

PROCEDES DE PREPARATION DE SURFACE DE CUIVRE
COMPATIBLES AVEC UN DEPOT DE NIOBIUM
REALISE PAR PULVERISATION CATHODIQUE.

PRESENTATION D'UN BAIN DE POLISSAGE CHIMIQUE
REpondant A CE CRITERE

par

J. D. ADAM

J. P. BIRABEAU

J. GUERIN

S. POUSSE (*)

DIVISION SB/ATELIERS CENTRAUX

(*) stagiaire au Laboratoire Chimie du Groupe

TABLE DES MATIERES

		Pages
CHAPITRE I	GENERALITES	3
CHAPITRE II	QUELQUES PROCEDES DE PREPARATION DE SURFACE UTILISABLES SUR LE CUIVRE	4
	- DEPASSIVATION	4
	- DECAPAGE	4
	- POLISSAGE CHIMIQUE	5
	- BRILLANTAGE CHIMIQUE	5
	- POLISSAGE ELECTROLYTIQUE	6
CHAPITRE III	EXAMEN MICROGRAPHIQUE DES SURFACES OBTENUES AVEC LES DIVERS PROCEDES CITES	7
CHAPITRE IV	PRESENTATION D'UN NOUVEAU BAIN DE POLISSAGE CHIMIQUE DU CUIVRE	8
	- ROLE DES CONSTITUANTS	9
CHAPITRE V	ETUDE EXPERIMENTALE DES BAINS SUBU 5 ET SUBU 20	11
	- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	11
	- POTENTIEL DU CUIVRE	11
	- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN H_2O_2	11
	- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFAMIQUE	12
	- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN BUTANOL	12
	- INFLUENCE DE L'ION CITRATE	12
	- VITESSE DE DISSOLUTION DU CUIVRE	13
	- RUGOSITE OBTENUE	13
	- ANALYSE DU BAIN	13
	- SUIVI DU BAIN EN ATELIER	15
	- COMPORTEMENT D'AUTRES METAUX ET MATERIAUX SYNTHETIQUES	15
	- PRIX DE REVIENT DU BAIN	15

CHAPITRE VI	RECHERCHE DES MECANISMES REGISSANT LE PROCESSUS DE POLISSAGE	16
CHAPITRE VII	CONCLUSIONS	18
Bibliographie.		19

* * *

C H A P I T R E I

GENERALITES

Deux filières sont actuellement expérimentées au CERN pour la réalisation des cavités supraconductrices pour le LEP.

1. Cavités en niobium, dont chaque cellule est constituée de deux demi-coquilles assemblées par soudage. Ces cavités subissent des traitements de polissage chimique (décrits dans des rapports antérieurs).
2. Cavités en cuivre, élaborées selon la même technique que celle employée pour les cavités en niobium, mais dont les surfaces internes doivent ensuite être revêtues d'un dépôt de niobium (épaisseur 1 micron) réalisé par pulvérisation cathodique.

L'état de surface du cuivre, dont dépend celui du dépôt de niobium ultérieur et son adhérence au substrat, doit être compatible avec la technologie des cavités supraconductrices. Un traitement préparatoire du cuivre est donc nécessaire.

Le présent rapport fait le point des divers traitements de surface du cuivre expérimentés au CERN sur ces cavités.

Aux Chapitres IV et V est présenté un nouveau bain de polissage chimique du cuivre, récemment mis au point dans notre laboratoire.

Ce bain, expérimenté sur des cavités, a donné des résultats fort encourageants.

C H A P I T R E I I

QUELQUES PROCÉDES DE PRÉPARATION DE SURFACE UTILISABLES SUR LE CUIVRE.

De nombreux essais ont montré qu'à ce jour, pour supprimer les excroissances de cuivre fondu résultant du soudage des demi-coquilles cuivre entre elles, il était nécessaire d'avoir recours à un traitement de tribofinition.

Pour cela, dans la cavité, mise en rotation horizontalement à une vitesse de 25 tours/minute, on introduit une charge de pierres céramiques, de l'eau et un agent mouillant.

Après rinçage et séchage, on examine l'état de surface obtenu.

Dès lors, différents procédés peuvent être envisagés :

- dépassivation,
- décapage chimique,
- polissage chimique,
- polissage électrolytique.

1. DEPASSIVATION

Ce traitement, assimilable à un décapage très superficiel, peut être réalisé par immersion dans une solution de persulfate d'ammonium à 30 g/l à 20 C pendant 4 minutes.

2. DECAPAGE

Il s'agit d'une opération de mise en solution des oxydes destinée à mettre à nu le métal : cette opération, le plus fréquemment réalisée en milieu acide, produit aussi une attaque, plus ou moins profonde, du métal lui-même et s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène. Elle est anarchique et conduit le plus souvent à un état de surface rugueux ; la réaction est souvent exothermique et la vitesse d'attaque croît avec la température.

En absence de corps le complexant, le cuivre est un métal relativement noble. Les solutions non complexantes exemptes d'oxydants ne l'attaquent guère ; en revanche les solutions acides ou très alcalines contenant des oxydants l'attaquent énergiquement. Les solutions neutres ou légèrement alcalines renfermant des oxydants passivent le métal par suite de la formation d'une couche d'oxyde.

Comme agents de décapage du cuivre on peut donc citer les solutions acides oxydantes telles que les milieux contenant de l'anhydride chromique et de l'acide sulfurique, ou ceux renfermant de l'acide chlorhydrique et du chlorure ferrique (cf. Tableau 1).

3. POLISSAGE CHIMIQUE

Sous cette expression, il faut entendre une opération de décapage particulière dans laquelle interviennent deux réactions qui sont en compétition : l'une, de dissolution, au cours de laquelle le métal passe sous forme ionique, l'autre d'oxydation, conduisant à une couche protectrice, qui peu à peu, limite puis stoppe la première réaction.

Un bain sulfo-nitrique (cf. Tableau 2) conduit à un état de surface compatible avec l'application recherchée, les résultats sont satisfaisants.

Cependant cette opération s'accompagne d'un dégagement de vapeurs nitreuses très toxiques et, en outre, la réaction est exothermique. Ces considérations rendent difficile mais surtout non dénuée de risques l'utilisation de ce type de solution pour le traitement d'une cavité à quatre cellules nécessitant plus de six cents litres de bain !

Il apparaît évident que le recours à une autre formule de bain ne contenant pas d'acide nitrique serait avantageux pour le traitement "industriel" des futures cavités.

Pour expliquer le polissage chimique, la théorie la plus répandue suppose l'existence d'un film superficiel très mince qui limiterait l'apparition de figures de corrosion sur les surfaces polies. Ces surfaces polies sont obtenues grâce à une couche visqueuse ne se formant que dans les creux du profil, puisque sans cesse détruite par un courant turbulent prédominant sur les sommets.

4. BRILLANTAGE CHIMIQUE

L'explication la plus couramment avancée pour expliquer ce phénomène veut que ce type particulier de décapage se produise préférentiellement sur les plans de même orientation cristalline, avec pour résultante, en dehors de toute amélioration de la géométrie de surface (rugosité), un pouvoir réflecteur élevé, sous une incidence donnée.

Ce brillantage chimique ne saurait être comparé avec les traitements de polissage chimique ou électrolytique, qui eux, agissant préférentiellement sur les "pointes du micro-profil", améliorent la rugosité.

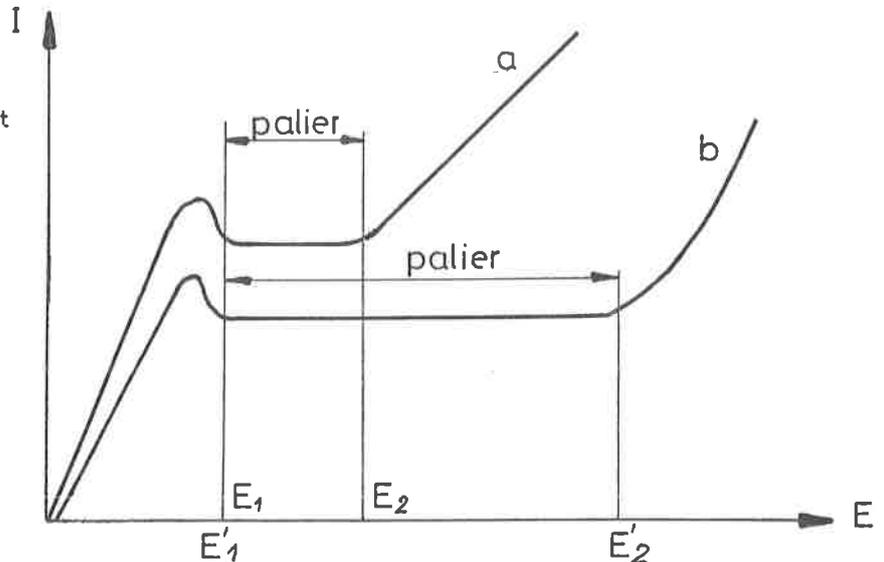
Ce procédé est notamment très utilisé sur les alliages légers.

5. POLISSAGE ELECTROLYTIQUE

Le polissage chimique est souvent remplacé en pratique industrielle par le polissage électrolytique.

Rappelons que pour obtenir un état de surface homogène, il est nécessaire que la densité de courant en tout point d'une pièce soit la plus constante possible ; ceci est quasiment irréalisable si la courbe de polissage ne présente qu'un palier restreint (tel que le montre la courbe a ci-dessous) :

2 exemples de courbe de polissage montrant des longueurs de paliers différentes (variation de l'intensité en fonction de la tension anodique par rapport à une électrode de référence).



Au contraire, avec une courbe telle que b , entre les tensions E'_1 et E'_2 , la densité de courant sera constante, et si cet intervalle est grand, cela permettra d'avoir un état de surface sensiblement identique quelle que soit la géométrie de la pièce.

Dans le cas du cuivre traité dans un électrolyte constitué d'acide orthophosphorique et de n -butanol, malheureusement, la courbe de polissage ne présente qu'un palier de faible longueur, ce qui limite l'emploi d'un tel milieu à des pièces de géométrie simple.

L'état de surface sur éprouvette plane est donné planche II - photo 11.

Il y a lieu de noter également que lors du traitement de pièces nécessitant une contre-électrode interne, la surface de cette dernière est toujours inférieure à celle de la pièce, ce qui conduit souvent sur la cathode à des densités de courant très élevées, avec de fortes polarisations, entraînant une baisse de courant - en-dessous de la valeur nominale - le résultat final est alors un mauvais état de surface.

C H A P I T R E I I I

**EXAMEN MICROGRAPHIQUE DES SURFACES OBTENUES AVEC LES DIVERS
PROCEDES CITES.**

Les microphotographies ont été prises au microscope à balayage à G X 640, normalement aux surfaces des échantillons.

La photo 1 - Planche I - montre l'état de surface de référence (tôle de cuivre brute).

En Planches I et II, sont montrés les résultats obtenus au moyen des divers bains de décapage, de polissage chimique et électrolytique décrits aux tableaux I et II (Photos 2 à 11).

La surface représentée Photo 8 - Planche II - due à l'emploi d'un bain de décapage sulfo-nitrique est celle qui a donné à ce jour les meilleurs résultats pour le traitement des cavités supraconductrices (pente faible sur la courbe $Q = f(E)$).

Malheureusement, ce procédé de décapage, s'il est utilisable pour les demi-coquilles avant soudage, se révèle inadapté au décapage final des cavités soudées (dégagement très important de vapeurs nitreuses).

La Photo 11 - Planche II - obtenue après polissage électrolytique en milieu phosphorique/butanol montre un bel état de surface sur échantillons, mais cette technique est, à notre avis, jusqu'à plus ample informé, mal adaptée au traitement des cavités après soudage (cf. Chapitre II - 5).

