

## EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1990

### EPREUVE A CHIMIE

#### Cette épreuve contient:

- |   |                |
|---|----------------|
| • Instructions aux candidats            | 90/A(C)/f/1-2  |
| • Lettre du client                      | 90/A(C)/f/3-10 |
| • Document I<br>(Etat de la technique)  | 90/A(C)/f/11   |
| • Document II<br>(Etat de la technique) | 90/A(C)/f/12   |

## INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Vous devez supposer que vous avez reçu de votre client la lettre jointe en annexe, qui comporte, d'une part, la description d'une invention pour laquelle il souhaite obtenir un brevet européen et, d'autre part, des renseignements relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont votre client a connaissance.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une ou plusieurs revendications indépendantes donnant au demandeur le maximum de protection et ayant une chance raisonnable d'être admises par l'OEB, sans perdre de vue l'exigence d'activité inventive par rapport à l'état de la technique indiqué, les dispositions de la Convention concernant la forme des revendications, les autres conditions stipulées par la Convention, ainsi que les recommandations formulées dans les Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB. Les revendications dépendantes ne devraient pas dépasser un nombre raisonnable, et elles devraient être telles que vous puissiez y trouver une position de repli au cas où la ou les revendication(s) indépendante(s) ne pourrai(en)t être admise(s).

Vous devez également rédiger un préambule, c'est-à-dire la partie de la description qui précède les exemples ou l'explication des dessins. Le préambule devrait commencer par un titre approprié et être suffisant pour appuyer toutes les revendications. En particulier, vous devrez examiner s'il est opportun de mentionner des avantages de l'invention dans le préambule.

Vous devez rédiger des revendications et un préambule de la description pour une seule demande de brevet européen. Si, au vu des conditions spécifiées par la Convention en matière d'unité d'invention, vous considérez que l'une quelconque de ces revendications devrait être déposée dans le cadre d'une demande de brevet distincte, vous devez l'indiquer séparément, sans développement supplémentaire à ce sujet.

Outre la solution que vous aurez proposée, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, donner sur une feuille de papier distincte les raisons du choix de votre solution, et indiquer par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Tout exposé de ce genre devrait cependant être bref.

Nous supposons que vous avez étudié l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

## Lettre du client

Nous vous prions de déposer en notre nom une demande de brevet européen pour l'objet décrit ci-après. Tous les Etats contractants doivent être désignés. Veuillez tenir compte de l'état de la technique connu par les deux documents joints en annexe.

Des recherches effectuées dans notre société ont abouti au développement d'un nouveau procédé pour la métallisation de substrats diélectriques (tels que des matières plastiques) et notamment pour la fabrication de circuits imprimés.

Toutes les techniques de métallisation ont en commun que l'on dépose une très mince couche de métal sur la surface d'une matière plastique non conductrice sans utilisation d'une source extérieure de courant. Cette mince couche satisfait aux exigences dans beaucoup d'applications, mais elle est extrêmement sensible à l'usure et la corrosion. Dès que l'on attend de ces matériaux, en dehors de l'aspect purement décoratif, des exigences supplémentaires, par exemple quant à la dureté, la conductibilité électrique, la résistance à la corrosion et à l'usure, ces minces couches de métal doivent être renforcées électrolytiquement. Les minces couches de métal sont obtenues usuellement selon le procédé décrit dans le document I.

Une activation de la surface d'un substrat, condition préalable au dépôt du métal et à l'adhérence de la couche de métal, est effectuée de la manière suivante avec notre nouveau procédé :

- (a) La surface mouillable est traitée avec une solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt.
- (b) Pour l'élimination de l'excès de colloïde, il est procédé à un rinçage intermédiaire avec de l'eau.

- (c) La surface du substrat est ensuite traitée au moyen d'une solution aqueuse de révélateur contenant un agent réducteur. Ainsi, les ions métal du colloïde adsorbé à la surface du substrat sont réduits à un état d'oxydation inférieur pour les rendre actifs en vue d'un dépôt de métal sans intervention de courant.
- (d) Le substrat ainsi activé est ensuite rincé à l'eau avant la métallisation sans intervention de courant.
- (e) En règle générale, on procède lors de ces différentes étapes par immersion.

La solution colloïdale d'oxyde hydraté ou de mélange d'oxydes hydratés peut être préparée à l'aide du procédé décrit dans le document n° II. 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.

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 adsorbés sur les particules colloïdales et qui en modifient les propriétés de charge. La tendance à la coagulation est ainsi supprimée.

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.

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.

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



dans laquelle X représente l'oxygène ou le soufre, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> 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  $X = 0$ , 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.

Notre procédé 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.

