

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 01821**

---

(54) Bains de dépôt électrolytique de cuivre, contenant un composé de brillance à radical phtalocyanine substitué.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 25 D 3/38.

(22) Date de dépôt..... 30 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 19 février 1980, n° 122.204.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 21-8-1981.

---

(71) Déposant : Société dite : OXY METAL INDUSTRIES CORPORATION, résidant en EUA.

(72) Invention de : Daniel Joseph Combs.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Novapat, cabinet Chereau,  
107, bd Pereire, 75017 Paris.

## 1.

La présente invention se rapporte, en général, à une composition et à un procédé pour le dépôt électrolytique de cuivre, et, plus particulièrement, à une composition et à un procédé pour le dépôt électrolytique de cuivre à partir de  
5 bains acides aqueux de revêtement de cuivre, spécialement à partir de bains au fluoroborate et au sulfate de cuivre. Plus spécifiquement, la présente invention se rapporte à l'utilisation d'un nouvel agent de brillance ou de brillantage, de préférence en relation avec des agents de brillance supplémentaires pour produire des dépôts de cuivre brillants, ductiles et  
10 uniformes avec une bonne brillance dans les évidements sur des substrats métalliques, dans une large gamme de concentrations de bains et de densités de courant opératoires.

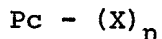
On a utilisé jusqu'à présent ou on a proposé d'utiliser un grand nombre de compositions et de procédés incorporant divers agents additifs pour le dépôt électrolytique de dépôts de cuivre brillants, uniformes et ductiles à partir de bains aqueux acides de revêtement électrolytique de cuivre. A titre typique parmi ces procédés et ces compositions de la technique  
15 antérieure, il y a ceux décrits dans les brevets américains n° 3.267.010, n° 3.328.273, n° 3.770.598 et n° 4.110.176. Selon les enseignements du brevet américain n° 3.267.010, on a trouvé que des dépôts de cuivre brillants, uniformes et ductiles  
20

## 2.

peuvent être produits à partir d'un bain aqueux acide de revêtement électrolytique de cuivre incorporant un polymère de 1,3-dioxolane soluble dans le bain, de préférence en relation avec des agents de brillance supplémentaires comprenant des composés de sulfure organique; le brevet américain n° 3.328.273 enseigne l'utilisation d'un composé de polyéther soluble dans le bain, contenant au moins 6 atomes de carbone, en tant qu'agent de brillance, de préférence en relation avec des composés de polysulfure aliphatique; le brevet américain n° 3.770.598 enseigne l'utilisation d'un produit réactionnel, soluble dans le bain, de polyéthylèneimine et d'un agent d'alkylation pour produire un composé azoté quaternaire en tant que produit de brillance, de préférence en relation avec des polysulfures aliphatiques, des sulfures organiques et/ou des composés de polyéther, alors que le brevet américain n° 4.110.176 enseigne l'utilisation d'un poly(sel d'ammonium quaternaire d'alcanol), soluble dans le bain, en tant qu'agent de brillance tel que produit par la réaction d'une polyalkylèneimine avec un oxyde d'alkylène.

Alors que les compositions et les procédés décrits dans les brevets américains mentionnés précédemment fournissent d'excellents dépôts de cuivre, brillants, ductiles et uniformes, les compositions de bain et le procédé de la présente invention, fournissent encore d'autres améliorations dans de nombreux cas, au point de vue de la ductilité, de l'uniformisation et de la brillance du dépôt de cuivre, particulièrement dans des zones d'évidement.

Les avantages de la présente invention sont atteints par une composition et un procédé pour le dépôt électrolytique de cuivre à partir de bains de revêtement aqueux acides contenant une quantité fournissant la brillance (ou le brillantage), d'un composé comprenant un radical phtalocyanine substitué soluble dans le bain. Plus particulièrement, le bain acide aqueux est du type au sulfate et au fluoroborate de cuivre et incorpore un radical phtalocyanine substitué ayant la formule développée :



3.

où :

Pc est un radical phtalocyanine;

X est  $-\text{SO}_2\text{NR}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{CH}_2\text{SC}(\text{NR}_2)_2^+\text{Y}^-$ ;

R<sub>2</sub> est H, un groupe alkyle contenant 1 à 6 atomes de  
5 carbone, un groupe aryle contenant 6 atomes de carbone, un  
groupe aralkyle contenant 6 atomes de carbone dans la partie  
aryle et 1 à 6 atomes de carbone dans la partie alkyle, un  
groupe hétérocyclique contenant 2 à 5 atomes de carbone et au  
moins 1 atome d'azote, d'oxygène, de soufre ou de phosphore,  
10 et les radicaux alkyles, aryles, aralkyles et hétérocycliques,  
comme définis ci-dessus, contenant 1 à 5 groupes amino, hydro-  
xy, sulfoniques ou phosphoniques;

n vaut 1-6;

Y est un halogène ou un sulfate d'alkyle contenant 1  
15 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle; et

M est H, Li, Na, K ou Mg.

