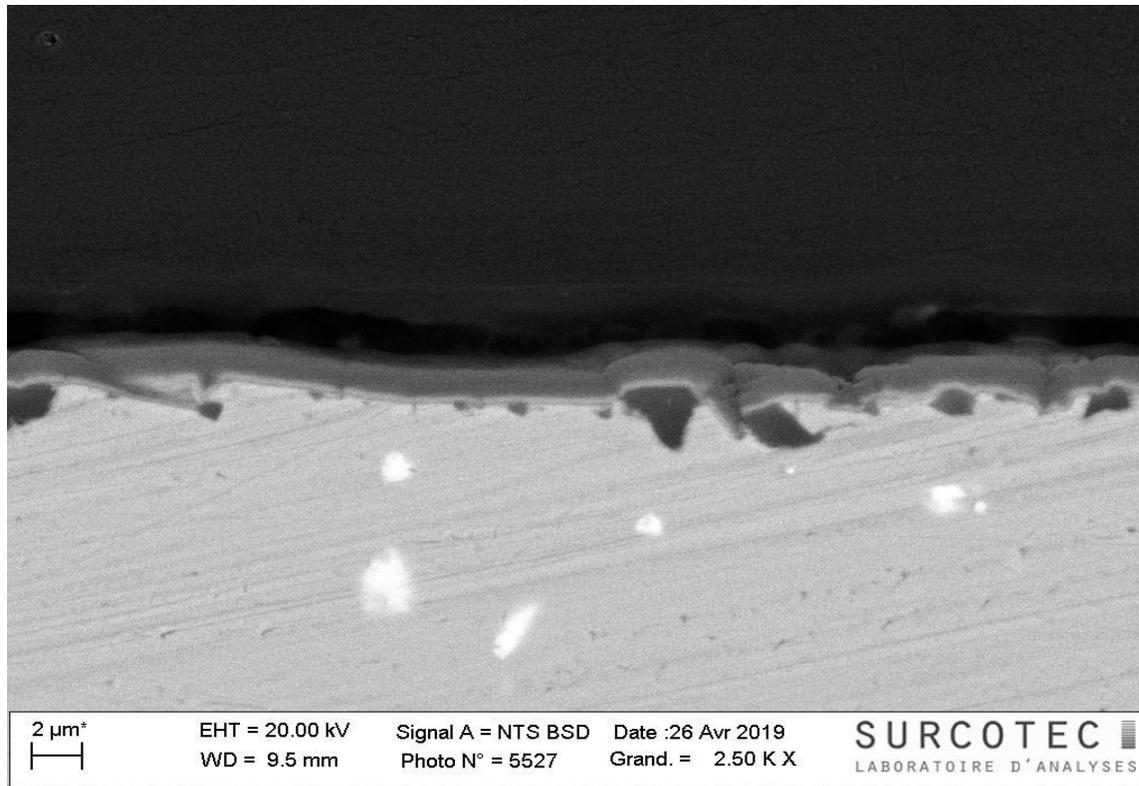
Platines en laiton nickelées, dorées, rhodiées. Points noirs, voiles



