

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 551 077

②1 N° d'enregistrement national :

84 05235

⑤1 Int Cl⁴ : C 09 K 13/04; C 23 F 1/02; H 05 K 3/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 3 avril 1984.

③0 Priorité : US, 22 août 1983, n° 524,965.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 1^{er} mars 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *DART INDUSTRIES INC. — US.*

⑦2 Inventeur(s) : Kwee Chang Wong.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Compositions nouvelles pour la dissolution de métaux et procédé de dissolution.

⑤7 Composition de dissolution de métaux, utilisables en par-
ticulier dans la fabrication de circuits électroniques imprimés.

On obtient des vitesses améliorées de dissolution de métaux
lorsqu'on utilise une solution contenant de l'acide sulfurique, du
peroxyde d'hydrogène et une lactone, telle que de la gamma-
buryrolactone, de la epsilon-caprolactone ou de la gamma-valé-
rolactone.

IN 2 551 077 - A1

Compositions nouvelles pour la dissolution de métaux et
procédé de dissolution

La présente invention est relative à la dissolution
de métaux dans un bain aqueux contenant de l'acide sulfurique et
du peroxyde d'hydrogène, et en particulier à une nouvelle composition
de bain pouvant assurer la dissolution à des vitesses élevées. Suivant
5 l'un de ses aspects particuliers, l'invention concerne la gravure du
cuivre dans la production de plaquettes à circuit imprimé.

Comme on le sait, dans la fabrication de circuits
électroniques imprimés, on utilise un stratifié de cuivre et d'une matiè-
re résistant à la gravure, habituellement une matière plastique. Un
10 procédé courant de fabrication des circuits consiste à masquer le dessin
désiré sur la surface en cuivre du stratifié par une matière de masque
protectrice, qui est imperméable à l'action d'une solution de gravure.
Lors d'une phase ultérieure de gravure, les zones non protégées du
cuivre sont attaquées et enlevées, tandis que les zones masquées restent
15 intactes et forment le circuit désiré supporté par la matière plastique.
La matière de masque peut être une matière plastique, une encre
ou une soudure.

Au cours des quelques dernières années, l'industrie
s'est de plus en plus orientée vers des systèmes de peroxyde d'hydrogène-
20 ne-acide sulfurique pour la gravure des plaquettes à circuit électronique,
du fait du faible coût des solutions de gravure et de la facilité relative
avec laquelle les restes de cuivre intéressants peuvent être récupérés
des solutions de gravure épuisées.

Toutefois, il existe de nombreux problèmes liés à
25 l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme ingrédient dans les produits
d'attaque. Il est bien connu que la stabilité du peroxyde d'hydrogène

dans une solution d'acide sulfurique-peroxyde d'hydrogène est affectée par la présence d'ions de métaux lourds, tels que des ions de cuivre. De ce fait, au fur et à mesure que la gravure se développe et que la teneur en ions de cuivre du produit d'attaque augmente en conséquence, la vitesse de gravure subira une forte chute du fait de la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans le bain de gravure, qui sera rapidement épuisé. Afin d'améliorer la capacité de ces produits d'attaque, on a suggéré et utilisé divers stabilisants avec un certain succès pour diminuer la décomposition du peroxyde d'hydrogène due à la présence des ions de cuivre.

Bien que l'on puisse arriver à retarder fortement la décomposition du peroxyde d'hydrogène provoquée par les ions métalliques grâce à l'addition d'un stabilisant approprié, les vitesses de gravure des produits d'attaque stabilisés à base de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique sont, d'une façon générale, très faibles et nécessitent une amélioration, en particulier aux concentrations élevées en ions de cuivre. On a par conséquent suggéré, dans l'art antérieur, d'ajouter un catalyseur ou un activateur pour améliorer la vitesse de gravure. Des exemples particuliers d'un catalyseur de ce genre sont les ions métalliques décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.597.290, tels que les ions argent, mercure, palladium, or et platine, qui ont tous un plus faible potentiel d'oxydation que celui du cuivre. D'autres exemples sont ceux qui ont été donnés dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.293.093, à savoir la phénacétine, le sulfathiazole et l'ion argent, ou les diverses combinaisons de l'un quelconque de ces trois composants avec des acides dibasiques, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.341.384, ou avec les phénylurées ou les acides benzoïques du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.407.141, ou avec les composés d'urée et de thiourée du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.668.131.

Un autre problème souvent rencontré lorsqu'on utilise des produits d'attaque à base de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique est que les vitesses de gravure sont influencées de façon néfaste

par la présence de quantités même petites d'ions chlorure ou bromure, et habituellement on ne peut pas utiliser l'eau de ville ordinaire dans la préparation de la solution de gravure. Il est par conséquent nécessaire que ces ions soient séparés, soit par une désionisation de l'eau, 5 soit par précipitation des ions de contamination, par exemple avec des ions d'argent ajoutés sous la forme d'un sel d'argent soluble.