Les composés ayant la formule développée précédente  
ont une solubilité dans le bain d'eau au moins environ 0,1 milli-  
gramme par litre (mg/l).

20 Les caractéristiques du cuivre déposé par voie  
électrolytique, selon les aspects procédé et compositions de la  
présente invention, sont encore renforcées selon une mise en  
pratique préférée dans laquelle des agents de brillance ou  
de brillantage secondaires comprenant des polysulfures alipha-  
25 tiques, des sulfures organiques et/ou des composés de polyéther  
sont employés en relation avec l'agent de brillance principal,  
à radical phtalocyanine substitué. L'agent de brillance à ra-  
dical phtalocyanine peut être exempt de métal, ou peut conte-  
nir un métal stable divalent ou trivalent, tel que le cobalt,  
30 le nickel, le chrome, le fer ou le cuivre, ainsi que des mélan-  
ges de ces métaux, parmi lesquels le cuivre constitue le  
métal préféré.

Selon les aspects procédé de la présente invention,  
le bain aqueux acide de revêtement électrolytique peut être  
35 mis en fonctionnement à des températures allant d'environ 15  
jusqu'à environ 50°C et sous des densités de courant allant  
d'environ 0,05 à environ 40,0 ampères par décimètre carré.

## 4.

Des avantages supplémentaires de la présente invention apparaîtront d'après la description des exemples de réalisation préférés, en relation avec les exemples ci-joints.

5 Selon les aspects procédé et compositions de la présente invention, on emploie des bains aqueux acides de revêtement de cuivre qui sont du type acide au fluoroborate de cuivre ou du type acide au sulfate de cuivre. Selon la mise en pratique classique, les bains acides aqueux au sulfate de cuivre contiennent typiquement environ 180 à environ 250 grammes par litre (g/l)  
10 de sulfate de cuivre et environ 30 à environ 80 g/l d'acide sulfurique. Les bains acides au fluoroborate de cuivre selon la pratique de la technique antérieure contiennent typiquement environ 150 à environ 600 g/l de fluoroborate de cuivre et jusqu'à environ 60 g/l d'acide fluoroborique. On a trouvé que des  
15 bains aqueux acides de revêtement des types précédents incorporant les agents de brillance de la présente invention peuvent être mis en fonctionnement dans des conditions de teneur élevée en acide et de faible teneur en cuivre. En conséquence, même lorsque ces bains contiennent une quantité aussi faible qu'en-  
20 viron 7,5 g/l de cuivre et une quantité aussi élevée que 350 g/l d'acide sulfurique ou 350 g/l d'acide fluoroborique, on obtient encore d'excellents résultats de revêtement.

Selon les aspects procédé de la présente invention, les bains acides de revêtement de cuivre de la présente invention  
25 sont typiquement mis en fonctionnement sous des densités de courant allant d'environ 1,0 à environ 10,0 ampères par décimètre carré, bien que des densités de courant aussi faibles qu'environ 0,05 ampère par décimètre carré jusqu'à des valeurs aussi élevées qu'environ 40,0 ampères par décimètre carré puissent être employées dans des conditions appropriées. De préférence, on emploie des densités de courant d'environ 1,0 à environ 5,0 ampères par décimètre carré. Dans les conditions de revêtement où une agitation importante est présente, des densités  
30 de courant supérieures allant jusqu'à environ 40,0 ampères par décimètre carré peuvent être employées et, dans ce but, on peut utiliser une agitation par l'air, une agitation par tige cathodique et/ou une agitation de solution.