# DÉFAUTS DANS LES DÉPÔTS GALVANIQUES

## Cas n°3:

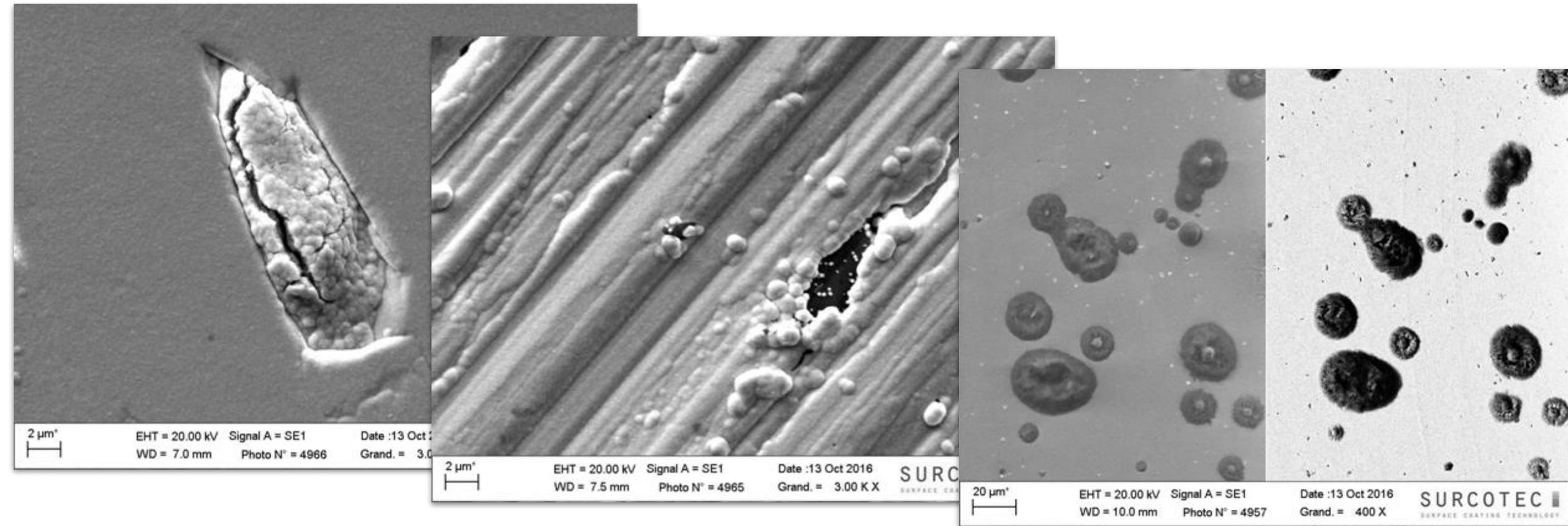
Platines en laiton nickelées, dorées, rhodiées. Points noirs