C H A P I T R E I V

PRESENTATION D'UN NOUVEAU BAIN DE POLISSAGE CHIMIQUE DU CUIVRE

Lors du traitement de cavités supraconductrices 500 et surtout 350 MHz, multicellulaires, les opérations de remplissage et de vidange de ces pièces, eu égard aux volumes de bain nécessaires (env. 600 litres) prennent un temps non négligeable, cela malgré l'emploi de pompes à fort débit (à ce jour 18 m³/h). Ceci implique l'utilisation d'un bain à faible vitesse d'attaque permettant de rester dans des tolérances dimensionnelles acceptables.

Au Tableau 3 figurent 2 formules de bain que nous dénommons ici SUBU 20 et SUBU 5. Ces formules, mises au point au laboratoire chimie du Groupe SB/AC, ne diffèrent que par les concentrations de leurs constituants, permettant ainsi d'obtenir 2 vitesses de polissage.

GAMME OPERATOIRE

Le traitement de surfaces de cuivre, au moyen du procédé de polissage chimique, objet principal du présent rapport, implique l'utilisation de la gamme opératoire suivante :

- Dégraissage au solvant chloré (perchloréthylène en phase vapeur).
- Dégraissage chimique en milieu alcalin chaud.
- Lavages à l'eau ordinaire puis déminéralisée.
- Polissage chimique dans l'un des deux bains décrits, dont le choix est fonction de la vitesse de dissolution recherchée.

Une agitation du bain, assez énergique, est nécessaire pour maintenir son homogénéité. En revanche, il y a lieu de ne pas mettre en mouvement la pièce à polir afin de ne pas perturber l'interface pièce-solution (couche visqueuse, film superficiel).

- Immersion dans une solution d'acide sulfamique à 20 g/l à température ambiante pendant 5 minutes.
- Lavage à l'eau déminéralisée.
- Séchage.

Nota : l'immersion dans la solution d'acide sulfamique est indispensable pour éliminer totalement le film présent sur la surface du cuivre après polissage proprement dit. (Cf. Chapitre VI "Recherche des mécanismes régissant le processus de polissage").

Les essais ont été conduits sur éprouvettes de cuivre à haute conductivité.

Ces éprouvettes ont pour dimensions : 32 mm x 16 mm x 0.9 mm.

Après dégraissage chimique, les éprouvettes sont lavées puis immergées dans les bains de polissage.

Après traitement, lavage et séchage à l'alcool, elles sont examinées au microscope à balayage.

La Planche 3 montre l'état de surface de la tôle brute et après polissage avec le bain SUBU 20 (G X 640 et X 5000).

1. ROLE DES CONSTITUANTS DU BAIN

1.1. L'acide sulfamique ou acide amido-sulfonique (1)

est un dérivé de l'acide sulfurique. De même que les cyanures, il forme des complexes métalliques solubles. Il est très soluble dans l'eau, tout comme ses sels. Jusqu'à 70 C, les solutions de l'acide libre sont stables. Au-dessus de 70 C, elles peuvent s'hydrolyser avec formation d'acide sulfurique.

Les essais que nous avons réalisés montrent que l'acide sulfamique seul à une concentration de 20 g/l et à 70 C n'a pas d'action sur le cuivre.

En revanche, à 70 C, en présence d'un oxydant, il corrode fortement le cuivre en formant du sulfamate de cuivre et donne lieu à un dégagement d'hydrogène.

1.2. L'eau oxygénée en se décomposant rend le milieu oxydant et permet la dissolution du cuivre. A partir d'une certaine concentration d'oxygène actif, il se forme sur le cuivre une couche d'oxyde qui limite la dissolution du métal, ou même l'entrave ponctuellement.

Comme indiqué plus haut, un état de surface poli n'est que la résultante de deux réactions de compétition : l'une de dissolution du métal, souvent anarchique, l'autre créant une couche passive, souvent due à une oxydation.

Les diagrammes d'équilibres électrochimiques de l'eau oxygénée, et notamment dans le domaine de double instabilité, permettent de mieux appréhender l'action de l'eau oxygénée vis-à-vis d'une surface métallique (2)(3).

Ce point sera repris au chapitre "Recherche des mécanismes régissant le processus de polissage".

1.3. Le citrate d'ammonium

Un bain constitué d'acide sulfamique et d'eau oxygénée conduit dès les premiers instants de l'opération à une surface très brillante sur le cuivre mais ponctuellement on observe la formation d'une couche brúnatre. L'addition d'une faible quantité de citrate d'ammonium empêche l'apparition de cette couche.

En effet, la dissolution du cuivre par l'acide sulfamique conduit au sulfamate de cuivre, le pH tend à augmenter au voisinage de la pièce à polir par suite de l'appauvrissement en acide, d'où possibilité d'hydrolyse du sel de cuivre avec formation d'hydroxyde puis d'oxyde. Cette précipitation forme une couche plus ou moins passive qu'il est nécessaire d'éviter, par exemple, par complexation. L'ion citrate est, à cet égard, un agent complexant bien connu. Nous le préférons à l'ion fluorure. L'avantage d'utiliser un corps organique tient à ce que sa décomposition ultime ne donne que de l'anhydride carbonique et de l'eau.

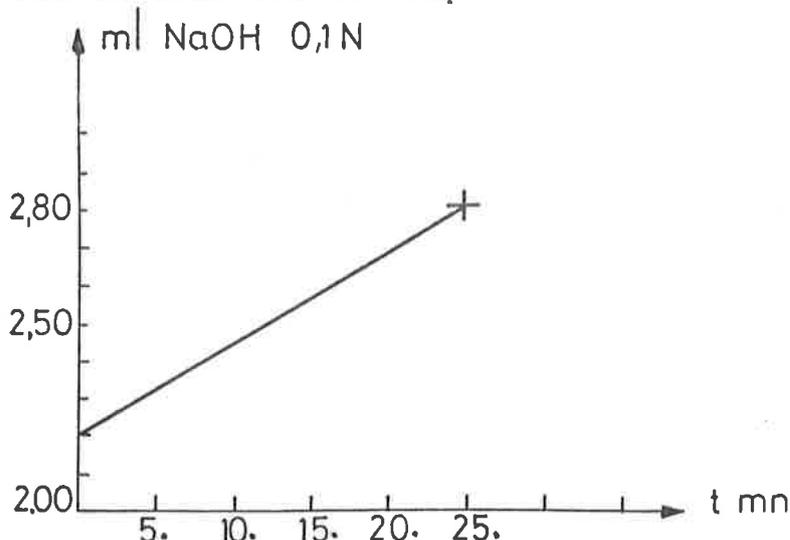
1.4. Le n-butanol ou alcool butylique normal.

Un bain contenant de l'acide sulfamique, de l'eau oxygénée et du citrate donne lieu à une intense effervescence due à la décomposition de l'eau oxygénée, au contact du cuivre.

Le n-butanol limite cette réaction par son action réductrice sur l'eau oxygénée (alcool primaire). Parallèlement, en gênant le dégagement d'oxygène, lors du polissage du cuivre, il diminue le risque de formation de piqûres. Il augmente enfin la brillance des surfaces polies (constatation expérimentale).

Le mode d'action du n-butanol est assez complexe, car on se trouve ici en milieu acide, oxydant et à chaud. Le n-butanol est oxydé par l'eau oxygénée, en acide butyrique C_3H_7COOH (4). Cet acide existe sous forme d'ester dans les corps gras, c'est un homologue des acides acétiques et propionique. Ce dernier, en présence d'eau oxygénée permet le polissage chimique du plomb (et son usinage chimique) par suite de la solubilité du propionate de plomb.

A 70 C l'oxydation du n-butanol en acide butyrique est une réaction continuellement évolutive. La courbe ci-dessous montre une augmentation sensiblement linéaire de l'acidité du bain en fonction du temps.



En réalité l'acidité totale dosée est évidemment la somme de l'acidité propre à l'acide sulfamique et de celle due à l'acide butyrique formé.

ETUDE EXPERIMENTALE DES BAINS SUBU 20 et SUBU 5

1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'ETAT DE SURFACE OBTENU

A des températures inférieures à 70 C, un bain type SUBU 20 ou SUBU 5 attaque le cuivre mais aucun effet de polissage n'est observé (cf. Planche IV).

2. POTENTIEL DU CUIVRE DANS LE BAIN DE POLISSAGE CHIMIQUE SUBU 20

La mesure du potentiel du cuivre dans le bain SUBU 20 contenant des concentrations croissantes d'eau oxygénée montre qu'à partir de 40 ml/l environ d' H_2O_2 à 30 % ce potentiel n'évolue plus guère : le cuivre est revêtu d'une couche d'oxyde (Courbe 1 - Planche V).

3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EAU OXYGENEE

Lors des mesures de potentiel du cuivre, décrites ci-dessus, il a été constaté que la concentration en eau oxygénée avait une influence sur l'oxydation du cuivre.

Il nous a semblé intéressant d'approfondir ce point. Nous avons donc déterminé la quantité maximale de cuivre qu'un bain peut dissoudre en fonction de sa teneur en eau oxygénée. Pour cela on a dissout à saturation, du cuivre, dans des échantillons de bains ayant chacun des concentrations croissantes en eau oxygénée - et l'on a dosé ce cuivre par spectrophotométrie d'absorption atomique (Courbe 2 - Planche V).

On voit que l'enrichissement d'un bain en cuivre dissous passe par un maximum avec la concentration en eau oxygénée ; ce maximum correspond à 50 ml/l d' H_2O_2 à 30 % : c'est cette quantité que nous avons retenue pour la formule du bain.

Ces essais mettent en évidence qu'au-dessus de cette concentration limite en eau oxygénée, le cuivre est recouvert d'oxyde qui entrave sa dissolution.

On a également dosé la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour dissoudre des quantités variables de cuivre, en procédant au polissage chimique (Courbe 3 - Planche V).

On constate qu'au delà d'une certaine concentration de cuivre dissous, la quantité d'eau oxygénée consommée diminue : ce phénomène peut avoir son origine soit dans sa régénération (du fait de l'existence du domaine de double instabilité de l'eau oxygénée), soit par suite de la dégradation du n-butanol.

Parallèlement on a examiné l'état de surface obtenu dans des bains ayant des concentrations variables en eau oxygénée (Planche VI).

4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFAMIQUE

A concentrations fixes en eau oxygénée, en n-butanol et en citrate et à 70 C, la vitesse moyenne de dissolution du cuivre varie linéairement avec la concentration en acide sulfamique (Courbe 4 - Planche VII).

5. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN n-BUTANOL

5.1. Sur la vitesse moyenne de dissolution du cuivre

A concentrations fixes en acide sulfamique, eau oxygénée et citrate et à 70 C, la vitesse moyenne de dissolution du cuivre n'est pratiquement pas influencée par la concentration de n-butanol (Courbe 5 - Planche VII) pour 2 bains (type SUBU 20 et SUBU 5).

5.2. Sur la tension superficielle du bain

On sait que les composés amphiphiles d'origine naturelle et notamment les esters d'acides gras ont des propriétés tensio-actives (5). Le n-butanol et ses produits de décomposition modifient la tension superficielle du bain de polissage. Les mesures effectuées à l'aide du tensiomètre Dognon-Abribat sont reportées sur la Courbe 6 - Planche VIII.

5.3. Concentration en n-butanol retenue pour la composition du bain.

Eu égard à la miscibilité du n-butanol dans le bain (90 g/l à 15 C) nous avons retenu pour la formule du bain 50 ml/l de cet alcool. A 70 C (température d'utilisation du bain), cette tension superficielle est de 34 dynes/cm, ordre de grandeur des tensions superficielles des bains employés dans l'industrie des traitements de surface. Cette valeur garantit une bonne efficacité des rinçages.

6. INFLUENCE DE L'ION CITRATE

A concentrations fixes en acide sulfamique, eau oxygénée et n-butanol et à 70 C, la vitesse moyenne de dissolution est influencée par la teneur du bain en ion citrate (Courbe 7 - Planche VIII).

Comme mentionné au Chapitre IV, paragraphe 1.3. en absence d'un ion donnant aisément des complexes avec le cuivre, ce dernier se recouvre même ponctuellement d'un dépôt de couleur brunâtre, bloquant partiellement le processus de polissage (cf. micrographie Planche VIII). Parmi les corps complexant aisément les éléments de transition, donc le cuivre, les acides carboxyliques multifonctionnels, dont l'acide citrique fait partie, sont bien connus (6).