## 5.

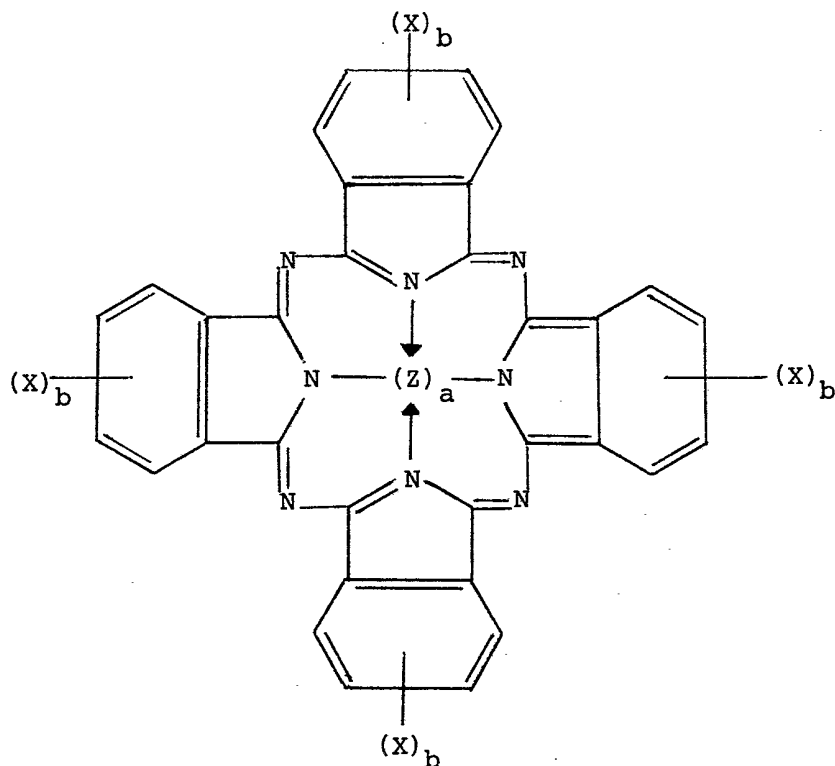
La température de fonctionnement des bains de revêtement peut aller d'environ 15°C jusqu'à une valeur aussi élevée qu'environ 50°C, des températures d'environ 21°C à environ 36°C étant typiques.

5           Le bain aqueux acide contient aussi de manière souhaitable des ions halogénures tels que des anions chlorures et/ou bromures, qui sont typiquement présents en quantités ne dépassant pas environ 0,5 g/l.

10           En plus, de ce qui précède, le bain de revêtement acide de cuivre de la présente invention contient, en tant que nouvel agent de brillance ou de brillantage, une quantité, fournissant la brillance, d'un composé soluble dans le bain comprenant un radical phtalocyanine substitué qui peut être exempt de métal, ou qui peut contenir un métal stable divalent  
15           ou trivalent lié par coordination des atomes d'azote d'is-indole de la molécule, ce métal étant choisi dans le groupe se composant de cobalt, de nickel, de chrome, de fer ou de cuivre, ainsi que des mélanges de ces métaux, parmi lesquels le cuivre est le métal le plus typique et celui qu'on préfère. A cet  
20           égard, on a l'intention d'indiquer que le nouvel agent de brillance peut être constitué par un mélange de composés de phtalocyanine substitués qui contiennent les mêmes métaux ou des métaux différents provenant du groupe indiqué.

25           Le composé de phtalocyanine substitué, qui peut être employé de manière satisfaisante dans la mise en pratique de la présente invention, est un composé ayant une solubilité dans le bain d'au moins environ 0,1 milligramme par litre (mg/l) qui correspond à la formule développée :

6.



où :

X est tel que défini précédemment;

Z est Ni, Co, Cr, Fe ou Cu;

