



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009839A3

NUMERO DE DEPOT : 09501053

Classif. Internat. : C23C C23G

Date de délivrance le : 07 Octobre 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 20 Décembre 1995 à 15H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT DU GROUPE COCKERILL
SAMBRE, en abrégé RD-CS
boulevard de Colonster B57, B-4000 LIEGE(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS Patents S.A., Brussels Airport
Bus. Park-Holidaystr. 5-1831 DIEGEM.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : PROCEDE ET DISPOSITIF POUR LE NETTOYAGE D'UN SUBSTRAT METALLIQUE.

INVENTEUR(S) : Vanden Brande Pierre, place Aimé Dandoy 2, B-1040 Bruxelles (BE); Lucas
Stéphane, rue de l'Erable 18, B-5020 Suarlée (BE); Weymeersch Alain, rue des Liniers
52/58, B-1300 Wavre (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Octobre 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. M. M.
CONSEILLER

**"Procédé et dispositif pour le nettoyage
d'un substrat métallique"**

La présente invention est relative à un procédé pour le nettoyage d'un substrat métallique, tel qu'une tôle d'acier, notamment pour l'élimination d'une
5 couche de contamination, de manière à favoriser l'adhésion d'un revêtement appliqué ultérieurement sur ce substrat.

En général, suivant les techniques appliquées
10 actuellement, on fait usage d'un agent chimique de décapage pour nettoyer des surfaces métalliques, telles que des tôles, préalablement à l'application d'un revêtement. De telles techniques présentent notamment l'inconvénient de nécessiter une mise en circulation de
15 quantités relativement importantes d'agents de décapage généralement nocifs pour lesquels il faut prévoir un procédé de régénération pour permettre leur recyclage.

Un des buts essentiels de la présente invention est de remédier à cet inconvénient et de plus de
20 présenter un procédé très efficace avec un grand rendement de nettoyage.

A cet effet, le procédé suivant l'invention consiste à créer à proximité de la surface du substrat à nettoyer un plasma dans un mélange d'hydrogène, de
25 composés hydrogénés et/ou d'un gaz inerte, tel que de l'argon, de manière à générer des radicaux et/ou des ions formant des espèces excitées, ce substrat étant polarisé négativement par rapport à une anode agencée en regard de la surface à nettoyer permettant ainsi aux
30 radicaux et/ou ions précités d'agir sur cette surface.

Avantageusement, l'on fait usage d'un circuit magnétique disposé du côté du substrat opposé à la surface à nettoyer de ce dernier.

5 Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, afin de permettre l'obtention d'un procédé continu, l'on fait défiler le substrat en regard du circuit magnétique précité.

10 L'invention concerne également un dispositif permettant notamment la mise en oeuvre du procédé précité.

Ce dispositif est caractérisé par le fait qu'il comprend a) une enceinte sous vide, b) des moyens permettant de créer dans cette enceinte un plasma, ainsi que c) des moyens permettant de polariser négativement
15 la surface à nettoyer d'un substrat introduit dans l'enceinte susdite par rapport à une anode agencée en regard de cette surface.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après à titre d'exemple non limitatif, d'une forme de réalisation particulière du procédé et du dispositif suivant l'invention avec référence à la figure unique annexée qui est une représentation schématique d'une coupe transversale d'une forme de réalisation particulière de
25 ce dispositif.

L'invention concerne un procédé pour le nettoyage d'un substrat métallique, plus particulièrement une tôle d'acier, en vue de son recouvrement ultérieur par un revêtement. En général, de telles
30 tôles, sortant des laminoirs, présentent des couches superficielles de contamination, telle que des oxydes, qui ont un effet néfaste sur l'adhésion d'un revêtement appliqué ultérieurement sur cette tôle, par exemple, par électrolyse ou par immersion dans un bain de métal
35 fondu.

Le procédé suivant l'invention consiste en fait à appliquer la technique connue de pulvérisation cathodique sur la surface à nettoyer d'un substrat métallique.

5 Ainsi, suivant ce procédé on crée, à proximité de cette surface, polarisée négativement par rapport à une anode agencée en regard de cette dernière, un plasma dans un mélange d'hydrogène, de composés hydrogénés et/ou un d'un gaz inerte, tel que de l'argon, de manière
10 à générer des radicaux et/ou des ions permettant d'agir sur la surface à nettoyer. Il s'agit plus particulièrement d'espèces excitées dans un plasma froid basse pression de l'ordre de 0,001 à 10 Torr.

