

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 479 275

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 05967

(54) Procédé pour l'électrodéposition de cuivre.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 D 17/10, 3/38.

(22) Date de dépôt..... 25 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 27 mars 1980, n° P 30 12 168.7.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : SCHERING AG, société par actions de droit allemand, résidant en RFA.

(72) Invention de : Wolfgang Dahms.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova, Akerman, Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

L'invention concerne un procédé pour réaliser, par voie galvanique, des dépôts de cuivre brillants et ductiles à partir de bains de cuivrage acides dont la teneur en métal reste constante au cours de l'électrodéposition.

5 On fait ordinairement fonctionner les bains de cuivrage acides avec des anodes solubles en cuivre. Ces dernières sont suspendues dans le bain sous la forme de barres, de tiges ou encore de granulés ou de fragments mis dans des paniers. En tant qu'anodes elles cèdent des ions
10 de cuivre à l'électrolyte en une quantité qui dépend de la quantité de courant selon la loi de Faraday, cela avec un rendement de presque 100 %. On a constaté à ce propos qu'il est bon d'incorporer au cuivre, de manière à former un alliage, une petite quantité de phosphore afin que les anodes, par for-
15 mation d'une pellicule anodique régulière, se dissolvent mieux et ne présentent pas de points de passivité.

De tels bains de cuivrage, surtout ceux qui renferment des composés organiques sulfurés, sont essentiellement utilisés pour le dépôt galvanique de couches
20 de cuivre brillantes et ductiles. Un domaine d'application de choix est celui du renforcement des voies conductrices de circuits imprimés.

Un inconvénient commun à tous les bains de cuivrage acides est que, surtout lorsque les concentrations
25 en acide sont élevées, il se produit non seulement la dissolution anodique des anodes mais encore une dissolution chimique de celles-ci, d'où il résulte que la teneur en cuivre du bain augmente beaucoup. Les bains de ce genre doivent donc être soumis à une surveillance coûteuse et être di-
30 lués de temps en temps car cette forte concentration en cuivre peut nuire à la diffusion du précipité de cuivre et même provoquer une rupture des voies conductrices de circuits imprimés en cas de contrainte thermique.

Il se posait donc le problème technique sui-
35 vant : mettre au point un procédé qui permette de réaliser, par voie galvanique, des dépôts de cuivre brillants et ductiles

à partir de bains de cuivrage acides sans que la teneur en métal subisse de changements.

Ce problème technique est résolu par la présente invention grâce à un procédé du type indiqué ci-dessus
5 caractérisé en ce qu'on utilise des anodes inertes en un métal noble, en alliages de métaux nobles ou en leurs composés, en même temps que des anodes solubles.

Des modes d'exécution particuliers de ce procédé consistent en ce que :

10 - on utilise des anodes inertes en platine, en iridium, en rhodium, en palladium, en or, en ruthénium, en rhénium, en leurs alliages, leurs oxydes ou leurs carbures,

- on utilise des anodes dans lesquelles le rapport des surfaces géométriques des anodes inertes à celles des
15 anodes solubles est compris entre 1 : 1 et 1 : 200, de préférence entre 1 : 5 et 1 : 20,

- les anodes inertes sont en outre pourvues d'un potentiel,

20 - on utilise des bains de cuivrage acides renfermant des composés organiques du soufre.

Au cours du procédé conforme à l'invention la teneur en métal du bain de cuivrage reste pratiquement constante, ce qui, en plus d'être étonnant, est particulièrement avantageux. Ainsi ce procédé convient particulière-
25 ment bien pour le renforcement des voies conductrices de circuits imprimés pouvant être exposés à de fortes contraintes thermiques.

En outre on n'a pas à ajouter aux bains des quantités de brillanteurs aussi fortes que par le passé
30 (leur consommation peut être abaissée jusqu'à 60 %), et l'oxydation, souvent nécessaire en pratique, pour activer les inhibiteurs ou pour détruire les produits de décomposition n'a plus lieu d'être, ce qui constitue des avantages supplémentaires. Le présent inventeur a également trouvé
35 que la macrodiffusion du métal peut même être améliorée.

Les anodes inertes qui sont utilisées selon l'invention en commun avec des anodes solubles en cuivre sont notamment des anodes en un métal noble, en alliages de métaux nobles ou en leurs composés. On citera plus particulièrement, à titre d'exemples, les anodes en platine, en iridium, en rhodium, en palladium, en or (or fin), en ruthénium, en rhénium, ou en leurs alliages, leurs oxydes ou leurs carbures. Ces métaux ainsi que leurs alliages et leurs composés peuvent également être déposés, de préférence en couches minces, sur des matériaux supports inertes, par exemple sur de la magnétite, du titane, du graphite, du plomb ou du tantale.

