

Epreuve du candidat (Epreuve A/1990 Chimie)

Procédé d'activation avec une solution colloïdale d'un substrat non-conducteur à métalliser, solution colloïdale utilisée et substrat métallisé obtenu

L'invention a pour objet un procédé d'activation d'un substrat non conducteur en vue de sa métallisation.

D'une manière générale, pour métalliser un substrat, par exemple un substrat diélectrique pour la fabrication de circuits imprimés, on dépose une très mince couche de métal sur la surface mouillable du substrat non conducteur, sans utilisation d'une source extérieure de courant. Suivant les applications envisagées, des exigences plus ou moins difficiles à satisfaire sont requises, concernant notamment la résistance à la corrosion et à l'usure. La plupart du temps, il est donc nécessaire de renforcer électrolytiquement les minces couches de métal obtenues.

On connaît ainsi, par la document DI, un procédé de dépôt de cuivre ou de nickel sur des surfaces de matières plastiques qui, préalablement à la métallisation proprement dite par immersion du substrat dans un bain chimique, comporte une étape dite d'activation de la surface mouillable de la matière plastique.

Cette étape d'activation consiste à tremper la surface de la matière plastique mouillable dans une solution de sels de métaux nobles tels que le palladium ou l'argent. On a toutefois constaté que la résistance à l'arrachement des couches de cuivre obtenues après renfort électrolytique n'était pas très satisfaisante, notamment pour des applications où il est souhaitable de disposer d'une très bonne adhérence des couches métalliques obtenues.

L'invention vise, essentiellement, à remédier à ces inconvénients et à fournir des substrats non conducteurs métallisés dont les couches métalliques présentent une adhérence au substrat accrue.

Or, les inventeurs ont maintenant constaté qu'il est possible d'atteindre ce but en mettant en oeuvre, dans un procédé de métallisation par voie chimique d'un substrat non conducteur du type décrit dans le document I, une étape d'activation comportant l'utilisation d'une solution colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, de nickel et/ou cobalt.

L'invention a donc pour objet tout d'abord un procédé d'activation de la surface mouillable d'une matière non conductrice ... (voir revendication 1).

La solution colloïdale d'oxyde hydraté ou de mélange d'oxydes hydratés peut être préparée à l'aide du procédé décrit dans le document II qui concerne la préparation d'une solution aqueuse colloïdale d'oxyde hydraté de cuivre, éventuellement stabilisé, pour une utilisation comme fongicide. Les particules colloïdales d'oxyde hydraté sont si petites qu'elles se comportent à maints égards comme des molécules ; elles ont toutefois une taille suffisante pour présenter les propriétés de particules discrètes ayant des interfaces individuelles. Cet état de dispersion

colloïdale ainsi que la modification des interfaces par les molécules d'eau sont vraisemblablement la cause essentielle des améliorations atteintes, en ce qui concerne l'adhérence des couches métalliques ultérieurement formées sur le substrat.

Généralement, pour des raisons de commodité, on préférera procéder à l'activation par immersion, car il est connu, notamment du document I, que les formulations des bains de métallisation sont telles que le dépôt de métal recommence que lorsque la pièce activée est immergée et ne cesse que lorsqu'on la retire. Il est donc préférable de réaliser toutes les étapes par immersion.

Il est en général souhaitable d'augmenter la stabilité de la solution colloïdale. Lorsque la solution est stockée ou utilisée pendant une période prolongée, cette stabilité est indispensable. Pour l'amélioration de la stabilité, on ajoute à la solution colloïdale des agents stabilisants qui sont absorbés sur les particules colloïdales et qui en modifient les propriétés de charge. La tendance à la coagulation est ainsi supprimée.

On peut utiliser comme agents stabilisants pour les solutions colloïdales des substances usuellement employées pour la stabilisation de systèmes colloïdaux, par exemple de la gélatine, de la gomme arabique et des dérivés de la cellulose tels que la carboxyméthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose.

Parmi les solutions colloïdales utilisables selon l'invention, l'une d'entre elle est connue par le document II ; par contre toutes les autres font également partie de l'invention. L'invention a donc également pour objet l'utilisation d'une solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté de cuivre pour l'activation de la surface mouillable d'une matière non-conductrice en vue de sa métallisation par voie chimique. Elle a également pour objet les solutions colloïdales utilisables selon l'invention, à l'exclusion de la solution colloïdale aqueuse d'oxyde hydraté de cuivre.

Plus particulièrement, l'invention a pour objet une solution colloïdale telle que définie précédemment dans sa généralité, C, en ce qu'elle contient un oxyde d'antimoine hydraté.