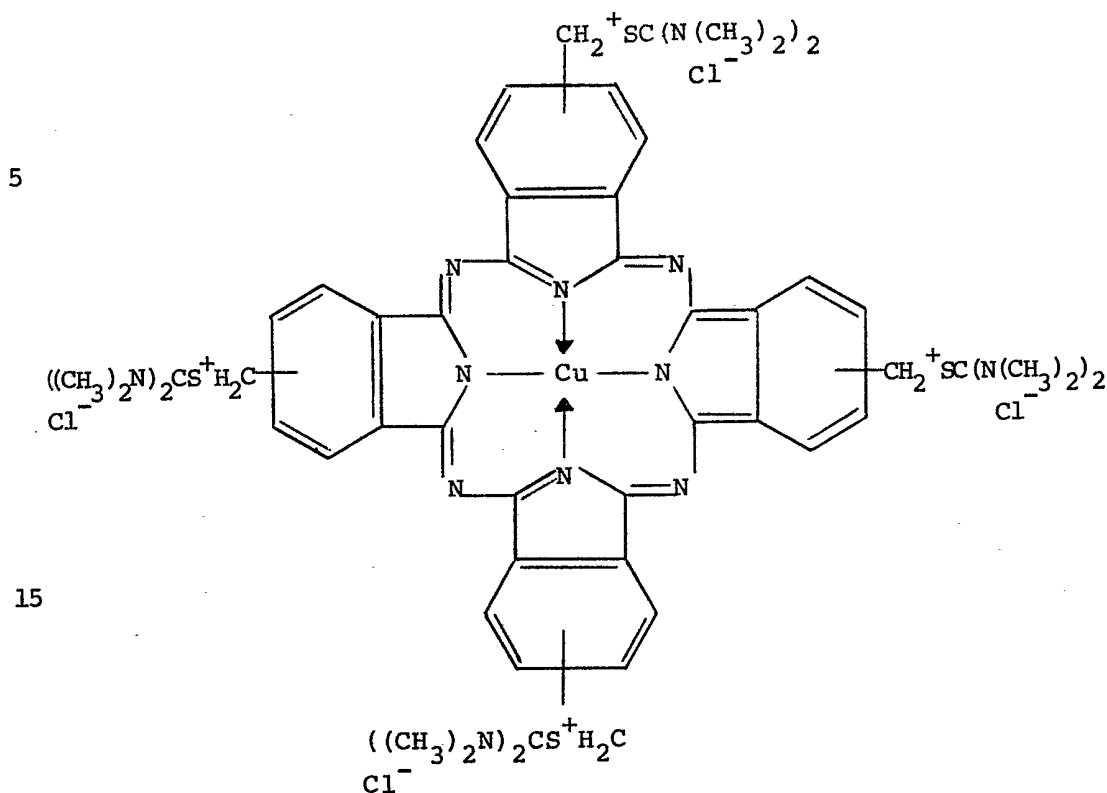
a est 0-1; et

b est 0-2, pourvu, cependant, que le nombre total de substituants X soit 1-6.

Les composés de phtalocyanine selon la formule développée précédente et leurs procédés de préparation sont bien connus dans la technique. Des exemples de ces composés sont indiqués dans le compte-rendu fourni dans Rodds Chemical Carbon Compounds, 2ème édition 1977, volume 4B, pages 334-339, dans Colour Index Number 74280 par the Society of Dyers and Colourers, Angleterre, et dans les références qui y sont citées.

Un composé de phtalocyanine spécifiquement préféré, qui tombe dans la formule précédente, est le produit dit Bleu Alcian qui a la formule développée suivante :

7.



Typiquement, le produit dit Bleu Alcian peut être préparé par réaction du dérivé de cuivre de phtalocyanine avec du formaldéhyde en présence d' $\text{AlCl}_3$  et de  $\text{HCl}$  et puis par réaction du produit résultant avec la N-tétraméthylthiourée pour former le produit dit Bleu Alcian.

L'agent de brillantage ou de brillance constitué de phtalocyanine est employé dans le bain acide de revêtement de cuivre en quantité fournissant la brillance qui peut être aussi faible qu'environ 0,1 mg/l et qui peut s'élever jusqu'à des concentrations allant jusqu'à environ 10 g/l, des quantités allant d'environ 2 à environ 60 mg/l étant préférées pour la plupart des situations de revêtement. L'incorporation de l'agent de brillantage ou de brillance à base de phtalocyanine fournit une amélioration d'uniformisation et de brillance du cuivre déposé par voie électrolytique, particulièrement dans des zones à évi-

En plus de l'agent de brillance à base de phtalocyanine-

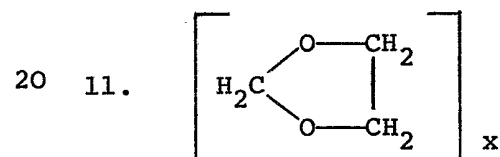
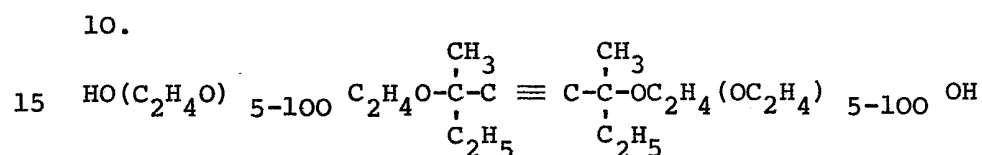
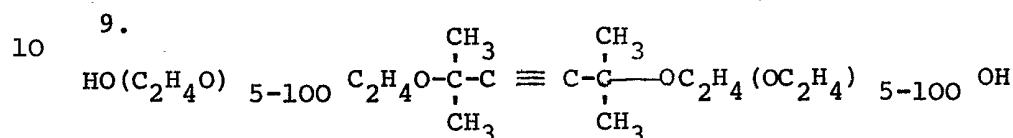
ne, on a trouvé avantageux, selon la mise en pratique de la présente invention, d'incorporer au moins un agent de brillance supplémentaire des types connus dans la technique, pour renforcer encore la brillance, la ductilité et l'uniformisation du cuivre déposé par voie électrolytique. On comprend, 5 parmi ces additifs supplémentaires des bains, divers composés de polyéther solubles dans le bain. Les polyéthers très préférés sont ceux contenant au moins 6 atomes d'oxygène d'éther et ayant un poids moléculaire d'environ 150 à 1 million. Parmi 10 les divers composés de polyéther qui peuvent être utilisés, on a obtenu d'excellents résultats avec les polypropylèneglycols et les polyéthylèneglycols, comprenant des mélanges de ces produits, ayant un poids moléculaire moyen d'environ 600 15 à 4.000, et des alcools aromatiques alcoxylés ayant un poids moléculaire d'environ 300 à 2.500. Des exemples de divers composés de polyéther préférés qui peuvent être utilisés sont ceux présentés ci-après dans le tableau. De manière souhaitable, les bains de revêtement de la présente invention contiennent ces composés de polyéther en quantités comprises dans la 20 gamme d'environ 0,001 à 5 grammes par litre, les concentrations inférieures étant généralement utilisées avec les polyéthers à poids moléculaires supérieurs.

TABLEAU

|    |                         |                                                        |
|----|-------------------------|--------------------------------------------------------|
| 25 | <u>Polyéthers</u>       |                                                        |
|    | 1. Polyéthylèneglycols  | (Poids moléculaire moyen 400 - 1.000.000)              |
|    | 2. Naphtols éthoxylés   | (Contenant 5-45 moles de groupes d'oxyde d'éthylène)   |
| 30 | 3. Naphtols propoxylés  | (Contenant 5-25 moles de groupes d'oxyde de propylène) |
|    | 4. Nonylphénol éthoxylé | (Contenant 5-30 moles de groupes d'oxyde d'éthylène)   |
| 35 | 5. Polypropylèneglycols | (Poids moléculaire moyen 350 - 1.000)                  |

TABLEAU (Suite)

|   |                                                                            |                                                          |
|---|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
|   | 6. Copolymères séquencés de polyoxyéthylène et de polyoxypropylène-glycols | (Poids moléculaire moyen 350 - 250.000)                  |
| 5 | 7. Phénols éthoxylés                                                       | (Contenant 5 - 100 moles de groupes d'oxyde d'éthylène)  |
|   | 8. Phénols propoxylés                                                      | (Contenant 5 - 25 moles de groupes d'oxyde de propylène) |



où  $x = 4$  à 375 et le poids moléculaire moyen est 320 - 30.000.

25 Un additif supplémentaire particulièrement souhaitable et avantageux comprend des composés organiques de soufre divalent renfermant des sulfures organiques sulfonés ou phosphonés, c'est-à-dire des composés de soufre organique portant au moins un groupe sulfonique ou phosphonique. Ces composés de sou-

30 fure organique contenant des groupes sulfoniques ou phosphoniques peuvent également renfermer divers groupes substituants, tels que des groupes méthyles, chloro, bromo, méthoxy, éthoxy, carboxy ou hydroxy, sur les molécules, spécialement sur les acides sulfures aromatiques et hétérocycliques, sulfoniques ou

35 phosphoniques. Ces composés de soufre organique peuvent être utilisés sous forme d'acides libres, sous forme de leurs sels de métaux alcalins, sous forme de leurs sels d'amines organi-

ques ou analogues. Des exemples de sulfures organiques-sulfonates spécifiques qui peuvent être utilisés sont ceux présentés dans le tableau I du brevet américain n° 3.267.010 et dans les tableaux III du brevet américain n° 4.181.582, ainsi que des dérivés d'acide phosphonique de ces sulfures. D'autres composés organiques convenables de soufre divalent qui peuvent être utilisés comprennent  $\text{HO}_3\text{P} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} - \text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{PO}_3\text{H}$ , ainsi que des mercaptans, des thiocarbamates, des thiolcarbamates, des thioxanthates, et des thiocarbonates qui contiennent au moins un groupe sulfonique ou phosphonique.

