

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **88201981.3**

51 Int. Cl.4: **C23F 3/06**

22 Date de dépôt: **13.09.88**

30 Priorité: **25.09.87 FR 8713407**

43 Date de publication de la demande:
29.03.89 Bulletin 89/13

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme)**
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles(BE)

72 Inventeur: **Tytgat, Daniel**
Avenue de Janvier, 23
B-1200 Bruxelles(BE)
Inventeur: **Magnus, Stefaan**
Bergensesteenweg, 545
B-1520 Halle (Lembeek)(BE)

54 **Bains et procédé pour le polissage chimique de surfaces en cuivre ou en alliage de cuivre.**

57 Bains pour le polissage chimique de surfaces en cuivre ou alliage de cuivre, comprenant, en solution aqueuse, du peroxyde d'hydrogène, des ions chlorure, de l'acide phosphorique et des ions phosphate et hydrogénophosphate en quantités réglées pour conférer au bain un pH compris entre 1,25 et 3.

EP 0 309 031 A1

Bains et procédé pour le polissage chimique de surfaces en cuivre ou en alliage de cuivre

La présente invention a pour objet la composition de bains pour le polissage chimique de surfaces en cuivre ou en alliage de cuivre.

Le polissage chimique de surfaces métalliques constitue une technique bien connue (Polissage électrolytique et chimique des métaux - W.J. Mc G. TEGART - Dunod - 1960 - p. 122 et suivantes); elle consiste à traiter les surfaces métalliques à polir avec des bains oxydants.

Pour le polissage chimique du cuivre et de ses alliages, on a utilisé des bains aqueux d'acide orthophosphorique, d'acide nitrique et d'acide acétique (dito : pages 135 et 136). Ces bains nécessitent des températures de travail élevées, de l'ordre de 50 à 80 °C et une agitation mécanique intense. Ils attaquent par ailleurs le métal à grande vitesse, limitant la durée du polissage à moins de cinq minutes. Ces particularités de ces bains connus constituent des désavantages : d'une part, leur utilisation s'accompagne d'émissions gazeuses toxiques, d'autre part, leur grande vitesse d'action et la nécessité de les soumettre à une agitation mécanique rend le contrôle du polissage difficile et aléatoire. Pour remédier à ces désavantages, on a proposé des bains aqueux comprenant du peroxyde d'hydrogène et un mélange d'acides nitrique, phosphorique et chlorhydrique. Ces bains aqueux permettent des températures de travail plus basses, de l'ordre de 25 à 35 °C et leur vitesse d'attaque du métal est comprise entre 2,5 et 5 microns par minute (Electroplating - Octobre 1953 - 6 - pages 360 à 367 (pages 363 et 364)). La vitesse d'action de ces bains connus sur le métal est néanmoins encore excessive pour certaines applications. Elle les rend notamment inutilisables pour le polissage de la face interne des parois de cuves de grandes dimensions, telles que des chaudières, des autoclaves ou des cristalliseurs. Le temps nécessité pour le remplissage et la vidange de telles cuves étant en général largement supérieur à la durée du traitement de polissage chimique optimum, il devient en effet impossible d'obtenir un poli uniforme de la paroi, certaines zones de celle-ci étant insuffisamment polies, d'autres étant profondément corrodées. Ces bains connus sont en outre inopérants pour le polissage de surfaces au contact desquelles le renouvellement du bain est difficile, car il en résulte des modifications brutales des compositions locales du bain.

On a également proposé des bains comprenant, en solution aqueuse, de l'acide phosphorique, du peroxyde d'hydrogène, de l'acide chlorhydrique et du 2,6-di-tert-butyl-4-N,N-diméthyl-aminométhylphénol (SU-A-1211338 (ORG. PHYS. CHEM. INST.)). Ces bains connus présenteraient la propriété d'une meilleure stabilité, mais ils impliquent des températures de travail d'au moins 50 °C, leur vitesse d'action est trop rapide et ils ne permettent pas des polissages de qualité régulière.

