

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1998

EPREUVE B CHIMIE

CETTE ÉPREUVE CONTIENT :

- | | |
|---------------------------------------|-----------------|
| * DESCRIPTION DE LA DEMANDE | 98/B(C)/F/1-10 |
| * NOTIFICATION | 98/B(C)/F/11-12 |
| * DOCUMENT I (ÉTAT DE LA TECHNIQUE) | 98/B(C)/F/13-15 |
| * DOCUMENT II (ÉTAT DE LA TECHNIQUE) | 98/B(C)/F/16-20 |
| * DOCUMENT III (ÉTAT DE LA TECHNIQUE) | 98/B(C)/F/21-23 |

DESCRIPTION DE LA DEMANDE

Dans de nombreuses applications, il est indispensable qu'il y ait une forte adhérence entre une surface métallique et une surface polymère. Il existe des exemples très diversifiés de telles utilisations. Ainsi, la forte adhérence entre le métal et le polymère est cruciale dans la fabrication de cartes de circuits imprimés (printed circuit boards) dans les domaines de l'électronique, des télécommunications, de l'informatique et
5 dans d'autres branches de l'industrie. En principe, une carte de circuits imprimés comprend un substrat isolant et, adhérent à au moins une de ses surfaces, des pistes conductrices. Celles-ci sont constituées le plus souvent de cuivre.

Dans la fabrication d'appareils électroniques tels que les ordinateurs, des cartes de circuits imprimés sont
10 souvent employées comme support des composants électroniques discrets et assurent les connexions électriques entre les composants. Les cartes de circuits imprimés modernes sont des structures composites (produits colaminés, produits stratifiés) ayant une couche centrale. La couche centrale est généralement un matériau diélectrique tel qu'une résine thermodurcissable renforcée par de la fibre de verre, p. ex. une résine époxy ou une résine de polyester phénolique. Dans le métier, ce matériau diélectrique est souvent
15 appelé "préimprégné". Le préimprégné comporte sur ses deux faces des circuits métalliques, habituellement formés d'une fine couche d'un métal tel que le cuivre. Cette fine couche métallique est gravée par des techniques déjà connues, par attaque chimique, ou traitée d'une autre façon pour donner des circuits de configuration géométrique déterminée. Les composants électroniques discrets, comme les résistances, les condensateurs et les semiconducteurs, sont montés sur la carte de circuits et connectés
20 électriquement aux pistes conductrices, aux lignes de transmission ou aux pistes d'alimentation électrique qui subsistent après la gravure par attaque chimique ou par tout autre procédé.

La carte de circuits imprimés peut soit être une carte composite à deux faces dotée de circuits des deux côtés de la couche diélectrique (structure alternante A-B-A), soit une carte multi-couches (A-B-A-B-...-
25 A) qui contient aussi dans les couches internes des lignes de transmission et des pistes d'alimentation (A) séparées par les couches diélectriques (B). Les cartes de circuits imprimés colaminées multi-couches sont préparées à partir de cartes de circuits séparées qui sont superposées de façon à former la structure multi-couches avec les circuits métalliques gravés intercalés entre les couches en préimprégné. Les cartes colaminées multi-couches sont pourvues de perforations traversantes permettant d'interconnecter les lignes
30 de circuits des différentes couches métalliques. Autour de ces perforations, on constate souvent, lors du traitement ultérieur, un phénomène supplémentaire : l'apparition d' "auréoles" ou "cernes roses" ("haloing", "pink rings"). Ce phénomène est causé par la dissolution de cuivre oxydé (lors de la gravure)

autour des perforations par l'action de solutions acides aqueuses. Ceci a pour effet d'influencer la liaison entre les couches ainsi que, par le même fait, la structure de la carte de circuits. En outre, la fiabilité des contacts électriques est souvent compromise en raison de la mauvaise qualité du soudage ou d'autres interconnexions à l'endroit des perforations où apparaissent ces cernes roses.

5

Plusieurs méthodes ont été employées pour appliquer la fine couche métallique sur une des faces ou sur les deux faces du substrat en préimprégné. Ces méthodes, p. ex. la métallisation sous vide, font partie de l'état de la technique et ne doivent pas être expliquées plus en détail ici. Lorsque ces substrats métallisés sont ensuite colaminés avec d'autres substrats polymères en préimprégné pour former des cartes de circuits imprimés multi-couches, l'adhérence des fines couches de métaux tels que le cuivre, l'aluminium ou l'argent à ces autres substrats est souvent insuffisante, notamment lorsque les polymères sont des résines époxydes.

La préparation de telles cartes de circuits imprimés fait partie des connaissances générales de l'homme du métier. La présente invention concerne exclusivement une amélioration de la capacité de liaison entre la feuille métallique ou les pistes conductrices et le substrat de la carte composite, en vue de prévenir la désintégration partielle ou totale des connexions électriques colaminées, p. ex. pendant les étapes de la gravure par attaque chimique, du nettoyage chimique et du soudage des cartes de circuits, ou durant l'utilisation de ces dernières.

20

Les métaux à l'état pur possèdent, en général, de mauvaises caractéristiques d'adhérence avec des substrats polymères. Une carte de circuits imprimés multi-couches dotée de lignes de transmission en cuivre intercalées entre des couches diélectriques en résine époxyde doit avoir une force de liaison inter-couches d'au moins 7,5 N/cm entre la feuille de cuivre et la couche diélectrique. Si l'on essaye de plaquer un substrat époxyde cuivré non traité sur un substrat à base de résine époxyde, on mesure généralement une force de liaison entre les couches dans le domaine de 1,5 à 3,5 N/cm.

Les premières tentatives pour améliorer la force de liaison des fines couches de cuivre sur les diélectriques à base de résines époxydes, ont consisté en des moyens mécaniques pour rendre la surface métallique rugueuse ou de la texturer. La surface métallique était alors abrasée au jet à vapeur projetant des bouillies aqueuses d'alumine ou de silice. Une approche plus récente consiste à traiter la surface de la fine couche de cuivre avec une solution de chlorite de sodium (NaClO_2) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) avant la stratification, à des températures proches de l'ébullition, afin de transformer la surface de la couche de cuivre (Cu) en oxyde de cuivre, qui possède de meilleures propriétés d'adhérence (voir p. ex. le

document I). Ce traitement au chlorite porte généralement la force de liaison entre la fine couche de cuivre et les autres couches au niveau voulu.

Un des inconvénients du traitement au chlorite destiné à améliorer l'adhérence tel qu'il ressort de l'état de la technique, est que les revêtements d'oxydes formés laissent souvent à désirer. Il y a maints endroits où l'adhérence cuivre-polymère est mauvaise après la colamination (stratification).

