ROYAUME DE BELGIQUE

rl

MINISTERE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 883.252

Classif. Internat.: H05K/C23C/G03G

Mis en lecture le: 13 -11- 1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 13 mai 1980 *à* 14 *h.* 10

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* la Sté dite : A/S NESELCO, Haydnsvej 2, DK 2450 Copenhagen SV, (Danemark)

repr. par Bugnion S.A. à Bruxelles,

T. 30 - D

un brevet d'invention pour: Procédé de sensibilisation par voie sèche d'une surface isolante et poudre à utiliser avec ce procédé,
(Inv. : G. Sorensen et L.G. Svendsen)

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement des dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 novembre 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

L. SALPETEUR
Directeur

Mémoire descriptif déposé à l'appui de la demande de brevet d'invention en Belgique pour :

PROCEDE DE SENSIBILISATION PAR VOIE SECHE D'UNE SURFACE ISOLANTE ET POUDRE A UTILISER AVEC CE PROCEDE

formée par la société dite : A/S NESELCO
Haydnsvej 2
DK - 2450 Copenhagen SV
Danemark

Inventeurs : Messieurs Gunnar SØRENSEN,
Leo Gulvad SVENDSEN

La présente invention se rapporte à un procédé de sensibilisation sélective par voie sèche de la surface d'un substrat isolant pour le dépôt électrolytique d'un métal, y compris le transfert d'un composé métallique à la surface.

En électronique, on s'est efforcé, depuis longtemps, de pouvoir transférer des matières conductrices formées selon un modèle prescrit (sélectivement) et ayant une bonne adhérence, à la surface d'un substrat isolant. Plus spécialement, comme le modèle prescrit précité peut avoir des détails qui n'entrent pas en contact avec d'autres parties du modèle, le dépôt sans courant a été utilisé. Dès lors, celui-ci peut être mis en oeuvre, par exemple, en masquant les parties de la surface qui ne doivent pas être métallisées et/ou en sensibilisant les parties qui doivent être métallisées. Une technique connue depuis longtemps consiste à employer des solutions aqueuses de sensibilisation, et des solutions organiques pures ont été décrites plus tardivement (par exemple, brevet danois n° 132.801). Dans ce brevet, on a exposé d'une manière extrêmement claire la fonction de ces solutions conjointement avec les avantages et les inconvénients des solvants aqueux et organiques.

Le procédé au cours duquel des solvants aqueux sont utilisés, est le suivant en bref :

1. immersion dans une solution de Sn^{+2} (sensibilisateur), puis rinçage;
2. immersion dans une solution d'activeur (par exemple, un composé de Pd), puis rinçage; et
3. immersion dans un bain métallisant.

Le procédé où il est fait usage d'un solvant organique, est fondé sur le transfert direct d'ions de Pd, par exemple, à la surface du substrat par évaporation du solvant organique qui peut aussi avoir mordu la surface du substrat.

L'inconvénient que présentent ces procédés consiste en ce que la précision de la métallisation est déterminée par la technique utilisée pour le transfert du modèle sensibilisé. A titre d'exemple, on peut citer la sérigraphie où la résolution n'est pas meilleure que le calibre des mailles de l'écran de soie. Pareillement, la confluence et la di-

fluence avant le séchage peuvent se produire. Un autre problème que posent les procédés précités est que l'adhérence ne semble pas en pratique être très bonne - problème qui est bien connu d'après la métallisation non sélective. Les solutions de ce problème sont décrites, par exemple, dans le brevet suédois n° 350.774 (pénétration par frottement, conjointement avec un léger meulage), le brevet britannique n° 1.324.653 (bombardement d'ions) et la demande de brevet n° 1.571.802 déposée en République fédérale d'Allemagne (dépôt d'une couche agglomérante avant l'atomisation des particules métalliques).

Le transfert du modèle peut aussi être réalisé à l'aide d'une désensibilisation sélective par la lumière ultraviolette, comme décrit dans l'article intitulé "New Photo-imaging Processes for Industrial Use - a Link between Basic and Applied Research" (Procédés nouveaux de photocréation d'images à usage industriel - un lien entre la recherche fondamentale et appliquée), paru aux pages 101-105 de la publication "Proceedings of the conference Physics in Industry 1976".