Une faible concentration (1 g/l de citrate d'ammonium) permet de s'affranchir de ces dépôts perturbateurs.

7. VITESSE DE DISSOLUTION DU CUIVRE

Précédemment, nous avons analysé les variations de la vitesse moyenne de dissolution du cuivre par rapport aux concentrations des divers constituants du bain.

Il est utile de mieux connaître les variations de la vitesse "instantanée" de dissolution au cours du temps, telles que le représente la courbe 8 - Planche IX.

Cette vitesse passe par un maximum en début d'opération puis décroît et devient constante, confirmant l'oxydation du cuivre et limitant du même coup sa dissolution. Ceci est à rapprocher du phénomène bien connu en polissage électrolytique pour des courbes présentant un palier : on sait que les meilleurs résultats sont atteints lorsque l'on se trouve sur le palier de polissage par suite des réactions de compétition signalées plus haut.

8. RUGOSITE OBTENUE APRES POLISSAGE CHIMIQUE

Les mesures ont été faites à l'aide d'un rugosimètre "Perthometer" type S5P sur des éprouvettes ayant subies des temps de polissage différents.

Les enregistrements de ces microprofils sont donnés Planches X et XI.

Le tableau ci-dessous résume ces mesures :

	RA μm	RT μm
Tôle brute	0.185	1.897
-25 μm	0.076	0.627
-75 μm	0.073	0.613
-85 μm	0.070	0.508

On note une nette amélioration de la rugosité, et ceci dès la dissolution d'une épaisseur de cuivre de l'ordre de 25 microns.

9. ANALYSE DU BAIN

Bien que nous donnions ci-après pour certains constituants, des méthodes d'analyses utilisables sur un bain dès sa préparation, ces méthodes ne sont pas applicables à un bain usagé. Ainsi que nous l'avons vérifié expérimentalement, et en fonction des remarques sur les mécanismes régissant le polissage chimique (cf. Chapitre VI), les constituants initiaux du bain (et en particulier le n-butanol) évoluent au fur et à mesure du polissage, sous l'action des nombreuses possibilités réactionnelles (chimiques et d'oxydo-réduction).

Seule, la détermination de la teneur en cuivre dissous, est rigoureuse et permet le suivi du bain.

9.1. Dosage du cuivre dissous

Il est utile de connaître la quantité de cuivre dissous dans le bain ; la courbe 9 - Planche XII représente l'épaisseur moyenne dissoute pour une surface de 1 dm² en fonction de la teneur en cuivre dissous. Ceci permet un contrôle rapide de l'avancement du polissage au cours du traitement. La méthode employée est le dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique.

9.2. Dosage de l'acide sulfamique

Ce dosage est réalisé par acidimétrie en présence de bleu de bromothymol (7) :

- Prélever 1 ml de bain à la pipette.
- Diluer à 150 ml environ avec de l'eau.
- Ajouter quelques gouttes d'indicateur au bleu de bromothymol.
- Titrer avec Na OH 0.1 N jusqu'à virage du jaune au bleu (ou du jaune au vert selon la concentration en cuivre dissous). Soit x ml Na OH 0.1 N.

$$\text{Acide sulfamique g/l} = 9.7 \times$$

Nota : pour être puriste, il s'agit en réalité du titrage de l'acidité libre du bain, exprimé en acide sulfamique.

9.3. Dosage de l'eau oxygénée

Il est effectué par manganimétrie, en milieu étendu, rendu acide par H₂SO₄.

La réaction est la suivante :



- Dans un bécher, placer 150 ml d'eau, ajouter 20 ml H₂SO₄ à 25 % en vol.
- Prélever 2 ml de bain (refroidi à 20 C) et les ajouter au contenu du bécher.
- Titrer jusqu'à coloration rose avec MnO₄K 0.1 N

$$1 \text{ ml MnO}_4\text{K} \quad 0,1 \text{ N} = 0.001701 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ pur à } 100 \%$$

10. SUIVI DU BAIN EN ATELIER

Comme indiqué précédemment, le suivi analytique du bain en cours de fonctionnement est impossible, et partant toute correction de sa composition.

En revanche, la détermination du cuivre dissous ne pose aucun problème et a permis de fixer, pour chaque type de bain, la concentration limite garantissant encore un polissage de qualité.

Expérimentalement ces concentrations limites sont en Cu g/l :

Bain SUBU 5	=	1.5
Bain SUBU 20	=	4.5

car au-delà de ces valeurs, le bain accuse un état de déséquilibre tel, que l'effet de polissage disparaît. On se retrouve en présence d'un simple bain de décapage.

Remarque :

S'agissant d'un bain chimique, dont l'action de polissage cesse dès qu'est atteinte la concentration limite de cuivre indiquée, il est nécessaire lors du montage du bain, de tenir compte de l'épaisseur du cuivre à dissoudre, donc du poids de ce dernier, pour déterminer le volume de bain adéquat.

11. COMPORTEMENT D'AUTRES METAUX ET MATERIAUX SYNTHETIQUES

L'effet combiné de la température de fonctionnement du bain (70 C) et la nature de ses constituants nous a conduit à étudier le comportement d'autres métaux et matériaux synthétiques dans ce milieu.

C'est ainsi que l'acier inoxydable austénitique est inattaqué et peut donc, sans inconvénient, être utilisé pour la fabrication des cuves, corps de chauffe, montages, vannes, pompes nécessaires à la mise en oeuvre du procédé.

L'alliage d'aluminium Anticorodal a donné de bons résultats au laboratoire.

Parmi les matériaux synthétiques, le téflon, le viton, le polypropylène et le caoutchouc synthétique ne sont pas attaqués.

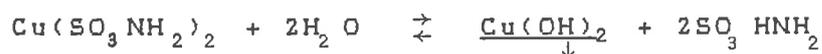
12. PRIX DE REVIENT DU BAIN

L'aspect économique du procédé est un point très important pour une application industrielle. Le prix de revient de 1 litre de bain (ces prix se rapportent au bain type SUBU 5), suivant la qualité des produits employés est, en francs suisses (en novembre 85) :

- Produits qualité "pour analyses" = 2.26 Frs.
- Produits qualité "technique" = 0.73 Frs.

RECHERCHE DES MECANISMES REGISSANT LE PROCESSUS DE POLISSAGE

La Planche XIII schématise une discontinuité dans la couche d'oxyde présente à la surface du cuivre, à un instant donné. Le cuivre non oxydé se trouve en contact avec un électrolyte acide et oxydant. Le cuivre passe sous forme ionique Cu^{++} et la neutralisation de ces charges est obtenue par la diffusion des ions sulfamate SO_3NH_2^- qui donnent naissance au sulfamate de cuivre. Ce dernier subit une hydrolyse selon la réaction ci-dessous :



Lorsqu'à la température considérée, la solubilité maximale de l'hydroxyde cuivrique est atteinte, ce corps précipite et entrave la poursuite de la dissolution du métal.

Selon la théorie d'Evans, la concentration en oxygène dissous au fond de la discontinuité est inférieure à celle au contact du liquide la baignant. Il s'ensuit la formation d'une pile de concentration en oxygène dont le fonctionnement est rappelé ci-après.

La partie la moins oxygénée fonctionne comme anode, tandis que les zones de plus grande oxygénation deviennent cathodiques, mais en l'absence de courants de convection, le renouvellement en oxygène ne se fait pas à la même vitesse que sa consommation et rapidement la réaction cesse tout au moins dans les creux.

La présence de l'ion citrate complexe énergiquement le cuivre et régularise la précipitation d'hydroxyde. Alternativement, la surface se trouve soumise à une croissance d'un film solide passif et à sa dissolution. Cette passivité périodique est probablement sous la dépendance de variations du pH de la solution au voisinage immédiat de la surface. La croissance du film solide est favorisée par l'augmentation du pH par suite des réactions cathodiques :



dans un milieu très riche en ions métalliques.

Parallèlement, la formation du film passif consomme ces ions oxydriles, la diffusion aide à restaurer le pH à sa valeur originelle, et l'oxyde ou l'hydroxyde formé peut se redissoudre et le cycle recommence.

Etant en milieu acide et en présence d'eau oxygénée, ce mécanisme est favorisé par le fait que l'eau oxygénée a un pouvoir oxydant très puissant à bas pH, tandis qu'en milieu plus alcalin elle est décomposée catalytiquement avec formation d'oxygène.

D'après Marshall (8) dans de tels milieux, le dégagement gazeux correspond à la période au cours de laquelle le film passif est formé tandis que le pH décroît causant à la fois la réactivation du métal et la régénération de l'eau oxygénée.

Ce dernier point est à rapprocher de la constatation exposée au Chapitre V, paragraphe 3 : la consommation d'eau oxygénée au cours du polissage chimique a attiré notre attention ; en effet, au-delà d'une certaine quantité de cuivre dissous, sa consommation tend à diminuer.

Bien que nous n'ayions pu le mettre très clairement en évidence, un mécanisme associé à ceux décrits ci-avant, semble avoir son importance dans le processus de polissage chimique que nous avons mis au point.

Nous voulons parler des phénomènes d'estérification, d'hydrolyse et même de saponification.

En présence d'acide sulfamique, et peut-être même de l'acide butyrique formé à partir d'eau oxygénée et de n-butanol, cet alcool donne lieu à une réaction d'estérification compensée par une réaction d'hydrolyse. Les lois qui régissent ces réactions montrent que la masse d'ester formée est égale à celle que l'eau détruit pendant le même temps (9). Les corps sont en équilibre chimique. Ces réactions sont lentes et limitées mais leur vitesse croît avec la température, la présence de catalyseurs (ions H^+) et dépend de la nature de l'alcool (ici alcool primaire) et de l'acide (acide fort minéral et acide carboxylique).

Nous pensons que prédomine ici, malgré tout, la réaction d'hydrolyse devant la réaction d'estérification car l'acide est continuellement consommé par la formation de sulfamate de cuivre.

On peut penser que l'acide butyrique, acide entrant dans la constitution des corps gras, subit sous l'action des ions OH^- au contact du cuivre, une réaction de saponification avec formation du savon correspondant et de glycérol. Ces produits doivent contribuer à la création d'une couche visqueuse qui, pour de nombreux auteurs, est un élément-clé du mécanisme de polissage (10).

Le glycérol possède plusieurs fonctions alcool (2 fonctions alcool primaire et 1 fonction alcool secondaire). Il donne facilement des alcoolates qui, on le sait, empêchent totalement la précipitation des hydrates de cuivre par les alcalis. Ce point méritait d'être rappelé car peut-être intervient-il dans ce processus ? Enfin, par oxydation énergique, la molécule de glycérol peut-être brisée avec formation d'acide oxalique notamment, qui possède des propriétés réductrices.

Au chapitre IV "Gamme opératoire", nous signalons qu'après polissage, il est nécessaire de procéder à une immersion dans une solution d'acide sulfamique à 20 g/l, afin d'éliminer complètement le film résiduel. On constate, en effet que, sans ce "lavage acide", sur les surfaces de cuivre polies, persiste un film blanchâtre, certainement de très faible épaisseur, qui "ne mouille pas à l'eau", mais qui est facilement éliminé par ce traitement.

C H A P I T R E V I I

CONCLUSIONS GENERALES

Les deux formules du bain de polissage chimique récemment mis au point au laboratoire, ont été expérimentées avec succès.

De ces deux formules, celle ayant la plus faible vitesse d'action (bain SUBU 5) a été utilisée, à la demande de nos utilisateurs, pour le polissage chimique d'une cavité cuivre 500 MHz monocellule.

Ce traitement par immersion a nécessité 400 litres de bain ; il a été suivi d'un revêtement de niobium réalisé par pulvérisation cathodique (11), puis la cavité a été mesurée par la Division EF. Les résultats ont été très satisfaisants.