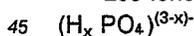
L'invention vise à remédier aux inconvénients précités des bains de polissage connus, en fournissant des compositions de bains nouveaux pour le polissage chimique du cuivre et des alliages du cuivre, qui présentent une vitesse d'action modérée, ne nécessitent pas une température de travail excessive ni une agitation mécanique intense et assurent des polis de qualité supérieure à celle des polis obtenus avec les bains connus.

L'invention concerne dès lors des bains pour le polissage chimique de surfaces en cuivre ou en alliage de cuivre, qui comprennent, en solution aqueuse, du peroxyde d'hydrogène, des ions chlorure et un mélange d'acide phosphorique, d'ions phosphate et d'ions hydrogénophosphate en quantités respectives réglées pour conférer à la solution aqueuse une valeur de pH comprise entre 1,25 et 3.

Dans les bains selon l'invention, le peroxyde d'hydrogène sert d'agent d'oxydation du métal à polir.

Les ions chlorure ont pour fonction de protéger le métal contre des corrosions locales anarchiques pendant le traitement de polissage. Ils peuvent être mis en oeuvre à l'état de tous composés hydrosolubles tels que de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de métal alcalin. Le chlorure de sodium est préféré.

Les ions phosphate et hydrogénophosphate sont des anions de formule générale :



où x est compris entre 0 et 2.

Les bains selon l'invention peuvent contenir des mélanges de ces anions. Ceux-ci peuvent être mis en oeuvre à l'état de tous composés inorganiques hydrosolubles, tels que des sels de métal alcalin.

Selon l'invention, les quantités respectives d'acide phosphorique et d'anions phosphate et hydrogénophosphate sont choisies de manière à conférer à la solution aqueuse du bain, une valeur de pH comprise entre 1,25 et 3, telle qu'elle est obtenue par calcul mathématique à partir des teneurs en acide phosphorique et en anions phosphate et hydrogénophosphate dans la solution aqueuse. Cette valeur imposée de pH diffère de la valeur réelle effectivement mesurée qui dépend notamment de la teneur en peroxyde d'hydrogène et en ions chlorure dans la solution aqueuse. Par la suite, sauf mention contraire, les valeurs de pH mentionnées seront des valeurs théoriques calculées telles que définies ci-dessus.

Moyennant la réalisation de la valeur précitée du pH dans la solution aqueuse du bain, les teneurs respectives en peroxyde d'hydrogène, en ions chlorure, en acide phosphorique et en ions phosphate et hydrogénéphosphate sont choisies en fonction de la nature du métal traité, de la température de travail et de la durée souhaitée pour le traitement de polissage. Des bains qui conviennent bien dans la majorité des applications sont ceux dans lesquels la teneur en peroxyde d'hydrogène est comprise entre 1 et 6 moles par litre de la solution aqueuse et la teneur en ions chlorure est comprise entre 10^{-4} et 1 mole par litre. Il convient par ailleurs de sélectionner les teneurs respectives en acide phosphorique et en anions phosphate et hydrogénéphosphate de manière que leur somme soit comprise entre 10^{-4} et 1 mole par litre de la solution aqueuse du bain, les teneurs optimum étant celles pour lesquelles on a en outre :

10

$$0,01 < \frac{\sum_{x=2}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]}{\sum_{x=0}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]} < 1$$

20

où $[(H_x PO_4)^{(3-x)-}]$ désigne la concentration, exprimée en mole par litre, du constituant $(H_x PO_4)^{(3-x)-}$ dans la solution aqueuse du bain.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les teneurs respectives en acide phosphorique, en ions phosphate et en ions hydrogénéphosphate sont choisies de manière que les conditions suivantes soient respectées simultanément :

25

$$0,02 < \sum_{x=0}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}] < 0,80$$

30

et

$$0,1 < \frac{\sum_{x=2}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]}{\sum_{x=0}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]} < 0,8$$

35

Des bains préférés sont ceux dans lesquels la solution aqueuse présente une valeur de pH comprise entre 1,65 et 2,35 et comprend :

