

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1990

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient:

- | | |
|--|-----------------|
| • Instructions aux candidats | 90/B(C)/f/1-2 |
| • Description | 90/B(C)/f/3-12 |
| • Revendications | 90/B(C)/f/13-14 |
| • Notification | 90/B(C)/f/15-16 |
| • Document III
(Etat de la technique) | 90/B(C)/f/17-18 |
| • Document IV | 90/B(C)/f/19-20 |

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Dans cette épreuve, vous devez supposer qu'une demande de brevet européen pour tous les Etats contractants comportant les documents ci-joints (*) a été déposée, et que l'Office européen des brevets a notifié la lettre officielle jointe en annexe.

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 réponse à la lettre officielle. La lettre officielle peut ou non rendre nécessaire la modification de la description ou des revendications, ou des deux à la fois, et exiger ou non que soient fournis des arguments, par exemple quant à la pertinence de l'état de la technique. En rédigeant votre réponse, vous devez ne pas perdre de vue que les revendications devraient permettre au demandeur d'obtenir le maximum de protection. La réponse devrait être constituée par une lettre adressée à l'OEB, mais il n'est imposé aucune présentation particulière. Toute modification devrait être clairement spécifiée dans la réponse, en tant que suppression ou addition ou être exposée dans un document distinct. Dans tous les cas, les modifications propres doivent être suffisantes pour répondre aux exigences de la Convention en ce qui concerne les revendications et la description.

(*) Ces documents ne constituent pas nécessairement la seule et la meilleure solution du problème de l'épreuve A (Chimie)

Si dans votre réponse, vous proposez qu'une partie de la demande fasse l'objet d'une demande divisionnaire, vous devrez alors suggérer une rédaction, au moins pour la revendication principale de la demande divisionnaire, et également indiquer, le cas échéant, les raisons pour lesquelles vous considérez une telle revendication comme acceptable. Il n'est toutefois pas nécessaire que vous proposiez un préambule pour la demande divisionnaire.

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.

Description

Titre : Solutions colloïdales d'oxydes de métal hydratés, procédé de métallisation de substrats diélectriques et objets métallisés susceptibles d'être obtenus par ce procédé.

5 La présente invention concerne des solutions colloïdales d'oxydes de métal hydratés, pour partie nouvelles, l'activation de substrats diélectriques à l'aide des solutions colloïdales susmentionnées, le revêtement des substrats activés par
10 dépôt de métal par voie non électrolytique et éventuellement le renforcement de la mince couche de métal ainsi obtenue par dépôt de métal par voie électrolytique ainsi que les objets métallisés susceptibles d'être ainsi obtenus, en particulier les circuits électriques imprimés.

15 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
20 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.

25 Les minces couches de métal peuvent être obtenues à l'aide du procédé décrit dans le document I.

Pour ce faire, la surface de la matière plastique mouillable (et
30 nettoyée si nécessaire) est tout d'abord activée ou recouverte de germes à l'aide d'argent ou de palladium. Par exemple, on l'immerge pour la formation de germes d'argent tout d'abord dans une solution de chlorure d'étain II puis, après rinçage intermédiaire, dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent.

Pour la formation de germes de palladium, on met en oeuvre tout d'abord une solution de sel de palladium ionogène puis, après rinçage intermédiaire, une solution d'agent réducteur. La formation de germes réalisée avec 0,1 à 1,0 mg/dm² de métal noble constitue la condition préalable pour l'obtention d'un dépôt métallique spécifique dans la métallisation par voie chimique.

Les bains de métallisation chimiques 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 cesse lorsqu'on l'en retire. On obtient ainsi généralement en l'espace de 10 min une couche de métal homogène 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.

Des inconvénients inhérents au procédé connu sont que l'adhérence de la mince couche de métal déposée par voie non électrolytique ainsi que celle de la couche renforcée par voie électrolytique ne sont pas encore satisfaisantes et que l'activation requiert des sels de métal noble coûteux.

L'invention a donc pour but de fournir une composition d'activation ainsi qu'un procédé pour l'activation, dans lequel on réalise l'activation de la surface de substrats diélectriques en vue d'un dépôt de métal par voie non électrolytique, exempt des inconvénients inhérents au procédé connu.

Ce but est atteint conformément à l'invention, en utilisant pour l'activation des substrats diélectriques, une composition ne comportant pas de sels de métal noble et qui permet de réaliser l'activation en conservant les autres avantages énumérés ci-dessous.

La composition conforme à l'invention consiste en une solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt.

La solution colloïdale peut être préparée selon le procédé décrit dans le document II. D'après ce procédé connu, on prépare une solution colloïdale aqueuse d'oxyde hydraté de cuivre 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 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 à cause du dépassement de la limite de solubilité. Le pH du milieu aqueux est réglé de façon telle qu'une précipitation de l'oxyde hydraté est évitée, étant donné qu'après précipitation, les particules d'oxyde ne peuvent plus être ramenées à l'état colloïdal. Cette solution colloïdale connue est exclue du domaine de la protection souhaitée.

Pour effectuer l'hydrolyse, la base doit être ajoutée lentement (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 des agents stabilisants appropriés comme la gélatine et la gomme arabique.

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 obtenues.

Il est en général souhaitable d'augmenter la stabilité de la solution colloïdale. Lorsque celle-ci 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.

Les composés en eux-même connus de formule,



dans laquelle X représente l'oxygène ou le soufre, et 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.

Le procédé d'activation d'un substrat diélectrique est caractérisé en ce qu'un substrat mouillable est traité à l'aide d'une solution colloïdale conforme à l'invention et que, le cas échéant, on effectue ensuite, après rinçage intermédiaire à l'eau, un traitement à l'aide d'une solution d'agent révélateur contenant un agent réducteur.

On peut utiliser comme agents réducteurs dans la solution d'agent révélateur des substances usuelles telles que les borohydrures de métaux alcalins, les borohydrures de métaux alcalino-terreux et le diéthylaminoborane. Elles sont de préférence mises en oeuvre à
5 une concentration de 1,2 à 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'avantages et augmenteraient par conséquent inutilement le coût du procédé.

10 L'effet stabilisant des composés de formule (1) est 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
15 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.

A titre d'agent réducteur dans la solution colloïdale, on peut
20 utiliser les mêmes agents réducteurs que dans la solution d'agent révélateur. La concentration d'agent réducteur dans la solution colloïdale dépend de l'effet stabilisant des composés de formule (1). Ces composés, dont on utilisera, de préférence, une quantité de 0,5 à 2,5 g/l, ont en effet des activités
25 stabilisantes différentes.

Les composés de formule (1), dans laquelle $X = S$, permettent d'atteindre une concentration en agent réducteur de 2,6 g/l au maximum, sans réduire sensiblement la stabilité de la solution
30 colloïdale. Pour des valeurs plus élevées, la solution colloïdale devient par contre si instable qu'elle vieillit rapidement et devient inutilisable. Ce qui importe, c'est que pour une concentration en agent réducteur d'au moins 1,9 g/l, le recours à l'utilisation d'une solution séparée d'agent révélateur peut être
35 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.

5

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
10 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.

Le procédé de métallisation selon l'invention ne se prête pas
15 seulement à la fabrication de circuits imprimés, mais également de manière très générale à celle de revêtements métalliques sur des substrats divers tels que des surfaces de matière plastique ou de verre.

20 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
25 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
30 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 :

25	7,3 g/l de CuCl_2
	7,3 g/l de SbCl_3
	2,0 g/l de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
	1,4 g/l de NaBH_4

30 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 :

5

7,3 g/l de CuCl_2
7,3 g/l de SbCl_3
1,96 g/l de CH_3CSNH_2
2,4 g/l de NaBH_4

10

Exemple E :

Une solution colloïdale a été préparée suivant l'exemple D, en utilisant, à la place du CH_3CSNH_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 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 :

35

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 μm 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
5 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
10 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
15 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.

20 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
25 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 :

5

Tableau

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

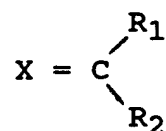
20

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 à l'échelle industrielle. 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.

25

Revendications

1. Solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt, étant entendu que la solution d'oxyde de cuivre hydraté est exclue.
2. Solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt, contenant en plus un oxyde hydraté d'antimoine.
3. Solution colloïdale selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient un agent stabilisant.
4. Solution colloïdale selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient comme agent stabilisant un composé de formule (1) ci-après :



dans laquelle X représente l'oxygène ou le soufre, et R₁ et R₂ représentent un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe amino.

5. Solution colloïdale selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient un agent réducteur.
6. Procédé de préparation d'une solution colloïdale selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'à une température de 55 à 75°C, on ajoute une base à une solution contenant un sel ou un mélange de sels de cuivre, nickel et/ou cobalt et éventuellement un sel d'antimoine, jusqu'à l'obtention d'un pH de 10,3-11,2, en ce que on laisse la réaction se poursuivre pendant encore 5 à 7 heures à cette température et à ce pH, et que l'on ajoute éventuellement les autres constituants.

7. Procédé pour l'activation d'un substrat diélectrique, caractérisé en ce qu'un substrat mouillable est traité à l'aide d'une solution colloïdale selon les revendications 1-5, ou d'une solution d'oxyde de cuivre hydraté, ledit substrat étant ensuite, le cas échéant, après rinçage intermédiaire à l'eau, soumis à un traitement à l'aide d'une solution d'un agent révélateur contenant un agent réducteur.
8. Procédé pour la production de substrats diélectriques métallisés par activation de la surface du substrat, dépôt d'une couche de métal par voie non électrolytique et, le cas échéant, renforcement par voie électrolytique de la mince couche de métal, caractérisé en ce que l'activation est réalisée selon le procédé de la revendication 7.
9. Objets métallisés susceptibles d'être fabriqués par application du procédé selon la revendication 8.

Notification

Il résulte de l'examen que la demande ne satisfait pas aux exigences de la Convention sur le brevet européen pour les raisons indiquées ci-après. Vous êtes invité à présenter vos observations et à déposer le cas échéant des documents modifiés.

1. Le document III décrit des solutions aqueuses colloïdales utilisées pour activer des substrats diélectriques pour les rendre aptes à une métallisation. Elles contiennent un oxyde hydraté de cuivre, fer, nickel ou cobalt. Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'est pas nouveau (article 54(1) et (2) CBE).

Les solutions aqueuses colloïdales peuvent en outre contenir un oxyde hydraté d'étain ou d'antimoine, un agent stabilisant, en particulier un composé de formule $RCONH_2$ ($R = NH_2$ ou un groupe alcoyle) (cf. en particulier l'exemple) et un agent réducteur (cf. l'exemple). Les revendications 2 à 5 ne peuvent donc pas être acceptées, pour absence de nouveauté.

2. Le document IV, qui est une demande de brevet européen antérieure, est également pertinent à l'égard de la nouveauté des objets des revendications 4 et 5. Il décrit comme état de la technique l'utilisation d'agents stabilisants de formule $RCONH_2$, dans laquelle R représente un groupe amino ou un groupe alcoyle inférieur, et comme agents stabilisants selon l'invention, des composés de formule R_1CSR_2 , dans laquelle R_1 représente, entre autres, un groupe alcoyle ayant 1 à 5 atomes de carbone, et R_2 un groupe amino ou un groupe alcoyle ayant 1 à 5 atomes de carbone.

3. Les procédés selon les revendications 6, 7, 8 sont également connus par les documents III (voir en particulier l'exemple) et IV (cf. en particulier l'exemple).
4. L'objet de la revendication 9 n'est pas nouveau, car le procédé selon la revendication 8 est connu et les objets métallisés sont les produits directement obtenus à l'aide de ce procédé connu.
5. Vous êtes invité, si vous déposez de nouvelles revendications, à adapter la description en conséquence.

Document III (Etat de la technique)

Cette publication concerne un nouveau procédé de métallisation de surfaces de substrats en matériaux diélectriques, tels que les matériaux synthétiques ou le verre.

- 5 Le nouveau procédé se distingue des procédés de métallisation usuels en ce que l'activation de la surface du substrat est réalisée à l'aide d'une solution colloïdale d'un oxyde de métal non noble hydraté et d'une solution aqueuse contenant un agent réducteur. Une très mince couche de métal peut ensuite être
10 déposée sur la surface activée du substrat à l'aide d'un bain de métallisation fonctionnant par voie non électrolytique, cette couche pouvant ensuite être renforcée par voie électrolytique.

- Les métaux non nobles utilisables dans le nouveau procédé sont le
15 cuivre, le fer, le nickel et le cobalt, mais de préférence le cuivre et le nickel.

- Les solutions colloïdales sont préparées par dissolution d'un sel de l'un des métaux susmentionnés dans un milieu aqueux et par
20 réaction avec une base sous des conditions bien déterminées (à savoir un pH de 10,4-11,3 ; une température d'environ 60 - 70° C et une durée de réaction d'environ six heures).

- De préférence, la stabilité des solutions colloïdales est
25 améliorée à l'aide d'agents stabilisants. Cette stabilisation exige moins d'agents stabilisants si les solutions colloïdales contiennent un mélange d'un oxyde hydraté des métaux susmentionnés et d'un oxyde hydraté d'étain ou d'antimoine. De cette manière, le processus d'activation peut également être
30 quelque peu raccourci.

On peut utiliser comme agents stabilisants ceux usuellement employés pour la stabilisation de solutions colloïdales, comme la

gélatine et la gomme arabique. Les dérivés de l'urée de formule $RCONH_2$, dans laquelle R représente un groupe amino ou un groupe alcoyle ayant 1 - 10 atomes de carbone, sont cependant particulièrement appropriés comme agents stabilisants.

5

Ces dérivés de l'urée produisent en effet dans les solutions colloïdales contenant de l'oxyde hydraté d'étain ou d'antimoine une stabilisation tellement bonne qu'on peut ajouter une faible quantité d'agent réducteur à ces solutions. Ainsi, le processus
10 d'activation peut encore être raccourci.

Exemple :

A une solution aqueuse de $CuCl_2$ 0,2 molaire et de $SbCl_3$
15 0,1 molaire on ajoute NaOH, à une température de 60°C environ et sous agitation continue, jusqu'à l'obtention d'un pH de 11,0. On laisse ensuite la réaction se poursuivre pendant encore 6 heures à une température de 65°C, en maintenant le pH à 11,0 par addition de NaOH. A la solution colloïdale ainsi obtenue, on
20 ajoute ensuite 2,2 g/l de $(NH_2)_2CO$ et 1,3 g/l de KBH_4 .

Pour l'activation, on immerge un substrat copolymère d'ABS pendant 6 minutes dans la solution colloïdale ainsi préparée, on le rince ensuite à l'eau déminéralisée, puis on le traite pendant
25 cinq minutes avec une solution aqueuse contenant 1,2 g/l de diméthylaminoborane.

Le substrat activé est ensuite plongé dans un bain de cuivrage non électrolytique usuel, pour former une mince couche de cuivre
30 d'environ 0,3 μm . Cette mince couche de cuivre est ensuite renforcée au moyen d'un bain de cuivrage électrolytique connu en lui-même. Cette couche de cuivre présente une adhérence excellente.

Note préliminaire

Le document IV est une demande de brevet européen déposée à une date antérieure mais publiée à une date postérieure à la date de
5 dépôt de la demande objet du présent exercice. Les Etats contractants désignés sont les mêmes.

Demande de brevet européen

10 Métallisation d'objets diélectriques

La présente invention concerne un nouveau procédé d'activation et de métallisation de surfaces de substrats diélectriques.

15 Il est connu que les substrats diélectriques peuvent être activés par traitement à l'aide d'une solution colloïdale d'un mélange d'oxyde métallique hydraté puis à l'aide d'une "solution d'agent révélateur" contenant un agent réducteur, pour rendre lesdits substrats aptes à recevoir un revêtement métallique.

20 La solution colloïdale utilisée à cet effet contient un oxyde hydraté ou un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, fer, nickel et/ou cobalt, un oxyde hydraté d'antimoine, un agent réducteur et un agent stabilisateur de formule $RCONH_2$, dans laquelle

25 R représente un groupe amino ou un groupe alcoyle inférieur.

Il a maintenant été trouvé que de façon surprenante l'activation peut aussi très avantageusement être réalisée à l'aide d'une solution colloïdale correspondante contenant, comme agent
30 stabilisant, un composé de formule



dans laquelle R_1 représente un groupe alcoyle ayant 1 - 5 atomes de
35 carbone ou un groupe aromatique ayant de 6-8 atomes de carbone, R_2 un groupe amino, un groupe alcoyle ayant 1 - 5 atomes de carbone ou un atome d'halogène.

Des composés préférés correspondant à la formule (1) ci-dessus sont

ceux qui contiennent un atome d'halogène.

La préparation de la solution colloïdale est connue en elle-même, par exemple par le document III. Les composés de formule (1) sont de
5 préférence utilisés à une concentration de 0,3 à 2,7 g/l et l'agent réducteur de préférence à une concentration d'au maximum 2,2 g/l.

La préparation des solutions colloïdales, l'activation des substrats diélectriques et la métallisation du substrat activé vont être
10 décrites plus précisément dans l'exemple ci-après.

Exemple

Pour la préparation d'une solution colloïdale on a hydrolysé à l'aide
15 de NaOH d'après l'exemple du document III une solution colloïdale contenant

8,0 g/l	de	CuCl_2
8,1 g/l	de	SbCl_3
20 2,0 g/l	de	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{-C} \begin{array}{l} \text{// S} \\ \text{\textbackslash Cl} \end{array}$
2,0 g/l	de	NaBH_4

25 En vue de l'activation, on a ensuite plongé un substrat de copolymère ABS pendant 3 minutes dans la solution colloïdale ainsi préparée, puis on a rincé ce substrat à l'eau et enfin on l'a immergé pendant 3 minutes dans une solution aqueuse contenant 1,4 g/l de
30 diéthylaminoborane.

Le substrat activé a été une nouvelle fois rincé à l'eau, puis traité avec un bain usuel de cuivrage non électrolytique. La très mince couche de cuivre ainsi obtenue a ensuite été renforcée par voie
35 électrolytique à l'aide d'un bain de cuivrage également connu en lui-même. La couche de cuivre présentait une adhérence améliorée (mesurée suivant la norme DIN 53 494) en comparaison avec des couches réalisées en utilisant les solutions colloïdales connues.