

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 586 033

②1 N° d'enregistrement national :

86 11521

⑤1 Int Cl⁴ : C 23 F 1/18; H 05 K 3/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 8 août 1986.

③0 Priorité : US, 12 août 1985, n° 764 582.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 7 du 13 février 1987.

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

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : PSI STAR. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Norvell J. Nelson.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Procédé et solution pour l'attaque du cuivre.

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé et une
solution pour l'attaque du cuivre.

Cette attaque est effectuée au moyen d'une solution
aqueuse d'acide nitrique, d'un polymère qui inhibe la gravure
sous-jacente du cuivre, d'un surfactant, et d'acide sulfurique
et/ou d'un acide alcane-sulfonique comme l'acide méthane-
sulfonique.

Ce procédé et cette solution sont utilisés, par exemple, pour
éliminer le cuivre des substrats de cartes à circuits imprimés.

FR 2 586 033 - A1

La présente invention concerne de manière générale l'attaque des métaux, et plus précisément un procédé et une solution pour l'attaque du cuivre dans la production de cartes à circuits imprimés.

5 Le brevet des E.U.A. No. 4 497 687 décrit un procédé pour l'attaque du cuivre et d'autres métaux avec une solution aqueuse d'acide nitrique, et la demande de brevet des E.U.A. N° 642 150 décrit un procédé similaire dans lequel la solution décapante est régénérée au fur et à mesure que
10 la matière est éliminée. Dans chacun de ces procédés, du nitrate de cuivre ou un autre sel de cuivre est utilisé dans la solution décapante comme électrolyte de base. Le sel de cuivre procure une concentration élevée de NO^+ et une réactivité vis-à-vis du cuivre sans rendre la so-
15 lution suffisamment acide pour qu'elle soit également réactive vis-à-vis des réserves organiques et des matières de substrat.

Avec le nitrate de cuivre comme électrolyte, certaines difficultés ont été rencontrées lorsque de la soudure tendre
20 et d'autres métaux sont utilisés comme une réserve protégeant de l'attaque des portions de la feuille de cuivre devant être conservées sur une carte à circuits imprimés. Si la solution décapante est réactive vis-à-vis de l'agent de réserve, une certaine quantité de l'agent de réserve
25 peut être éliminée avec le cuivre d'une manière relativement imprévisible et incontrôlable.

De manière générale, un objectif de la présente invention consiste à proposer un procédé nouveau et perfectionné ainsi qu'une solution pour l'attaque du cuivre.

5 Un autre objectif de la présente invention consiste à proposer un procédé et une solution ayant les caractéristiques ci-dessus, qui sont particulièrement appropriés pour éliminer le cuivre de cartes à circuits imprimés, dans lesquelles les portions du cuivre à conserver sont protégées par de la soudure tendre ou une autre réserve
10 métallique.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints conformément à la présente invention par la mise en contact du cuivre avec une solution aqueuse d'acide nitrique, d'un polymère qui inhibe la gravure sous-jacente du
15 cuivre, d'un surfactant et d'un acide additionnel choisi dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, un acide alcane-sulfonique comme l'acide méthane-sulfonique et leurs mélanges.

Il a été découvert que le procédé et la solution
20 décapante de la présente invention produisent pratiquement les mêmes résultats souhaitables qu'une solution à base de nitrate de cuivre en ce qui concerne les caractéristiques d'ensemble de la réaction comme la vitesse, les résidus de décapage et la manipulation. En outre, le nouveau procédé et la nouvelle solution sont plus tolérants
25 vis-à-vis des réserves métalliques, en particulier l'étain.

Une solution décapante utilisant de l'acide sulfurique possède une capacité de transport du cuivre inférieure à celle d'une solution au nitrate de cuivre, et
30 cela réduit la quantité de cuivre dissous dans les matières entraînées. Cela réduit à son tour la nécessité de traitement des eaux usées. Le cuivre restant précipite lorsque la solution refroidit sous forme de sulfate penta-
35 hydraté et est aisément éliminé.