Le présent inventeur a en outre trouvé que le bain fait preuve, dans l'exécution du procédé conforme à l'invention, des propriétés les meilleures lorsque le rapport des surfaces géométriques de l'anode inerte à celles de l'anode soluble est compris entre 1 : 1 et 1 : 200, de préférence entre 1 : 5 et 1 : 20.

Par "surface géométrique" on entend ici la surface que l'on calcule en faisant le produit de la longueur par la largeur des faces des anodes qui sont tournées vers la cathode, les micro-irrégularités étant négligées dans le calcul.

L'inventeur a en outre constaté, à sa grande surprise, que la surface de l'anode inerte peut même être abaissée jusqu'à 1 % de la surface géométrique totale des anodes si l'on commande les anodes séparément. Cela se fait au moyen d'une source supplémentaire de courant continu qui règle sélectivement la force d'oxydation et, chose étonnante, diminue la surface requise de l'anode inerte. Ainsi, l'anode inerte est munie en supplément d'un potentiel anodique de sorte qu'elle est encore plus positive que l'anode soluble en cuivre.

Comme bains de cuivrage acides on peut utiliser des bains ayant des compositions usuelles.

On se sert généralement d'un bain aqueux ayant la composition suivante :

Sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de 50 à 250 g / litre,
de préférence de 60 à 80 g / litre,

Acide sulfurique de 50 à 250 g / litre,
de préférence de 180 à 220g / litre,

5 Chlorure de sodium de 0,05 à 0,25g/litre,
de préférence de 0,06 à 0,1 g/litre.

Au lieu du sulfate de cuivre on peut utiliser, au moins partiellement, d'autres sels de cuivre. De même, l'acide sulfurique peut être remplacé, partiellement ou
10 totalement, par l'acide fluoroborique, l'acide phosphorique ou d'autres acides. Le bain peut également être préparé avec une teneur en chlorure nul.

Le bain peut en outre contenir des brillanters et/ou des mouillants usuels.

15 Les conditions opératoires du bain sont les suivantes :

pH : inférieur à 1
Température : de 15 à 35°C, de préférence 25°C,
20 Densité de courant cathodique : de 0,5 à 8,2 A/dm², de préférence de 2 à 4 A/dm².

Le brassage de l'électrolyte se fait par insufflation d'air propre, à un débit tel que la surface de l'électrolyte bouillonne fortement.

25 Il est particulièrement avantageux toutefois d'utiliser des bains de cuivrage acides contenant, comme additifs, des composés organiques du soufre dans lesquels le soufre peut être, du point de vue formel, divalent, tétra-
30 valent et/ou hexavalent ou polymère. On a en effet constaté que ces inhibiteurs sulfurés, du fait de l'emploi simultané d'anodes inertes et d'anodes solubles, sont maintenus dans un état d'équilibre redox optimal. Cet établissement de l'équilibre redox est d'une extrême importance lorsque la surface anodique est très grande par rapport à la surface
35 cathodique.

Comme composés organiques du soufre on utilisera de préférence ceux qui sont cités dans le tableau suivant.

	Composé organique du soufre	Concentration préférée en g/litre
5	Sel sodique du N,N-diéthyl- dithiocarbamate de sulfo-3 propyle	0,01 - 0,1
	(Mercaptobenzothiazolyl-2)-3 propane-sulfonate de sodium	0,02 - 0,1
10	Mercapto-3 propane-sulfonate-1 de sodium	0,005 - 0,1
	Sel disodique du thiophosphate d'O-éthyle et de bis-(sulfo-3 propyle)	0,01 - 0,15
15	Sel trisodique du thiophosphate de tris-(sulfo-3 propyle)	0,02 - 0,15
	Isothiocyanato-propane-sulfonate de sodium	0,05 - 0,2
	Acide thioglycolique	0,001 - 0,003
20	Ethylène-dithio-bis-(propane- sulfonate de sodium)	0,01 - 0,1
	Thioacétamide-S-propylsulfonate de sodium	0,005 - 0,03
25	Sel disodique du sulfure de bis-(sulfo-3 propyle)	0,01 - 0,1

Il est également possible d'utiliser des inhibiteurs à base de composés du sélénium, chacun isolément ou en mélange avec les composés sulfurés.

30 Les exemples suivants illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1 :

Pour faire fonctionner un bain de cuivrage de 10 litres on relie deux plaques de cuivre au moyen d'un rail anodique et on les branche comme anodes. La surface géométrique des deux côtés faisant face à la cathode est 35 d'environ 4,0 dm². Comme cathode on utilise une plaque

conductrice d'une surface géométrique de $0,5 \text{ dm}^2$. La composition de l'électrolyte à base de cuivre est la suivante :

80 g/ litre de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$)
 180 g/litre d'acide sulfurique concentré et
 5 0,08 g/litre de chlorure de sodium.