40

- le peroxyde d'hydrogène en une quantité comprise entre 3 et 5 moles/l;
- les ions chlorure en une quantité comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l;
- l'acide phosphorique et les ions phosphate et hydrogénéphosphate en quantités molaires respectives conformes aux relations suivantes :

45

$$0,05 < \sum_{x=0}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}] < 0,4$$

50

et

$$0,1 < \frac{\sum_{x=2}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]}{\sum_{x=0}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]} < 1$$

55

La solution aqueuse des bains selon l'invention peut contenir, en des proportions usuelles, des additifs communément présents dans les bains aqueux pour le polissage chimique des métaux, par exemple des agents tensio-actifs, des régulateurs de viscosité et des stabilisants du peroxyde d'hydrogène.

Les bains de polissage chimique selon l'invention permettent de réaliser des polis de surface d'excellente qualité, notamment supérieure à celle des polis obtenus avec les bains de polissage décrits dans le document SU-A-1211338. Un grand avantage des bains de polissage selon l'invention réside dans leur aptitude, après adaptation des concentrations respectives en leurs constituants, à réaliser des polissages à vitesse d'action modérée, pouvant être répartis sur plusieurs heures, de façon à permettre le polissage uniforme de surfaces de grandes dimensions ou de surfaces difficilement accessibles.

Les bains selon l'invention conviennent pour le polissage de toutes surfaces en cuivre ou en alliages de cuivre, tels que le laiton et le bronze, par exemple.

L'invention concerne dès lors aussi un procédé pour le polissage de la surface d'un objet en cuivre ou en alliage de cuivre, selon lequel on met la surface à polir en contact avec un bain de polissage conforme à l'invention.

Dans le procédé selon l'invention, le bain de polissage peut être mis en oeuvre à toutes températures et pressions pour lesquelles on ne risque pas de dégrader ses constituants. Il s'est toutefois révélé avantageux d'utiliser le bain à la pression atmosphérique, à une température supérieure à 20 °C et inférieure à 80 °C, les températures comprises entre 30 et 60 °C étant préférées.

La mise en contact de la surface métallique avec le bain peut être réalisée de toute manière adéquate, par exemple par immersion.

Dans le procédé selon l'invention, le temps de contact de la surface à polir avec le bain doit être suffisant pour réaliser un polissage efficace de la surface; il ne peut toutefois pas excéder une valeur critique au-delà de laquelle des corrosions locales risquent d'apparaître sur la surface. Le temps de contact optimum dépend de nombreux paramètres tels que le métal ou l'alliage constitutif de la surface à polir, la configuration et la rugosité initiale de celle-ci, la composition du bain, la température de travail, la turbulence éventuelle du bain au contact de la surface, le rapport entre l'aire de la surface métallique à polir et le volume de bain mis en oeuvre; il doit être déterminé dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire.

Dans une forme d'exécution préférée du procédé selon l'invention, on maintient la surface à polir en contact avec le bain pendant un temps suffisant pour réaliser une attaque du métal sur une profondeur au moins égale à 10 microns, de préférence comprise entre 20 et 50 microns. La durée du traitement de la surface avec le bain est ainsi comprise, dans la plupart des cas, entre 1 et 5 heures.

L'intérêt de l'invention va être mis en évidence à la lecture des exemples d'application qui sont donnés ci-après, en référence aux dessins annexés.

La figure 1 reproduit, à grande échelle, le profil d'une surface en cuivre, avant polissage;

La figure 2 montre le profil de la même surface en cuivre, après polissage conformément au procédé selon l'invention;

La figure 3 montre le profil d'une surface en cuivre analogue à celle de la figure 1, après qu'elle ait été soumise à un procédé de polissage conforme à celui décrit dans le document SU-A-1211338.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

Une plaque en cuivre, de 10 cm² d'aire, a été immergée dans 500 cm³ d'un bain à environ 40 °C, contenant, par litre :

- 3,5 moles de peroxyde d'hydrogène,
- 0,012 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,088 mole d'acide phosphorique,
- 0,021 mole d'ions hydrogénophosphate (HPO₄)²⁻,
- 0,013 mole d'ions phosphate (PO₄)³⁻.