Avec la capacité de transport du cuivre inférieure des solutions d'acide sulfurique, des cristallites de cuivre ont tendance à précipiter à la surface des cartes à circuits imprimés lorsque la solution décapante 5 approche de la saturation. Lorsque cela est souhaitable, cette tendance peut être évitée en utilisant un acide alcane-sulfonique à la place ou en mélange avec l'acide sulfurique. Des acides alcane-sulfoniques convenables comprennent l'acide méthane-sulfonique et d'autres acides 10 sulfoniques d'alcane n'ayant pas plus d'environ 4 atomes de carbone par molécule. Le sel de cuivre de l'acide sulfonique est considérablement plus soluble que le sulfate, réduisant ainsi la tendance à former des cristallites. La force des acides alcane-sulfoniques est équivalente 15 à celle de l'acide sulfurique, et les acides sont aisément interchangeables dans cette application. L'acide alcane-sulfonique n'est pas consommé au cours du procédé d'attaque et, après la charge initiale, il est seulement nécessaire d'en ajouter pour compenser toute perte par affai- 20 blissement.

Le procédé est régénératif en ce que la solution décapante est rechargée par addition d'acide nitrique et d'acide sulfurique au fur et à mesure que l'attaque progresse. La régénération est décrite plus en détail dans la de- 25 mande de brevet des E.U.A. N°642 150 déposée le 20 Août 1984.

L'utilisation d'acide sulfurique et d'acide méthane-sulfonique dans un procédé en solution aqueuse pour l'attaque du cuivre est illustrée par les exemples suivants.

30

Exemple 1

Une solution d'attaque du cuivre ayant la formulation suivante a été préparée par mélange et chauffée à 45°C avant utilisation.

5	1500 cm ³	Eau désionisée
	400 cm ³	Acide sulfurique (100%)
	600 cm ³	Acide nitrique (70%)
	100 cm ³	Acide phosphorique (85%)
	100 cm ³	Solution à 2% de Separan CP-7HS (un poly- acrylamide de Dow Chemical)
	1 cm ³	Zonyl FCS (un surfactant de DuPont).

20 Cette solution a été utilisée pour attaquer un échantillon de 7,08 g de feuille de cuivre ayant un motif plaqué délimité par une réserve en étain. L'échantillon était nettement et uniformément attaqué en 37 secondes. Le motif délimité par la réserve en étain est resté. Une section transversale de ce motif a montré que l'atta-

15 que a produit des traits possédant des parois rectilignes et que la réserve en étain n'a pas été soumise à une gravure sous-jacente.

Exemple 2

20 Une solution d'attaque ayant la composition suivante a été préparée par mélange et chauffée à 45°C avant utilisation.

25	1100 cm ³	Eau désionisée
	800 cm ³	Acide méthane-sulfonique (70%)
	200 cm ³	Acide sulfurique (100%)
	900 cm ³	Acide nitrique (70%)
	100 cm ³	Acide phosphorique (85%)
	100 cm ³	Solution à 2% de Reten 520 (un poly- acrylamide de Hercules)
30	5 cm ³	Varion H.C. (un surfactant de Sherex Chemical).

35 Cette solution a été utilisée pour attaquer un certain nombre d'échantillons possédant des motifs plaqués en cuivre délimités par une réserve en étain ou une réserve en soudure tendre. Un échantillon ayant un motif

délimité par de l'étain sur une feuille de 10,63 g a été nettement et uniformément attaqué en 28 secondes; un échantillon similaire avec une feuille de 14,17 g a été attaqué en 32 secondes. Un échantillon avec un motif en soudure tendre sur une feuille de 7,09 g a été nettement et uniformément attaqué en 24 secondes. Un échantillon similaire ayant un motif en étain a été attaqué en 20 secondes. Une section transversale de ce dernier échantillon a montré que les structures attaquées possédaient des parois rectilignes avec une gravure sous-jacente minimale.

