

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 257 671
A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21)

Numéro de dépôt: **87201347.9**

(51)

Int. Cl.⁴: **C 23 F 1/44, C 23 F 1/38**

(22)

Date de dépôt: **14.07.87**

(30)

Priorité: **25.07.86 FR 8611001**

(71)

Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme), Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE)**

(43)

Date de publication de la demande: **02.03.88**
Bulletin 88/9

(72)

Inventeur: **Clerbois, Lucien, Avenue Sainte-Anne 130, B-1800 Vilvoorde (BE)**
Inventeur: **Parissis, Gérard, Rue Léon Théodor, 247, B-1090 Bruxelles (BE)**

(84)

Etats contractants désignés: **AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(54)

Bains décapants et procédé pour éliminer un revêtement comprenant du niobium sur un substrat.

(57)

Bains décapants pour l'élimination d'un revêtement comprenant du niobium sur un substrat, consistant en une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et d'hydroxyde de métal alcalin. On traite le revêtement avec le bain, pour l'éliminer du substrat par dissolution.

EP 0 257 671 A1

Bains décapants et procédé pour
éliminer un revêtement comprenant du niobium sur un substrat

Cas S. 86/27

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

La présente invention concerne des bains décapants et un procédé pour éliminer un revêtement comprenant du niobium sur un substrat.

Le niobium et les alliages de niobium sont connus pour leurs propriétés chimiques et électriques intéressantes, notamment leur résistance à la corrosion vis-à-vis de la plupart des substances corrosives à température ambiante et surtout leurs qualités d'excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il en résulte que le niobium et ses alliages sont fréquemment utilisés pour la construction d'appareils et d'installations de génie chimique et aussi comme revêtement supraconducteur d'électrodes. On sait, en effet, que la résistivité électrique du niobium et de ses alliages devient quasi nulle au-dessous de 8,3°K (Revue de la Société Royale Belge des Ingénieurs et des Industriels - n° 8/9 - 1969 : R. WINAND, "Propriétés et usages des métaux réfractaires", pages 381 à 415). Toutefois, le prix élevé du niobium incite fréquemment à l'utiliser sous la forme de revêtement sur un substrat (R. Lescarts - Dictionnaire des métaux non ferreux - 1972 - p. 107).

Dans la construction ou l'entretien d'électrodes ou d'autres organes portant un revêtement comprenant du niobium, on peut être amené à devoir procéder à la dissolution ou au décapage du revêtement afin de libérer le substrat totalement ou en partie.

Pour effectuer le décapage du niobium, on a proposé d'utiliser, à une température inférieure à 50°C, une solution décapante contenant 45 à 65 parties en volume d'eau, 30 à 50 parties en volume d'acide sulfurique concentré, 0,2 à 3,0 parties en volume d'une solution aqueuse concentrée de peroxyde d'hydrogène et 1,0 à 5,0 parties en volume d'acide fluorhydrique concentré (Central Patents Index, Basic Abstracts Journal, Section L, Week D.19,

Derwent Publications Ltd., Londres, abrégé 33525D-L : demande de brevet JP-A-56029324 (Tokyo Shibaura Elec. Ltd)). Le décapage ainsi réalisé est généralement rapide et efficace, mais la présence d'acide fluorhydrique rend ces bains connus, toxiques et dangereux pour les utilisateurs et donne lieu, par conséquent, à des rejets polluants. Ces bains sont par ailleurs contre-indiqués dans le cas d'un substrat en cuivre, qu'ils risquent de corroder.

L'invention vise dès lors à fournir un bain décapant permettant d'éliminer rapidement et efficacement un revêtement comprenant du niobium sur un substrat sans donner naissance à des rejets polluants et toxiques et, surtout, sans endommager le substrat, notamment lorsque celui-ci est en cuivre.

En conséquence, l'invention concerne des bains pour éliminer un revêtement comprenant du niobium sur un substrat, qui consistent en une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin et de peroxyde d'hydrogène.

Dans les bains selon l'invention, l'hydroxyde de métal alcalin peut par exemple être de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de potassium. L'hydroxyde de sodium est préféré.