Ce bain présentait une valeur de pH égale à 2,32.

La plaque présentait initialement une rugosité moyenne arithmétique R_a = 0,40 micron.

Pendant la traitement, qui a duré 3 heures, la profondeur moyenne d'attaque de la plaque a été de 30 microns. A l'issue des 3 heures de traitement, la rugosité était tombée à 0,06 micron.

Exemple 2 (de référence)

On a répété l'essai de l'exemple 1 dans des conditions opératoires conformes à celles décrites à l'exemple 7 du document SU-A-1211388 :

- 5 - Composition du bain de polissage :
- . 9,4 moles de peroxyde d'hydrogène par litre,
 - . 0,584 mole d'acide phosphorique par litre,
 - . 0,047 mole d'acide chlorhydrique par litre,
 - . 0,04 g de 2,6-di-tert-butyl-4-N,N-diméthylaminométhylphénol par litre,
- 10 . pH = 1,05;
- Température de travail : 50 ° C;
 - Durée du traitement : 15 minutes.

La profondeur moyenne d'attaque de la plaque a été de 60 microns; à l'issue du traitement de polissage, on a mesuré la rugosité moyenne arithmétique de la surface : $R_a = 0,080$ micron.

- 15 Les figures 1, 2 et 3 montrent le profil de la surface de la plaque, respectivement,
- avant le polissage,
 - à l'issue du polissage de l'exemple 1,
 - à l'issue du polissage de l'exemple 2.

Sur ces figures, l'échelle des abscisses exprime la longueur de la surface, en mm et l'échelle des ordonnées exprime le relief de la surface, en microns.

Une comparaison des figures 2 et 3 fait immédiatement apparaître le progrès apporté par l'invention dans la qualité du polissage.

25 **Revendications**

1 - Bains pour le polissage chimique de surfaces en cuivre ou en alliage de cuivre, comprenant, en solution aqueuse, du peroxyde d'hydrogène, des ions chlorure et un mélange d'acide phosphorique, d'ions phosphate et d'ions hydrogénophosphate en quantités respectives réglées pour conférer à la solution aqueuse une valeur de pH comprise entre 1,25 et 3.

2 - Bains selon la revendication 1, caractérisés en ce que la somme des quantités molaires respectives de l'acide phosphorique, des ions phosphate et des ions hydrogénophosphate dans la solution aqueuse est comprise entre 10^{-4} et 1 mole par litre de solution.

3 - Bains selon la revendication 2, caractérisés en ce que les quantités molaires respectives de l'acide phosphorique, des ions phosphate et des ions hydrogénophosphate dans la solution aqueuse sont telles que l'on ait :

$$40 \quad 0,01 < \frac{\sum_{x=0}^{x=2} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]}{\sum_{x=0}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]} < 1$$

où $[(H_x PO_4)^{(3-x)-}]$ désigne la concentration, exprimée en mole/l, du constituant $(H_x PO_4)^{(3-x)-}$ dans la solution aqueuse.

4 - Bains selon la revendication 3, caractérisés en ce que la solution aqueuse comprend le peroxyde d'hydrogène en une quantité comprise entre 1 et 6 moles/l et les ions chlorure en une quantité comprise entre 10^{-4} et 1 mole/l.

5 - Bains selon la revendication 4, caractérisés en ce que la solution aqueuse présente une valeur de pH comprise entre 1,65 et 2,35 et comprend :

- 55 - le peroxyde d'hydrogène en une quantité comprise entre 3 et 5 moles/l;
- les ions chlorure en une quantité comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l;
 - l'acide phosphorique et les ions phosphate et hydrogénophosphate en quantités molaires respectives conformes aux relations :

5

$$0,05 < \sum_{x=0}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}] < 0,4 \text{ mole/l}$$

10

$$\text{et } 0,1 < \frac{\sum_{x=0}^{x=2} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]}{\sum_{x=0}^{x=3} [(H_x PO_4)^{(3-x)-}]} < 1$$

15

6 - Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que les ions chlorure sont mis en oeuvre dans la solution aqueuse à l'état de chlorure de métal alcalin et les ions phosphate et hydrogénophosphate sont mis en oeuvre à l'état de sels de métaux alcalins de l'acide phosphorique.