En effet, il a été trouvé que la stabilisation peut être mieux obtenue et avec une moindre concentration en agents stabilisants lorsque la solution colloïdale contient en plus un oxyde d'antimoine hydraté, de préférence en une quantité de 15 à 50 moles % par rapport à la quantité totale d'oxyde de métal hydraté. La préparation de telles solutions colloïdales est également effectuée selon le procédé décrit dans le document II.

Il a été constaté que les composés en eux-mêmes connus de formule suivante



dans laquelle X représente l'oxygène ou le soufre, R_1 et R_2 un groupe amino ou un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

ont un effet stabilisant tout particulier dans les solutions colloïdales qui contiennent de plus un oxyde hydraté d'antimoine.

L'effet stabilisant de ces composés est en effet si prononcé que les solutions colloïdales peuvent en outre contenir un agent réducteur. La présence d'un agent réducteur dans la solution colloïdale permet un déroulement plus rapide de tout le processus de métallisation, car les temps nécessaires de traitement avec la solution colloïdale et la solution d'agent révélateur sont sensiblement plus courts dans le processus d'activation.

On peut utiliser comme agent réducteur dans la solution colloïdale et dans la solution d'agent révélateur des agents usuels tels que les borohydrures de métaux alcalins, les borohydrures de métaux alcalino-terreux et du diéthylaminoborane.

L'agent réducteur est mis en oeuvre dans la solution d'agent révélateur de préférence à une concentration de 1,2 - 2,5 g/l. Pour des concentrations plus faibles, le temps de traitement nécessaire au développement s'allonge d'une façon techniquement inacceptable. Des concentrations plus élevées n'apportent pas d'avantage et augmenteraient par conséquent inutilement le coût du procédé.

La concentration en agent réducteur de la solution colloïdale dépend de l'effet stabilisant des composés de formule (1). Ces composés, dont on utilisera par ailleurs, de préférence, une quantité de 0,5 à 2,5 g/l, ont en effet des activités stabilisantes différentes.

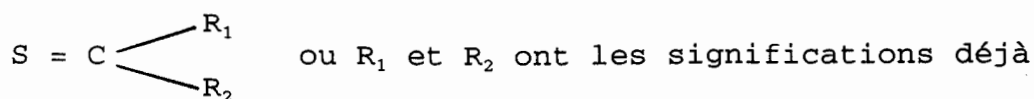
Les composés de formule (1), dans laquelle $X = S$, permettent une concentration en agent réducteur de 2,6 g/l au maximum, sans réduire sensiblement la stabilité de la solution colloïdale. Pour des valeurs plus élevées, la solution colloïdale devient par contre si instable qu'elle vieillit rapidement et devient inutilisable. Ce qui est important, c'est que pour une concentration en agent réducteur d'au moins 1,9 g/l, le recours à l'utilisation d'une solution d'agent révélateur séparé peut être omis.

D'un autre côté, la concentration en agents réducteurs ne peut être au plus que de 1,5 g/l en présence de composés de formule (1), dans laquelle $X = O$, en raison de l'effet stabilisant plus faible de ces composés.

Dans les solutions colloïdales contenant un agent réducteur la présence d'un oxyde d'antimoine hydraté est indispensable dans tous les cas car, sans ce composé, les solutions colloïdales sont déstabilisées irréversiblement déjà en présence d'une très faible concentration en agent réducteur. L'addition d'un agent stabilisant usuel comme la gélatine n'a quasiment aucune influence sur l'effet déstabilisant de l'agent réducteur.

L'invention a également pour objet un procédé d'activation de la surface mouillable d'une matière non conductrice, en vue de sa métallisation par voie chimique, c. en ce qu'il comprend la succession d'étapes suivantes :

- a) on traite ladite surface mouillable avec une solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés du cuivre, nickel et/ou cobalt, qui contient un oxyde d'antimoine hydraté, un composé de formule



indiquées, et un agent réducteur à une concentration d'au moins 1,9 g/l ;

- b) on rince avec de l'eau.

Le procédé selon l'invention se prête non seulement à la production de circuits imprimés, mais également de manière très générale à celle de revêtements métalliques sur différents substrats tels que des surfaces de matière plastique ou de verre.

C'est pourquoi l'invention a également pour objet un procédé de métallisation ... (voir rev. 20), ainsi que le substrat métallisé obtenu.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans les exemples de réalisation suivants.

Revendications

1. Procédé d'activation de la surface mouillable d'une matière non-conductrice en vue de sa métallisation par voie chimique, c. en ce qu'il comprend la succession d'étapes suivantes :
 - a) on traite ladite surface mouillable avec une solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt ;
 - b) on rince avec de l'eau ;
 - c) on traite la surface avec une solution aqueuse de révélateur contenant un agent réducteur.
2. Procédé selon la revendication 1 c. en ce que les étapes a) et c) sont effectuées par immersion.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 c. en ce que la solution aqueuse colloïdale contient un agent stabilisant.
4. Procédé selon la revendication 3 c. en ce que l'agent stabilisant est choisi parmi la gélatine, la gomme arabique et les dérivés de la cellulose tels que le carboxyméthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose.
5. Utilisation d'une solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté de cuivre pour l'activation de la surface mouillable d'une matière non-conductrice en vue de sa métallisation par voie chimique.