A titre de brillanteurs on ajoute :
 0,6 g/litre de polypropylène-glycol (A) et
 0,02 g/litre du sel sodique de l'acide mercapto-3 propane-
 sulfonique-1 (B).

10 La consommation du composé (B) est déterminée par des essais en cellule de Hull, et la croissance de la teneur en métal est mesurée par analyse.

Le dépôt est légèrement voilé, et, dans le domaine le plus bas de la densité de courant, il est mat.

15 On répète ensuite cet essai en utilisant en outre, comme anode inerte, deux plaques en titane platiné étiré. Ces plaques sont fixées au même rail anodique de telle façon qu'il y ait, sur chacun des côtés de la cuve, une bande de titane platiné et une plaque de cuivre.

20 Le rapport entre la surface de l'anode inerte et la surface géométrique totale des anodes est de 10 %. On obtient les résultats consignés dans le tableau suivant.

25	Surface de l'anode inerte en % par rapport à la surface anodique totale	Consommation du composé B pour 10 000 Ah en g	Augmentation (+) ou diminution (-) de la teneur en métal, en g/litre, pour 10 000 Ah
	0	3,0	+ 11
30	10	1,2	+ 0

Dans le cas où le se sert de l'anode inerte on observe un net affaiblissement de la zone mate, que l'on ne pourrait supprimer, sans cela, qu'en ayant recours à du per-
 35 sulfate de sodium.

Ces résultats montrent que l'utilisation simultanée, conforme à l'invention, d'une anode inerte en métal noble et d'anodes solubles en cuivre abaisse beaucoup la consommation en composé organique du soufre et supprime l'augmentation de la concentration en ions métalliques. En outre l'emploi d'agents d'oxydation est évité.

EXEMPLE 2 :

En opérant comme à l'exemple 1 on utilise deux anodes en cuivre mais cette fois-ci en même temps qu'une anode en or fin servant d'anode inerte. Celle-ci n'est toutefois pas reliée aux paniers en titane par un rail anodique mais est chargée d'un potentiel anodique supplémentaire de sorte qu'elle est encore plus positive que les anodes en cuivre. Le potentiel supplémentaire est obtenu par un deuxième redresseur. La surface représente alors 2 % de la surface géométrique anodique totale. Le potentiel de l'anode en or fin est d'abord réglé de telle façon que la formation d'oxygène soit tout juste visible. Il faut ensuite abaisser le potentiel d'environ 10 à 20 % pour obtenir les meilleurs résultats.

Le potentiel entre la cathode et l'anode de cuivre est de 1,4 volt, et le potentiel entre les deux anodes est de 0,6 volt.

Bien que le rapport entre la surface de l'anode inerte et la surface géométrique anodique totale ne soit que de 2 %, la consommation est de 1,4 g du composé (B) pour 10 000 Ah. On n'observe pas d'augmentation de la concentration en métal. Le résultat montre qu'au moyen d'un potentiel supplémentaire on peut diminuer la surface requise de l'anode inerte, ce qui est extrêmement intéressant du point de vue économique dans le cas d'anodes en métal noble. Les autres avantages du procédé conforme à l'invention sont néanmoins totalement conservés.

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

- 1.- Procédé pour la réalisation, par voie galvanique, de dépôts de cuivre brillants et ductiles à partir de bains de cuivrage acides dont la teneur en métal reste
5 constante au cours de l'électrodéposition, procédé caractérisé en ce qu'on utilise des anodes inertes en un métal noble, en alliages à base de métaux nobles ou en leurs composés, en même temps que des anodes solubles.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé
10 en ce qu'on utilise des anodes inertes en platine, en iridium, en rhodium, en palladium, en or, en ruthénium, en rhénium, ou en leurs alliages, oxydes ou carbures.
- 3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des anodes dans lesquelles le rapport
15 entre les surfaces géométriques de l'anode inerte et celles de l'anode soluble est compris entre 1:1 et 1:200, de préférence entre 1:5 et 1:20.
- 4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anode inerte est en outre munie d'un po-
20 tentiel.
- 5.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des bains de cuivrage acides renfermant des composés organiques du soufre.
- 6.- Procédé selon la revendication 1, appliqué
25 au renforcement des voies conductrices de circuits imprimés.
- 7.- Application d'anodes inertes associées à des anodes solubles dans des bains de cuivrage acides selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.