Un groupe particulièrement préféré de composés organiques de soufre divalent est constitué par les composés de polysulfure organique. Ces composés de polysulfure peuvent avoir la formule  $\text{XR}_1 - (\text{S})_n \text{R}_2 \text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{XR}_1 - (\text{S})_n \text{R}_2 \text{PO}_3\text{H}$  où  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont le même groupe alkylène ou des groupes alkylènes différents, contenant environ 1 à 6 atomes de carbone, X est l'hydrogène,  $\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{PO}_3\text{H}$  et n est un nombre d'environ 2 à 5. Ces composés organiques de soufre divalent sont des polysulfures aliphatiques où au moins deux atomes de soufre divalent sont voisins et où la molécule a un ou deux groupes terminaux d'acide phosphonique ou sulfonique. La partie alkylène de la molécule peut être substituée par des groupes tels que les groupes méthyles, éthyles, chloro, bromo, éthoxy, hydroxy et analogues. Ces composés peuvent être ajoutés sous forme d'acides libres ou sous forme de sel de métaux alcalins ou d'amines. Des exemples de composés spécifiques de polysulfure organique qui peuvent être utilisés sont présentés dans le tableau I à la colonne 2 du brevet américain n° 3.328.273 et les dérivés d'acide phosphonique de ces produits.

De manière souhaitable, ces composés de sulfure organique sont présents dans les bains de revêtement de la présente invention en quantités comprises dans la gamme d'environ 0,0005 à 1,0 gramme par litre.

On appréciera que les produits de brillance supplémentaires décrits ci-dessus sont simplement des exemples de ceux qui peuvent être employés avec des agents de brillance ou de brillantage à base de phtalocyanine selon la présente invention,

et que d'autres produits de brillance secondaires ou supplémentaires pour des bains acides de revêtement de cuivre, comme cela est bien connu dans la technique, comprenant des matières colorantes telles que le vert Janus, peuvent être aussi employés.

Pour illustrer encore les compositions améliorées de bains aqueux acides de cuivre et le procédé de la présente invention, les exemples suivants sont fournis, étant bien entendu que ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration et non pas de limitation.

Des solutions standard aqueuses acides de sulfate de cuivre, comme suit, ont été préparées, contenant les composants présentés suivant les concentrations indiquées :

Solution standard A

| 15 | <u>Composants</u>                         | <u>Concentrations</u> |
|----|-------------------------------------------|-----------------------|
|    | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 225 grammes/litre     |
|    | $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 67,5 grammes/litre    |
|    | $\text{Cl}^-$                             | 35 mg/l               |

L'ion chlorure a été introduit sous forme d'acide chlorhydrique.

Solution standard B

| 20 | <u>Composants</u>                         | <u>Concentrations</u> |
|----|-------------------------------------------|-----------------------|
|    | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 225 grammes/litre     |
|    | $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 90 grammes/litre      |
| 25 | $\text{Cl}^-$                             | 100 mg/l              |

L'ion chlorure a été introduit sous forme d'acide chlorhydrique.

Les agents de brillance à base de phtalocyanine désignés sous le nom de Bleu Alcian et de Vert Alcian, comme employés dans les exemples suivants, correspondent aux matières colorantes trouvées dans le Colour Index numéro 74280 par Society of Dyers and Colourers, Angleterre.

EXEMPLE 1

On a préparé une solution de revêtement en ajoutant à un litre de solution standard A les produits suivants :

12.

| <u>Additif</u> | <u>Concentration</u> |
|----------------|----------------------|
|----------------|----------------------|

Composé de phtalocyanine

(Bleu Alcian)

0,020 g/l

Polyéthylèneglycol

(Poids moléculaire environ

4.000)

0,008 g/l

 $\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ 

0,020 g/l

Un panneau d'acier poli, en forme de "J", a été nettoyé et revêtu par un revêtement de cuivre mince provenant de cyanure. Le panneau revêtu a été rincé et puis revêtu dans le bain de revêtement pendant une période de 5 minutes sous une densité de courant de  $5,0 \text{ A/dm}^2$ , en utilisant une agitation par l'air et à une température de bain d'environ  $24^\circ\text{C}$ . Le panneau revêtu résultant produisait un dépôt de cuivre brillant avec une bonne uniformisation, comprenant un évidement brillant.