Ci-après figurent quelques modes de réalisation pour la préparation de solutions colloïdales. Ces solutions colloïdales contiennent toujours une quantité d'agent stabilisant telle qu'elles sont d'une stabilité presque illimitée à la température ambiante et que, dans les conditions de mise en oeuvre en tant qu'agent activant, elles sont d'une stabilité suffisante pour permettre un fonctionnement techniquement parfait. L'adjonction de l'agent stabilisant est nécessaire, car le système colloïdal est irréversible, c'est-à-dire qu'après précipitation ou séchage, les oxydes hydratés ne peuvent plus être ramenés à l'état colloïdal.

Exemple A :

Une solution aqueuse colloïdale a été préparée en ajoutant, sous bonne agitation et à une température de 63° C, de l'hydroxyde d'ammonium 0,5 molaire à 200 ml d'acétate de cuivre 0,25 molaire, jusqu'à l'obtention d'un pH de 10,4. On laisse ensuite la réaction se poursuivre pendant encore 5 heures et demie à une température de 65° C sous agitation et en maintenant le pH à 10,3 - 11,0 par addition d'hydroxyde d'ammonium. La solution colloïdale ainsi obtenue a été ensuite stabilisée par addition de 7 g/l d'hydroxypropylcellulose.

Exemple B :

Une solution aqueuse colloïdale a été préparée suivant l'exemple A, sauf que la solution d'acétate de cuivre contenait en outre 0,1 mole/l de  $SbCl_3$ . Pour une stabilisation identique, il n'a fallu que de 3,7 g/l d'hydroxypropylcellulose.

Exemple C :

Pour préparer une solution colloïdale, une solution aqueuse contenant :

7,3 g/l de  $CuCl_2$   
7,3 g/l de  $SbCl_3$   
2,0 g/l de  $(NH_2)_2CO$   
1,4 g/l de  $NaBH_4$

a été hydrolysée de la manière indiquée à l'exemple A au moyen de NaOH en tant que base.

Exemple D :

Une solution colloïdale a été préparée suivant l'exemple A, la solution de sel de cuivre ayant la composition suivante :

7,3 g/l de  $\text{CuCl}_2$   
7,3 g/l de  $\text{SbCl}_3$   
1,96 g/l de  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$   
2,4 g/l de  $\text{NaBH}_4$

Exemple E :

Une solution colloïdale a été préparée suivant l'exemple D, en utilisant à la place du  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  le composé  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  en une quantité de 2,5 g/l.

On a utilisé les solutions colloïdales obtenues dans les exemples A à E pour activer un substrat d'ABS (copolymère d'acrylonitrile-styrène-butadiène) rendu mouillable, par un traitement décapant dans une solution contenant 400 g/l d'oxyde de chrome et 350 g/l d'acide sulfurique concentré. A cet effet, le substrat a tout d'abord été immergé dans la solution colloïdale concernée, puis rincé avec de l'eau déminéralisée et ensuite éventuellement plongé dans une solution d'agent révélateur contenant 1,9 g/l de  $\text{KBH}_4$ . Le tableau ci-après indique les temps d'immersion. Le substrat activé a ensuite été rincé de nouveau, puis plongé pendant 10 minutes dans un bain de cuivrage aqueux non électrolytique de composition connue dont la température a été maintenue à 40° C. Le bain de cuivrage contenait les composés suivants :

15 g/l de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
68 g/l de EDTA (40 %)  
9 g/l de NaOH  
20 g/l de Tergitol TMN  
25 g/l de HCOH (37 %)

En procédant ainsi, une couche de cuivre d'une épaisseur d'environ 0,3  $\mu\text{m}$  a été déposée sur la matière plastique. Cette mince couche de métal a ensuite été renforcée par voie électrolytique de manière usuelle, étant entendu que pour chaque essai les mêmes conditions ont été observées.

La résistance à l'arrachement a été mesurée suivant la norme DIN 53 494 sur des surfaces planes pour déterminer l'adhérence des couches de cuivre renforcées. Les valeurs de mesure ont été comparées avec la résistance à l'arrachement d'une couche de cuivre dont la fabrication se distinguait seulement en ce que l'activation avait été réalisée selon le document I, en utilisant une solution de chlorure d'étain II et une solution de nitrate d'argent ammoniacale. Il a été constaté qu'en utilisant les solutions colloïdales A à E selon l'invention, l'adhérence obtenue était à chaque fois environ 2,7 fois meilleure. Les différences dans la composition des solutions A-E n'ont eu aucune influence sur l'adhérence et sur la qualité des couches métalliques.