Un autre procédé encore pour le transfert d'un modèle conducteur à la surface d'un substrat consiste en une précipitation électrostatique d'une couche de masquage, qui est une image positive du modèle conducteur désiré sur une couche de Cu existante déposée sur le substrat isolant. Conformément aux brevets n° 2.966.429 et 2.910.351 des Etats-Unis d'Amérique, la couche est produite par la confluence durant la fusion d'une mince couche, transférée électrostatiquement, d'une poudre diélectrique. Après élimination par morçure de la couche de Cu non masquée, le modèle conducteur subsiste. Dans le dernier des brevets précités, on se réfère à une demande de brevet n° 472.622 non publiée des Etats-Unis d'Amérique où on décrit prétendument un procédé photo-électrostatique qui consiste à recouvrir la surface du substrat d'une couche isolante photoconductrice. (probablement connu d'après le procédé ZnO - dénommé également "Electrofax"). Le même brevet mentionne qu'une poudre diélectrique d'un procédé partiel subséquent pour le dépôt électrolytique d'argent peut être mélangée avec un composé de Ag qui, après mélange avec la poudre diélectrique, est réduit en Ag métallique dans un bain. De cette façon, le modèle conducteur obtenu durant le premier procédé partiel est recouvert de

particules de Ag qui peuvent ensuite être déposées électrolytiquement avec d'autres matières. Il faut se rappeler que ce procédé partiel implique la présence d'une couche conductrice - Cu dans la description - au-dessous des particules de Ag transférées et créées par réduction.

Le procédé décrit dans les deux derniers brevets précités des Etats-Unis d'Amérique est accaparant, mais donne de bons résultats lorsque des détails grossiers, tels que des circuits imprimés d'une adhérence satisfaisante sont produits. Toutefois, on emploie, dans les deux procédés, des "électrodes de modèle" stationnaires pour le transfert du modèle, ce qui rend difficile la modification du modèle conducteur. En réalité, le transfert ne consiste qu'à protéger sélectivement les parties d'une couche lamifiée de Cu contre l'élimination par morçure; dès lors, la bonne adhérence peut être attribuée au procédé de lamification.

Le but de l'invention est d'éviter les inconvénients mentionnés ci-avant et de réaliser le transfert d'un modèle à la surface d'un substrat isolant, qui est plus souple (c'est-à-dire, facile à modifier) et qui procure une meilleure adhérence et de plus grandes possibilités d'obtention de détails plus fins que les procédés connus à ce jour.

Ce but est atteint grâce au procédé de l'invention qui est caractérisé en ce que le transfert est réalisé par l'emploi d'un procédé xérographique, c'est-à-dire qu'une poudre diélectrique contenant un composé métallique est transférée, puis la poudre transférée est soumise à un traitement qui garantit l'adhérence à la surface.

A la revendication 2, on cite une poudre à utiliser dans le procédé conforme à l'invention. Cette poudre se compose d'une matière synthétique thermoplastique contenant un composé de Sn^{+2} précipité à la surface de chaque particule de la poudre.

A la revendication 3, on cite une poudre à utiliser dans le procédé de l'invention. Cette poudre se compose d'une matière synthétique thermoplastique contenant un composé de Sn^{+2} réparti dans chaque particule de la poudre.

A la revendication 4, on cite une poudre à utiliser dans le procédé conforme à l'invention. Cette poudre a la propriété, à

l'état fondu, de mouiller la surface à sensibiliser.

A la revendication 5, on expose que le traitement après le transfert de la poudre conforme à l'invention consiste à traiter le substrat et la poudre avec un solvant organique pour créer l'adhérence.

A la revendication 6, on décrit un procédé conforme à l'invention qui crée l'adhérence entre la poudre et la surface du substrat par fusion de cette surface de substrat.

A la revendication 7, on cite une poudre à utiliser dans le procédé conforme à l'invention. Cette poudre contient une matière absorbant l'infrarouge.

A la revendication 8, on cite une poudre à utiliser dans le procédé conforme à l'invention, le composant essentiel de cette poudre étant une matière à grand angle de perte aux hyperfréquences.

L'invention est décrite en détail ci-après à l'aide de techniques et d'exemples de préparation qui sont apparus comme étant particulièrement avantageux en liaison avec la mise en oeuvre pratique de l'invention.

Ce qui rend possible l'utilisation du procédé spécifié dans le présent mémoire, lequel n'est pas connu à ce jour, est qu'il peut encore être avantageux de mettre en oeuvre un procédé en trois stades comme celui décrit dans l'introduction et qu'il est possible d'éviter le procédé par voie humide lors du transfert du composé de Sn^{+2}, la partie sensibilisante du procédé et la désensibilisation sélective subséquente. L'adhérence entre le composé de Sn^{+2} et la surface du substrat en ce qui concerne le procédé par voie humide n'est pas irrésistiblement bonne, mais il est apparu d'une manière tout à fait étonnante que le transfert exécuté selon l'invention donne une adhérence qui est extrêmement bonne, c'est-à-dire que les atomes de Pd et de Cu transférés au cours de l'opération subséquente se fixent mieux au substrat que ceci a été possible jusqu'ici.