Le traitement, par immersion, d'une cavité 350 MHz 4 cellules (diamètre intérieur 755 mm, longueur totale 2410 mm) aurait exigé 3600 litres de bain eu égard à la concentration limite de cuivre dissous. Pour diminuer le volume de bain nécessaire, nous avons utilisé la pièce comme cuve et réalisé le polissage par circulation du bain dans la cavité. L'opération s'est déroulée de façon satisfaisante et un dépôt de niobium ultérieur a pu être exécuté. Pour des raisons indépendantes du traitement de polissage chimique, les mesures en cryostat n'ont pu être menées à bien.

Ces traitements réalisés sur pièces grandeur, montrent que le procédé est utilisable industriellement. Il est néanmoins sans doute perfectible et à la lumière de nos derniers travaux, il semble possible de remplacer le n-butanol par un corps moins instable, de travailler à une température moins élevée, en rendant possible le suivi analytique du bain et partant sa maintenance industrielle.

Ces travaux que nous pourrions poursuivre, dans le cadre et avec l'équipement du laboratoire, nous semblent dignes d'intérêt.

Pour conclure, nous ne saurions vouloir faire preuve de moins de circonspection que les auteurs cités au cours de ce rapport, qui bien que pressentant certains aspects du déroulement d'un polissage chimique, ne peuvent en décrire rigoureusement le mécanisme formé de réactions fort diverses et complexes.

Néanmoins, si modeste soit notre contribution, elle a l'avantage de présenter ici un bain original, dont certains mécanismes nous semblent désormais plus perceptibles.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P. PASCAL Nouveau traité de chimie minérale
Tome XIII 1602 - Masson Ed. Paris
- 2 - M. POURBAIX Leçons en corrosion électrochimique
pages 114 à 117 - Cebelcor 1975 Bruxelles
- 3 - M. POURBAIX Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 C
pages 108 à 111 - Gauthier Villars
Paris 1963
- 4 - I.N.R.S. Fiche toxicologique no. 80
INRS Ed. Paris 1974
- 5 - J. MASSE - E. PARAYRE L'actualité chimique
Juin Juillet 1978-7-13
- 6 - J.P. BIRABEAU - L. FACQUET - L. LEHMANN et L. de VAULCHIER
du DESCHAUX Brevet d'invention 1.413.903
- 7 - A.I. VOGEL A text-book of quantitative inorganic analysis
John Wilen and Sons - N.Y. 1961 pages 245 246
- 8 - W.A. MARSHALL J. Electrodep. Tech. Soc. 1952-28-27-46
- 9 - G. EVE - A. LANGLOIS Chimie - Magnard Ed. 1957
- 10 - R. PINNER Théorie et pratique du polissage chimique
Electroplating 7 (1954) 127
- 11 - C. BENVENUTI - N. CIRCELLI - M. HAUER and W. WEINGARTEN
IEEE - MAG. 21 (1985) 153

TABLEAU No. 1

Type bain	Formule	Temp. $\theta^{\circ}\text{C}$	Agitation	Epaisseur dissoute $\mu\text{m}/\text{mn}$	No. Photo
Etat de surface de référence sur tôle brute en cuivre haute conductivité 1					
DECAPAGES CHIMIQUES ET ELECTROLYTIQUES	CrO ₃ 60 g/l H ₂ SO ₄ d = 1.84 5 ml/l H ₂ O 950 ml/l	20 [±] 2	oui	0.50	2
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 30 g/l H ₂ O 1000 ml/l	20 [±] 2	oui	1.20	3
	CrO ₃ 80 g/l H ₂ SO ₄ d = 1.84 4 ml/l HCl d = 1.16 100 ml/l H ₂ O 896 ml/l	20 [±] 2	oui	5.00	4
	FeCl ₃ sol. conc. 20 % V HCl d = 1.16 4 % V H ₂ O 76 % V	20 [±] 2	oui	5.30	5
	NH ₄ OH 24 % V 50 % V H ₂ O ₂ 30 % V 3 % V H ₂ O 47 % V	20 [±] 2	oui	1.00	6
	NaCN 15 g/l H ₂ O 1000 ml/l U = 1 V DCa = 0,8 A/dm ²	20 [±] 2	oui	0.50	7

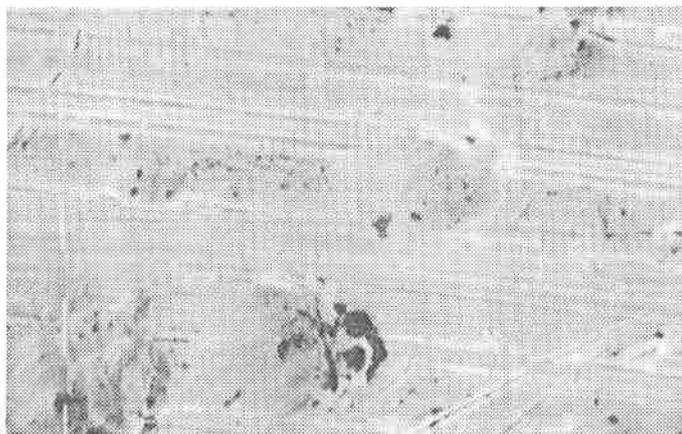
TABLEAU No. 2

Type bain	Formule	Temp. $\theta^{\circ}\text{C}$.	Agitation	Epaisseur dissoute $\mu\text{m/mn}$	No. Photo
POLISSAGES CHIMIQUES ET ELECTROLYTIQUES	H ₂ SO ₄ d = 1.84 42 % V	20 \pm 2	oui	4.00	8
	HNO ₃ d = 1.40 8 % V				
	HCl d = 1.16 0.2 % V				
	H ₂ O 50 % V				
	H ₂ SO ₄ d = 1.84 42 % V	15 \pm 2	oui	5.00	9
	HNO ₃ d = 1.40 8 % V				
	HCl d = 1.16 0.2 % V				
	H ₂ O 50 % V				
	H ₃ PO ₄ d = 1.71 40 % V	17 \pm 2	oui	0,50	10
	HNO ₃ d = 1.40 20 % V				
	CH ₃ COOH 100 % V 40 % V				
	H ₃ PO ₄ d = 1.71 55 % V	20 \pm 2	oui	0,40	11
	n-Butanol 45 % V				
	U = 2.5 V DCa = 1,30 A/dm ²				

TABLEAU No. 3

Dénomination des bains	Formule des bains	Concentration	Temp. $\theta^{\circ}\text{C.}$	Agitation	Epaisseur dissoute $\mu\text{m/mn}$
SUBU 20	Acide sulfamique Citrate d'ammonium n-butanol H_2O_2 30 %	20 g/l 1 g/l 50 ml/l 50 ml/l	$70^{\pm} 2$	oui	5
SUBU 5	Acide sulfamique Citrate d'ammonium n-butanol H_2O_2 30 %	5 g/l 1 g/l 50 ml/l 50 ml/l	$70^{\pm} 2$	oui	1.5

PLANCHE I



Surface de
référence
(tôle brute)

X 640

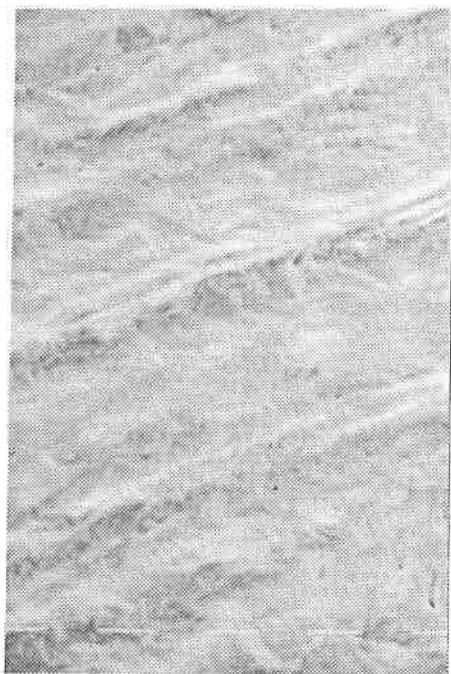


Photo 2 X 640

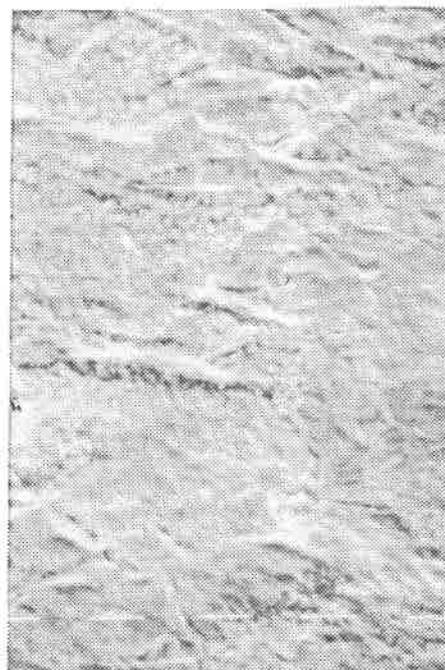


Photo 3 X 640

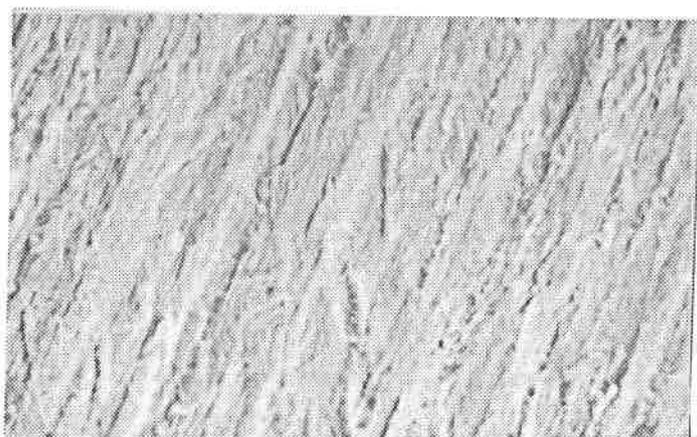


Photo 4 X 640

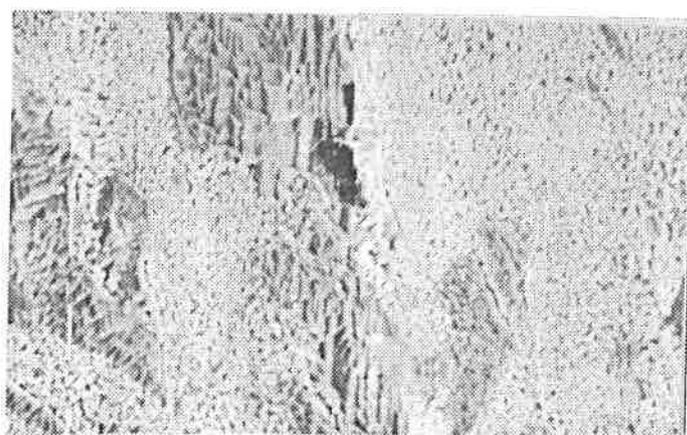
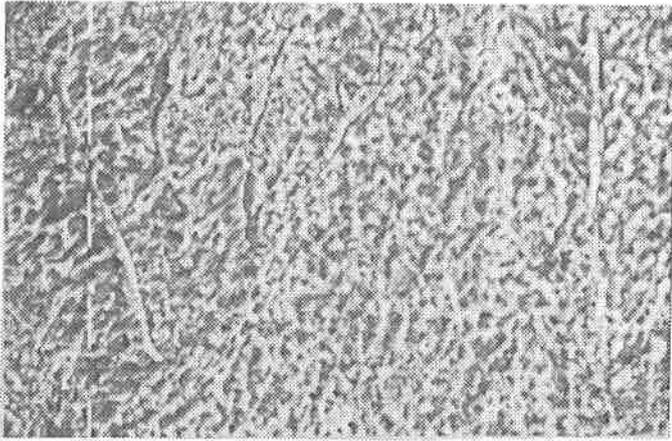
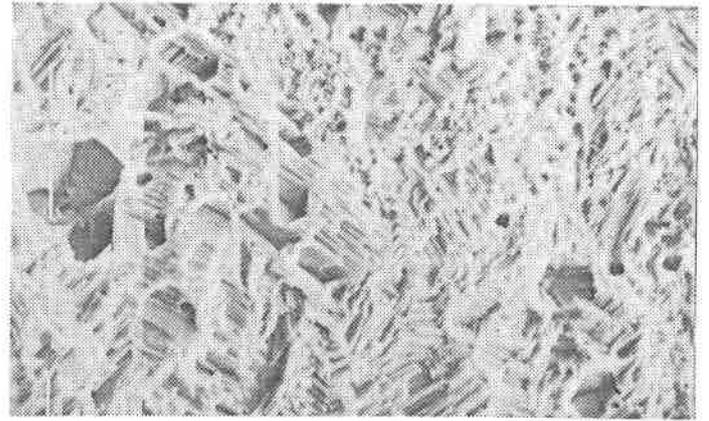