Lors d'autres essais dans lesquels la solution colloïdale utilisée contenait un oxyde hydraté de nickel ou de cobalt, des effets analogues ont été observés. Toutefois, les adhérences étaient d'environ 15 % inférieures à celles obtenues dans le cas de l'utilisation de solutions colloïdales contenant de l'oxyde de cuivre hydraté.

Le tableau ci-après indique les temps de traitement nécessaires lors du processus d'activation pour les solutions A à E :

Tableau

<u>Solution colloïdale</u>	<u>Temps de traitement avec la solution colloïdale (min.)</u>	<u>Temps de traitement avec la solution d'agent révélateur (min.)</u>
A	13	15
B	13	11
C	7	5
D	3	-
E	3	-

En ce qui concerne les résultats d'essais indiqués dans ce tableau, il est souligné que des temps de traitement courts sont extrêmement importants pour une métallisation économique au niveau industriel. De même, l'abandon du bain révélateur est très avantageux, étant donné que, non seulement deux étapes d'activation, à savoir le rinçage intermédiaire et le développement, ne sont plus nécessaires mais en outre une qualité plus uniforme est garantie.

## Document I (Etat de la technique)

Les exigences auxquelles doivent répondre les procédés de fabrication de circuits imprimés ont conduit à des méthodes éprouvées pour le dépôt de cuivre et de nickel sur des surfaces de matières plastiques. Après nettoyage éventuel, la surface de la matière plastique mouillable est "activée" ou "recouverte de germes" à l'aide d'argent ou de palladium. Par exemple, pour la formation de germes d'argent, on la trempe d'abord dans une solution de chlorure d'étain II puis, après rinçage intermédiaire, dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent.

10 Pour la formation de germes de palladium on utilise d'abord une solution de sel de palladium ionogène puis, après rinçage intermédiaire, une solution d'agent réducteur. La formation de germes avec 0,1 à 1,0 mg/dm<sup>2</sup> de métal noble constitue la condition préalable pour l'obtention d'un dépôt métallique

15 spécifique dans la métallisation par voie chimique.

Les bains de métallisation chimique usuels contiennent le métal (Cu ou Ni) sous forme de solution saline complexe et l'agent réducteur chimique, par exemple l'hypophosphite de sodium ou le diéthylaminoborane pour les bains de nickel et le formaldéhyde pour les bains de cuivre. Les formulations sont telles que le dépôt de métal ne commence que lorsque la pièce recouverte de germes est immergée et ne cesse que lorsqu'on la retire. On obtient ainsi généralement en l'espace de 10 minutes une couche

25 de métal cohérente d'une épaisseur d'environ 0,3 µm sur la matière plastique. Cette mince couche de métal peut ensuite être renforcée de manière usuelle par voie électrolytique.

## Document II (Etat de la technique)

On a trouvé qu'une solution colloïdale aqueuse d'oxyde hydraté de cuivre peut être préparée par dissolution dans un milieu aqueux d'un sel de cuivre, notamment d'un chlorure, d'un sulfate, d'un nitrate ou d'un acétate du métal, et en réalisant à l'aide d'une  
5 base une hydrolyse contrôlée de manière précise ainsi que la formation et la croissance de germes. On obtient ainsi un oxyde de cuivre hydraté qui se présente sous la forme d'une solution colloïdale en raison du dépassement de la limite de solubilité. Le pH du milieu aqueux est alors réglé de façon telle qu'une  
10 précipitation de l'oxyde hydraté est évitée, étant donné qu'après précipitation les particules d'oxyde ne peuvent plus être ramenées après à l'état colloïdal.

Pour effectuer l'hydrolyse, la base doit être ajoutée lentement  
15 (de préférence au goutte à goutte), sous agitation, à la solution aqueuse de sel de cuivre à une température de 55 - 75° C jusqu'à l'obtention d'un pH de 10,3 - 11,2. On laisse alors la réaction se poursuivre dans ces conditions pendant 5 à 7 heures. La solution colloïdale ainsi obtenue peut alors être stabilisée par  
20 des agents stabilisants appropriés comme la gélatine et la gomme arabique.

### Exemple

25 On ajoute goutte à goutte, en agitant constamment, et à une température de 64° C, du NH<sub>4</sub>OH à 500 ml d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (0,2 mole/l) jusqu'à l'obtention d'un pH de 10,9. La solution est ensuite chauffée pendant 6 heures à 70° C, tout en maintenant le pH à 10,8 - 11,2 grâce à une adjonction  
30 supplémentaire de NH<sub>4</sub>OH. On a alors obtenu une solution colloïdale qui a été stabilisée par adjonction de 10 g/l de gomme arabique.

Ces solutions aqueuses colloïdales se prêtent tout  
35 particulièrement à l'emploi comme fongicide.