# DÉFAUTS DANS LES DÉPÔTS GALVANIQUES

## Cas n°4:

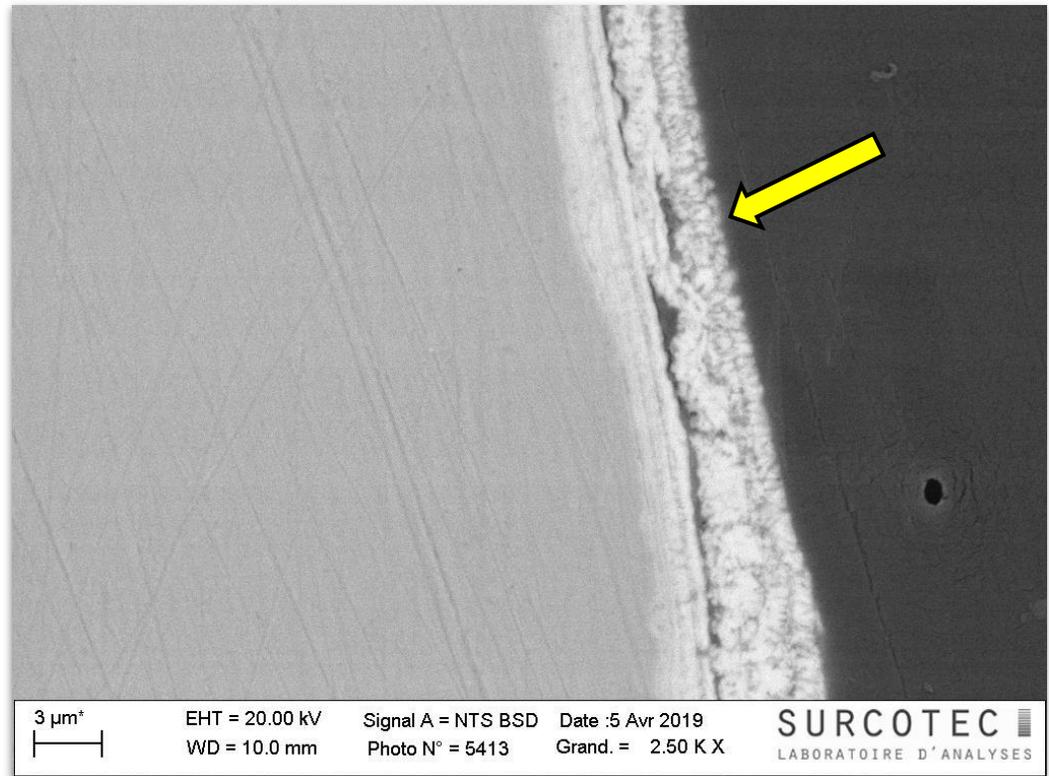
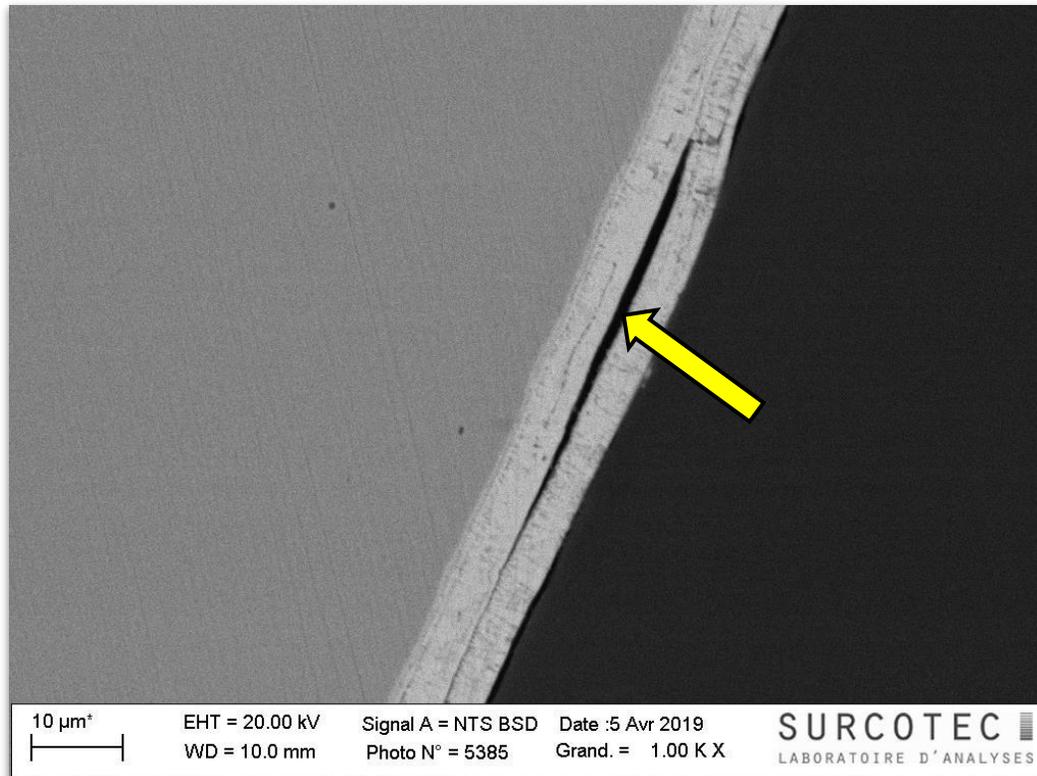
Planches de mobile nickelées, dorées. Points noirs, brillants, voiles



# DÉFAUTS DANS LES DÉPÔTS GALVANIQUES

## Cas n°5:

Platines nickelées, dorées. Hétérogénéité de l'épaisseur, porosités



# CONSIDÉRATIONS ENVIRONNEMENTALES

## VOIE HUMIDE

- ▶ Mélanges chimiques complexes
- ▶ Sels métalliques
- ▶ Gestion des eaux usées



## VOIE SÈCHE

- ▶ Précurseur unique organométallique
- ▶ Résidus sous forme d'oxydes métalliques