 Ce plasma est maintenu à proximité de la
15 surface du substrat au moyen d'un circuit magnétique de confinement des électrons, qui est donc avantageusement disposé à proximité de cette surface derrière le substrat, c'est-à-dire du côté opposé à celui où le plasma est formé.

20 Afin de permettre d'obtenir un procédé continu, la surface à traiter et le circuit magnétique sont en déplacement relatif l'un par rapport à l'autre.

 Dans une configuration préférentielle, le substrat défile devant le circuit magnétique, ce dernier
25 étant donc dans ce cas maintenu dans une position immobile.

 Les radicaux hydrogénés produits dans la décharge du plasma permettent d'éliminer par réduction les oxydes métalliques sous forme de vapeur d'eau,
30 tandis que les dérivés carbonés formés sont éliminés sous la forme de composés hydrocarbonés. Lorsque ce mélange contient un gaz inerte, notamment de l'argon, l'action de nettoyage s'effectue principalement par bombardement ionique. Cet effet mécanique permet
35 d'activer la surface à nettoyer en éliminant des molécul-

les d'eau adsorbées provenant de l'oxydation des radicaux d'hydrogène et des oxydes ou dérivés carbonés.

Dans une forme de réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, le circuit magnétique est du type DC magnétron, c'est-à-dire à courant continu, et la surface à nettoyer est maintenue à la masse.

Lorsque le substrat est formé d'une feuille sensiblement continue, cette dernière se déplace en regard du circuit magnétique, par exemple à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 m/min, de préférence de l'ordre de 400 m/min.

Comme dans les procédés classiques de pulvérisation cathodique, le gaz inerte est introduit dans le plasma 2 formé dans l'enceinte 1 par des injecteurs 11 dirigés vers la bande métallique 4.

Il a été constaté que de bons résultats sont obtenus pour une gamme de pressions du mélange gazeux précité variant de 0,1 Torr, pour un gaz contenant 100 % d'hydrogène et/ou de composés hydrogénés, à 0,005 Torr, pour un gaz contenant 100 % d'un gaz inerte, les pressions intermédiaires correspondant à des mélanges intermédiaires d'hydrogène et/ou de composés hydrogénés avec du gaz inerte avec des rapports entre l'hydrogène et/ou les composés hydrogénés vis-à-vis du gaz inerte dégressifs d'une manière sensiblement continue pour des pressions décroissantes dans les mêmes proportions.

La figure annexée montre une forme de réalisation particulière d'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé tel que décrit ci-dessus et appliqué à une bande métallique se déplaçant d'une manière sensiblement continue en regard d'un circuit magnétique.

Ce dispositif comprend une enceinte sous vide 1, des moyens, généralement connus en soi, permettant de créer dans cette enceinte 1 un plasma 2, et des moyens permettant de polariser négativement la surface à nettoyer 3 d'une bande métallique 4, formant le subs-

- 5 -

trat, par rapport à une anode 5 agencée en regard de cette surface 3.

Un circuit magnétique 6 est agencé du côté opposé de la surface à nettoyer 3 de la bande 4 par rapport à l'anode 5.

Dans la forme de réalisation particulière montrée à la figure, la bande métallique 4 est appliquée, avec sa surface à nettoyer 3 dirigée vers l'extérieur, contre une partie de la paroi cylindrique d'un tambour creux 7 tournant autour de son axe 8 dans le sens de la flèche 9 de manière à entraîner cette bande 4 suivant un mouvement de translation continu dans le sens de la flèche 10.

Le circuit magnétique 6 est monté d'une manière immobile à l'intérieur du tambour 7, à proximité de la paroi cylindrique de ce dernier et en regard de la partie de cette dernière contre laquelle la bande 4 est appliquée. Le cas échéant, ce tambour 7 peut être refroidi intérieurement au niveau du circuit magnétique, par exemple à l'eau. De tels moyens de refroidissement n'ont toutefois pas été représentés à la figure.

Le circuit magnétique 6 est constitué d'une succession d'aimants, disposés alternativement nord "N" et sud "S", comme montré à la figure, et le tambour même est polarisé négativement. Celui-ci est de préférence réalisé dans un matériau non ferromagnétique.