Exemple 3

Une solution décapante possédant la formulation suivante a été préparée par mélange et chauffée à 45°C avant utilisation.

	1100 cm ³	Eau désionisée
	1000 cm ³	Acide méthane-sulfonique (70%)
	900 cm ³	Acide nitrique (70%)
20	100 cm ³	Solution à 2% de Reten 520 (un polyacrylamide de Hercules)
	5 cm ³	Varion H.C. (un surfactant de Sherex Chemical).

Cette solution a été utilisée pour attaquer un échantillon possédant un motif plaqué délimité par une réserve en étain. L'échantillon a été attaqué nettement et uniformément en 35 secondes. Une section transversale du motif attaqué a montré que les structures attaquées possédaient une paroi rectiligne avec une gravure sous-jacente minimale.

On peut constater d'après ces exemples que la solution décapante avec de l'acide sulfurique et/ou un acide alcane-sulfonique conserve les caractéristiques souhaitables du procédé à base de nitrate de cuivre décrit dans le brevet des E.U.A. No. 4 497 687.

De plus, le procédé à base d'acide sulfurique/acide sulfonique est beaucoup plus tolérant envers les réserves métalliques comme la soudure tendre.

- 5 Il apparaît d'après ce qui précède qu'un procédé et une solution nouveaux et améliorés pour l'attaque du cuivre ont été révélés. Bien que certaines formes de réalisation actuellement préférées aient été décrites en détail, comme cela est apparent pour l'homme de l'art, certains changements et modifications peuvent être apportés sans s'écarter du cadre de la présente invention tel
- 10 que défini par les revendications suivantes.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour l'attaque du cuivre, caractérisé en ce qu'il consiste: à mettre en contact le cuivre avec une solution aqueuse d'acide nitrique, d'un polymère,
5 d'un surfactant et d'un acide additionnel choisi dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, un acide sulfonique d'un alcane n'ayant pas plus de quatre atomes de carbone par molécule et leurs mélanges.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que
10 l'acide sulfonique est l'acide méthane-sulfonique.
3. Solution aqueuse pour l'attaque du cuivre, caractérisée en ce qu'elle contient de l'acide nitrique, un polymère, un surfactant et un acide additionnel choisi dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, un acide
15 sulfonique d'un alcane n'ayant pas plus de quatre atomes de carbone par molécule et leurs mélanges.
4. Solution suivant la revendication 3, caractérisée en ce que l'acide sulfonique est l'acide méthane-sulfonique.
5. Procédé pour éliminer du cuivre d'un substrat de carte
20 à circuits imprimés comprenant un métal résistant à l'attaque recouvrant une portion du cuivre devant être conservée, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact le cuivre avec une solution aqueuse d'acide nitrique, d'acide sulfurique, d'un polymère qui inhibe la gravure sous-jacente du cuivre et d'un surfactant.
25
6. Procédé pour éliminer du cuivre d'un substrat de carte à circuits imprimés avec un métal résistant à l'attaque recouvrant une portion du cuivre devant être retenue, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact le cuivre
30 avec une solution aqueuse d'acide nitrique, d'acide sulfurique, d'un acide sulfonique n'ayant pas plus de quatre atomes de carbone par molécule, d'un polymère qui inhibe la gravure sous-jacente du cuivre et d'un surfactant.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'acide sulfonique est l'acide méthane-sulfonique.

8. Procédé pour éliminer du cuivre d'un substrat de carte à circuits imprimés avec un métal résistant à l'attaque recouvrant une portion du cuivre devant être retenue, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact le cuivre avec une solution aqueuse d'acide nitrique, d'un acide sulfonique n'ayant pas plus de quatre atomes de carbone par molécule, d'un polymère qui inhibe la gravure sous-jacente du cuivre, et d'un surfactant.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que l'acide sulfonique est l'acide méthane-sulfonique.