Photo 5 X 640

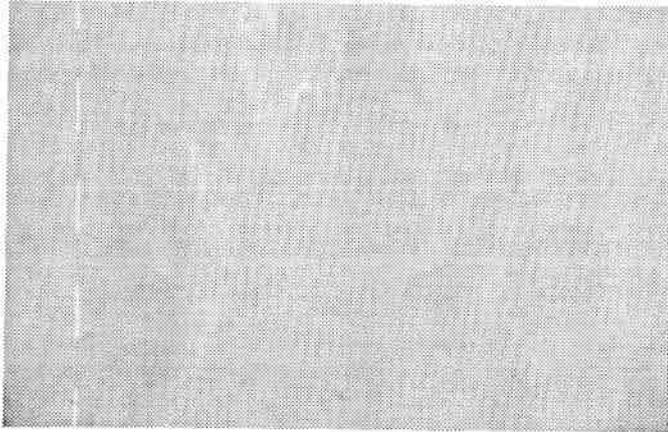
PLANCHE II



6 X 640



7 X 640



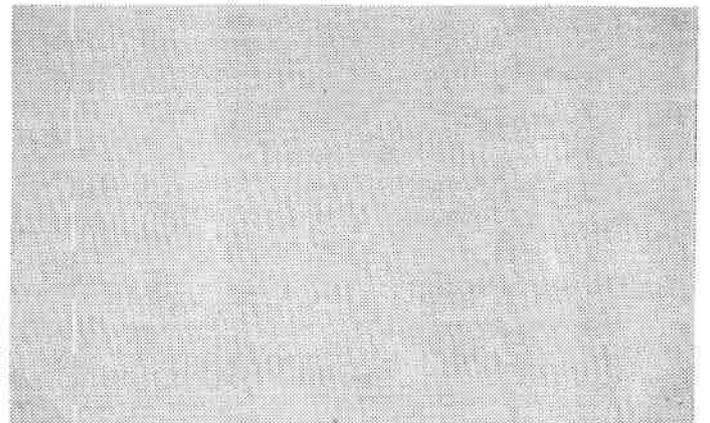
8



9



10



11

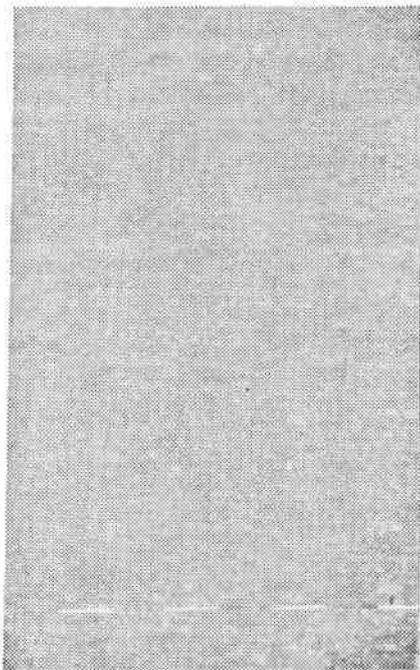
PLANCHE III



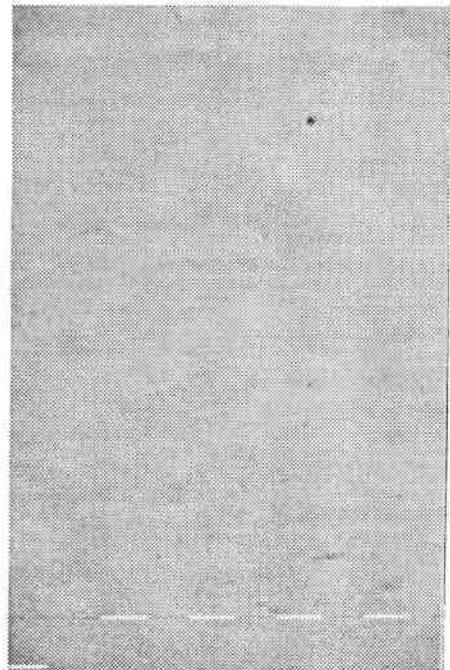
Tôle brute X 640



Tôle brute X 5000



X 640

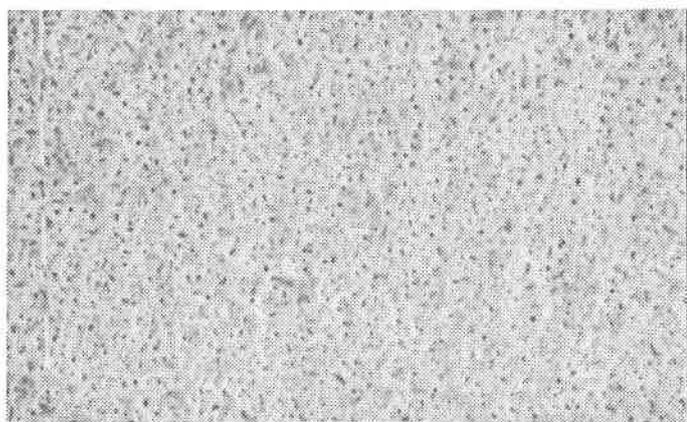


X 5000

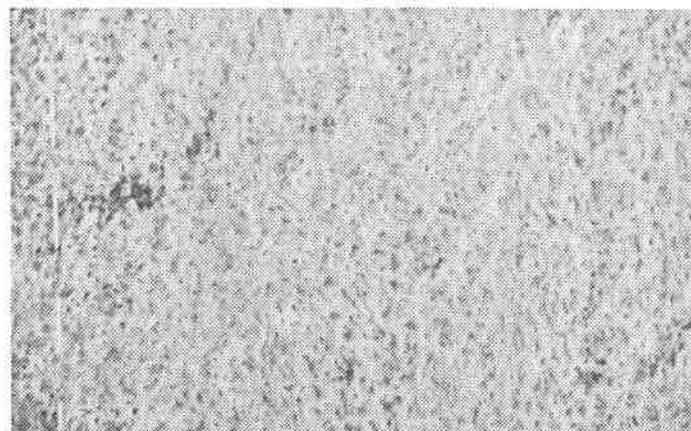
APRES POLISSAGE AVEC LE BAIN TYPE SUBU 20

PLANCHE IV

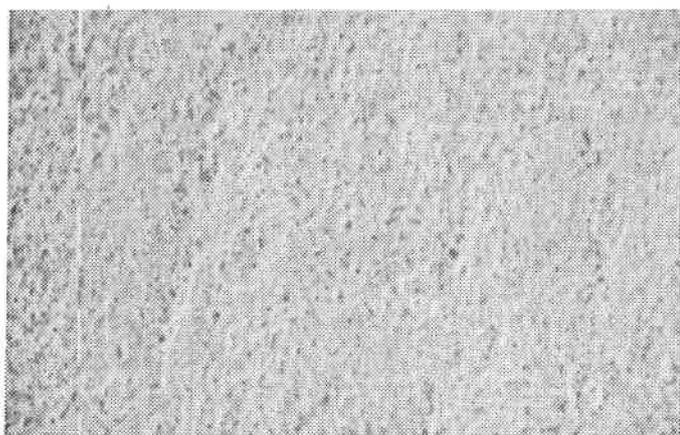
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES
ETATS DE SURFACE OBTENUS AVEC UN BAIN DE TYPE SUBU 20