Les teneurs en hydroxyde de métal alcalin et en peroxyde d'hydrogène dans les bains selon l'invention dépendent de divers paramètres, notamment de la température à laquelle on les utilise, de la vitesse d'attaque souhaitée, de l'épaisseur du revêtement à éliminer et du matériau du substrat. En pratique, il convient généralement que les bains selon l'invention contiennent, par litre, au moins 0,4 mole d'hydroxyde de métal alcalin et au moins 7,5 ml de peroxyde d'hydrogène à 100 %. Des exemples de bains utilisables dans le procédé selon l'invention sont ceux contenant, par litre, entre 0,5 et 4 moles d'hydroxyde de métal alcalin et entre 10 et 155 ml de peroxyde d'hydrogène à 100 %. Les bains préférés sont ceux contenant, par litre, entre 0,5 et 2 moles d'hydroxyde de métal alcalin et entre 13 et 75 ml de peroxyde d'hydrogène à 100 %.

La solution aqueuse des bains selon l'invention peut avantageusement contenir, en des proportions usuelles, un stabilisant du

peroxyde d'hydrogène tel qu'un dérivé de l'acide gluconique ou d'un acide phosphonique, par exemple un des produits connus sous la marque "DEQUEST" (Monsanto) qui sont des dérivés d'acide phosphonique. Elle peut éventuellement contenir des additifs communément
5 présents dans les bains de décapage des métaux, tels que des agents tensioactifs et des inhibiteurs de corrosion, par exemple.

Les bains décapants selon l'invention conviennent pour éliminer un revêtement contenant du niobium sur tous types de substrats qui ne risquent pas de subir des corrosions locales au contact desdits
10 bains. Ils sont spécialement adaptés à l'élimination d'un revêtement comprenant du niobium sur un substrat en cuivre ou en alliage à base de cuivre. Le revêtement peut être du niobium pur ou un alliage de niobium, par exemple un alliage Nb-C-N ou un alliage Nb-Al-Ge, ou encore un alliage Nb-Ti.

15 L'invention concerne dès lors aussi un procédé pour éliminer un revêtement comprenant du niobium sur un substrat, par traitement du revêtement avec un bain décapant conforme à l'invention.

Dans le procédé selon l'invention, le traitement du revêtement avec le bain peut être exécuté par toute technique adéquate, par
20 exemple par immersion du substrat avec son revêtement dans le bain, par enduction ou par pulvérisation du bain sur le revêtement.

La quantité de bain mis en oeuvre doit être suffisante pour dissoudre le revêtement de niobium. Elle dépend notamment de la masse du revêtement à éliminer, de sa constitution, de la composition du bain et de la température. Elle doit être déterminée
25 dans chaque cas.

Il convient d'exécuter le procédé selon l'invention à une température à laquelle on ne risque pas une décomposition intempestive du bain. A cet effet, il est généralement opportun de
30 mettre le bain en oeuvre à une température n'excédant pas 50°C, la température ambiante, comprise entre 15 et 25°C, étant la plus adéquate dans la plupart des cas.

Dans le procédé selon l'invention, il est important de pouvoir suivre l'évolution du processus d'élimination du revêtement du

substrat, de manière à déceler avec précision l'instant opportun pour cesser le traitement avec le bain. A cet effet, dans une forme d'exécution avantageuse du procédé selon l'invention, on décèle le terme de la réaction du bain avec le revêtement, par une
5 mesure du potentiel électrochimique du substrat dans le bain. Dans la mise en oeuvre de cette forme d'exécution du procédé, il suffit dès lors de coupler une cellule de mesure de potentiel entre le substrat muni de son revêtement et une électrode de référence, immergée dans le bain.

10 Le procédé selon l'invention trouve notamment une application dans la construction et l'entretien des accélérateurs de particules tels que les cyclotrons par exemple, où il peut être utilisé pour éliminer un revêtement supraconducteur de niobium ou d'alliage de niobium de la paroi en cuivre des cavités formant les électrodes
15 alimentées en courant à haute fréquence (par exemple un alliage de niobium et de titane comme suggéré dans le document Research and Development - January 1986 - pages 49 et 50 : "Physics - Magnet design brings breath of reality to SSC").

L'intérêt de l'invention va ressortir des exemples dont la
20 description suit.