Bien que les ions d'argent semblent ainsi apporter une solution universelle au problème des faibles vitesses de gravure, dont il a été question ci-dessus, ainsi qu'au problème créé par la présence d'une teneur en ions chlorure et bromure libres, il existe encore 10 certains désavantages créés par l'utilisation d'ions d'argent dans la préparation des solutions de gravure de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique. L'un de ces désavantages est le coût élevé de l'argent. Un autre est que les ions d'argent n'améliorent pas encore la vitesse 15 de gravure autant qu'on le voudrait.

Un but de la présente invention est en conséquence de prévoir une composition aqueuse nouvelle, très efficace, pour la dissolution de métaux.

Un autre but est de prévoir un procédé amélioré 20 pour la dissolution de métaux, par exemple du cuivre ou des alliages de cuivre, à des vitesses élevées.

Un autre but encore de l'invention est de prévoir une composition et un procédé de gravure, qui soient insensibles à des concentrations relativement élevées en ions chlorure et bromure.

25 D'autres buts encore de l'invention apparaîtront plus clairement de la description suivante.

Suivant la présente invention, on prévoit une composition qui comprend une solution aqueuse d'environ 0,2 à environ 4,5 moles d'acide sulfurique par litre, d'environ 0,25 à environ 8 moles de peroxyde d'hydrogène par litre, et d'une quantité, efficace du point 30 de vue catalytique, d'une lactone, en particulier de gamma-butyrolactone, de epsilon-caprolactone ou de gamma-valérolactone.

On arrive à des vitesses de dissolution des métaux,

qui sont nettement améliorées, lorsque la concentration du catalyseur est maintenue à environ 2 millimoles par litre et plus. La concentration devrait de préférence se situer dans l'intervalle d'environ 5 à environ 50 millimoles par litre, bien que l'on puisse également utiliser des
5 valeurs plus élevées encore. Il n'y a cependant pas d'avantage particulier supplémentaire à utiliser de telles quantités excédentaires.

La concentration de la solution en acide sulfurique devrait être maintenue entre environ 0,2 et environ 4,5 moles par litre, de préférence entre environ 0,3 et 4 moles par litre. La concen-
10 tration de la solution en peroxyde d'hydrogène devrait, d'une façon générale, être de l'ordre d'environ 0,25 à environ 8 moles par litre, en étant de préférence limitée à une valeur de 1 à environ 4 moles par litre.

La partie restante de la solution est constituée par
15 de l'eau qui ne nécessite pas de prétraitement spécial quelconque pour séparer les ions chlorure et bromure libres jusqu'au taux traditionnel de 2 ppm ou moins. Il n'est pas nécessaire non plus d'ajouter des composés quelconques, tels qu'un sel d'argent soluble, à la solution pour précipiter les souillures de bromure et de chlorure, qui sont norma-
20 lement nuisibles pour le procédé de gravure. On a constaté que les compositions de l'invention peuvent contenir des quantités relativement importantes des souillures, par exemple 50 ppm et même plus, sans effet préjudiciable important sur les vitesses de gravure.

Les solutions peuvent également contenir divers autres
25 ingrédients, tels que l'un quelconque des stabilisants bien connus, utilisés pour contrecarrer la dégradation du peroxyde d'hydrogène, provoquée par les ions de métaux lourds. Des exemples de stabilisants appropriés sont ceux qui ont été décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.537.895 ; 3.597.290 ; 3.649.194 ; 3.801.512 et 3.945.865. Evidem-
30 ment, on peut utiliser de manière également avantageuse l'un quelconque des divers autres composés qui ont un effet stabilisant sur les solutions de traitement de métaux à base de peroxyde d'hydrogène et acidifiées.

En outre, on peut aussi ajouter, suivant les désirs, l'un quelconque des additifs connus permettant d'empêcher la création d'une contre-dépouille, c'est-à-dire une attaque latérale. Des exemples de composés de ce genre sont les composés d'azote décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.597.290 et 3.773.577. Toutefois, dans le cas de la présente invention, l'utilisation de ces additifs n'est pas nécessaire en raison des vitesses de gravure rapides obtenues du fait de l'inclusion du catalyseur de lactone dans les compositions de gravure.

Les solutions sont particulièrement intéressantes dans le fraisage et la gravure chimiques du cuivre et des alliages de cuivre, mais d'autres métaux et alliages peuvent également être dissous grâce aux solutions de la présente invention, par exemple le fer, le nickel, le zinc et l'acier.

Lorsqu'on utilise les solutions pour dissoudre un métal, on utilise les conditions opératoires traditionnelles pour le métal particulier. C'est ainsi que, dans la gravure du cuivre, des températures comprises entre environ 40 et environ 60°C devraient habituellement être entretenues, la température opératoire étant de préférence comprise entre environ 49 et environ 58°C.