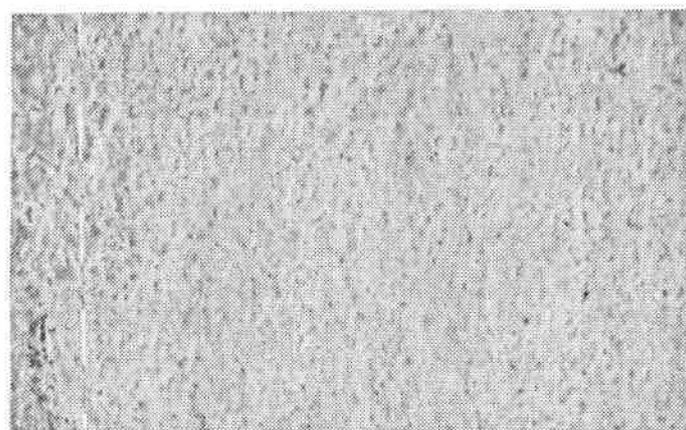
20°C X 640



30°C X 640



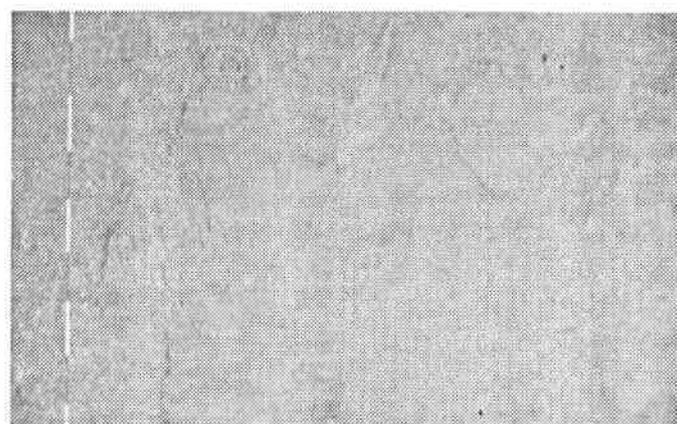
40°C X 640



50°C X 640

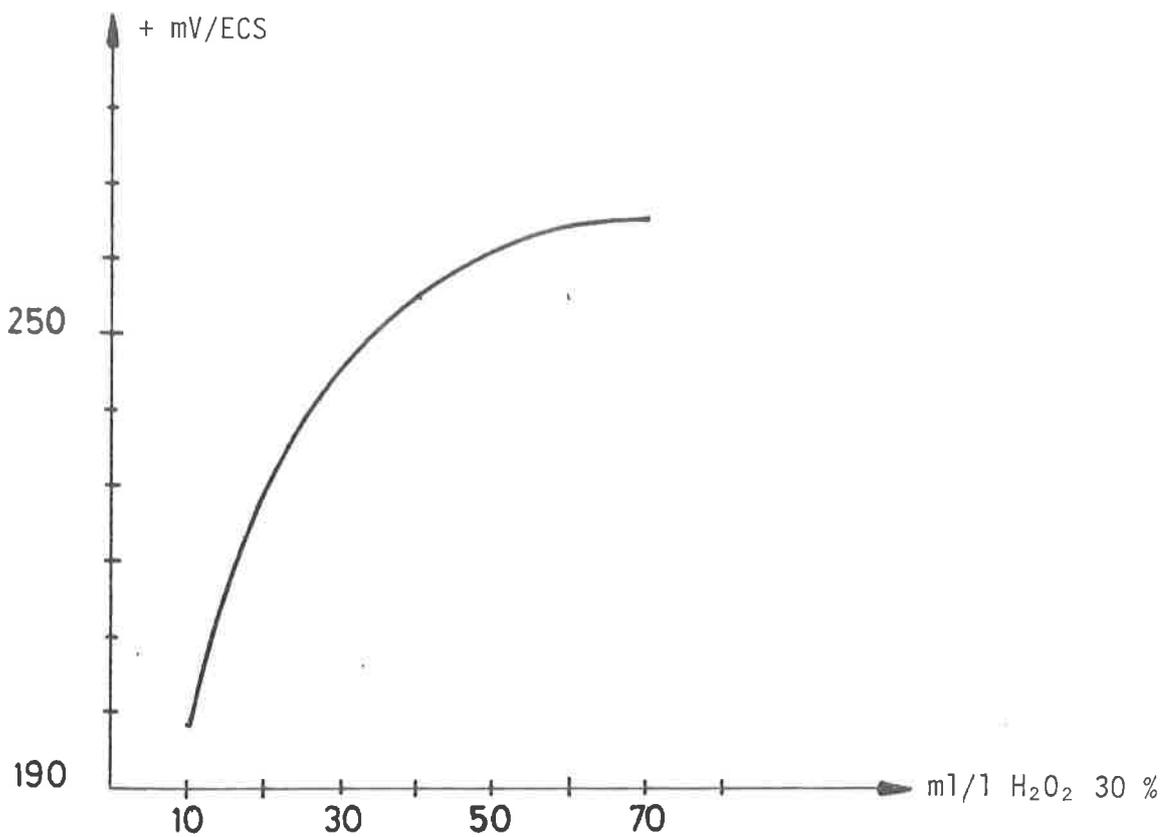


60°C X 640



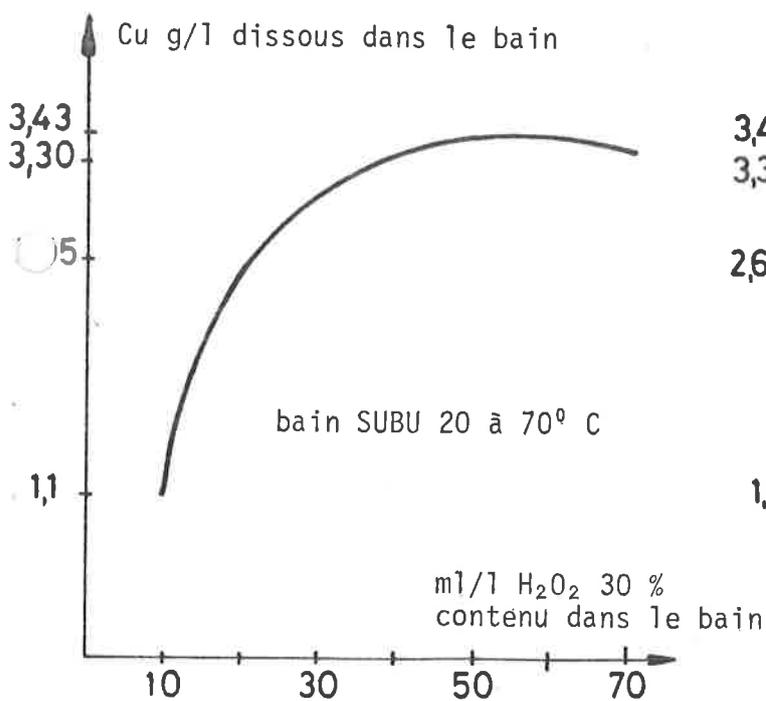
70°C X 640

Planche V



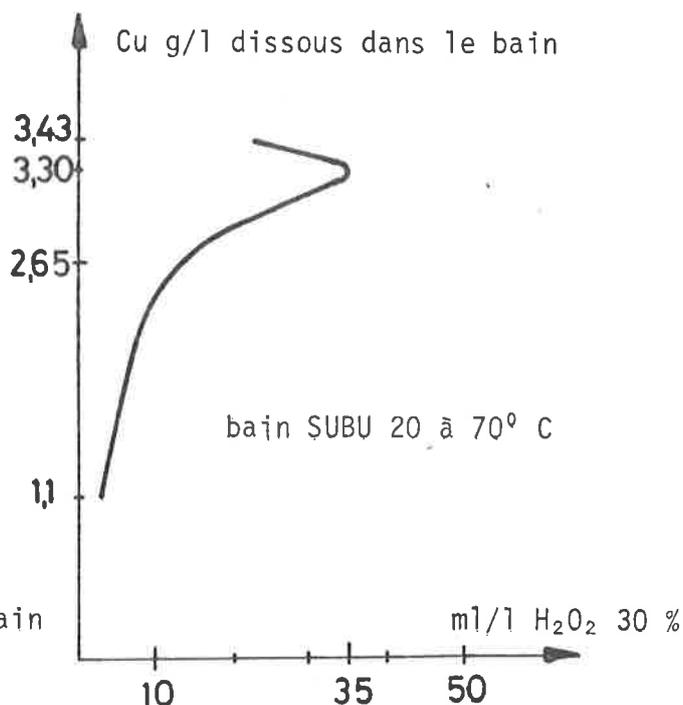
courbe 1

Variation du potentiel du cuivre dans un bain de polissage chimique en fonction de la teneur en eau oxygénée



courbe 2

Concentrations maximales de cuivre dissous en fonction de la teneur en eau oxygénée du bain

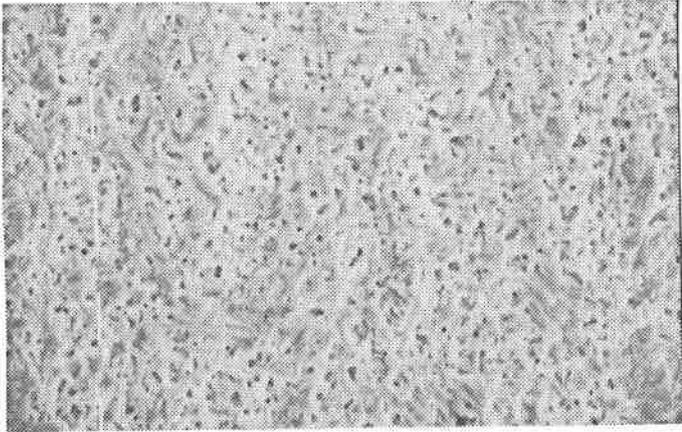


courbe 3

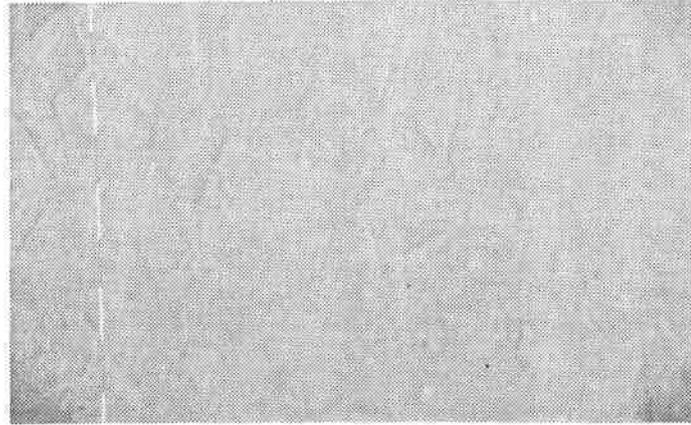
Concentration en eau oxygénée restant dans le bain après dissolution du cuivre

PLANCHE VI

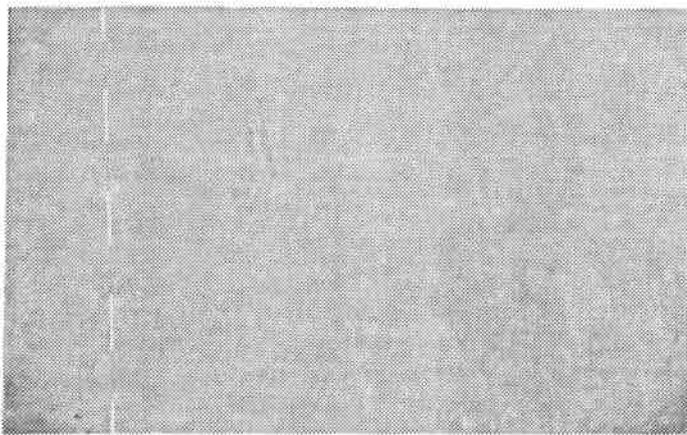
ETAT DE SURFACE D'ECHANTILLONS POLIS
DANS LE BAIN SUBU 20 A DIVERSES CONCENTRATIONS
EN EAU OXYGENEE A 70°C



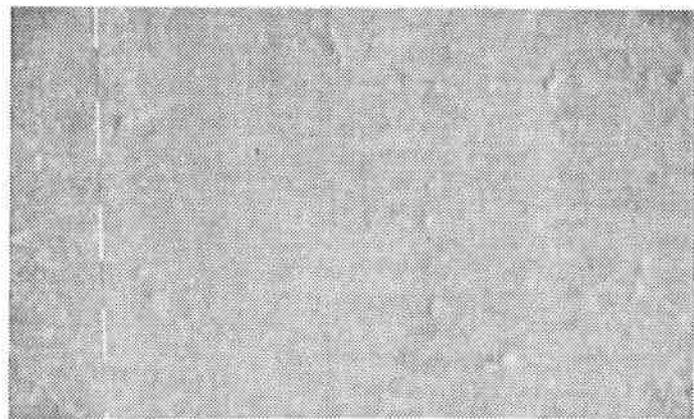
X 640 - 10 ml/l H₂O₂ 30 %



X 640 - 20 ml/l H₂O₂ 30 %



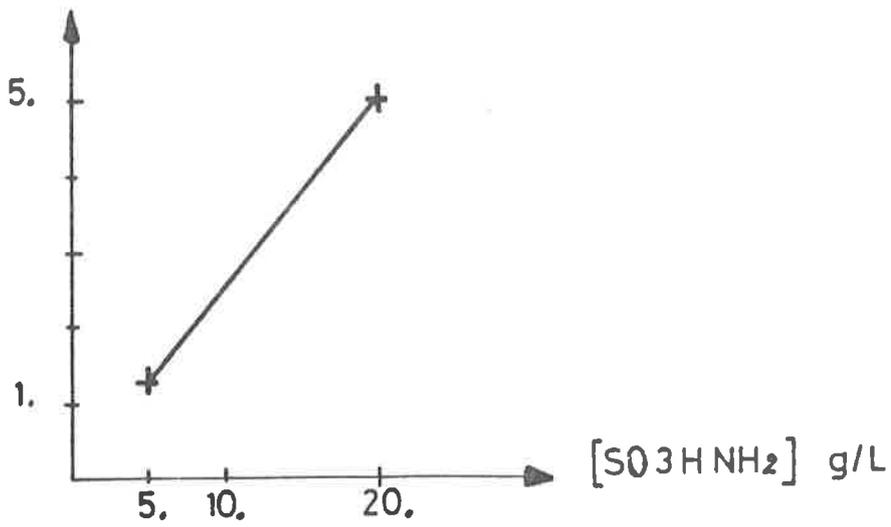
X 640 - 50 ml/l H₂O₂ 30 %



X 640 - 70 ml/l H₂O₂ 30 %

Planche VII

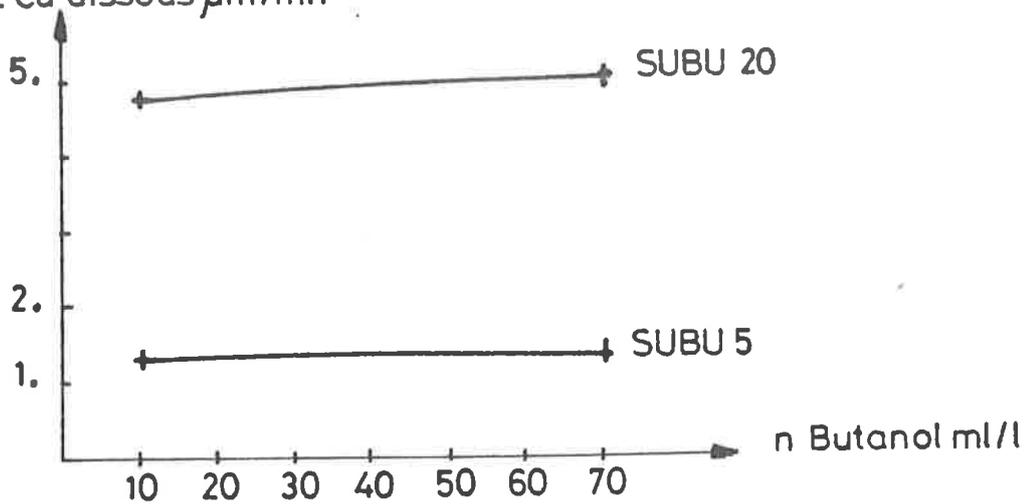
E Cu dissous $\mu\text{m}/\text{mn}$



courbe 4

Vitesse moyenne de dissolution du cuivre en fonction de la concentration en acide sulfamique

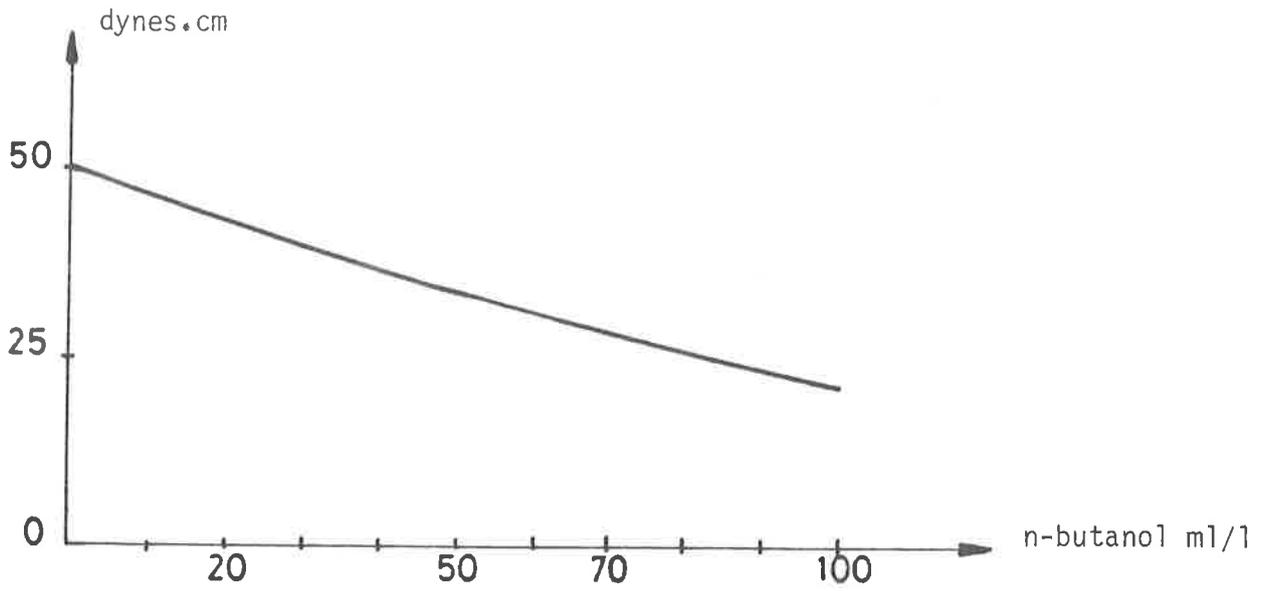
E Cu dissous $\mu\text{m}/\text{mn}$



courbe 5

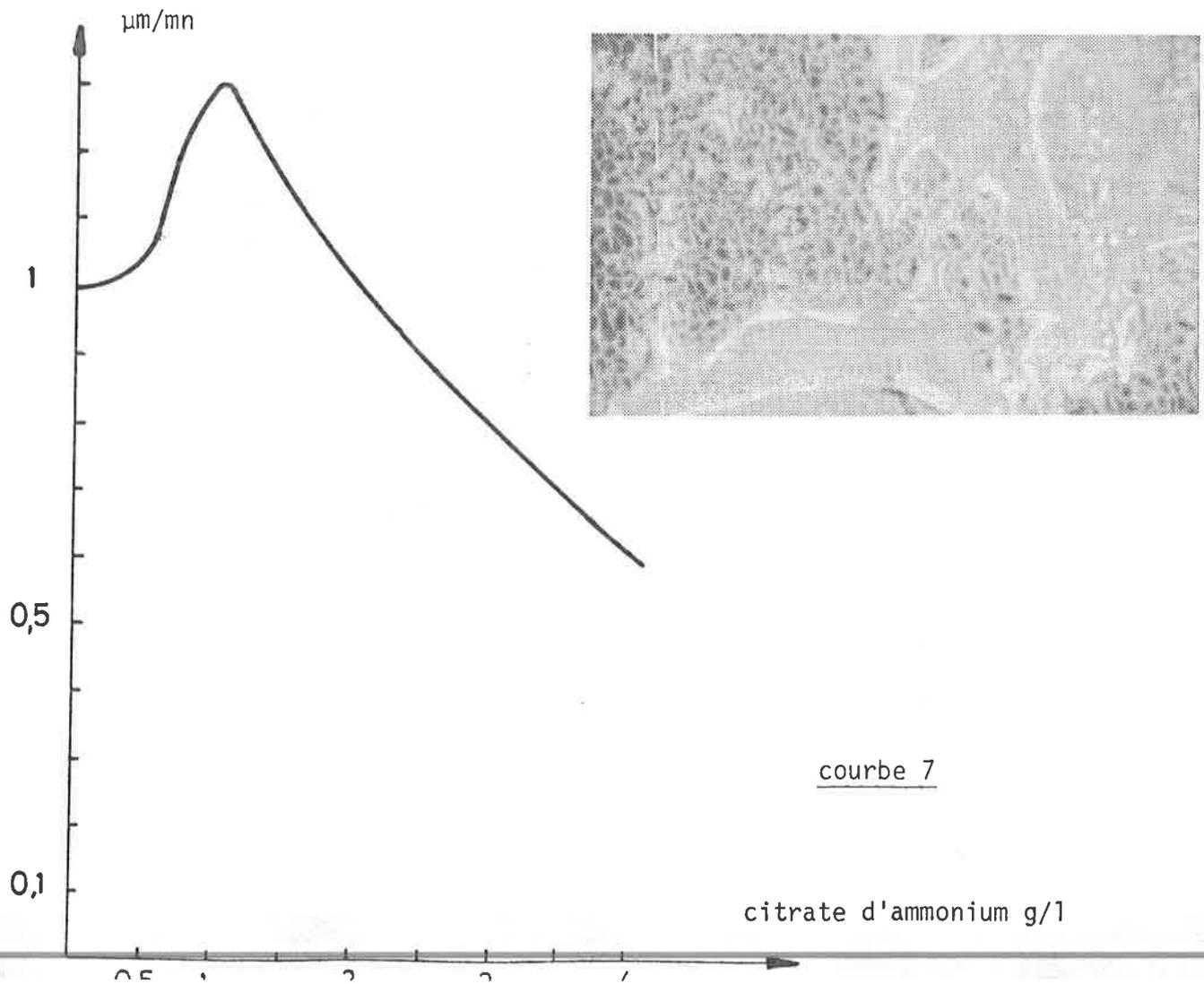
Vitesse moyenne de dissolution du cuivre en fonction de la concentration en n-butanol pour 2 bains (SUBU 20 et SUBU 5)

Planche VIII



courbe 6

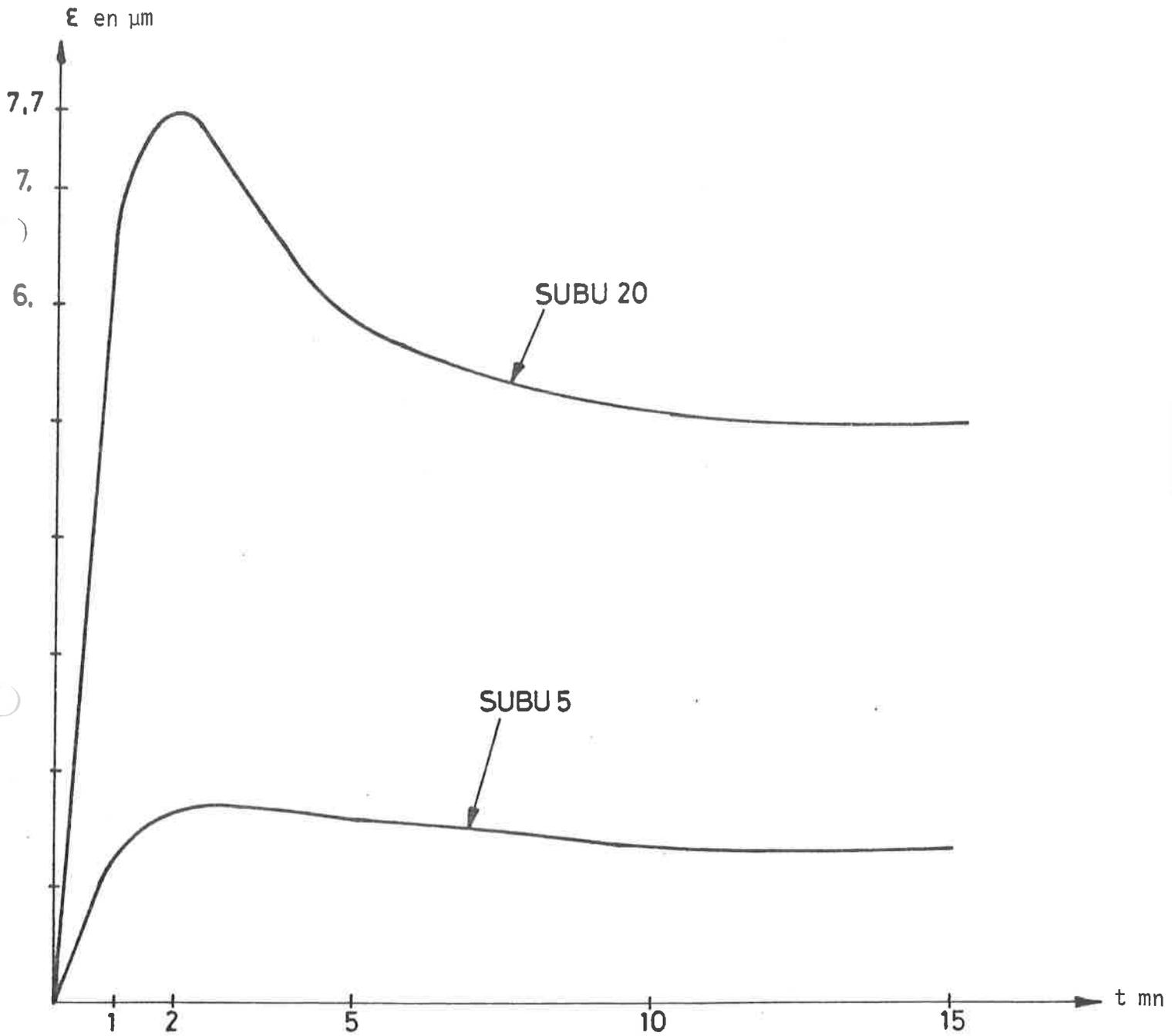
Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en n-butanol



courbe 7

citrate d'ammonium g/l

Planche IX



courbe 8

Variation de la vitesse de dissolution du cuivre dans 2 bains de polissage chimique types SUBU 5 et SUBU 20

Tôle brute

- 25 µm

FERTHOMETER

PRUEFER: PHILIPPOUSSIS

DATUM: 16-9-85

WERKSTUECK: REF

TRASTER: HT 25/3 227 69

LT 4,80 MM

λ 0,25 MM

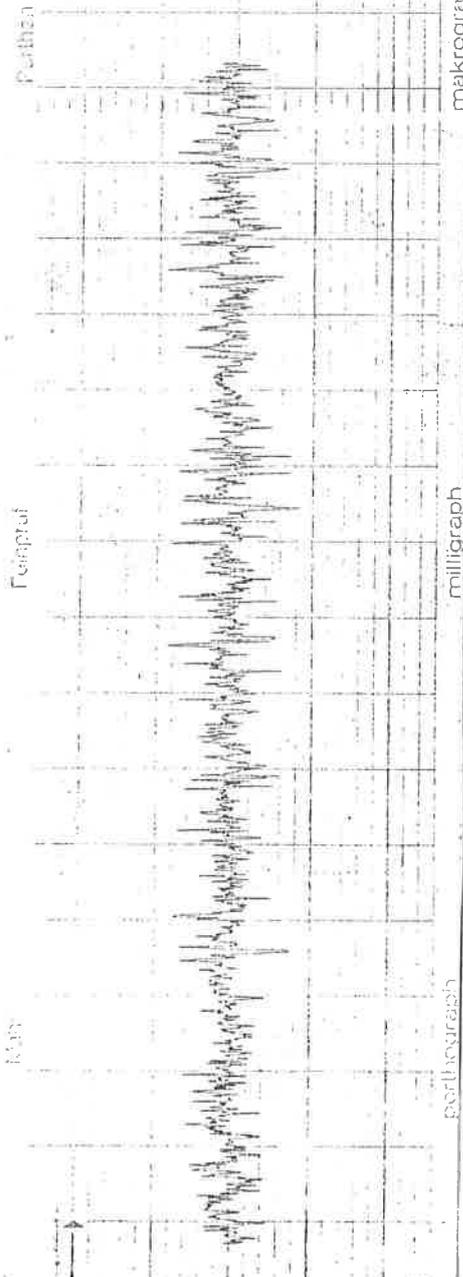
RA N3/N4 0,185 µM

RT 1,887 µM

PROFIL R

↑10MM 250 µM

→10MM 1,000 µM



FERTHOMETER

PRUEFER:

DATUM:

WERKSTUECK: N° 40

TRASTER:

LT 4,80 MM

λ 0,25 MM

RA N3/N4 0,076 µM

RT 0,627 µM

PROFIL R

↑10MM 250 µM

→10MM 1,000 µM

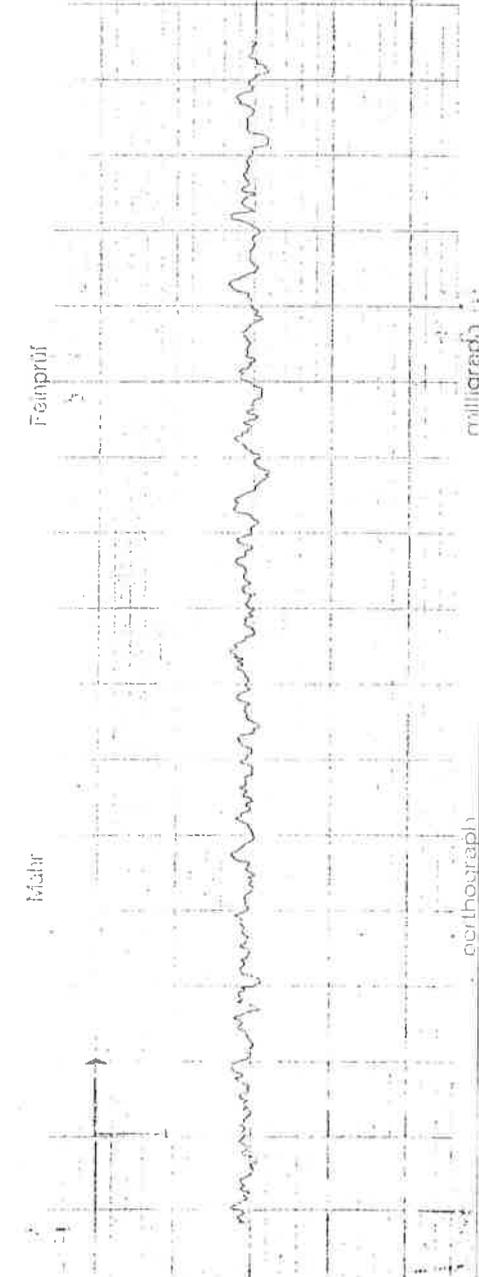
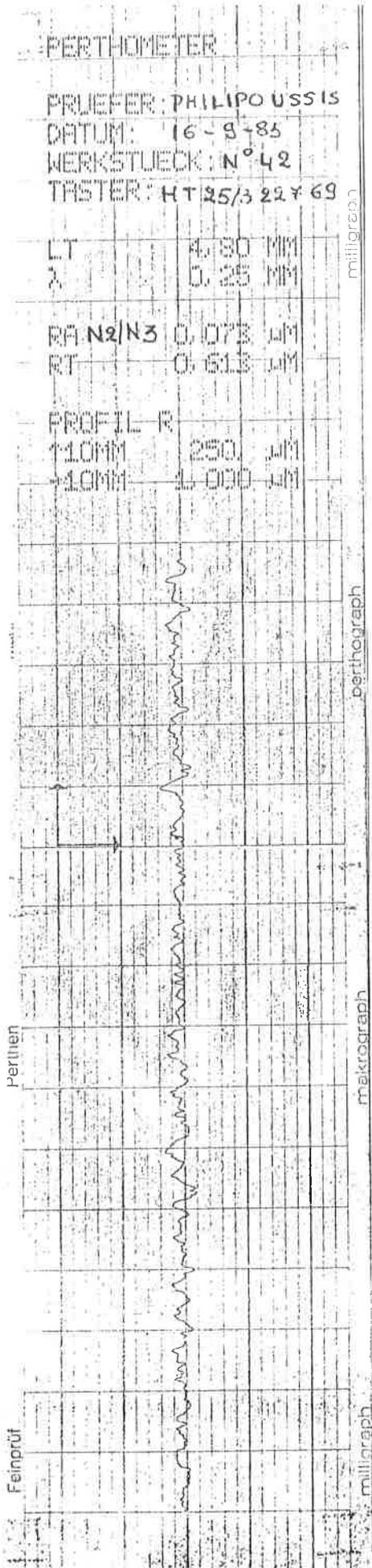


Planche XI

- 75 μm



- 85 μm

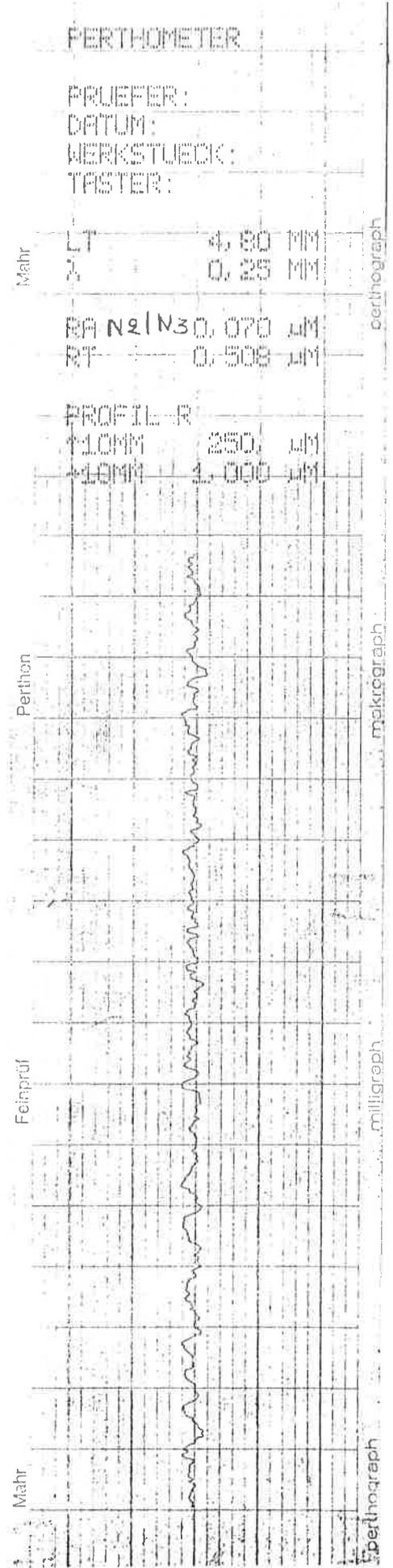
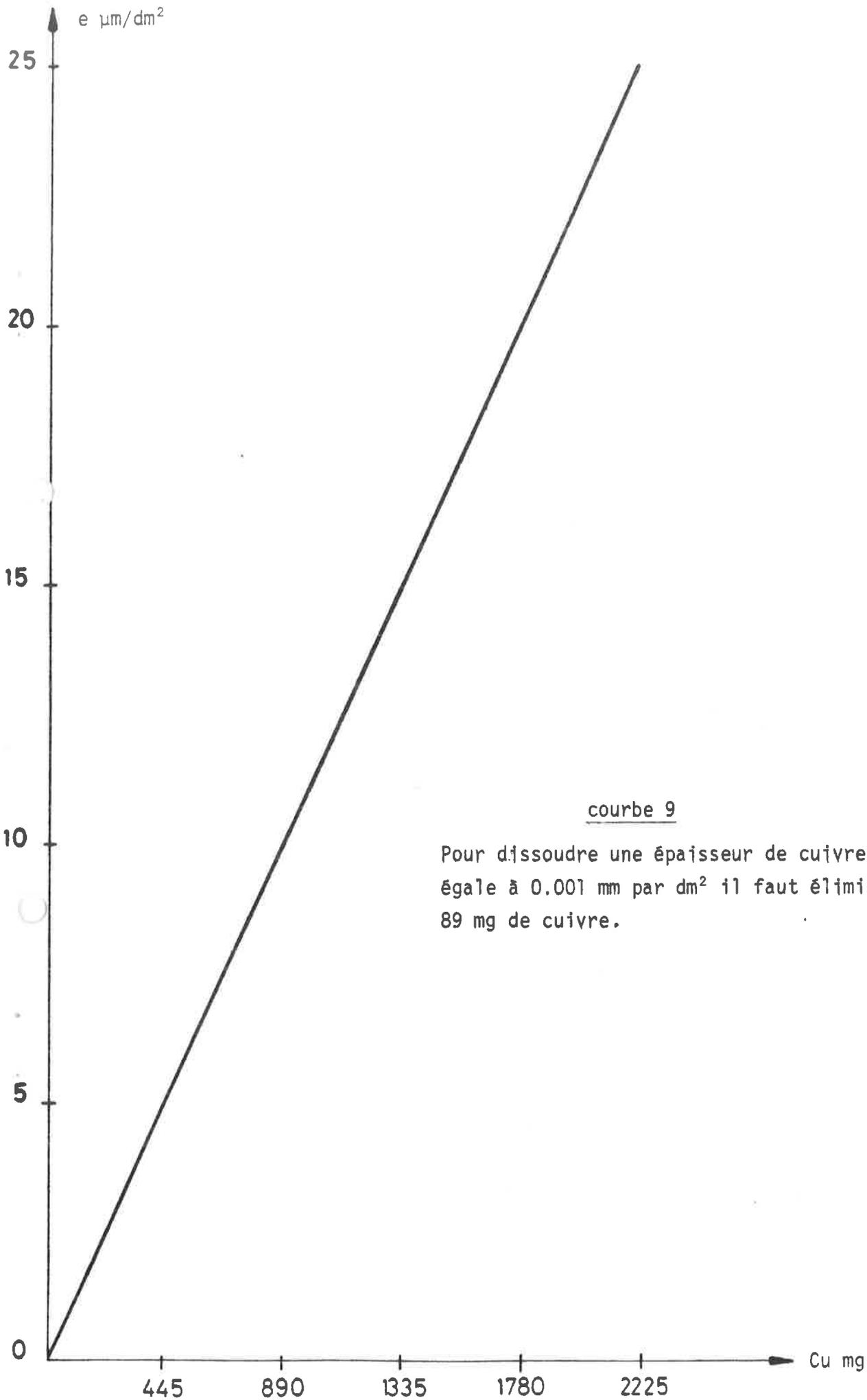


Planche XII



courbe 9

Pour dissoudre une épaisseur de cuivre égale à 0.001 mm par dm^2 il faut éliminer 89 mg de cuivre.