EXEMPLE 2

On a préparé une solution de revêtement en ajoutant, à un litre de solution standard B, les produits suivants :

AdditifConcentration

Composé de phtalocyanine

(Vert Alcian)

0,030 g/l

Polyéthylèneglycol

0,008 g/l

(Poids moléculaire environ

6.000)

 $\text{HO}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{PO}_3\text{H}$ 

0,020 g/l

Des panneaux expérimentaux en acier poli, en forme de "J", ont été préparés selon le procédé comme décrit dans l'exemple 1, et ont été revêtus avec la solution de revêtement ci-dessus pendant une période de 10 minutes, sous une densité de courant de  $4,0$  ampères par décimètre carré, en employant une agitation par l'air à une température de bain d'environ  $25^\circ\text{C}$ . Des dépôts de cuivre brillants et uniformes, avec une bonne uniformisation et une bonne brillance dans les zones d'évidement, sont obtenus.

EXEMPLE 3

On a préparé une solution de revêtement en ajoutant, à

13.

un litre de solution standard B, les produits suivants :

|    | <u>Additif</u>                                                                                                                                                                                                                                        | <u>Concentration</u> |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
|    | Composé de phtalocyanine<br>(Bleu Alcian)                                                                                                                                                                                                             | 0,020 g/l            |
| 5  | Polypropylèneglycol<br>(Poids moléculaire 750)                                                                                                                                                                                                        | 0,065 g/l            |
|    | HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H                                                                                                                                                                                                 | 0,030 g/l            |
| 10 | Produit réactionnel de polyé-<br>thylèneimine (poids moléculaire<br>600) avec du chlorure de benzyle<br>(suivant des rapports molaires),<br>le produit réagissant iminé con-<br>tenant environ 25 % d'azote primai-<br>re, 50 % d'azote secondaire et |                      |
| 15 | 25 % d'azote tertiaire                                                                                                                                                                                                                                | 0,008 g/l            |

On a préparé un panneau expérimental en acier, en forme de "J", suivant l'exemple 1 et on l'a revêtu pendant une période de 15 minutes sous une densité de courant d'environ 2,0 à environ 4,0 ampères par décimètre carré, en utilisant une agitation par l'air à une température de bain d'environ 20°C. Le panneau expérimental présentait un dépôt de cuivre brillant avec une bonne uniformisation et une bonne brillance dans les zones d'évidement.

#### EXEMPLE 4

On a préparé une solution de revêtement en ajoutant, à un litre de solution standard B, les produits suivants :

|    | <u>Additif</u>                                                                                                                                                                                                 | <u>Concentration</u> |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
|    | Composé de phtalocyanine<br>(Bleu Alcian)                                                                                                                                                                      | 0,01 g/l             |
| 30 | Copolymère séquencé d'oxyde<br>d'éthylène/propylène (poids mo-<br>léculaire environ 3.000)                                                                                                                     | 0,0065 g/l           |
|    | HO <sub>3</sub> S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H                                                                                                      | 0,020 g/l            |
| 35 | Un panneau expérimental en forme de "J" a été prépa-<br>ré et revêtu dans les mêmes conditions que celles préalable-<br>ment décrites en relation avec l'exemple 3 et on a obtenu des<br>résultats semblables. |                      |

14.

EXEMPLE 5

On a préparé une solution de revêtement contenant les composants suivants selon les quantités indiquées :

|    | <u>Composant</u>                                                                         | <u>Concentration</u> |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 5  | Fluoroborate de cuivre                                                                   | 150 grammes/litre    |
|    | Acide fluoroborique                                                                      | 30 grammes/litre     |
|    | Acide borique                                                                            | 7,5 grammes/litre    |
|    | Composé de phtalocyanine<br>(Bleu Alcian)                                                | 0,020 gramme/litre   |
| 10 | Produit réactionnel de 1<br>mole de $\beta$ -naphtol avec 10<br>moles d'oxyde d'éthylène | 0,10 gramme/litre    |
|    | $\text{HO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S-S}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$         | 0,020 gramme/litre   |

On a préparé un panneau expérimental en forme de "J" comme décrit dans l'exemple 1 et on l'a revêtu pendant 15 minutes sous une densité de courant de 2,0-4,0 ampères par décimètre carré, avec une agitation par l'air, à une température de bain de 20°C. Le panneau expérimental résultant présentait un dépôt de cuivre brillant avec une bonne uniformisation et une bonne brillance dans les zones d'évidement.