Les solutions conviennent très bien comme produits d'attaque lorsqu'on utilise des techniques de gravure par immersion ou pulvérisation. Les vitesses de gravure obtenues avec les compositions de l'invention sont extrêmement rapides ; à titre d'exemple, des temps de gravure de l'ordre d'environ 0,5 à 1 minute sont normaux lorsqu'on attaque par gravure des stratifiés de cuivre contenant 3,05g de cuivre par dm². Du fait de ces vitesses de gravure exceptionnellement élevées, les compositions sont particulièrement intéressantes comme produits d'attaque dans la fabrication de plaquettes à circuit imprimé, où il est nécessaire de traiter un nombre relativement élevé de pièces par unité de temps pour des raisons économiques, ainsi que pour réduire au minimum l'attaque latérale préjudiciable des bords ou la formation désavantageuse d'une contre-dépouille dans ceux-ci,

en dessous de la matière de masque. Un autre avantage important de l'invention est que l'on obtient des gravures propres.

Les Exemples suivants sont donnés pour illustrer plus complètement encore la présente invention.

5 Exemples 1, 2 et 3

On a réalisé des essais de gravure dans un appareil de gravure par pulvérisation DEA-30 avec des produits d'attaque à base de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique. On a traité à 51°C, par les produits d'attaque, des stratifiés de cuivre comportant
10 une couche de cuivre de 3,05 g/dm². La solution de gravure témoin (Exemple 1) contenait 15 % en volume d'acide sulfurique à 66° Bé (2,7 moles/litre), 12 % en volume de peroxyde d'hydrogène à 55 % en poids (2,4 moles/litre) et 73 % en volume d'eau. En outre, la solution contenait 15,75 g/l de sulfate de cuivre pentahydraté et 1 g/l
15 de phénol sulfonate de sodium. La durée de gravure, c'est-à-dire le temps nécessaire pour enlever totalement le cuivre par gravure depuis une plaquette, a été de 6 minutes pour la solution de gravure témoin de l'Exemple 1.

On a réalisé l'Exemple 2 exactement comme l'Exemple
20 1, sauf qu'à la solution de gravure témoin, on a ajouté 2,0 % de gamma-butyrolactone. L'inclusion du catalyseur dans la solution de gravure a provoqué une diminution très importante du temps de gravure, qui est passé de 6 minutes à 1,25 minute, c'est-à-dire que la vitesse de gravure a augmenté d'environ six fois.

On a réalisé l'Exemple 3 exactement comme l'Exemple
25 1, sauf qu'à la solution de gravure témoin, on a ajouté 0,6 % de epsilon-caprolactone. L'inclusion du catalyseur dans la solution de gravure a provoqué une diminution très importante du temps de gravure, qui est passé de 6 minutes à 1,25 minute, c'est-à-dire que la vitesse de
30 gravure a augmenté d'environ six fois.

On a répété le procédé de l'Exemple 3, sauf qu'on a utilisé de la gamma-valérolactone au lieu de la epsilon-caprolactone. On a de même obtenu des réductions du temps de gravure.

Il sera évident pour les spécialistes en ce domaine que de nombreuses variantes et modifications peuvent être apportées aux formes de réalisation particulières décrites, et ce sans sortir pour autant du cadre du présent brevet.

REVENDECATIONS

1. Compositions pour la dissolution de métaux, caracté-
risées en ce qu'elles comprennent une solution aqueuse d'environ 2,0
à environ 4,5 moles d'acide sulfurique par litre, d'environ 0,25 à environ
8 moles de peroxyde d'hydrogène par litre et d'une quantité d'une
5 lactone, qui est efficace du point de vue catalytique.
2. Compositions suivant la revendication 1, caracté-
risées en ce que l'additif est prévu en une concentration d'au moins
environ 2 millimoles par litre, en particulier de l'ordre d'environ 5
à environ 50 millimoles par litre.
- 10 3. Compositions suivant l'une ou l'autre des revendica-
tions 1 et 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre du phénol
sulfonate de sodium comme stabilisant pour réduire l'effet de dégrada-
tion des ions de métaux lourds sur le peroxyde d'hydrogène.
- 15 4. Compositions suivant l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 3, caractérisées en ce que la concentration en peroxyde
d'hydrogène est maintenue entre environ 1 et environ 4 moles par
litre.
- 20 5. Compositions suivant l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 4, caractérisées en ce que la concentration en acide sulfurique
est maintenue entre environ 0,3 et environ 4 moles par litre.
6. Compositions suivant l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 5, caractérisées en ce qu'elles ne contiennent pas plus de
2 ppm d'ions chlorure ou bromure libres.
- 25 7. Compositions suivant l'une ou l'autre des revendica-
tions 1 à 6, caractérisées en ce que la lactone est de la gamma-butyro-
lactone, de la epsilon-caprolactone ou de la gamma-valérolactone.
8. Procédé de dissolution de métaux, caractérisé
en ce qu'il comprend la mise en contact d'un métal avec une solution
aqueuse suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 30 9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé
en ce que le métal est le cuivre ou un alliage de cuivre.
10. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications

8 et 9, caractérisé en ce que la dissolution est réalisée en présence d'ions chlorure ou bromure présents à raison de plus de 2 ppm.