6. Solution colloïdale d'un oxyde hydraté de nickel et/ou cobalt ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre nickel et/ou cobalt.
7. Solution colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt, c. en ce qu'elle contient un oxyde d'antimoine hydraté.
8. Solution selon la revendication 7 c. en ce que l'oxyde d'antimoine hydraté est présent en une quantité de 15 à 50 moles % par rapport à la quantité totale d'oxyde de métal hydraté.
9. Solution selon l'une des revendications 6 à 8 c. en ce qu'elle contient un agent stabilisant.
10. Solution selon les revendications 7 ou 8 et 9 c. en qu'en tant qu'agent stabilisant, elle contient un composé de formule



dans laquelle X représente l'oxygène ou le soufre, R_1 et R_2 un groupe amino ou un groupe alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone.

11. Solution selon la revendication 10 c. en ce que ledit agent stabilisant de formule (1) est présent en une quantité de 0,5 à 2,5 g/l.
12. Solution selon la revendication 10 ou 11 c. en ce qu'elle contient un agent réducteur.
13. Solution selon la revendication 12 c. en ce que $X = S$ et ledit agent réducteur est présent à une concentration de 2,6 g/l au maximum.
14. Solution selon la revendication 13 c. en que ledit agent réducteur est présent à une concentration d'au moins 1,9 g/l.
15. Solution selon la revendication 12 c. en ce que $X = O$ et ledit agent réducteur est présent à une concentration de 1,5 g/l au maximum.
16. Utilisation des solutions colloïdales selon l'une des revendications 6 à 15 pour l'activation de la surface mouillable d'une matière non-conductrice en vue de sa métallisation par voie chimique.
17. Procédé d'activation selon l'une des revendications 1 à 4 c. en ce qu'en tant que solution aqueuse colloïdale, on utilise la solution selon l'une des revendications 6 à 15.
18. Procédé selon la revendication 17 c. en ce que l'agent réducteur est mis en oeuvre dans la solution d'agent révélateur à une concentration de 1,2 à 2,5 g/l.

Procédé d'activation de la surface mouillable d'une matière non-conductrice, en vue de sa métallisation par voie chimique, c. en ce qu'il comprend la succession d'étapes suivantes :

- a) on traite ladite surface mouillable avec une solution aqueuse colloïdale selon la revendication 14 ;
 - b) on rince avec de l'eau.
19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 ou 18 c. en ce que ladite surface mouillable est chois parmi les substrats en matière plastique, en verre, notamment les substrats aptes à la réalisation de circuits imprimés.
 20. Procédé de métallisation par voie chimique d'un substrat non-conducteur par dépôt d'une mince couche de métal sur la surface dudit substrat sans utilisation d'une source extérieure de courant, comprenant une étape d'activation puis métallisation et renfort de la couche formée par voie électrolytique, c. en ce que l'étape d'activation est réalisée conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 4 ou 18, suivie d'une étape de rinçage à l'eau avant métallisation.
 21. Procédé selon la revendication 20, c. en ce que la solution colloïdale utilisée contient de l'oxyde de cuivre hydraté.
 22. Substrat métallisé, notamment circuit imprimé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 20 ou 21.
 23. Procédé de préparation d'une solution colloïdale selon l'une des revendications 6 à 15, c. en ce qu'on dissout dans un milieu aqueux un sel de cuivre, nickel et/ou cobalt et on réalise à l'aide d'une base une hydrolyse contrôlée dans des conditions de température et de pH telles que la précipitation de l'oxyde hydraté est évitée.
 24. Procédé selon la revendication 23 c. en ce qu'en tant que base, on utilise NaOH.

Remarques

1. On a considéré que l'ensemble des objets revendiqués reposait sur un même concept inventif, y compris le procédé de préparation de la solution colloïdale dans la mesure où il résulte clairement du tableau qu'avec NaOH comme base, les temps de traitement sont considérablement réduits.
2. Les améliorations apportées par l'invention se trouvent au niveau du procédé (temps réduit) et au niveau du produit final (meilleure adhérence). C'est la solution colloïdale choisie qui permet de résoudre ces deux problèmes. Toutefois on n'a indiqué que le deuxième problème dans la mesure où l'état de la technique connue ne permettait de mettre clairement en évidence une amélioration qu'à ce niveau.