Par conséquent, la présente invention a pour objectif de fournir un meilleur procédé pour augmenter l'adhérence des couches polymères colaminées sur des surfaces métalliques, p. ex. en vue de préparer des pièces multi-couches particulièrement adaptées à la fabrication de cartes de circuits imprimés. Plus précisément, l'invention vise donc à apporter des améliorations dans la préparation de cartes de circuits en vue de prévenir, ou du moins de réduire considérablement, le risque de délamination des cartes pendant les différentes étapes de façonnage lors de l'élaboration des circuits, ou lors de leur utilisation ultérieure dans des dispositifs électriques ou électroniques.

15

La présente invention porte donc sur un procédé de fabrication de cartes de circuits imprimés comportant au moins un substrat diélectrique polymère et au moins une couche métallique adhérent à au moins une des surfaces dudit substrat par les étapes suivantes :

- 20 (a) prétraiter mécaniquement et chimiquement une feuille ou couche d'un métal, de préférence le cuivre, de telle sorte que la surface de la feuille ou couche métallique soit texturée (rendue rugueuse) ;
- (b) mettre la surface métallique texturée en contact avec au moins une surface du substrat,
- 25 (c) de façon à former une liaison par adhésion entre lesdites surfaces.

Dans ce qui suit, le terme "couche" désigne une pellicule métallique dont une des surfaces est déjà liée à un substrat polymère, tandis que "feuille" désigne une pellicule autoportante ayant deux surfaces libres.

30 Le présent procédé peut servir à plaquer une feuille de métal sur un préimprégné ou à colaminer une carte de circuits sur un autre préimprégné en vue de préparer des cartes multi-couches contenant des pistes conductrices, des lignes de transmission ou des pistes d'alimentation électriques internes.

Dans l'étape (a), la couche de métal ou la feuille de métal, généralement de cuivre, est traitée selon la présente invention en projetant sur la couche ou la feuille un jet sous pression d'une bouillie ou suspension de particules d'un oxyde métallique, ce qui a pour effet de rendre rugueuse la surface et d'accroître la surface disponible pour l'adhérence. Des particules d'oxydes métalliques convenables sont des particules d'oxydes d'aluminium et/ou de silicium, avec une préférence pour des particules d'oxyde d'aluminium. La bouillie d'oxyde métallique contient généralement de 10 à 30 % en poids (% en masse) d'oxyde métallique à l'état solide en suspension dans un milieu de suspension liquide approprié. Le milieu de suspension est généralement l'eau pure, quoique celle-ci puisse contenir des agents de régulation de la viscosité et des agents tensioactifs pour autant qu'ils n'affectent pas les propriétés abrasives des particules d'oxyde métallique. La taille moyenne des particules d'oxyde métallique en suspension dans la bouillie sera généralement inférieure à 100 µm. Pour les particules d'oxyde d'aluminium, la taille préférée est de 15 µm à 50 µm. La bouillie d'oxyde métallique est projetée sur la surface de la couche métallique par jet à vapeur, celui-ci devant éjecter la bouillie avec une pression supérieure à 0,2 MPa (2 bar), de préférence entre 0,25 et 0,55 MPa. L'abrasion par jet à vapeur doit durer suffisamment longtemps pour rendre rugueuse la surface, généralement de 0,5 à 5 minutes ou plus longtemps encore, selon les propriétés abrasives des particules d'oxyde métallique utilisées. Pour les particules d'oxyde d'aluminium, l'abrasion dure généralement de 0,5 à 3 minutes, de préférence 1 à 2 minutes.

Après le traitement de la surface en métal par la bouillie d'oxyde métallique sous pression, la couche de métal traitée est rincée avec de l'eau pure pour éliminer toute contamination superficielle causée par des traces d'oxyde métallique pouvant subsister à la surface du métal. Après avoir subi le jet d'oxyde métallique sous pression, la couche métallique est exposée à un traitement chimique visant à améliorer la force d'adhérence du stratifié (colaminé).

Selon un des modes de réalisation de l'invention, la surface du métal est exposée, après le traitement à l'oxyde métallique, à un plasma contenant un hydrocarbure fluoré gazeux visant à modifier davantage encore la surface. Dans cette étape supplémentaire de la présente invention, la surface métallique prétraitée est exposée au plasma généré dans un réacteur de type connu utilisé pour l'attaque au plasma. La pratique d'attaque au plasma est bien connue.

Dans le traitement au plasma selon la pratique de la présente invention, le gaz du plasma est constitué d'un hydrocarbure fluoré volatil à un ou deux atomes de carbone, dont la plupart des substituants sont des atomes de fluor. Des exemples d'hydrocarbures fluorés pouvant être utilisés sont CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 et

$C_2H_2F_4$. Le ou les hydrocarbures fluorés peuvent être utilisés seuls ou mélangés à de l'oxygène et/ou à un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote. Lorsque des mélanges gazeux sont utilisés pour créer le plasma, le mélange contient généralement, en volume, de 5 à 100 % d'hydrocarbure fluoré, de 0 à 95 % de gaz inerte et de 0 à 90 % d'oxygène. De préférence, le mélange gazeux contiendra de 60 à 80 % en volume d'hydrocarbure fluoré, de 10 à 30 % en volume d'oxygène et de 20 à 30 % en volume de gaz inerte. Le tétrafluorure de carbone (CF_4) est l'hydrocarbure fluoré gazeux préféré pour l'étape de traitement au plasma du procédé selon la présente invention.

Eventuellement, l'exposition de la couche au plasma contenant l'hydrocarbure fluoré est interrompue après 10 à 30 minutes d'exposition de la surface métallique à ce plasma, et le gaz à hydrocarbure fluoré du réacteur est remplacé par un plasma gazeux constitué essentiellement d'oxygène. Le traitement chimique du substrat métallique est continué alors pendant 5 à 15 minutes.

En pratique, l'étape de traitement au plasma du procédé selon la présente invention a lieu à des températures allant d'une température ambiante (c'est à dire 20° C) à 50° C, dans un réacteur à plaques parallèles du type généralement utilisé pour l'attaque au plasma. Un tel réacteur comporte une ou plusieurs paires d'électrodes à plaques parallèles, une électrode de chaque paire étant alimentée par une puissance électrique de 1000 à 5000 W (RF radiofréquences) et l'autre électrode de chaque paire étant mise à la terre. La pression totale de gaz utilisée est généralement inférieure à 0,700 hPa (mbar) et le flux total de gaz est généralement de 1500 à 4000 cm³/min aux conditions normales (0° C, 1013 hPa).

Selon un autre mode de réalisation, la surface de la couche de métal, notamment de cuivre, est exposée, après le traitement à l'oxyde métallique, à un plasma d'iode à des pressions et températures semblables à celles du mode de réalisation ci-dessus, mais les conditions électriques ne doivent pas être maintenues d'une façon aussi stricte que ci-dessus. La puissance électrique peut se situer dans le domaine allant de 40 à 100 W (RF). Le traitement entraîne la formation d'une couche d'iodure métallique. Cette couche est ensuite facilement enlevée au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique de 10 % en poids (% en masse), laquelle n'a aucun effet néfaste sur la surface métallique ou sur un substrat en matière plastique qui y est plaqué. La surface métallique est alors hautement texturée.

Un autre mode de réalisation de l'invention est possible lorsque le cuivre est utilisé comme métal. Dans ce mode de réalisation, le traitement à l'oxyde métallique de la surface de cuivre, tel que décrit ci-dessus, est suivi d'un traitement chimique conformément au **document I** où la surface de cuivre est oxydée

chimiquement au moyen de solutions aqueuses alcalines de chlorite de sodium ce qui produit une surface de cuivre oxydée. Ensuite, cette surface est traitée avec une solution aqueuse d'un agent réducteur ayant un pH de 1 à 6 et contenant soit du formaldéhyde sulfoxylate de zinc ($\text{ZnSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), soit de l'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2), ou encore les deux à la fois. En général, le traitement a lieu à une température de 40 à 90° C au moyen d'une solution contenant l'agent réducteur à une concentration qui est habituellement de 5 à 30 g/l. Lorsque la carte de circuits imprimés multi-couches préparée selon ce mode de réalisation est soumise à des opérations ultérieures, l'apparition des "auréoles" peut être complètement évitée ou considérablement réduite.

10 Dans chaque cas, la surface traitée doit être rincée soigneusement après chaque étape et séchée avant l'étape du colaminage, de sorte à débarrasser la surface des restes d'agents traitants et des particules non adhérentes.

Dans l'étape de procédé (b), la surface du métal est colaminée sur un substrat diélectrique polymère. Les matériaux diélectriques appropriés comprennent surtout des polymères thermodurcissables. Les matériaux polymères thermodurcissable sur lesquels la surface métallique peut être colaminée comprennent des résines époxyde, des matériaux à base de phénols et des polyimides. Les matériaux diélectriques peuvent être des articles moulés à partir des polymères. Les polymères peuvent contenir des charges et/ou des agents de renforcement, tels que des fibres de verre. Les matériaux à base de phénols sont par exemple des copolymères de phénol, résorcinol et/ou crésol. Tous ces matériaux ont déjà été utilisés dans ce domaine de la technique.

Le colaminage ou la liaison chimique se fait en pratique selon les procédés déjà connus de l'état de la technique, p. ex. dans une presse à colaminer (presse à stratifier) préchauffée. La durée du pressage varie en fonction de la nature du matériau formant le substrat diélectrique, et en fonction de la température et de la pression. En général, une ou deux heures suffisent.

Un produit colaminé, particulièrement adapté à la fabrication d'une carte de circuits imprimés multi-couches selon le procédé de la présente invention, est préparé par exemple en posant une feuille en préimprégné constituée d'un mat en verre textile imprégné d'une résine époxy thermodurcissable au stade B (c'est-à-dire non entièrement cuite (durcie), mais autoportante) dans une presse à laminier sur une couche de cuivre déposée sur un mat en verre textile imprégné d'une résine époxy complètement cuite, la couche métallique ayant préalablement été traitée selon l'étape (a) décrite ci-dessus. La liaison

et la cuisson complète du préimprégné au **stade B** à la surface de la couche de cuivre traitée se font en pressant les composants à colaminer l'un contre l'autre et en chauffant simultanément à une température de 120 à 235° C, de préférence d'environ 150 à 200° C, à une pression de 350 hPa (mbar) à 7 MPa (70 bar) pendant 5 à 120 minutes.

5

L'épaisseur de la couche de métal peut être très variable, mais elle se situera de préférence de 20 µm à 750 µm. De même, le substrat de la résine thermodurcissable peut avoir de 350 µm à 3,5 mm d'épaisseur ou plus, p. ex. lorsque le nombre de couches de préimprégné dans l'étape de colaminage est augmenté.

- 10 Les exemples suivants illustrent l'invention, étant entendu que l'invention n'est en aucun cas limitée aux détails ci-après.

Exemple 1, tests comparatifs C1 à C4

- 15 Des colaminés époxyde d'une épaisseur de 250 µm portant des couches en cuivre de 50 µm sont placés dans une chambre close à température ambiante et abrasés à l'aide d'un jet sous pression d'une bouillie contenant 20 % en poids d'alumine dans de l'eau déionisée à une pression de 0,4 MPa pendant 1 min 20 s. Ensuite, les surfaces de cuivre traitées sont soigneusement rincées et séchées à l'air sous pression. Les colaminés portant les couches en cuivre traitées sont placés dans un réacteur de plasma à plaques
- 20 parallèles entre une électrode alimentée en RF et une électrode mise à la terre. La puissance RF d'entrée est de 3 000 W et la pression pendant l'attaque chimique est d'environ 0,3 hPa. Le débit total de gaz est de 2000 cm³/min en moyenne aux conditions normales. Le traitement au plasma dure initialement 20 minutes, avec une variété de mélanges gazeux contenant du CF₄. Ensuite, l'alimentation en gaz et l'alimentation en RF du réacteur sont coupées et les échantillons restent dans la chambre pendant dix
- 25 minutes. L'alimentation en gaz et l'alimentation en RF du réacteur reprennent ensuite, mais le mélange gazeux initial à base de CF₄ est remplacé par un gaz à base d'O₂ et l'attaque chimique se poursuit pendant 15 minutes supplémentaires. Les échantillons séchés sont ensuite colaminés à un préimprégné époxyde par un procédé multi-couches (4 couches) classique, c'est-à-dire à 2,5 MPa et à 160° C pendant 80 minutes.

30

Les colaminés sont soumis aux tests de décollement standards suivants : on mesure la valeur de décollement d'une bande de 2,5 cm de largeur tirée du substrat à un angle de 90° et à une vitesse de 2,5 cm/min. Les valeurs de décollement des colaminés, pour lesquels la surface de la couche de cuivre a été préparée selon le présent exemple 1, sont indiquées au tableau 1 ci-dessous.

A des fins de comparaison, la procédure de l'exemple 1 est répétée, en omettant au moins une des étapes de traitement séquentiel du procédé de la présente invention. Les valeurs de décollement de ces colaminés servant de comparaison (désignés par la lettre "C") figurent également au tableau 1 ci-dessous.

5 Exemple 2

Un colaminé époxy armé aux fibres de verre et cuivré à double face (épaisseur du colaminé 0,8 mm, épaisseur de la feuille de cuivre 70 μm) est préparé. Environ la moitié des couches de cuivre est enlevée au moyen d'une méthode connue d'attaque chimique pour produire des pistes conductrices. Après
10 traitement avec l'oxyde métallique tel que décrit à l'exemple 1, les surfaces de cuivre du colaminé sont oxydées chimiquement, à 90° C pendant 5 minutes, au moyen d'une solution aqueuse comprenant de l'hydroxyde de sodium (15 g/l), du chlorite de sodium (31 g/l) et du phosphate de sodium (Na_3PO_4) (15 g/l), jusqu'à la formation de surfaces noires de cuivre oxydé, puis lavées à l'eau. Les surfaces de cuivre oxydé du colaminé ainsi obtenues sont traitées à l'acide sulfurique dilué, rincées à l'eau, puis oxydées à
15 nouveau à 80° C à l'aide d'une solution des composants ci-dessus contenant une concentration plus élevée d'hydroxyde de sodium (25 g/l). Après rinçage à l'eau, les surfaces sont réduites à 80° C pendant 1,5 minute au moyen d'une solution aqueuse contenant du formaldéhyde sulfoxylate de zinc ($\text{ZnSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (10 g/l) et de l'acide acétique (10 ml/l) ayant un pH de 3 à 4, puis soigneusement lavées à l'eau et séchées à 130° C pendant 30 minutes de sorte à obtenir la "couche interne" de la
20 carte de circuits imprimés.

Trois feuilles de préimprégné époxy armé aux fibres de verre (teneur en résine 52 %, épaisseur de 0,1 mm) et des feuilles de cuivre de 18 μm d'épaisseur sont consécutivement appliquées sur les deux faces de la "couche interne" obtenue. Pour obtenir une carte multi-couches, toutes les couches sont façonnées par
25 colaminage à 175° C et 400 N/cm² (4 MPa) pendant 2 heures, puis refroidies. A travers une carte à quatre feuilles ainsi obtenue, mille perforations de 0,4 mm de diamètre sont forées à des intervalles de 2,54 mm au moyen d'une perceuse tournant à 80 000 tours/minute.

La carte est plongée pendant 5 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique 4 N. L'apparition des
30 "auréoles" est évaluée (largeur maximale du cerne rose autour des perforations et surface rose au bord extérieur en μm).

Les résultats sont indiqués au tableau 2.

Exemple 3

La procédure selon l'exemple 2 est répétée à ceci près que le formaldéhyde sulfoxylate de zinc est remplacé par de l'hypophosphite de sodium (30 g/l NaH_2PO_2). Les résultats figurent au tableau 2.

5

Tests comparatifs C5 et C6

Les procédures des exemples 2 et 3 sont répétées, excepté que les surfaces de cuivre oxydé résultantes du colaminé sont plongées dans une solution aqueuse réductrice alcaline composée de 10 g/l de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de 5 g/l de NaOH à 75° C pendant 15 minutes (C5) ou d'une solution aqueuse réductrice alcaline contenant 30 g/l de NaH_2PO_2 et de 5 g/l de NaOH à 65° C pendant 10 minutes (C6). Les résultats sont indiqués au tableau 2.

10

Exemple 4

15

Le colaminé initial tel que décrit à l'exemple 1 (échantillon 1) et traité à l'oxyde métallique conformément à l'exemple 1 est placé dans une chambre sous vide semblable à celle utilisée dans l'exemple 1 en vue du traitement avec un plasma froid préparé à partir d'iode gazeux (I_2). La pression dans la chambre est de 3,5 mPa, la puissance de RF de 50 W, le temps de réaction 5 minutes. Le colaminé iodé est ensuite retiré de la chambre et l'iodure de cuivre enlevé en traitant le colaminé avec une solution d' HCl aqueuse à 10 %. La surface est hautement texturée et peut être plaquée sur un autre préimprégné conformément à ce qui est décrit à l'exemple 1. La force de pelage (décollement) est de 13,5 N/cm.

20

Tableau 1

Echantillon	Prétraitement	Composition initiale du gaz d'attaque chimique (% volume)			Valeur de décollement interlaminaire (N/cm)
		Argon	Oxygène	CF_4	
N°					
1	Alumine	70	20	10	15,4
C1	Néant	70	20	10	2,7
2	Alumine	90	0	10	11,6
C2	Néant	90	0	10	2,1
C3	Alumine	100	0	0	5,5
C4	Néant	100	0	0	0

Tableau 2

	Solution réductrice		"Auréoles" (largeur maximal en μm)	Valeur de décollement interlaminaire (N/cm)
	Agent réducteur	(pH)	4 N HCl	
Ex. 2	$\text{ZNSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 4	0	16,6
Ex. 3	NaH_2PO_2	3 - 4	0	16,2
C5	$\text{ZNSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	>8	100	11,0
C6	NaH_2PO_2	>8	150	10,3

REVENDEICATIONS

- Procédé pour fabriquer des cartes de circuits imprimés constituées d'au moins un substrat diélectrique et d'au moins une couche métallique adhérant à au moins une des surfaces dudit substrat, comprenant les étapes suivantes :
 - prétraiter mécaniquement et/ou chimiquement une feuille ou couche de métal de façon à rendre rugueuse la surface de la feuille ou couche de métal ;
 - amener la surface métallique rugueuse d'au moins une feuille ou couche métallique au contact d'au moins une des surfaces du substrat,
 - de sorte à former une liaison par adhérence entre lesdites surfaces.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat diélectrique est un préimprégné d'une résine thermodurcissable qui est complètement cuite à l'étape (c).
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal est le cuivre.
- Procédé selon une quelconque des revendications ci-dessus, caractérisé en ce que la feuille ou couche de métal est prétraitée par abrasion au moyen d'un jet d'une bouillie de fines particules d'oxyde métallique projetées à grande vitesse sur sa ou ses surfaces, suivie d'une attaque chimique.

NOTIFICATION

1. Alors qu'il est dit à la page 3 de votre description que le procédé revendiqué inclut à la fois un traitement mécanique et chimique du métal à l'étape (a), un seul de ces traitements est exigé à la revendication 1, ce qui nuit à la clarté de la demande dans son ensemble (art. 84 CBE).
2. En outre, compte tenu de cette formulation de la revendication 1, les revendications 1 à 3 semblent être anticipées par le **document I**. A la page 2 de la demande, il est fait référence au fait que le traitement mécanique de la couche métallique est également bien connu de l'état de la technique.
3. Le **document II** semble être plus proche encore de l'objet revendiqué dans votre demande. Ce document divulgue un procédé par lequel des couches métalliques sont liées à des substrats polymères diélectriques, après avoir été traitées mécaniquement et chimiquement. Notamment, les deux séries de tests dans l'exemple afférent à ce document semblent correspondre point par point à l'exemple 1 de la présente demande (les différences entre les valeurs de décollement restent dans la tolérance normale). Par conséquent, l'exemple du **document II** démontre à lui seul que le procédé revendiqué dans les revendications 1 à 4 ne satisfait pas aux articles 52 (1) et 54 (1) et (2) CBE.
4. Le **document III** a trait à un autre procédé pour préparer des cartes de circuits similaires, où - éventuellement après "sablage" au moyen d'un matériau dur tel que l'alumine - la surface de cuivre est modifiée à l'aide d'un plasma d'iode en vue d'augmenter la force d'adhérence entre le cuivre et le substrat polymère. L'on se reportera notamment à la revendication 3 du document. Ce document constitue également une anticipation de vos revendications 1 à 4.
5. Si l'on ajoute les pourcentages des composants du plasma d'hydrocarbure fluoré de la page 5 de la description, on n'arrive pas à 100 % dans chaque cas. Il faudra en tenir compte en rédigeant des revendications portant sur une telle composition.
6. Si vous désirez poursuivre la procédure, vous êtes invités à présenter des revendications qui prennent en compte des susdites objections et qui répondent aux exigences de la CBE, notamment

en ce qui concerne la nouveauté, l'activité inventive, la clarté, la divulgation initiale et, au besoin, l'unité (art. 54 (1) et (2), 56, 84, 123 (2) et 82 CBE).

7. Vous devrez également indiquer dans votre réponse la différence entre les nouvelles revendications et l'état de la technique ainsi que la signification que revêt cette différence, présenter l'invention de façon à rendre compréhensible non seulement le problème technique à résoudre par rapport à l'état de la technique et la solution trouvée (cf. règle 27(1)(c) CBE et les Directives relatives à l'examen, C-IV, 9.5) mais aussi votre avis concernant la question de l'activité inventive.
8. Conformément aux directives (C-III, 4.4), toute revendication indépendante doit préciser clairement toutes les caractéristiques essentielles nécessaires à la définition de l'invention, ce qui signifie que chaque revendication indépendante doit indiquer toutes les caractéristiques nécessaires à la solution du problème qui est à la base de l'invention.
9. Votre attention est attirée sur le fait que la demande ne peut pas être modifiée d'une manière telle que son objet s'étende au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée (art. 123 (2) CBE). En conséquence il conviendrait d'indiquer, compte tenu des directives E-II, 1 et C-VI, 5.4, à quel endroit des documents initiaux de la demande les nouvelles caractéristiques des revendications nouvellement formulées trouvent leur base directe et non équivoque.

DOCUMENT I (Etat de la technique)

La présente invention concerne une méthode de fabrication d'une carte de circuits imprimés multi-couches comprenant plusieurs couches de circuits imprimés séparées par des couches isolantes adhésives. La méthode est efficace pour éviter une mauvaise adhérence entre une couche de circuit imprimé et la couche isolante adhésive, et pour éviter que les agents de traitement utilisés dans la fabrication ne restent à
5 l'interface entre la couche de circuit imprimé et la couche isolante adhésive.

10

Pour éviter ce problème, il a été proposé de texturer la surface de la couche de circuit imprimé constituée par une feuille ou couche de cuivre, en oxydant sa surface au moyen d'une solution alcaline de chlorite de sodium, de façon à former une pellicule d'oxyde constituée de CuO et de Cu_2O .

15

La pellicule d'oxyde, qui est stable à l'égard d'une solution alcaline, est assez facilement dissoute par une solution acide, lorsque sa surface est soumise à un agent de traitement acide dans des étapes de préparation ultérieures de la carte de circuits imprimés multi-couches. Il en résulte l'apparition d' "auréoles", notamment sous la forme de cernes roses autour des perforations (trous traversants) percées
dans la carte, pour le montage des composants électroniques.

20

Les auréoles entraînent la détérioration de la force de liaison à ces endroits de l'interface entre les différentes couches qui entrent en contact avec des solutions acides, et le problème du décollement (délamination) se pose à long terme. En outre, la fiabilité des contacts électriques sur la carte de circuits
imprimés multi-couches est diminuée.

25

Il a été trouvé que le CuO de la pellicule d'oxyde formé selon la méthode classique ne résiste pas suffisamment aux acides utilisés dans les étapes ultérieures de fabrication des cartes, étant donné qu'il se dissout facilement.

Par conséquent, la présente invention a pour but de fournir une méthode de fabrication des cartes de circuits imprimés multi-couches, qui permet de réduire à $100\text{ }\mu\text{m}$ ou moins la largeur des auréoles, et

d'améliorer la force de liaison aux interfaces entre les couches de cuivre et les couches isolantes (diélectriques) des cartes de circuits imprimés.

Conformément à la présente invention une méthode pour la fabrication d'une carte de circuits imprimés multi-couches à partir de plaques individuelles portant un circuit imprimé en cuivre sur un support diélectrique polymère, comprend les étapes : (a) d'oxydation du circuit de cuivre à l'aide d'une première solution oxydante alcaline, (b) d'attaque chimique du circuit oxydé à l'aide d'une solution acide diluée de sorte à enlever au moins une partie du CuO dudit circuit, (c) d'oxydation dudit premier circuit oxydé et gravé à l'aide d'une seconde solution oxydante alcaline ayant une alcalinité plus élevée, et (d) de colaminage d'une pluralité de ces plaques oxydées avec une couche isolante interposée entre elles.

Comme par le passé, le chlorite de sodium peut être utilisé comme agent oxydant. Il est dissous dans l'eau, et de l'hydroxyde de sodium est ajouté pour obtenir les solutions alcalines nécessaires. La seconde solution oxydante alcaline a une alcalinité plus élevée que la première solution oxydante alcaline.

L'étape (a) correspond au procédé classique et provoque la formation d'une pellicule de CuO/Cu₂O sur le circuit de cuivre. Dans l'étape (b), le CuO de la pellicule d'oxyde est dissous et enlevé. Ensuite, dans l'étape (c), le circuit oxydé est soumis à un traitement oxydant supplémentaire au moyen d'une seconde solution oxydante alcaline. Il s'ensuit que la pellicule oxydée finale est enrichie en Cu₂O, contenant 80 % ou plus de Cu₂O par rapport à la teneur totale d'oxydes de cuivre de la pellicule. Dans l'étape (c), la température de traitement est maintenue dans le domaine de 40 à 85° C, ce qui est inférieur à la température de traitement classique de 90 à 95° C.

La stratification (le colaminage) et les étapes suivantes du traitement ultérieur de la carte de circuits peuvent avoir lieu de manière classique.

Les étapes (a), (b) et (c) ci-dessus, effectuées avant l'étape (d), augmentent la qualité de la carte de

circuits imprimés multi-couches en raison de l'inhibition efficace du phénomène de formation d'auréoles.

Exemple

- 5 (1) Une plaque époxyde renforcée à la fibre de verre et fixée sur ses deux faces à des feuilles de cuivre est photogravée par la méthode classique de façon à obtenir une carte de circuits imprimés. (2) La carte de circuits imprimés est oxydée à l'aide d'une solution contenant 17 g/l de Na_3PO_4 , 21 g/l de NaOH et 43 g/l de NaClO_2 à 90° C pendant 4,5 minutes, puis le produit est lavé à l'eau. (3) La carte de circuits imprimés est traitée ensuite avec une solution d'acide sulfurique à 10 % pour dissoudre le CuO contenu
- 10 dans la couche, puis à nouveau lavée à l'eau. (4) La pellicule oxydée gravée est ensuite soumise à un second traitement oxydant pendant 3 minutes à 80° C au moyen d'une solution contenant les mêmes ingrédients que la première solution oxydante alcaline, à ceci près que la concentration en NaOH est portée à 31 g/l. La carte est à nouveau lavée avec de l'eau froide, puis avec de l'eau chaude. Pour terminer, la carte de circuits est séchée à une température de 130° C.

15

Plusieurs cartes confectionnées de cette façon sont comprimées à chaud de sorte à obtenir une carte de circuits imprimés multi-couches par colaminage.

Des perforations (diamètre 0,35 mm) sont forées au travers de la carte de circuits imprimés multi-couches.

- 20 Le traitement de la carte continue ensuite selon les méthodes classiques. A la fin, on constate que les auréoles formées sur la carte de circuits imprimés multi-couches atteignent une taille d'au plus 64 μm .

DOCUMENT II (Etat de la technique)

Dans bien des applications, il est indispensable qu'il y ait une forte adhérence entre une surface métallique et une surface polymère. Ainsi, la forte adhérence métal-polymère est cruciale dans la fabrication de cartes de circuits imprimés multi-couches dans les domaines de l'électronique, des télécommunications, de l'informatique et dans d'autres branches de l'industrie.

5

Dans la fabrication d'appareils électroniques, tels que les ordinateurs, les cartes de circuits imprimés sont très utilisées comme supports de composants électroniques discrets et pour assurer les connexions électriques entre les composants. Les cartes de circuits imprimés modernes sont des structures composites ayant une partie centrale, généralement constituée d'un matériau diélectrique tel qu'une résine thermodurcissable (par ex. un époxyde, un polyester phénolique ou d'autres résines thermodurcissables) armée aux fibres de verre, appelées dans le métier "préimprégné". Appliqués aux deux faces du préimprégné, on trouve les circuits métalliques, habituellement constitués d'une couche d'un métal tel que le cuivre. Cette fine couche métallique est gravée ou traitée d'une autre manière selon l'état de la technique pour donner des circuits de configuration géométrique prédéterminée. La carte de circuits peut être une carte composite à deux faces dotée de circuits des deux côtés de la couche diélectrique, ou il peut s'agir d'une carte stratifiée (colaminée) multi-couches contenant en plus des couches internes de lignes de transmission et de pistes d'alimentation électrique séparées par la couche diélectrique. Les cartes stratifiées de circuits imprimés multi-couches sont préparées à partir de cartes de circuits composites individuelles, qui sont ensuite colaminées de façon à former une structure multi-couches dont les circuits métalliques gravés sont intercalés entre les couches de préimprégné. Les cartes colaminées multi-couches sont dotées de perforations permettant l'interconnexion des diverses lignes de circuits des différentes couches métalliques. Des composants électroniques discrets (résistances, condensateurs, semiconducteurs tels que transistors, circuits intégrés, diodes, etc.) sont montés sur la carte de circuits et connectés électriquement aux pistes conductrices, aux lignes de transmission ou aux pistes d'alimentation électrique de la carte de circuits.

25

Plusieurs méthodes sont utilisées pour appliquer une couche métallique sur une des faces ou sur les deux faces d'un substrat en préimprégné. Lorsque de tels substrats métallisés sont ensuite colaminés avec des substrats polymères en préimprégné pour former une carte de circuits imprimés multi-couches, l'adhérence des couches métalliques à ces autres substrats laisse souvent à désirer, surtout quand les préimprégnés polymères sont par exemple à base de résine époxyde. Les métaux à l'état pur ont généralement de

30

mauvaises caractéristiques d'adhérence lorsqu'ils sont liés à des substrats polymères. Par exemple, la force d'adhérence entre une feuille de cuivre et une couche de support diélectrique doit être au moins d'environ 7,5 N/cm dans une carte de circuits imprimés multi-couches. La force d'adhérence entre les couches de cuivre non traité et un substrat à base de résine époxyde se situe, en général, dans un intervalle allant jusqu'à 3 ou 4 N/cm.

Pour améliorer la force d'adhérence entre les feuilles en cuivre et les supports diélectriques à base de résine époxyde, on a jusqu'à présent traité la surface de la feuille de cuivre avant le colaminage, au moyen d'une solution de chlorite de sodium et d'hydroxyde de sodium à des températures s'approchant de l'ébullition, afin de transformer la surface de la feuille de cuivre en oxyde de cuivre, lequel possède de meilleures propriétés d'adhérence. Cette étape de traitement au chlorite porte généralement au niveau voulu la force d'adhérence de la couche de cuivre avec les autres couches. Un des inconvénients du traitement au chlorite visant à accroître l'adhérence, tel que pratiqué dans l'état de la technique, est que les revêtements d'oxydes formés ne sont pas encore satisfaisants. Il en résulte souvent des endroits où l'adhérence entre le cuivre et le polymère reste mauvaise après le colaminage.

Par conséquent, la présente invention vise principalement à fournir un procédé amélioré pour renforcer l'adhérence de couches polymères colaminées à des surfaces métalliques, p. ex. pour préparer des colaminés multi-couches particulièrement adaptés à la fabrication de cartes de circuits imprimés. Ce traitement vise à préparer des cartes de circuits imprimés comportant un risque de délamination bien moindre pendant la fabrication ou leur utilisation ultérieure.

Cet objectif est atteint grâce à une méthode favorisant l'adhérence des matériaux polymères aux surfaces métalliques, méthode qui prévoit d'abraser la surface du métal avec un jet d'une bouillie ou suspension de particules dures d'oxydes métalliques, de façon à texturer la surface. La surface métallique ainsi traitée est ensuite exposée à un plasma contenant un hydrocarbure fluoré volatil, afin de modifier davantage encore la surface métallique.

La méthode selon l'invention a pour effet d'améliorer l'adhérence aux substrats diélectriques des lignes de circuits en cuivre des couches internes d'une carte de circuits imprimés multi-couches.

Comme il sera démontré ci-dessous moyennant la combinaison d'étapes de traitement à l'oxyde métallique et au plasma d'hydrocarbure fluoré, les valeurs de la force de liaison inter-couches entre une couche d'un

métal, tel que le cuivre, et une surface polymère, telle qu'une résine époxyde, dépasse 8 N/cm.

La surface métallique traitée selon la présente invention peut être constituée de n'importe quel métal auquel un polymère peut adhérer. En électronique, on utilise généralement le cuivre, l'aluminium ou l'argent. Les couches de cuivre déposées sur des surfaces diélectriques époxydes pouvant être colaminées à des préimprégnés à base de résines époxydes en vue de préparer des cartes de circuits imprimés sont généralement préparées par des techniques connues, p. ex. la métallisation sans courant ou la métallisation sous vide.

10 La couche de métal ou la feuille métallique est traitée par abrasion de la couche ou de la feuille au moyen d'un jet sous pression d'une bouillie ou suspension de particules d'oxyde métallique. Ce traitement a pour effet de rendre rugueuse la surface en accroissant l'aire disponible pour la liaison. Parmi les particules d'oxydes métalliques utilisables, on notera les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de titane. On utilise de préférence des particules d'oxyde d'aluminium. La bouillie d'oxyde métallique contient habituellement d'environ 10 à environ 30 % en poids, et de préférence d'environ 15 à environ 25 % en poids de particules solides d'oxyde métallique suspendues dans un milieu liquide approprié, p. ex. l'eau. Ce milieu liquide peut renfermer des agents tensioactifs et des agents de régulation de viscosité, pour autant qu'ils ne compromettent pas les qualités abrasives des particules d'oxyde métallique. La taille moyenne des particules d'oxyde métallique, notamment des particules d'alumine, est en général d'environ 15 µm à environ 70 µm, et plus particulièrement d'environ 35 µm. La bouillie d'oxyde métallique est projetée sur la surface de la feuille métallique par jet de vapeur, la bouillie étant émise par un appareil de jet de pression approprié, à une pression de préférence d'environ 2,5 à environ 5,5 bar. Pour abraser la surface, environ 0,5 à 5 minutes suffisent en général, en fonction des particules utilisées. Pour l'alumine, environ 1 à 2 minutes peuvent suffire.

25

Après que la surface métallique a subi le traitement ci-dessus, la couche métallique est soigneusement rincée à l'eau pour enlever toute contamination de surface. Après le séchage, la couche métallique est modifiée davantage par exposition pendant environ 10 à environ 30 minutes à un plasma d'hydrocarbure fluoré gazeux dans un réacteur du type de ceux utilisés pour l'attaque au plasma. La technique de l'attaque au plasma est bien établie dans l'état de la technique.

30

Le plasma comprend un hydrocarbure fluoré volatile ayant un ou deux atomes de carbone tels que CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 et $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$. Ces composés peuvent être utilisés seuls ou mélangés à l'oxygène et/ou un

gaz inerte comme l'argon ou l'azote. Lorsque des mélanges gazeux sont utilisés, ceux-ci contiendront de préférence environ 60 à environ 70 % en volume d'hydrocarbure fluoré, environ 10 à environ 20 % en volume d'oxygène et environ 20 à environ 30 % en volume de gaz inerte. Par la suite, le plasma à l'hydrocarbure fluoré peut être remplacé dans le réacteur par un plasma gazeux constitué essentiellement d'oxygène, pendant un temps de traitement supplémentaire de 5 à 15 minutes.

Dans le réacteur à plaques parallèles du type traditionnellement utilisé pour l'attaque au plasma, avec une ou plusieurs paires d'électrodes parallèles, une électrode de chaque paire est alimentée en courant d'une puissance située d'environ 1000 à 5000 W (RF), l'autre électrode étant mise à la terre. Typiquement, la pression totale du gaz utilisé sera environ 0,100 à 0,700 mbar et le débit de gaz total sera environ 1,5 à 4 litres/min aux conditions normales (0° C, 1013 mbar). La température de réaction est maintenue à environ 20 à 50° C.

Pour terminer, la surface métallique traitée comme il est décrit ci-dessus, peut être colaminée à un matériau polymère diélectrique, notamment un polymère thermodurcissable. Des résines époxy, des matériaux à base de phénols et des polyimides peuvent être utilisés. Ils peuvent être façonnés ou non et peuvent contenir des charges et/ou des agents de renforcement tels que des fibres de verre. Des exemples de matériaux envisageables comprennent des copolymères de phénol, résorcinol et/ou crésol.

Le colaminage peut avoir lieu comme généralement décrit dans l'état de la technique, p. ex. dans une presse à colaminer préchauffée. La plupart du temps, 1 à 2 heures suffisent pour le pressage.

Le colaminage peut, par exemple, être effectué en plaçant une feuille en préimprégné comprenant un mat en verre textile imprégné d'une résine époxy thermodurcissable au **stade B** (c'est-à-dire non entièrement cuite (durcie), mais autoportante) dans une presse à laminer, sur une couche de cuivre déposée sur un mat en verre textile imprégné de résine époxy complètement cuite, la couche de cuivre ayant auparavant été traitée comme il est décrit plus haut. Le colaminé est préparé et durci (cuit) en pressant ensemble les composants et en les cuisant à une température d'environ 150° C à 200° C, à une pression d'environ 350 mbar à 70 bar pendant environ 5 à 120 minutes.

L'épaisseur de la feuille métallique peut varier beaucoup, mais elle sera généralement d'environ 20 µm à environ 700 µm. L'épaisseur du substrat en résine thermodurcissable utilisé peut varier d'environ 350 µm à 3,5 mm, ou plus, en fonction du nombre de couches de préimprégné dans l'étape de colaminage.

Exemple

Des colaminés époxy d'une épaisseur de 250 μm recouverts de couches en cuivre de 50 μm sont placés dans une chambre close à température ambiante et abrasés pendant environ 80 s au moyen d'un jet sous pression projetant une bouillie contenant 20 % en volume d'alumine dans de l'eau déionisée sous une pression de 4 bar. Les surfaces en cuivre traitées sont ensuite soigneusement rincées et séchées à l'air sous pression. Les colaminés traités à revêtement de cuivre sont placés dans un réacteur de plasma à électrodes parallèles entre une électrode alimentée en RF et une électrode mise à la terre. La puissance RF d'entrée est de 3000 W et la pression pendant l'attaque chimique est d'environ 0,3 mbar. Le débit de gaz total est en moyenne de 2 litres/min aux conditions normales. Le traitement au plasma dure initialement 20 minutes, avec une variété de mélanges gazeux contenant du CF_4 . On arrête ensuite l'alimentation en gaz et l'alimentation en RF du réacteur et on laisse les échantillons dans la chambre pendant 10 minutes. On redémarre ensuite l'alimentation en gaz et l'alimentation en RF, mais le mélange gazeux initial à base de CF_4 est remplacé par un gaz à base d' O_2 et l'attaque chimique se poursuit pendant un quart d'heure. Les échantillons séchés sont ensuite colaminés à un préimprégné époxy par un procédé classique multicouches (4 couches), c'est-à-dire à 25 bar et 160° C pendant 1 heure 20 minutes.

Les colaminés ainsi préparés sont soumis aux tests de décollement standard suivants : on mesure la valeur de décollement (en N/cm) d'une bande de 2,5 cm de largeur tirée du substrat à un angle de 90° et à une vitesse de 2,5 cm/min. Les valeurs de décollement des colaminés dont la surface de la couche de cuivre a été préparée conformément au présent exemple sont indiquées au tableau ci-dessous.

Tableau

Test	Composition initiale du gaz d'attaque (% en volume)			Valeur de décollement
N°	Argon	Oxygène	CF_4	N/cm
1	70	20	10	15,5
2	90	0	10	11,7

DOCUMENT III (Etat de la technique)

L'invention porte sur un procédé à température ambiante pour texturer le cuivre, afin d'améliorer l'adhérence, par liaison mécanique et chimique, de revêtements sur les surfaces en cuivre. Le cuivre peut être une partie d'un colaminé cuivre-plastique.

- 5 Les surfaces en cuivre (et plus encore les surfaces en argent) présentent en général une adhérence insuffisante à d'autres matériaux en raison du caractère lisse de ces surfaces métalliques et de leur faible réactivité chimique. Si ces métaux doivent être colaminés avec des matériaux plastiques, il convient de faire en sorte qu'une liaison tant mécanique que chimique soit assurée chaque fois que cela est possible.
- 10 On connaît des techniques abrasives pour accroître la surface et créer une liaison mécanique entre le cuivre et la matière plastique. Des techniques d'attaque chimique en phase humide sont également connues pour modifier la surface du cuivre, de sorte à augmenter la surface pour la liaison mécanique. Elles peuvent toutefois donner lieu à des difficultés et à une contamination en provenance du bain chimique.
- 15 Des traitements purement chimiques des matières plastiques ont été décrites, en vue de créer une couche interface qui colle au plastique et à laquelle des couches successives peuvent adhérer. Une telle approche est impraticable lorsqu'un motif en cuivre doit être recouvert d'une couche de matière plastique dans une structure du type sandwich plastique-cuivre-plastique, en raison des problèmes de court-circuit électrique et des problèmes d'adhérence plastique-plastique et plastique-cuivre.

20

La présente invention a pour objet un procédé à température ambiante pour texturer le métal au moyen d'un plasma d'iode. Ce traitement améliore l'adhérence des revêtements sur la surface métallique, tant par liaison mécanique que par liaison chimique. Pour disposer au départ d'une surface métallique propre, il est quelquefois avantageux de prétraiter la surface métallique par "sablage" au moyen d'une bouillie aqueuse d'un matériau dur et inerte tel que l'alumine ou la silice. L'invention est à présent décrite plus en

25 détail pour ce qui concerne le traitement des surfaces de cuivre.

Un plasma d'iode est produit en introduisant de l'iode gazeux à basse pression dans un réacteur et en appliquant un potentiel radiofréquence comme connu dans l'art antérieur. Les parties de surface non

protégées du cuivre forment de l'iodure de cuivre. Lorsque l'iodure de cuivre est éliminé de manière appropriée au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 %, la surface restante est hautement texturée. Ce traitement peut être effectué de façon à ce qu'aucune surface colaminée avec le cuivre ne soit endommagée.

5

L'invention fournit un procédé pour texturer les surfaces métalliques en vue d'améliorer l'adhérence aux matières plastiques, tel que défini dans les revendications. Plus particulièrement, une surface d'iodure de cuivre est créée sur le cuivre métallique, puis enlevée de façon à laisser subsister une surface de cuivre propre et texturée, à laquelle les matières plastiques adhéreront sans problème.

10

Le cuivre peut être sous la forme d'une couche ou d'un motif déjà lié au substrat final, ou il peut être présent en tant que cuivre sur un substrat temporaire à partir duquel il peut être transféré sur un substrat final.

15 Le cuivre est disposé dans une chambre sous vide, ou bien on fait en sorte pour que le cuivre passe à travers la chambre sous vide pour le traitement à l'iode. Un plasma à l'iode est produit tel que décrit ci-dessus. En général, le processus dure environ 5 minutes. L'iodure de cuivre qui est formé est ensuite enlevé par lavage avec une solution d'HCl à 10 %. Une fois enlevé l'iodure de cuivre, la surface est hautement texturée.

20

Paramètres de travail

25	Pression dans la chambre sous vide	3 à $4 \cdot 10^{-3}$ Pa
	Température du substrat	température ambiante (20° C)
	Température de la source d'I ₂	30° C
	Puissance du courant	50 W

Ce procédé fournit une méthode simple pour améliorer l'adhérence des surfaces de cuivre aux matières plastiques. Des valeurs de décollement de 9 à 10 N/cm peuvent être atteintes. Les motifs de cuivre
30 adhérent déjà à une matière plastique (ou cimentés sur du plastique) peuvent être texturés par lots en continu ou semi-continu, dans les limites de ce que permettent les caractéristiques des chambres à vide. L'épaisseur du cuivre n'est pas critique, pas plus que l'épaisseur du plastique.

On peut utiliser des matières plastiques d'une grande variété, dont les polyimides, ainsi qu'une grande

variété d'autres matières plastiques, telles que les préimprégnés en résine époxy, lesquels peuvent être complètement durcis en contact avec la surface de cuivre.

Revendications

1. Procédé pour fournir une surface texturée aux propriétés d'adhérence améliorées sur un échantillon de cuivre, caractérisé en ce que l'échantillon est placé dans une chambre contenant de la vapeur d'iode à une pression de 3 à 4 mPa ; en ce que l'échantillon est à une température entre la température ambiante et 50° C, avec une irradiation radiofréquence d'environ 50 W ; et en ce que l'iodure de cuivre formée sur l'échantillon est enlevé.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'iodure de cuivre est enlevé par lavage de l'échantillon dans une solution d'acide diluée, de préférence une solution d'HCl à environ 10 %.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'échantillon de cuivre comprend un colaminé cuivre-plastique, ladite matière plastique étant un polyimide ou un préimprégné époxy.