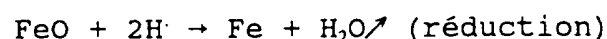
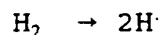
Suivant un cas particulier de l'invention, le tambour 7 et, par conséquent, la bande métallique 4 se déplaçant sur ce dernier peuvent être mis à la masse, tandis que les parois de l'enceinte 1 peuvent être mises à un potentiel flottant.

Ci-après est donné un exemple concret de l'application de l'invention sur une tôle d'acier doux, dont la surface à nettoyer 3 présente une couche de 5 nm d'épaisseur d'oxyde de fer.

Cette tôle est entraînée dans l'enceinte 1 d'un dispositif, du type tel que représenté à la figure, par un tambour 7 mis en rotation autour de son axe 8, de manière à appliquer à la bande une vitesse de ligne de 5 l'ordre de 400 m/min. Les dimensions de l'enceinte 1 sont telles pour que la zone de traitement de la bande 4 soit de l'ordre de 1 m, de sorte que le temps de traitement corresponde à 0,15 seconde.

Il a été constaté que la couche d'oxyde 10 présente sur la surface de la bande métallique 4 peut être éliminée à l'argon pur en maintenant à cette bande une densité de puissance de 28 W/cm². Par ailleurs, il a été démontré qu'une couche de 5 nm d'oxyde de fer peut être éliminée en moins de 2 secondes à 0,005 Torr, avec 15 une densité de puissance de 7 W/cm², dans un mélange gazeux constitué de 90 % d'argon et de 10 % d'hydrogène.

Si la couche de contamination est formée d'oxyde de fer, les réactions essentielles intervenant pour son enlèvement peuvent s'écrire comme suit pour un 20 mélange Ar/H₂ :



Il est bien entendu que l'invention n'est pas 25 limitée à cette forme particulière de l'invention et que bien des variantes peuvent être envisagées sans sortir du cadre de la présente invention.

C'est ainsi que, dans certains cas, la bande 30 métallique 4 peut se déplacer suivant un mouvement rectiligne, par exemple au-dessus d'un support plan, en dessous duquel est monté le circuit magnétique. Le procédé peut convenir pour enlever des couches de contamination variées étant donné que, surtout par les 35 ions du gaz inerte, cet enlèvement peut avoir lieu uniquement d'une manière mécanique. L'épaisseur de la

couche de contamination peut par exemple varier entre 1 et 50 nm, notamment dans le cas où celle-ci est essentiellement constituée d'oxyde de fer. Des moyens également mécaniques, connus en soi, peuvent être prévus
5 pour évacuer les particules de contamination enlevées par le procédé suivant l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le nettoyage d'un substrat métallique, caractérisé en ce qu'il consiste à créer à proximité de la surface du substrat à nettoyer un plasma
5 dans un mélange d'hydrogène, de composés hydrogénés et/ou d'un gaz inerte, tel que de l'argon, de manière à générer des radicaux et/ou des ions, ce substrat étant polarisé négativement par rapport à une anode agencée en regard de la surface à nettoyer permettant ainsi aux
10 radicaux et/ou ions d'agir sur cette dernière.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un circuit magnétique disposé du côté du substrat opposé à la surface à nettoyer de ce dernier.

15 3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on soumet la surface précitée et le circuit magnétique à un déplacement relatif l'un par rapport à l'autre.

20 4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on fait défiler le substrat en regard du circuit magnétique précité.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que l'on alimente le circuit magnétique par un courant continu.

25 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un substrat formé d'une feuille sensiblement continue se déplaçant en regard du circuit magnétique, par exemple à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 m/min, de préférence de l'ordre de 400 m/min.
30

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on réalise le plasma à une pression de 0,001 à 10 Torr des radicaux et/ou ions formés.

35 9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on réalise

le nettoyage dans le mélange précité à une pression variant de 0,1 Torr pour 100 % d'hydrogène et/ou de composés hydrogénés à 0,005 Torr pour 100 % d'un gaz inerte, les pressions intermédiaires correspondant à des
5 mélanges intermédiaires d'hydrogène et/ou de composés hydrogénés avec du gaz inerte.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la surface précitée à nettoyer est mise à la masse.