Le procédé xérographique est apparu comme étant bien approprié au transfert du composé sensiblement de Sn^{+2} car il procure tant un revêtement convenable du substrat isolant qu'une résolution adéquate, qui sont normalement des exigences opposées. Au surplus, de nombreuses qualités de matières plastiques utilisées pour tonifier les

poudres des machines à copier xérographiques conviennent bien, quant à l'adhérence, à un grand nombre de différentes matières de substrat. A titre d'exemple, on se réfère à celles citées dans le brevet n° 2.966.429 des Etats-Unis d'Amérique; en outre, il est très simple, pour un homme de métier spécialisé dans la présente technique, de vérifier la possibilité d'employer des matières plastiques disponibles dans le commerce. De bons résultats sont obtenus avec différentes matières telles que les polyacrylates, les polyamides, les chlorures de polyvinyle et les résines phénoliques. Comme matières de substrat utilisables, on peut mentionner les polyesters, les polyacrylates, les chlorures de polyvinyle, les polycarbonates, soit un grand nombre de matières utilisées en électronique pratique.

La fixation à la surface du substrat isolant peut être obtenu en partie par des procédés qui sont bien connus dans l'ensemble, par des poudres ne contenant pas de composés métalliques sensibilisants et typiquement par une "combustion entière". Ceci signifie que chaque particule de poudre est chauffée de telle sorte qu'au moment où elle est fondue, elle se répande à la surface selon un degré qui dépend du mouillage (tensio-activité). Conformément à l'invention, on ne revendique pas, pour une confluence exempte de pores, les mêmes exigences que celles imposées aux procédés fondés sur l'emploi de la couche formée comme un masque avant la morçure. Ceci est probablement lié au mécanisme de sensibilisation qui, plutôt que d'exiger une surface unie comme base pour le dépôt métallique subséquent non électrolytique, fait usage des particules du composé métallique déposées à la surface comme un germe. Ceci signifie que les exigences imposées à l'adhérence sont plus grandes que celles revendiquées pour l'étalement.

Dans le but de réaliser un chauffage local des particules transférées, on ajoute à celles-ci des matières qui absorbent le rayonnement énergétique dont la longueur d'onde dépend de l'application et de la combinaison substrat-poudre. Dans les cas où la matière pulvérulente n'est pas thermoplastique, il est avantageux de laisser chaque particule de la poudre chauffer la surface du substrat dans sa zone de contact et un choix approprié de la température de ramollissement du substrat rend possible un écoulement par fusion dans ce cas. Cette technique est

juste un cas spécial du procédé qui consiste à chauffer toute la surface jusqu'au point de fusion.

Dans des circonstances où le chauffage n'est pas souhaitable, la fixation peut se faire en faisant passer la poudre du substrat dans une atmosphère de solvant organique d'une tension de vapeur appropriée, laquelle, comme on le sait, fait coller l'un à l'autre le substrat et les particules, puis en évaporant subséquemment le solvant.

Il existe plusieurs façons de produire des poudres préparées utilisables conformément à l'invention. Les méthodes utilisées jusqu'à ce jour, c'est-à-dire jusqu'à la mise au point du procédé de l'invention, ont toutes eu pour but de garantir que chaque particule de la poudre a, au moins à sa surface, une répartition raisonnablement uniforme de composés de Sn^{+2}. Ceci peut être obtenu de deux façons principalement différentes, soit directement par imprégnation de la surface de chaque particule, soit en produisant une masse solide permettant une répartition uniforme du composé sensibilisant dans la matière plastique qui est pulvérisée subséquemment à la manière habituelle pour donner une dimension convenable aux particules. Cette dimension est déterminée par la construction de l'appareil de transfert xérographique et est une technique bien connue du domaine considéré dans le présent mémoire.

Exemple 1

Préparation d'une poudre plastique sensibilisante permettant une répartition uniforme des composés de l'étain dans la matière.

A 10 g de matière plastique, on ajoute 0,05 à 0,5 g de $SnCl_2.2H_2O$. Le mélange peut être broyé par voie sèche ou humide dans un liquide aqueux ou organique. Ensuite, le liquide peut être éliminé par une technique de séchage, par exemple, une évaporation, une filtration ou un séchage par pulvérisation.

L'imprégnation des particules plastiques individuelles à l'aide d'un composé d'étain peut faire usage, conformément à l'invention, comme point de départ, de poudres déjà existantes, mais peut aussi se faire lors de la fabrication de la poudre plastique.

Une façon plus appropriée de réaliser la répartition désirée de l'étain dans les particules plastiques individuelles est de l'exécuter pendant la fabrication de la poudre. Ceci peut être effectué par exemple

par séchage dans un atomiseur (séchage par pulvérisation) de la solution contenant le plastique et renfermant aussi un composé d'étain.