EXEMPLE 6

On a préparé une solution de revêtement en ajoutant, à un litre de solution standard B, les produits suivants :

|    | <u>Additif</u>                                                                     | <u>Concentration</u> |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 25 | Composé de phtalocyanine<br>(Bleu Alcian)                                          | 0,010 gramme/litre   |
|    | Vert Janus                                                                         | 0,010 gramme/litre   |
|    | Oxyde de polyéthylène<br>(poids moléculaire environ<br>4.000)                      | 0,040 gramme/litre   |
| 30 | $\text{HO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{-S-S-}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ | 0,015 gramme/litre   |

Un panneau expérimental en forme de "J" a été préparé et revêtu dans les mêmes conditions que celles préalablement décrites en relation avec l'exemple 5 et on a obtenu des résultats semblables.

EXEMPLE 7

On a préparé une solution de revêtement en ajoutant,

15.

à un litre de solution standard B, 0,005 gramme par litre d'un composé de phtalocyanine (Bleu Alcian).

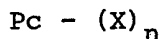
5 Un panneau expérimental en forme de "J" a été préparé et revêtu dans les mêmes conditions que celles préalablement décrites en relation avec l'exemple 5. Un dépôt semi-brillant a été obtenu dans des zones à faible densité de courant, avec un affinage de grains dans les zones à densité de courant supérieure. Le dépôt montrait une bonne ductilité dans toute la gamme de densités de courant.

10 La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

1 - Bain pour le dépôt électrolytique de cuivre, caractérisé en ce qu'il comprend un bain acide aqueux de revêtement de cuivre, contenant une quantité fournissant la brillance (ou le brillantage), d'un composé comprenant un radical phtalocyanine substitué.

2 - Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé correspond à la formule développée :



où :

Pc est un radical phtalocyanine;

X est  $-SO_2NR_2$ ,  $-SO_3M$ ,  $-CH_2SC(NR_2)_2Y^-$ ;

$R_2$  est H, un groupe alkyle contenant 1-6 atomes de carbone, un groupe aryle contenant 6 atomes de carbone, un groupe aralkyle contenant 6 atomes de carbone dans la partie aryle et 1 à 6 atomes de carbone dans la partie alkyle, un groupe hétérocyclique contenant 2 à 5 atomes de carbone et au moins 1 atome d'azote, d'oxygène, de soufre, ou de phosphore, et ces groupes alkyles, aryles, aralkyles et hétérocycliques, comme définis ci-dessus, contenant 1 à 5 groupes amino, hydroxy, sulfoniques ou phosphoniques.

n vaut 1-6;

Y est un halogène ou un sulfate d'alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle, et

M est H, Li, Na, K ou Mg, ce composé ayant une solubilité dans le bain d'au moins 0,1 mg/l.

3 - Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical phtalocyanine, tel qu'ajouté au bain, est exempt de métal.

4 - Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical phtalocyanine est un radical phtalocyanine stable, contenant un métal.

5 - Bain selon la revendication 4, caractérisé en ce que le radical phtalocyanine contenant un métal contient un métal divalent ou trivalent, choisi dans le groupe se composant de cobalt, de nickel, de chrome, de fer et de cuivre, ainsi que leurs mélanges.

6 - Bain selon la revendication 4, caractérisé en ce que le radical phtalocyanine contenant un métal contient du cuivre.

5 7 - Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme également un composé de polyéther soluble dans le bain, sous forme de produit de brillance supplémentaire.

8 - Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme également un composé organique de soufre divalent soluble dans le bain, en tant que produit de brillance supplé-  
10 mentaire.

9 - Bain selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il renferme également un composé organique de soufre divalent, soluble dans le bain, en tant qu'agent de brillance supplémentaire.

15 10 - Bain selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé organique de soufre divalent est un composé de polysulfure organique.

11 - Bain selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé organique de soufre divalent est un composé  
20 de polysulfure organique.

12 - Procédé pour déposer un revêtement de cuivre brillant sur un substrat, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer par voie électrolytique du cuivre à partir d'un bain aqueux acide de revêtement électrolytique du cuivre, ayant une  
25 composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.