10 10. Dispositif pour le nettoyage d'un substrat métallique, notamment pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend une enceinte sous vide (1), des moyens permettant de créer dans cette
15 enceinte un plasma (2), ainsi que des moyens permettant de polariser négativement la surface à nettoyer d'un substrat (4) introduit dans l'enceinte susdite (1) par rapport à une anode (5) agencée en regard de cette surface.

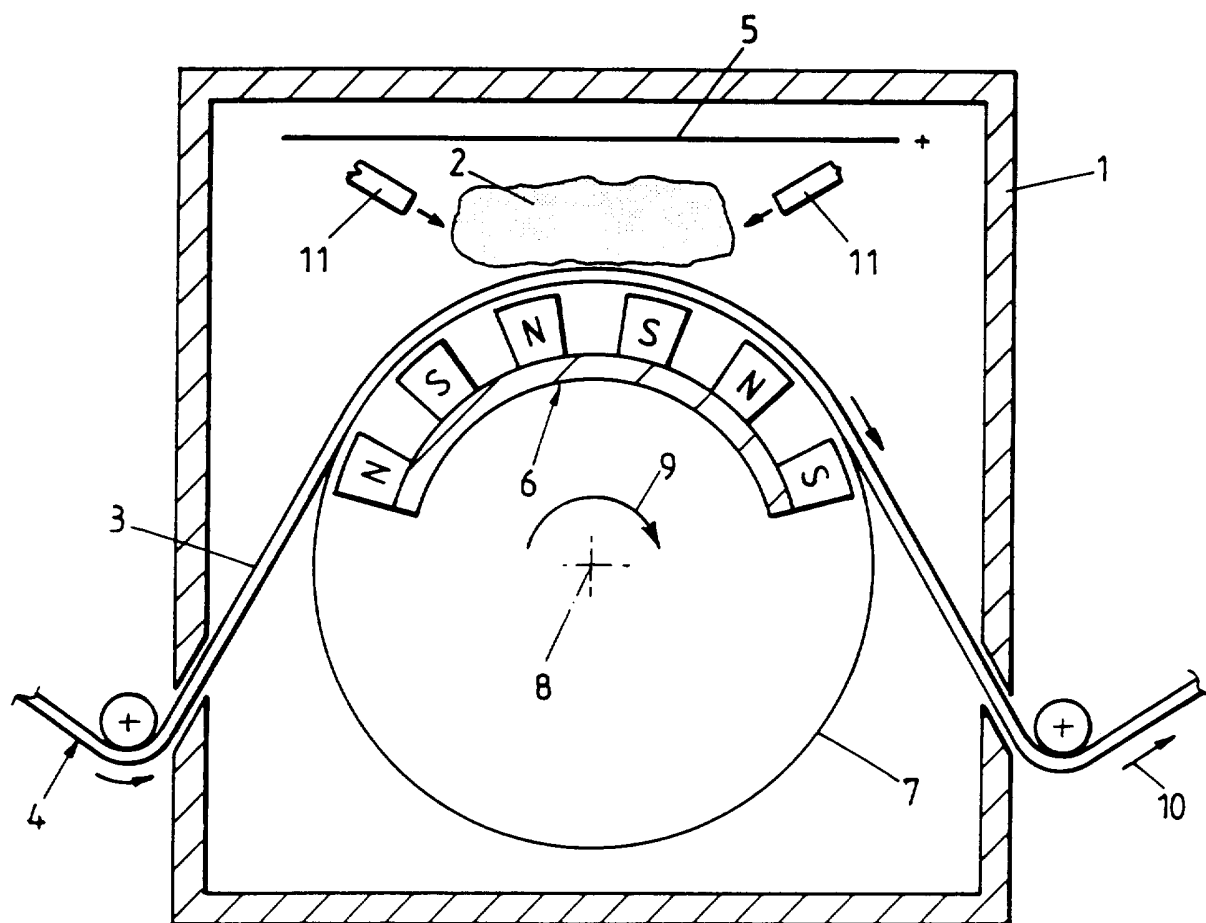
20 11. Dispositif suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend un circuit magnétique (6) agencé du côté opposé de la surface à nettoyer (3) du substrat (4) par rapport à l'anode précitée (5).