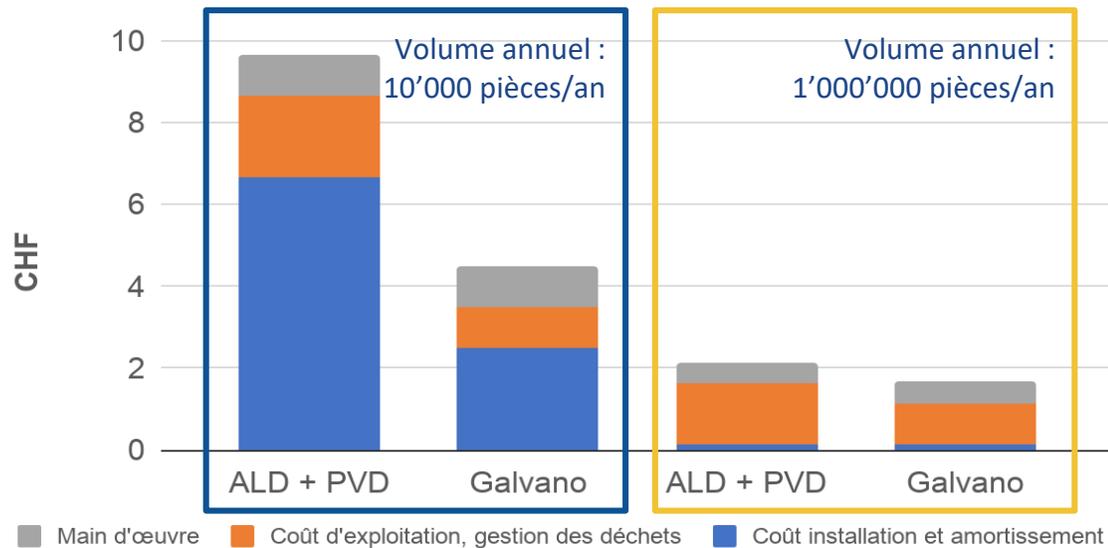


# CONSIDÉRATIONS ÉCONOMIQUES

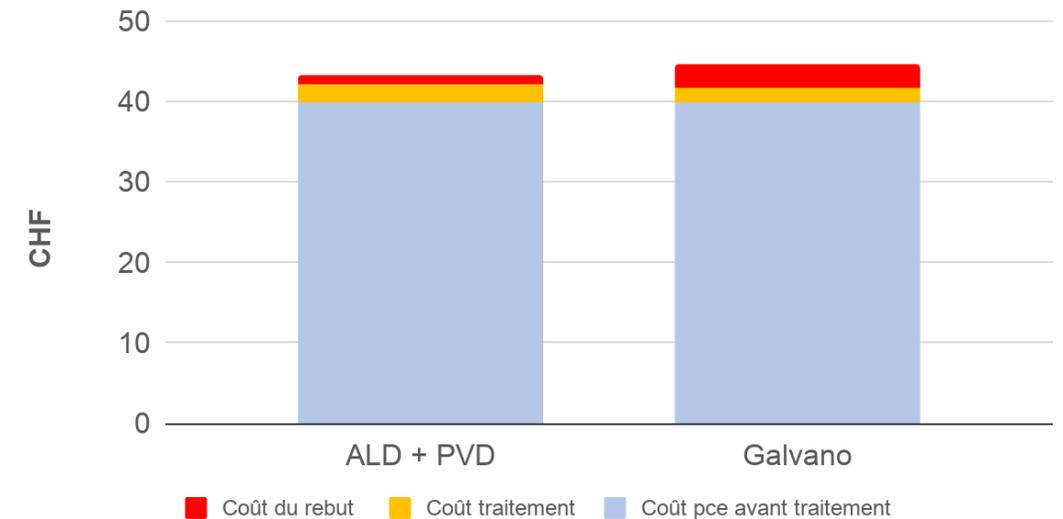
## COMPARATIF COUCHE BARRIÈRE ALD + PVD 5N VS NICKEL + DORAGE 5N GALVANIQUE

## COMPARATIF DU COÛT GLOBAL DES 2 TECHNOLOGIES (1'000'000 pièces/an)

Estimatif : Prix par pièce d'un dépôt 5N  
Platine



Estimatif : Prix global pièce terminée 5N  
Platine



LE GROUPE

**SYVACO - SURCOTEC**

EXPERT EN TRAITEMENT  
ET EN ANALYSE DE SURFACE

**VENEZ NOUS REJOINDRE**

**STAND M28**

**POUR CONTINUER L'ÉCHANGE**