Ces exemples concernent des essais dans lesquels des plaquettes en cuivre portant un revêtement de niobium ont été traitées conformément au procédé selon l'invention, pour éliminer le revêtement de niobium.

25 On a procédé à trois essais avec des bains conformes à l'invention, dont la composition est donnée au tableau I.

- 4a -

Tableau I

Essai No	Composition du bain		
	NaOH (mole/l)	H_2O_2 (100 %) (ml/l)	Stabilisant : DTPMP à 50 % (*) (ml/l)
1	1	76	2,5
2	1	38	0
3	0,5	25	2,5

(*) Diethylenetriaminepenta(methylenephosphonic acid)

Dans chaque essai, on a immergé une plaquette dans le bain à la température ambiante et on a suivi le processus d'élimination du niobium par une mesure du potentiel électrochimique de la plaquette par rapport à une électrode de référence au calomel saturé en KCl.

- 5 On a déterminé le poids de niobium éliminé au moyen d'une mesure du poids de la plaquette, respectivement avant et après le traitement; connaissant la superficie de la plaquette, on en a déduit l'épaisseur de la pellicule de niobium éliminée.

Les résultats des essais sont répertoriés au tableau II.

10

Tableau II

Essai N°	Durée du traitement (min)	Potentiel de la plaquette		Pellicule de Nb éliminée
		Initial (mV)	Final (mV)	Epaisseur (μ m)
1	10	-210	+ 25	1,6
2	18	-250	- 3	0,46
3	51	-380	- 8	0,74

Les plaquettes recueillies à l'issue des essais se sont avérées entièrement débarrassées de leur revêtement de niobium. Elles présentaient une surface uniformément polie, exempte de zones de corrosion.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Bains décapants pour l'élimination d'un revêtement
comprenant du niobium sur un substrat, comprenant du peroxyde
d'hydrogène en solution aqueuse, caractérisés en ce qu'ils consis-
5 tent en une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et d'hydroxyde
de métal alcalin.

2 - Bains selon la revendication 1, caractérisés en ce que
l'hydroxyde de métal alcalin est de l'hydroxyde de sodium.

3 - Bains selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce
10 que la solution aqueuse contient, par litre, au moins 7,5 ml de
peroxyde d'hydrogène et au moins 0,4 mole d'hydroxyde de métal
alcalin.

4 - Bains selon la revendication 3, caractérisés en ce que la
solution aqueuse contient, par litre, entre 13 et 75 ml de peroxyde
15 d'hydrogène et entre 0,5 et 2 moles d'hydroxyde de métal alcalin.

5 - Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
caractérisés en ce que la solution aqueuse contient un stabilisant
du peroxyde d'hydrogène, sélectionné parmi les dérivés de l'acide
gluconique et des acides phosphoniques.

20 6 - Procédé pour éliminer un revêtement comprenant du niobium
sur un substrat, selon lequel on traite le revêtement avec un bain
décapant, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un bain conforme à
l'une quelconque des revendications 1 à 5.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on
25 met le bain en oeuvre à une température comprise entre 15 et 25°C.

8 - Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce
qu'il est appliqué à l'élimination d'un revêtement de niobium ou
d'alliage de niobium sur un substrat en cuivre ou en alliage de
cuivre.

30 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8,
caractérisé en ce qu'on décèle le terme de la réaction du bain avec
le revêtement, par une mesure du potentiel électro-chimique du
substrat dans le bain.

0257671



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 87 20 1347

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 116, no. 5, mai 1969, page 674, Manchester, GB; J. GROSSMAN et al.: "A new etchant for thin films of tantalum and tantalum compounds" * Page 674 *	1-3	C 23 F 1/44 C 23 F 1/38
Y	* Idem *	6	
D,Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 5, no. 82 (E-59)[754], 29 mai 1981; & JP-A-56 29 324 (TOKYO SHIBAURA DENKI K.K.) 24-03-1981 * En entier *	6	
X	--- FR-A-2 195 701 (PENNWALT CORP.) * Revendication 1; page 12, ligne 28 - page 13, ligne 40 *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) C 23 F 1/00
A	--- FR-A-2 150 383 (FUJITSU LTD)		
A	--- DE-A-2 239 425 (SIEMENS AG) -----		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10-11-1987	Examineur TORES F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			