25 12. Dispositif suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le substrat (4) étant formé par une bande se déplaçant dans l'enceinte (1) précitée, il comprend un tambour creux (7) tournant autour de son axe (8), des moyens étant prévus pour appliquer cette bande contre une partie de sa paroi cylindrique de manière à
30 l'entraîner suivant un mouvement de translation, le circuit magnétique précité (6) étant monté d'une manière immobile à l'intérieur du tambour (7) à proximité de cette paroi cylindrique et en regard de la partie de cette dernière contre laquelle la bande (4) est appliquée.
35

13. Dispositif suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le tambour (7) est réalisé en un matériau non ferromagnétique.

5 14. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que des moyens sont prévus pour maintenir le substrat (4) à la masse.

10 15. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que des moyens sont prévus pour mettre les parois de l'enceinte (1) à un potentiel flottant.



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Rapport de recherche de type international
établi en vertu de l'article 21 § 9
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	RÉFÉRENCE DU DÉPOSANT OU DU MANDATAIRE V. 333.204						
Demande nationale belge n° 9501053	Date du dépôt 20 décembre 1995						
	Date de priorité revendiquée						
Déposant (nom) VOSSWINKEL P.							
Date de requête de la recherche de type international --	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale SN 26721 BE						
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int. cl. ⁶ : C 23 C 14/02, C 23 C 16/02, C 23 G 5/00							
II. DOMAINES RECHERCHES <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="2" style="text-align: center;">Documentation minimale consultée</th> </tr> <tr> <th style="width: 30%;">Système de classification</th> <th style="width: 70%;">Symboles de la classification</th> </tr> <tr> <td style="height: 100px; vertical-align: top;">Int. cl.⁶</td> <td style="vertical-align: top;">C 23 C, C 23 G</td> </tr> </table>		Documentation minimale consultée		Système de classification	Symboles de la classification	Int. cl. ⁶	C 23 C, C 23 G
Documentation minimale consultée							
Système de classification	Symboles de la classification						
Int. cl. ⁶	C 23 C, C 23 G						
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés 							
III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)							
IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)							

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C23C14/02 C23C16/02 C23G5/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C23C C23G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	THIN SOLID FILMS, vol. 51, no. 2, 1 Juin 1978, pages 189-196, XP002010806 S. SCHILLER : "Pretreatment of metallic substrates with the plasmatron" voir page 190 - page 191; figure 1 ---	1-4, 7-11,14
X	EP,A,0 535 568 (CHUGAI RO KOGYO KAISHA LTD) 7 Avril 1993 voir colonne 2, ligne 51 - colonne 4, ligne 33; figure 1 ---	1-4,7, 10-13
X	DD,A,136 047 (K. STEINFELDER) 13 Juin 1979 voir page 3 - page 7; revendication 1; figures 1,2 --- -/-	1-4, 10-13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée

13 Août 1996

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Flink, E

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 26, 1 Décembre 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 219278t, D.W.TOMKINS: "An investigation of the factors affecting the cathodic etching for cleaning metal surfaces prior to ion-plating" page 244; XP002010807 voir abrégé & "Proc. - Conf. Ion Plat. Allied Tech. 1977" , CEP CONSULTANTS LTD. , EDINBURGH, GB voir page 39 - page 49 ---	1,10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 023 (C-325) [2080] , 29 Janvier 1986 & JP,A,60 174873 (HITACHI DENSEN KK), 9 Septembre 1985, voir abrégé ---	1,8,10
X	FR,A,2 708 290 (LORRAINE LAMINAGE) 3 Février 1995 voir revendications 1,8,11,12 ---	1
X	GB,A,2 086 943 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 19 Mai 1982 voir page 2, ligne 29-59; revendications 1,2 ---	1
X	ADHASION, vol. 36, no. 6, 1 Juin 1992, pages 21-23, XP000277484 NITSCHKE B: "PLASMAREINIGUNG ALS VOLLSTAENDIGER ERSATZ FUER FCKW" voir page 21; figure 1 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 9501053

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0535568	07-04-93	JP-A- 5093259 JP-B- 7068620	16-04-93 26-07-95
DD-A-136047		AUCUN	
FR-A-2708290	03-02-95	AUCUN	
GB-A-2086943	19-05-82	JP-A- 57079169 FR-A,B 2493348 US-A- 4507189	18-05-82 07-05-82 26-03-85