Comme certains composés de Sn^{+2}, par exemple, $SnCl_2.2H_2O$, sont solubles dans des solvants organiques, il est possible d'influencer les particules de la poudre individuellement par un solvant qui gonfle les particules et absorbent donc les composés de l'étain qui sont ensuite dissous dans le solvant organique. L'évaporation du solvant crée la répartition désirée de $SnCl_2.2H_2O$.

Exemple 2

Une poudre plastique qui gonfle lorsqu'un solvant organique est utilisé, est mise en suspension dans un solvant de ce type, à laquelle est ajoutée une solution saturée de $SnCl_2.2H_2O$ dans du méthanol sans précipitation des composés de l'étain. Après une certaine durée de réaction, le solvant peut être éliminé, par exemple, par filtration ou séchage par pulvérisation de la suspension qui contient maintenant la poudre préparée. La quantité d'étain à ajouter dépend très largement de la combinaison de la matière plastique et du solvant, de leur volume relatif et aussi de la méthode de séchage de la poudre. Dans la mesure où la matière plastique peut être complètement dissoute dans un solvant organique, on peut ajouter un composé de l'étain également dans un solvant organique. Ensuite, la poudre préparée peut être obtenue par un procédé de séchage classique, par exemple, par séchage par pulvérisation de la solution contenant le plastique.

Une autre technique qui a été utilisée avec plein succès, est une précipitation chimique du composé de Sn^{+2} sur les particules de la poudre au cours d'une agitation continue.

Exemple 3

Précipitation d'un composé d'étain sur chaque particule plastique,

10 g de plastique pulvérulent sont mis en suspension dans 200 ml de méthanol. Tout en agitant, on ajoute une solution saturée de $SnCl_2.2H_2O$ dans du méthanol, la quantité dépendant de la dimension des particules de la poudre. Le poids du $SnCl_2.2H_2O$ peut être égal, par exemple, au 1 à 10 % de celui du plastique pulvérulent. Tout en agitant de nouveau, on ajoute un agent alcalin, ce qui contraint la poudre plastique en suspension d'agir comme un produit épurateur pour la précipitation de chlo-

rures d'étain-hydroxy. La poudre préparée de cette façon est ensuite séchée, puis broyée et tamisée au besoin.

Grâce à la mise au point du procédé conforme à l'invention, on sensibilise une surface isolante en vue d'une métallisation subséquente sans courant, exécutée selon des méthodes connues, sans exiger les masques ou patrons spéciaux antérieurs, puisque tout modèle, qui peut être copié par un procédé xérographique, peut être transféré à la surface désirée du substrat. Le procédé n'impose pas des exigences excessives en ressources ni n'est néfaste pour l'environnement, car une élimination par morçure de la couche métallique superflue est évitée. Au surplus, la couche métallique transférée par une métallisation sans courant a une meilleure adhérence à la surface du substrat (mesurée, par exemple, à l'aide du ruban adhésif "Scotch") que les couches de la même épaisseur qui ont été transférées par un dépôt classique non électrolytique ou par évaporation ou selon des méthodes dites de dépôt en phase vapeur. De plus, le présent procédé impose moins d'exigences en ce qui concerne le nettoyage de la surface du substrat avant la métallisation, que les procédés antérieurs précités.

REVENDICATIONS

1. Procédé de sensibilisation sélective par voie sèche de la surface d'un substrat isolant pour le dépôt d'un métal sans courant, caractérisé en ce que le transfert est réalisé par l'emploi d'un procédé xérographique, c'est-à-dire qu'une poudre diélectrique contenant le composé métallique est transférée, puis la poudre transférée est exposée à un traitement qui garantit l'adhérence à la surface.

2. Poudre à utiliser avec le procédé selon la revendication 1, son constituant essentiel étant une matière synthétique, caractérisée en ce que le composé métallique est un composé de Sn^{+2} précipité à la surface de chaque particule de la poudre, la matière synthétique étant thermoplastique.

3. Poudre à utiliser avec le procédé selon la revendication 1, son constituant principal étant une matière synthétique, caractérisée en ce que le composé métallique est un composé de Sn^{+2} qui est réparti dans chaque particule de poudre, ce qui signifie que la matière synthétique est thermoplastique.

4. Poudre selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisée en ce que la surface à sensibiliser est mouillée par la matière synthétique fondue.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'adhérence entre la poudre diélectrique et la surface du substrat est établie par l'influence d'un solvant organique.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'adhérence entre la surface du substrat et les particules de la poudre est établie à une vitesse quelconque par fusion locale.

7. Poudre à utiliser avec le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 6, caractérisée en ce que les particules de la poudre contiennent une matière absorbant l'infrarouge.

8. Poudre à utiliser avec le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 6, caractérisée en ce que son constituant principal est une matière à grand angle de perte aux hyperfréquences.

A/S NESELCO
P.P. BUGNION S.A.
Bruxelles, le 13 mai 1980