7 - Procédé pour le polissage d'une surface en cuivre ou en alliage de cuivre, selon lequel on met la surface en contact avec un bain de polissage chimique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6.

20

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on maintient la surface en contact avec le bain pendant un temps suffisant pour réaliser une attaque du métal sur une profondeur au moins égale à 10 microns.

25

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on maintient la surface en contact avec le bain pendant un temps suffisant pour réaliser une attaque du métal sur une profondeur comprise entre 20 et 50 microns.

10 - Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on règle la température du bain entre 30 et 60 °C et on le maintient au contact de la surface pendant un temps compris entre 1 et 5 heures.

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

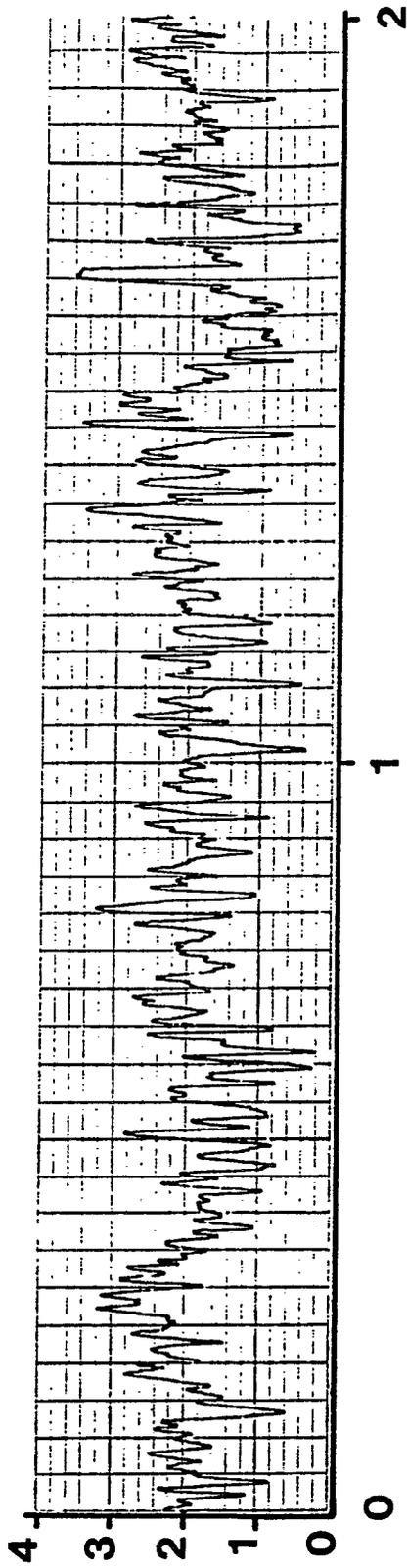




FIG. 2

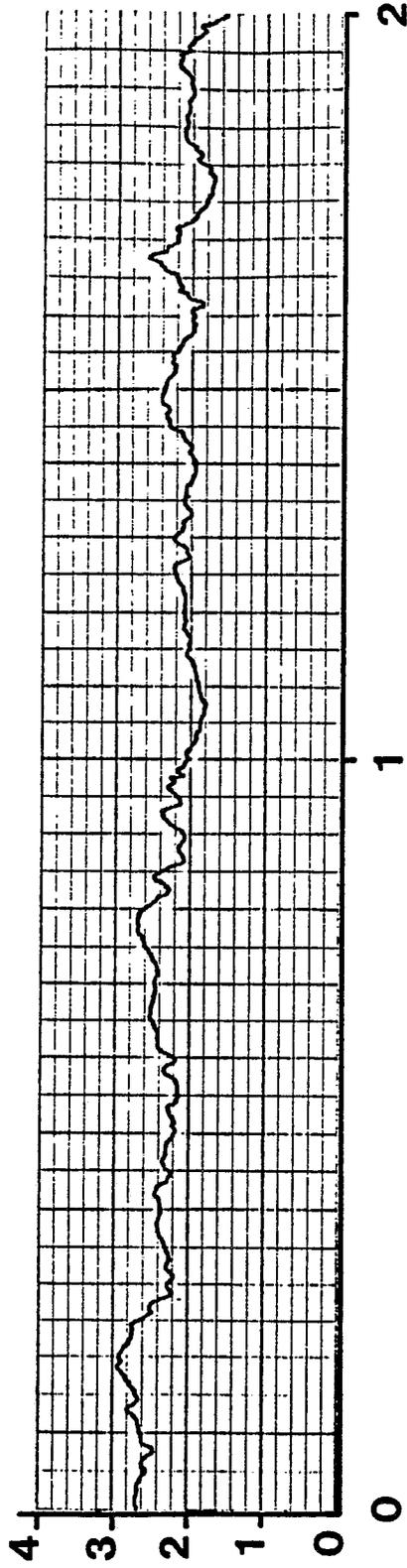
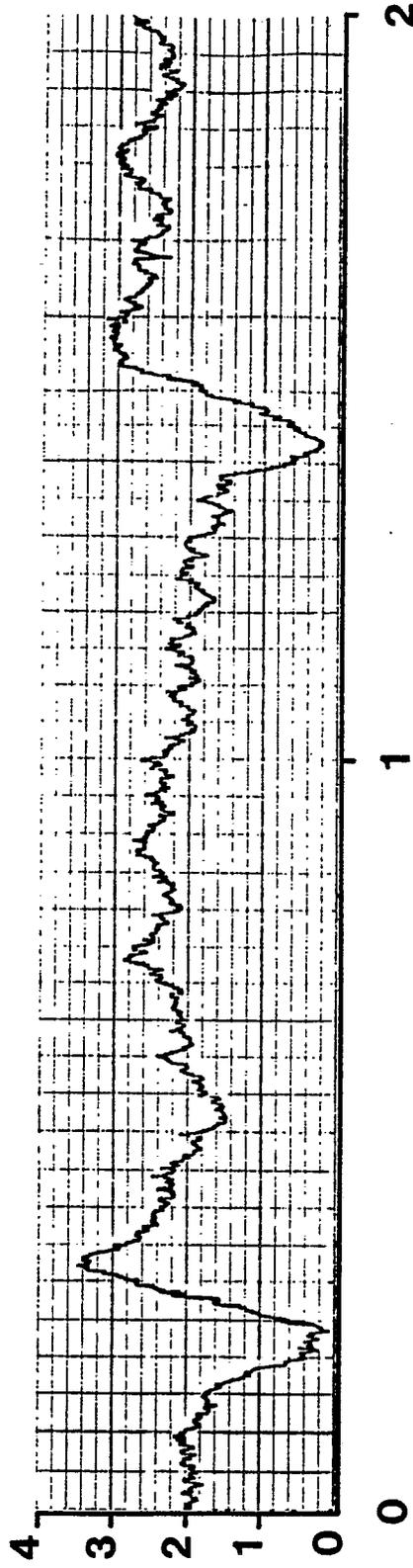




FIG. 3





| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|--|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4) |
| D,X | SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, vol. 6, no. 8639, 9 octobre 1986, résumé no. 86-257473/39, Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & SU-A-12 11 338 (ORG. PHYS. CHEM. INST.) 15-02-1986 * Résumé; Page 4, exemples 9,10 * | 1-4,7 | C 23 F 3/06 |
| A | GB-A-1 449 525 (TOKAI DENKA KOGYO K.K.) | | |
| A | FR-A-2 578 261 (ENTHONE INC.) | | |
| A | EP-A-0 115 450 (ATOCHEM) | | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) |
| | | | C 23 F 3/00 C 23 F 1/00 |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 15-12-1988 | Examineur TORFS F.M.G. |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |