

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 août 2014 (28.08.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/128186 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B05D 1/28 (2006.01) **G03F 7/00** (2006.01)
C23C 18/30 (2006.01) **B05D 1/18** (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/053270
- (22) Date de dépôt international :
20 février 2014 (20.02.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1351472 21 février 2013 (21.02.2013) FR
- (71) Déposants : **UNIVERSITÉ LYON 1 CLAUDE BERNARD** [FR/FR]; 43, Boulevard du Onze Novembre 1918, F-69100 Villeurbanne (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : **BESSUEILLE, François**; 1 rue Gérard de Nerval, F-69330 Meyzieu (FR). **COULM, Jérémie**; 57 rue Molière, F-69006 Lyon (FR). **GOUT, Stéphane**; 22 rue Marie-Madeleine Fourcade, F-69007 Lyon (FR). **LEONARD, Didier**; 112 rue Dedieu, F-69100 Villeurbanne (FR).
- (74) Mandataire : **COLOMBO, Michel**; Groupement de mandataires n°552, Innovation Competence Group, 310 avenue Berthelot, F-69008 Lyon (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR THE LOCALISED TRANSFER OF A PALLADIUM SPECIES ONTO A SUBSTRATE BY PAD PRINTING

(54) Titre : PROCEDE DE TRANSFERT LOCALISE, SUR UN SUBSTRAT, D'UNE ESPECE PALLADIEE PAR TAMPONNAGE

(57) Abstract : A method for the localised transfer of a palladium species onto a substrate by pad printing, said method comprising the preparation (52) of an intermediate layer of molecules covering a contact face of a pad, said molecules each comprising a main chain, one end of said main chain ending in a less polar group and an opposite end of this main chain ending in a more polar group, the more polar group being chosen from the group consisting of thiols, amines, phosphines and disulphides, the less polar group having a polarity that is strictly lower than that of the more polar group, such that these molecules are only fixed to the contact face by means of Van Der Waals forces and such that the palladium species to be transferred bonds with the more polar group of the molecules, the main chain being a hydrocarbon chain comprising fewer than twenty carbon atoms.

(57) Abrégé : Procédé de transfert localisé, sur un substrat, d'une espèce palladiée par tamponnage, ce procédé comportant la préparation (52) d'une couche intermédiaire de molécules recouvrant une face de contact d'un tampon, ces molécules comportant chacune une chaîne principale, une extrémité de cette chaîne principale se terminant par un groupement moins polaire et une extrémité opposée de cette chaîne principale se terminant par un groupement plus polaire, le groupement plus polaire étant choisi dans le groupe composé des thiols, des aminés, des phosphines et des disulfures, le groupement moins polaire présentant une polarité strictement inférieure à celle du groupement plus polaire, de sorte que ces molécules sont uniquement fixées à la face de contact par l'intermédiaire de forces de Van Der Waals et que l'espèce palladiée à transférer se lie au groupement le plus polaire des molécules, la chaîne principale étant une chaîne hydrocarbonée comprenant moins de vingt atomes de carbone.



WO 2014/128186 A1

PROCÉDÉ DE TRANSFERT LOCALISÉ, SUR UN SUBSTRAT, D'UNE ESPÈCE PALLADIÉE PAR TAMPONNAGE

[001] L'invention concerne un procédé de transfert localisé, sur un substrat, d'une
5 espèce palladiée par tamponnage ainsi qu'un procédé de dépôt métallique par voie chimique, sans électrode, utilisant ce procédé de transfert.

[002] Une espèce palladiée est ici définie comme étant un composant choisi dans le groupe composé du palladium et des espèces de palladium. Ces espèces peuvent se présenter sous différentes formes et différents degrés d'oxydation. Par exemple, ces
10 espèces peuvent se présenter sous les formes suivantes : complexes, agrégats, nanoparticules, colloïdes,

[003] Le palladium et les espèces de palladium permettent, par exemple, de catalyser des réactions de dépôt de cuivre sur les substrats. Ils sont ainsi qualifiés de « catalyseur ». Le dépôt de ces espèces palladiées est très utilisé dans le domaine
15 de la réalisation de pistes conductrices en cuivre sur des substrats électriquement isolant comme, par exemple, des substrats en plastique.

[004] Le transfert localisé sur un substrat d'une espèce chimique consiste à déposer cette espèce chimique uniquement à des endroits bien localisés sur une face de ce substrat tout en laissant le reste de cette face dépourvue de cette espèce chimique.

[005] Par exemple, des procédés connus de transfert localisé, sur un substrat, d'une espèce palladiée par tamponnage comportent :

a) la fourniture d'un tampon comportant au moins un motif en relief, l'extrémité distale de ce motif en relief étant réalisée dans un matériau apolaire formant au moins une face de contact directement exposée à l'extérieur et destinée à venir en appui sur une
25 face à imprimer du substrat,

b) l'application de l'espèce palladiée à transférer sur la face de contact,

c) le déplacement du tampon pour mettre en contact la face de contact avec la face à imprimer, et ensuite,

d) le retrait du tampon pour laisser l'espèce palladiée à transférer sur la face à
30 imprimer.

[006] Dans les procédés connus utilisant des complexes ioniques, la difficulté réside dans le fait que les motifs en relief sont réalisés dans un matériau apolaire alors que l'espèce palladiée à transférer est polaire. En effet, dans ces conditions, il est très difficile d'adsorber l'espèce palladiée sur la face de contact du tampon.

[007] Dans les procédés connus utilisant des nanoparticules (Pd^0), celles-ci sont facilement adsorbables sur le tampon, mais difficile à désorber et donc à transférer sur un substrat. Ce phénomène est rencontré généralement lors de l'utilisation de tampons en PDMS qui minimise l'énergie de surface des particules, c'est le phénomène de pégosité.

[008] Pour résoudre ces problèmes, différentes solutions ont déjà été proposées.

[009] Une première solution consiste à réaliser les motifs en relief dans un matériau polaire au lieu d'un matériau apolaire ou peu polaire .

[0010] Une seconde solution consiste à traiter la face de contact du tampon à l'aide
5 d'un plasma oxygène pour rendre cette face de contact polaire. Cette solution est par exemple décrite dans la demande de brevet US 6521285.

[0011] Une troisième solution consiste à greffer de façon permanente, c'est-à-dire avec des liaisons covalentes, un matériau polaire sur la face de contact du tampon. Cette solution est par exemple décrite dans la demande de brevet EP 1193056.

10 [0012] Une quatrième solution consiste en la synthèse de complexes de palladium peu polaire.

[0013] La première solution empêche l'utilisation des matériaux les plus classiques pour fabriquer le tampon tel que le PDMS (polydiméthylsiloxane). Elle n'est donc pas souhaitable.

15 [0014] Les deuxième et troisième solutions nécessitent la mise en œuvre de traitements complexes comme des traitements avec des plasmas oxygène.

[0015] La quatrième solution rajoute des étapes dans la formulation du complexe et entraîne une baisse de l'activité catalytique.

[0016] De l'état de la technique est également connu de :

- 20 - WO2005/049741A1,
- EP0506993A1,
- US2008/233489A1.

[0017] L'invention vise donc à proposer un procédé plus simple pour transférer l'espèce palladiée sur un substrat à l'aide d'un tampon peu polaire. Elle a donc pour
25 objet un procédé de transfert localisé, sur un substrat, conforme à la revendication 1.

[0018] La présence de la couche intermédiaire permet l'adsorption du palladium ou du complexe de palladium sur le tampon sans pour cela recourir à des traitements complexes comme un traitement à l'aide d'un plasma oxygène ou autre visant à rendre polaire la face de contact du tampon ou sans synthèse de complexes peu
30 polaires. Cela simplifie donc le procédé de tamponnage.

[0019] A cause du fait que les molécules de la couche intermédiaire sont uniquement fixées au tampon par des forces de Van Der Waals, lors du tamponnage la couche intermédiaire se détache du tampon. Elle est transférée, en même temps que l'espèce palladiée sur la face à imprimer. Après le tamponnage, on aurait donc pu
35 s'attendre à ce que la couche intermédiaire recouvre l'espèce palladiée transférée, rendant cette dernière inactive et non utilisable tant que la couche intermédiaire transférée n'a pas été éliminée. Toutefois, l'utilisation pour la couche intermédiaire d'une molécule dont la chaîne principale hydrocarbonée comporte moins de vingt carbones simplifie ou élimine la nécessité de supprimer cette molécule transférée
40 pour activer l'espèce palladiée transférée.

[0020] Les modes de réalisation de ce procédé peuvent comporter une ou plusieurs des caractéristiques des revendications dépendantes.

[0021] Ces modes de réalisation du procédé de tamponnage présentent en outre les avantages suivants :

- 5 - l'auto-assemblage des molécules de la couche intermédiaire peut permettre d'améliorer la résolution avec laquelle l'espèce palladiée est localisée sur le substrat.
- [0022] L'invention a également pour objet un procédé de dépôt métallique sur un substrat par voie chimique, sans électrode, ce procédé comportant :
- la localisation sur une face du substrat d'une espèce palladiée par tamponnage, la
- 10 localisation de l'espèce palladiée sur la face du substrat étant réalisée selon le procédé ci-dessus, et
- l'immersion de la face du substrat dans un bain contenant des ions du métal à déposer de manière à ce que le dépôt métallique se forme uniquement à l'emplacement où est localisée l'espèce palladiée sur le substrat.
- 15 [0023] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif et faite en se référant aux dessins sur lesquels :
- la figure 1 est une illustration schématique d'un système d'impression par tamponnage,
- 20 - les figures 2A et 2B sont des illustrations schématiques de différentes couches formées sur un tampon utilisé dans le système de la figure 1,
- la figure 3 est un organigramme d'un procédé de localisation d'une espèce palladiée à l'aide du système de la figure 1 et de la couche intermédiaire de la figure 2,
 - la figure 4 est une illustration schématique d'un autre mode de réalisation d'une
- 25 couche intermédiaire utilisée dans le système de la figure 1,
- la figure 5 est une illustration schématique d'une molécule auto-assemblable utilisée pour réaliser la couche intermédiaire de la figure 4, et
 - les figures 6 et 7 sont des organigrammes de procédés de localisation d'une espèce palladiée à l'aide de la couche intermédiaire de la figure 4.
- 30 [0024] Dans ces figures, les mêmes références sont utilisées pour désigner les mêmes éléments.
- [0025] Dans la suite de cette description, les caractéristiques et fonctions bien connues de l'homme du métier ne sont pas décrites en détail.
- [0026] La figure 1 représente un système d'impression par tamponnage de motif sur
- 35 un substrat 4. Par exemple, le substrat 4 est un substrat solide et rigide, c'est-à-dire dont le module de Young à 25°C est supérieur à 0,1 MPa ou 1 MPa ou 0,1GPa ou 1 GPa. Le substrat 4 comporte une face supérieure 6 plane tournée vers le haut. Dans ce mode de réalisation, le substrat 4 est réalisé dans un matériau électriquement

isolant, c'est-à-dire un matériau dont la résistivité à 25°C est supérieure à $10^4 \Omega.m$. Par exemple, le substrat 4 est un matériau réalisé en polymère rigide.

[0027] Le système 2 est représenté en coupe verticale selon un plan XZ où X est une direction horizontale et Z est la direction verticale. Une direction horizontale Y perpendiculaire aux directions X et Z est également représentée sur la figure 1. Ici, les termes « haut », « bas », « dessus », « dessous » sont définis par référence à la direction verticale Z.

[0028] Le système 2 comprend un tampon 10 et un appareil 12 ou une action manuelle pour déplacer ce tampon 10 entre une position haute et une position basse.

10 Dans la position haute, représentée sur la figure 1, le tampon 10 n'est pas en contact avec la face 6 du substrat 4. Par exemple, en position haute, le tampon 10 est séparé de la face 6 par un espace au minimum supérieur à 0,1 ou 1 mm. A l'inverse, dans la position basse, le tampon 10 est en contact avec la face 6 de manière à transférer des molécules d'intérêt sur cette face 6.

15 [0029] L'appareil 12 est conventionnel et il ne sera pas décrit ici plus en détail. Il peut s'agir d'un appareil manuel, automatisé ou d'une action manuelle.

[0030] Le tampon 10 présente un fond plat 14 à partir duquel sont saillies des motifs en relief. Typiquement, le fond plat 14 est parallèle à la face 6 quand le tampon est dans sa position basse.

20 [0031] Pour simplifier la figure 1, seuls trois motifs en relief 20 à 22 ont été représentés. Par exemple, ces motifs 20 à 22 sont identiques les uns aux autres et seul le motif 20 est décrit plus en détail.

[0032] Le motif 20 présente une face 24 de contact et des faces latérales 26. Ici, la face 24 est plane et horizontale et les faces 26 sont, par exemples, verticales. Seule la face 24 est destinée à venir en contact avec la face 6 dans la position basse.

25 [0033] La forme de la section horizontale du motif 20 peut être quelconque. Par exemple, cette section horizontale peut être en forme de croix, de cercle, de carré ou de rectangle.

[0034] Ici, la plus petite largeur L de la face 24 est inférieure à 10cm. La largeur L peut être inférieure à 10 μm ou 1 μm , de sorte que le motif 20 est considéré comme étant un motif à haute résolution. Dans ces dernier cas, on parle de micro- et nano-tamponnage.

30 [0035] Le motif 20 s'élève au-dessus du fond 14 à une hauteur h. Le rapport de forme L/h du motif 20 utilisé est usuellement supérieur à 0,1 et, de préférence, supérieur à 0,5.

[0036] Le motif 20 est fabriqué dans un matériau élastomère, c'est-à-dire un matériau dont le module de Young à 25°C est typiquement compris entre 0,1 MPa et 100 MPa. De préférence, le module de Young du motif 20 est compris entre 1 MPa et 10 MPa à 25°C.

[0037] Ici, le matériau élastomère est également un matériau peu polaire voir apolaire.

[0038] Une molécule apolaire ne présente globalement pas de moment dipolaire. Toutefois, une molécule apolaire peut dans certains cas comporter plusieurs groupements polaires. Dans ce dernier cas, les moments dipolaires de ces groupements polaires s'annulent les uns les autres de sorte que le moment dipolaire résultant pour l'ensemble de la molécule est nul. Par exemple, les différents moments dipolaires d'une molécule s'annulent les uns les autres lorsqu'ils sont symétriques.

[0039] Un groupement désigne ici une partie d'une molécule.

10 [0040] Un groupement polaire est un groupement où deux atomes, ou groupes d'atomes, liés entre eux voient leur barycentre des charges positives être différent de celui des charges négatives, ce qui induit un champ électrique correspondant à un moment dipolaire.

[0041] Un groupement apolaire est un groupement où deux atomes, ou groupes d'atomes, liés entre eux voient leur barycentre des charges positives être le même que celui des charges négatives.

15 [0042] Ici, on définit un matériau polaire comme étant un matériau qui n'est pas apolaire. De préférence, ce matériau polaire est constitué à plus de 90 ou 95 ou 99 % en volume de molécules polaires. Les molécules polaires sont des molécules qui ne sont pas apolaires, c'est-à-dire, typiquement, des molécules pourvues d'un ou plusieurs groupements polaires dont les moments dipolaires ne s'annulent pas les uns aux autres.

[0043] Ici, le motif 20 est réalisé en PDMS (Polydiméthylsiloxane). Plus précisément, le motif 20 est réalisé dans l'un des matériaux PDMS suivants :

25 - le SYLGARD 184® dont le module de Young est égal à 1,8 MPa,
- le h-PDMS dont le module de Young est égal à 9 MPa,
- le Rhodorsil RTV 3255 de la société Bluestar Silicones dont le module de Young est égal à 4,4 MPa,
- le PDM-hv photodurcissable dont le module de Young est égal à 3,4 MPa après photopolymérisation.

30 [0044] Pour plus de détails sur le h-PDMS, le lecteur peut se référer à l'un des articles suivants :

- H. Schmid, B. Michel, Siloxane Polymers for High-Resolution, High-Accuracy Soft Lithography, *Macromolecules* 2000, 33, 3042-3049

35 - Teri W. Odom, J. Christopher Love, Daniel B. Wolfe, Kateri E. Paul, and George M. Whitesides, Improved Pattern Transfer in Soft Lithography Using Composite Stamps, *Langmuir*, 18 (13), 5314 -5320, 2002.

[0045] Avant le déplacement du tampon 10 vers sa position basse, au moins la face 24 de chaque motif 20 à 22 est recouverte et imprégnée de l'espèce à transférer ou à imprimer sur la face 6. Ici, l'espèce à transférer est une espèce palladiée.

40

[0046] Le premier mode de réalisation décrit en référence aux figures 2 et 3 est particulièrement bien adapté au transfert de motifs ne nécessitant pas une haute résolution. Il s'agit donc de motifs dont la plus petite largeur L est strictement supérieure à 100 μm .

5 [0047] La figure 2A représente la face 24 du tampon 10 recouverte d'une couche intermédiaire 36 de molécules 38. La couche 36 est créée sur la face 24. Elle permet de retenir l'espèce palladiée sur la face 24 de contact apolaire du tampon 10.

[0048] La couche 36 ne présente pas forcément une organisation particulière. Cela est schématiquement illustré sur la figure 2A, par des chaînes 44 inclinées de façon
10 aléatoire par rapport à la face 24. Dans la réalité, ces chaînes 44 peuvent être presque parallèles à la face 24.

[0049] La molécule 38 utilisée pour réaliser la couche 36 comporte un groupement 40 plus polaire et un groupement 42 moins polaire reliés l'un à l'autre par l'intermédiaire d'une chaîne 44.

15 [0050] Le groupement le plus polaire 40 est un groupement polaire choisi pour se lier spécifiquement à l'espèce palladiée à transférer. A cet effet, le groupement 40 est choisi dans le groupe composé des thiols, des amines, des phosphines et des disulfures.

[0051] Le groupement 42 est moins polaire que le groupement 40, c'est-à-dire que
20 son moment dipolaire est strictement inférieur à celui du groupement 40. Par exemple, le moment dipolaire du groupement 42 est deux ou quatre fois inférieur à celui du groupement 40. Le groupement 42 est par exemple un groupement apolaire tel que CH_3 ou CF_3 .

[0052] Le groupement 42 est lié à la face 24 par des forces de Van der Waals.

25 [0053] De préférence, la chaîne 44 est une chaîne apolaire. Typiquement, il s'agit d'une chaîne hydrocarbonée. Cette chaîne hydrocarbonée peut être aliphatique, aromatique, linéaire ou ramifiée. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est une chaîne hydrocarbonée linéaire. Dans ce premier mode de réalisation, cette chaîne hydrocarbonée comporte moins de vingt ou moins de dix carbones. Par exemple,
30 cette chaîne 44 est une chaîne d'alcane linéaire $(\text{CH}_2)_n$, où n est inférieur à vingt ou dix.

[0054] Par exemple, la molécule 38 est l'octadécane-thiol, l'heptanamine, le pentane triphénylphosphine ou le dibutyl disulfure.

[0055] La figure 2B représente la face 24 du tampon 10 après la mise en contact de
35 la couche intermédiaire 36 avec une espèce palladiée 34 à transférer sur la face 6. La face 24 est alors recouverte d'une couche 32. Dans la couche 32, l'espèce palladiée 34 est liée au groupement le plus polaire 40 des molécules 38.

[0056] L'espèce palladiée 34 peut catalyser le dépôt d'une couche métallique pour aider à la formation, sans électrolyse, de pistes métalliques sur la face 6. Il s'agit du
40 palladium ou d'un complexe d'ions Pd II qui est approprié pour la catalyse des dépôts

par voie chimique de métaux. Le dépôt par voie chimique de métaux est connu sous le terme de « dépôt electroless ». Il existe un très grand nombre de métaux qui peuvent être déposés par voie chimique. Par exemple, il s'agit des métaux suivants : Ag, Cu, Au, Ni, Pd, Co, Pt, Al, etc. Dans la suite de cette description, le métal déposé est le cuivre. Dans ce cas, l'espèce palladiée 34 est un complexe Pd(II). Ces complexes incluent notamment le $\text{Pd}^{(II)}\text{Cl}_4^{2-}$, $\text{Pd}^{(II)}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}^{(II)}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{Pd}^{(II)}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, et $\text{Pd}^{(II)}[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2^-$.

[0057] Le fonctionnement du système 2 va maintenant être décrit en référence au procédé de la figure 3.

10 [0058] Le procédé débute par une étape 52 de fourniture du tampon 10 et de préparation de la couche intermédiaire 36 sur au moins la face 24 des motifs 20 à 22. Cette étape comprend une opération 54 de fourniture et d'imprégnation des molécules 38 sur les motifs en relief 20 à 22. Lors de cette opération, les molécules 38 sont absorbées à l'intérieur des motifs 20 à 22 à travers au moins les faces 24 et également adsorbées sur les faces 24. Par exemple, pour réaliser cette opération 54, les motifs en relief 20 à 22 sont trempés dans une solution contenant les molécules 38. Typiquement, cette solution est une solution comportant essentiellement un solvant ou un mélange de solvants et des molécules 38. La concentration des molécules 38 dans cette solution est inférieure à 20 ou 10 mol/l et, de préférence, supérieure à 10^{-4} ou 10^{-7} mol/l.

20 [0059] A l'issue de l'opération 54, la couche 36 formée est liée à la face 24 par des interactions faibles du type Van der Waals (par exemple du type London). Ces interactions correspondent à un très faible travail d'adhésion de sorte que la couche 36 est très faiblement liée à la face 24. Par exemple, le travail d'adhésion entre les couches 36 et la face 24 est inférieure à 10 kJ/mol à 25°C.

25 [0060] L'épaisseur de la couche 36 est typiquement inférieure à 10 nm et, de préférence, inférieure à 5, 3 ou 1,5 nm. La présence de la couche 36 peut être détectée par des techniques telles que l'XPS (« X-Ray Photoelectron Spectrometry ») ou le ToF SIMS (« Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry »).

30 [0061] Une fois la couche 36 formée, lors d'une étape 58, l'espèce palladiée est appliquée sur la face 24. A cet effet, la face 24 est mise en contact avec un second milieu contenant l'espèce palladiée 34 à transférer. La concentration du second milieu en espèce à transférer est typiquement supérieure à 10^{-9} mol/l et, de préférence, supérieure à 10^{-7} mol/l. Par exemple, le second milieu est une solution d'eau distillée contenant l'espèce palladiée 34.

35 [0062] Lors de l'étape 58, l'espèce palladiée 34 se fixe sur les groupements 40 de la couche 36 pour former la couche 32. L'espèce palladiée 34 liée au groupement 40 est tournée vers l'extérieur du tampon 10. Toutefois, dans ce mode de réalisation, la couche 36 ne présente jamais une organisation particulière.

[0063] Ensuite, lors d'une étape 60, on procède au tamponnage de la face 6 pour transférer, ensemble, la couche 32 de l'espèce palladiée 34 et la couche 36 en des endroits sélectivement choisis sur la face 6.

[0064] L'étape 60 débute par une opération 62 de déplacement de la face 24 de la position haute vers sa position basse où elle touche la face 6 à imprimer. L'espèce palladiée 34 vient alors directement en contact avec la face 6. L'espèce palladiée 34 et les molécules 38 s'adsorbent alors à la face 6. Selon la nature du substrat 4, le transfert de l'espèce palladiée 34 se fait avec un matériau apolaire ou un matériau polaire. Dans le cas où la face 6 est en matériau apolaire, l'énergie de liaison est supérieure à 10 ou 15 kJ/mol. Dans le cas où la face 6 est en matériau polaire, l'énergie de liaison est supérieure ou égale à 12 ou 35 ou 40 kJ/mol. Ainsi, le travail d'adhésion de l'espèce palladiée 34 sur la face 6 est au moins supérieure et, en général, plusieurs fois supérieure, au travail d'adhésion de la couche 36 sur la face 24. La couche 32 et la couche 36 peuvent donc être transférées très rapidement sur la face 6.

[0065] Ensuite, lors d'une opération 64, le tampon 10 est maintenu en contact avec la face 6 pendant un temps prédéterminé. Typiquement, le temps prédéterminé de contact peut être court, c'est-à-dire inférieur à 1min ou 30s ou 10s ou 5s ou 1s.

[0066] Enfin, lors d'une opération 66, le tampon 10 est retiré. Pour cela il est déplacé vers sa position haute. La couche 32 reste sur la face 6 car le travail d'adhésion de la couche 32 sur la face 6 est très supérieur au travail d'adhésion de la couche 32 sur la face 24.

[0067] Éventuellement, lors d'une étape 70, les molécules 38 transférées sur la face 6 sont éliminées pour exposer l'espèce palladiée 34 transférée directement à l'environnement extérieur. Pour cela, par exemple, un plasma hydrogène est utilisé. Toutefois, cette étape 70 peut généralement être omise si, comme dans ce mode de réalisation, le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne 44 est inférieur à vingt ou à dix. En effet, les chaînes 44 courtes gênent peu le fonctionnement de l'espèce palladiée 34.

[0068] Ensuite, lors d'une étape 74, la face 6 est placée dans un milieu de dépôt sans électrolyse plus connu sous le terme de « bain électroless ». Les ions métalliques de ce milieu se réduisent chimiquement uniquement aux emplacements où a été transférée l'espèce palladiée 34. Ainsi, cela permet de réaliser et de localiser des motifs métalliques sur un matériau.

[0069] Si les motifs métalliques à réaliser sur le substrat 4 présentent des largeurs inférieures à 10 μm , le motif transféré par le tampon 10 sur la face 6 est un motif à haute résolution. Les modes de réalisation décrits ci-dessous en référence aux figures 4 à 7 sont alors préférables.

[0070] La figure 4 représente la face 24 du tampon 10 recouverte de couches 76 et 77 à transférer sur la face 6 du substrat 4 dans le cas de ce second mode de

réalisation. La couche 76 est une couche intermédiaire de molécules 78 auto-assemblables. La couche 77 est une couche de l'espèce palladiée à transférer. Dans cet exemple, l'espèce palladiée à transférer est la même que dans le mode de réalisation précédent. Elle porte donc la même référence numérique 34.

5 [0071] La couche 76 est ici une monocouche auto-assemblée ou SAM (Self Assembled Monolayer).

[0072] La figure 5 représente plus en détail la molécule 78 utilisée pour réaliser la couche 76. Cette molécule 78 comporte elle aussi un groupement 80 plus polaire et un groupement 82 moins polaire reliés l'un à l'autre par l'intermédiaire d'une chaîne

10 84.

[0073] Dans l'état auto-assemblé, les molécules 78 s'alignent parallèlement les unes aux autres pour former une monocouche de molécules 78 sur la face 24. L'épaisseur d'une monocouche de la molécule 78 est typiquement inférieure à 10 nm et, de préférence, inférieure à 5, 3 ou 1,5 nm.

15 [0074] Dans l'état auto-assemblé, la direction dans laquelle s'étend la chaîne 84 forme un angle α par rapport à un axe 86 perpendiculaire à la face 24. Lorsque la couche 76 est réalisée, l'angle α est strictement inférieur à 90° et, typiquement, compris entre 0 et 70° ou 0 et 50°

[0075] Comme précédemment, le groupement 82 est lié à la face 24 par des forces
20 de Van der Waals, par exemple, de type London.

[0076] Dans l'état auto-assemblé, le groupement 80 est tourné vers l'extérieur du tampon 10. Par conséquent, la face 24 forme un angle de contact avec l'eau qui augmente quand elle est recouverte par la couche 76 car ce sont les groupements polaires 80 qui sont exposés à l'extérieur. Ici, la mouillabilité est mesurée par un
25 angle θ de contact selon la méthode de la goutte d'eau posée ou de la bulle d'air captive dans l'eau. Typiquement, la valeur de l'angle θ est supérieure à 80° ou 90° ou 100° quand la face 24 n'est pas recouverte par la couche 76 ou tant que les molécules 78 ne forment pas une couche suffisamment auto-assemblée. A l'inverse, lorsque la couche 76 apparaît structurée, la valeur de l'angle θ tombe en dessous de
30 70° ou 50°. De préférence, quand la face 24 est recouverte par la couche 76, la valeur de l'angle θ est inférieure à $1,3\theta_{\min}$ ou $1,1\theta_{\min}$ ou $1,05\theta_{\min}$, où $\theta_{\min}$ est la valeur minimale de l'angle de contact qui peut être atteinte lorsque la couche 76 recouvre 99 % de la face 24 et qu'elle est structurée.

[0077] La formation d'une couche 76 auto-assemblée recouvrant 99 % de la face 24
35 prend du temps. Si l'on ne laisse pas suffisamment de temps pour que la couche 76 recouvre 99 % de la face 24 et soit structurée, alors celle-ci ne recouvre pas la totalité de la face 24. Dans ces conditions, la valeur de l'angle de contact θ est strictement supérieure à la valeur $\theta_{\min}$. De plus, la valeur de l'angle θ s'éloigne d'autant de la valeur $\theta_{\min}$ que le pourcentage de la face 24 recouverte par couche auto-assemblée
40 76 décroît. La valeur $\theta_{\min}$ dépend de la molécule 78 utilisée pour former la couche 76.

Le temps mis pour que la face 24 présente une valeur donnée de l'angle de contact θ dépend donc de la molécule 78 utilisée et des conditions environnementales dans lesquelles se forme la couche 76. En particulier, le temps nécessaire pour former la couche 76 dépend de la température et de l'apport de toute autre énergie susceptible d'agiter les molécules 78. Ce temps dépend donc notamment du milieu et de sa polarité dans lequel l'auto-assemblage se produit.

[0078] Comme décrit plus loin, ce temps nécessaire pour que la couche 76 recouvre une partie suffisamment importante de la face 24 pour que la valeur de l'angle de contact θ tombe en dessous de 70° ou de 50° est déterminé expérimentalement.

[0079] La chaîne 84 est identique à la chaîne 44 sauf que, de préférence, elle comporte au moins six ou huit carbones. Par exemple, cette chaîne 84 est une chaîne d'alcane linéaire $(CH_2)_n$, où n est supérieur à huit.

[0080] Les groupements 80 et 82 sont par exemple choisis identique aux groupements, respectivement, 40 et 42.

[0081] Par exemple, la molécule 78 est une molécule ODA (1-octadécaneamine) ou ODT (1-octadécanethiol) ou un acide gras.

[0082] Le fonctionnement du système 2 va maintenant être décrit en référence au procédé de la figure 6. Ce procédé est identique à celui de la figure 3 sauf que l'étape 52 est remplacée par une étape 92. L'étape 92 comporte l'opération 54 et, en plus, une opération 94. Seule l'opération 94 va maintenant être décrite.

[0083] Lors de l'opération 94, après avoir imprégné les faces 24 avec les molécules 78, les faces 24 sont placées dans un premier milieu polaire pendant le temps nécessaire pour que la couche 76 se forme sur chacune des faces 24. Ici, ce milieu polaire est différent de la solution utilisée lors de l'opération 54 et ne comporte pas initialement de molécules 78.

[0084] Le temps nécessaire est déterminé expérimentalement. Par exemple, le temps nécessaire est déterminé en mesurant, à intervalle de temps régulier, l'évolution de l'angle θ de contact de la face 24 imprégnée des molécules 78 et placée dans le milieu polaire. Par exemple, à intervalle de temps régulier, la face 24 est retirée du milieu polaire et l'angle θ est mesuré en observant l'angle θ du liquide polaire restant adsorbé sur au moins la face 24. Lorsque la valeur de l'angle θ ne diminue plus, cela signifie que l'on a atteint la valeur $\theta_{\min}$. Grâce aux mesures ainsi réalisées, il est possible de tracer l'évolution de l'angle θ de contact en fonction du temps. A partir de ce graphe, il est possible de déterminer le temps nécessaire pour atteindre une valeur souhaitée de l'angle θ . Ici, la valeur souhaitée de l'angle θ est choisie inférieure à 70° et, de préférence, inférieure à 50° . Avantageusement, la valeur souhaitée de l'angle θ est choisie inférieure ou égale à $1,3\theta_{\min}$ ou $1,1\theta_{\min}$ ou $1,05\theta_{\min}$. Plus la valeur souhaitée de l'angle θ est proche de la valeur $\theta_{\min}$, plus le pourcentage de la face 24 recouverte par la couche 76 structurée tend vers 100 %.

La couche 76 auto-assemblée recouvre la face 24 entièrement ou par domaines pour

obtenir une couche des molécules 78 recouvrant la face de contact avec un maximum de compacité.

[0085] Pour mesurer l'évolution de l'angle θ , il est possible d'utiliser un tampon spécial réalisé dans le même matériau apolaire que les motifs 20 à 22 mais
5 présentant une face de contact plus large de façon à faciliter la mesure de l'angle θ à intervalle régulier.

[0086] Ici, par exemple, le milieu polaire est de l'eau distillée pure, c'est-à-dire dépourvue d'autres espèces polaires ayant une concentration supérieure à 10^{-9} mol/l ou 10^{-7} mol/l.

10 [0087] Ici, le temps nécessaire est choisi tel que la valeur de l'angle de contact θ à l'issue de l'opération 94 est inférieure à $1,3\theta_{\min}$ ou $1,05\theta_{\min}$.

[0088] Lors de l'opération 94, les molécules 78 absorbées à l'intérieur du matériau apolaire des motifs 20 à 22 subissent un processus de désorption pour participer
15 avec les molécules 78 adsorbées sur la face 24 à la formation de la couche 76. Ainsi, la concentration en molécule 78 de la solution utilisée lors de l'opération 54 peut être très faible, c'est-à-dire même inférieure à 10^{-4} mol/l ou 10^{-7} mol/l.

[0089] A l'issue de l'étape 92, la couche 76 formée est liée à la face 24 par des interactions faibles du type Van der Waals (par exemple du type London). Les étapes suivantes sont les mêmes que celles décrites en référence à la figure 3.

20 [0090] La figure 7 représente un procédé d'impression par tamponnage identique au procédé de la figure 6 sauf que l'étape 92 est remplacée par une étape 102 de préparation de la couche 76 et de la couche 77. Dans ce procédé, l'étape 58 est omise.

[0091] L'étape 102 est identique à l'étape 92 sauf que l'opération 94 est remplacée
25 par une opération 104. L'opération 104 consiste ici à placer les faces 24 dans un milieu polaire contenant en plus l'espèce palladiée 34 à transférer. Lors de l'opération 104, la concentration de l'espèce 34 est supérieure à 10^{-9} ou 10^{-7} ou 10^{-5} mol/l. Le milieu polaire est par exemple essentiellement composé d'eau. L'opération 104 permet donc de réaliser en une seule opération l'opération 94 et l'étape 58. Plus
30 précisément, lors de l'opération 104, la couche 76 se forme en même temps que la couche 77. Le procédé de la figure 7 est donc plus rapide que celui de la figure 6.

[0092] De nombreux autres modes de réalisation sont possibles. Par exemple, la face 6 à imprimer n'est pas nécessairement plane. En effet, les procédés d'impression par tamponnage permettent de déposer l'espèce d'intérêt sur tout type
35 de face non plane comme, par exemple, celle présentant des rayons de courbure supérieurs à 1 nm ou 1mm ou des formes plus complexes en trois dimensions.

[0093] Le substrat 6 n'est pas nécessairement rigide ou isolant. Par exemple, le substrat tamponné peut être réalisé en matériau semi-conducteur, comme du silicium, ou en matériau conducteur.

[0094] Le tampon 10 n'est pas nécessairement entièrement réalisé en matériau apolaire. En variante, le tampon est réalisé par un assemblage de différents matériaux dont au moins un matériau apolaire pour les faces de contact des motifs en relief. Par exemple, le tampon est réalisé par un assemblage d'une couche en PDMS
5 sur du verre ou d'une couche de h-PDMS sur une couche en PDMS.

[0095] La face 24 de contact du tampon n'est pas nécessairement plane. En variante, elle peut être arrondie ou présenter une forme en trois-dimensions plus complexe. Par exemple, la face 24 peut avoir la forme d'une pyramide.

[0096] De nombreuses autres méthodes pour préparer la couche 76 sont possibles.
10 Par exemple, un grand nombre de méthodes sont divulguées dans des demandes de brevet contenues dans la classe B05D1/18 de la classification internationale des brevets. En particulier, la méthode décrite dans la demande US2011/0083607 peut convenir.

[0097] Le milieu polaire utilisé lors de l'opération 94 et de l'étape 58 peut être un
15 gaz. De même, le solvant polaire peut être un autre liquide que de l'eau. Par exemple, il peut s'agir d'alcools, éthers, amines, acétonitrile, DMSO (diméthylsulfoxyde), halogénés...etc.

[0098] L'imprégnation des faces 24 n'est pas nécessairement réalisée par trempage du tampon dans une solution. Par exemple, la solution peut être pulvérisée sur les
20 faces 24.

[0099] Dans un autre mode de réalisation, l'imprégnation des faces 24 est réalisée en trempant uniquement la face 24 dans une solution contenant les molécules 38 ou 78 tout en laissant au moins 90 % des faces latérales des motifs en relief en dehors de cette solution. Par conséquent, on dépose moins de molécules sur les faces
25 latérales 26. Cela limite le problème de diffusion des molécules présentes sur les faces latérales 26 vers la face 6 à imprimer lors du tamponnage. Cela permet donc également d'améliorer la résolution et la précision des motifs imprimés. Une autre méthode est l'encrage à sec sur une tranche (« wafer ») de silicium par exemple.

[00100] Lors de l'opération 94, seule la face de contact ou le tampon en entier est
30 trempé dans la solution polaire.

[00101] De nombreuses autres molécules auto-assemblables peuvent être utilisées en lieu et place de la molécule 78. En particulier, la molécule auto-assemblable n'est pas nécessairement une molécule amphiphile. Par exemple, chaque extrémité de la molécule auto-assemblable est un groupement polaire mais la polarité du
35 groupement polaire du côté du tampon est plus faible que la polarité du groupement du côté du substrat ou de l'eau.

[00102] La chaîne 44 n'est pas nécessairement une chaîne apolaire comme une chaîne hydrocarbonée (saturée, insaturée ou cyclique) comportant une ou des liaisons éther. Par exemple, il peut s'agir d'une chaîne fluorocarbonée ou formée des
40 molécules de la famille des perfluorodecanethiol.

[00103] Le groupement 42 peut être choisi dans le groupe comprenant les oléfines, les acétylènes, les diacétylènes, les axylates, les hydrocarbures aromatiques, les métaxylates, les méthyles, les hydrocarbures perfluorés, les amines primaires, les longues chaînes hydrocarbonées et les esters.

- 5 [00104] Les molécules auto-assemblables sont, par exemple, choisies dans le groupe composé de ODT (octadécanethiol), ODA (octadécylamine), acide gras, les fluorodécyl trichlorosilanes (FDTS), undécényl trichlorosilane (UTS), décyltrichlorosilane (DTS), octadécyltrichlorosilane (OTS), decenyl trichlorosilane (DDTS), fluoro-tétrahydro-octyl triméthyl chlorosilane (FOTS), perfluoro-octyl diméthyl
10 chlorosilane, et perfluoro décyl diméthyl chlorosilane. Parmi les éléments de ce groupe sont particulièrement préférés OTS, DTS, UTS, DDTS, FOTS, FDTS et le dinonane disulfure.

- [00105] La couche 76 n'est pas nécessairement une monocouche de molécules auto-assemblées. En variante, la couche 76 est formée de plusieurs monocouches de
15 molécules auto-assemblées directement empilées les unes au-dessus des autres.

- [00106] En variante l'étape 74 est omise et remplacée par une autre étape si la finalité du procédé n'est pas de réaliser un motif métallique. En effet, le procédé de transfert précédemment décrit peut être utilisé pour d'autres applications. Par exemple, l'espèce palladiée déposée sur le substrat 6 peut être utilisée comme un
20 masque lors d'opérations subséquentes de gravure ou d'usinage du substrat, pour la fabrication de piles ou pour la catalyse de réactions chimiques.

REVENDICATIONS

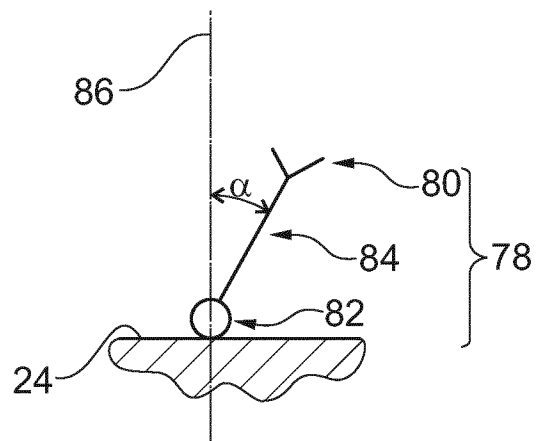
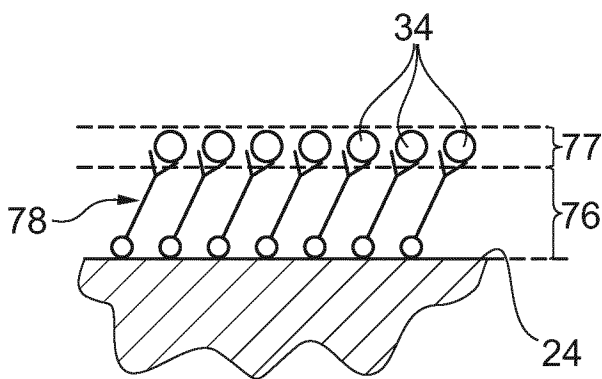
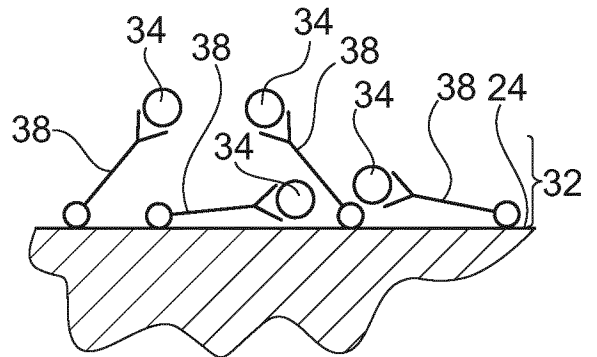
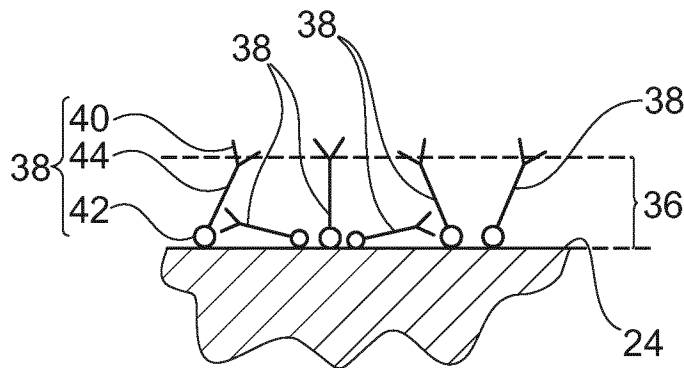
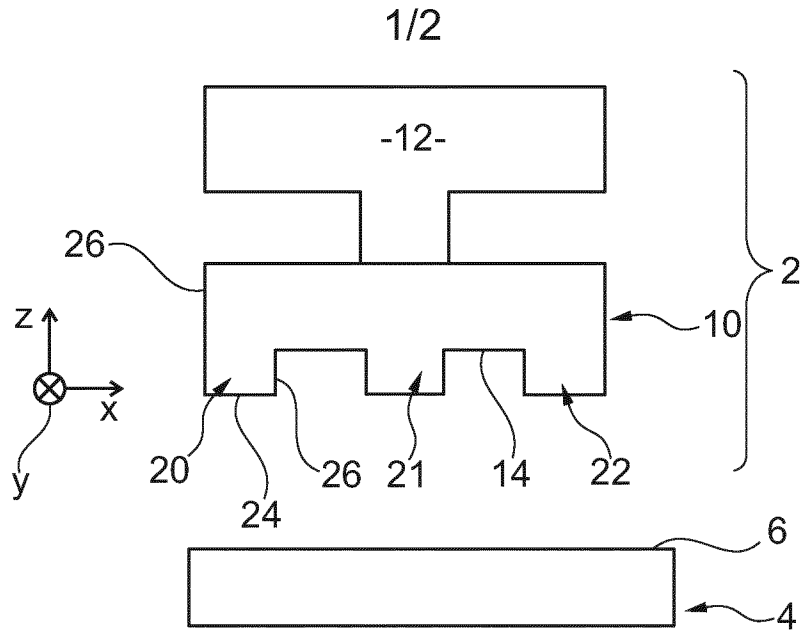
1. Procédé de transfert localisé, sur un substrat, d'une espèce palladiée par tamponnage, ce procédé comportant :

- 5 a) la fourniture (52 ; 92 ; 102) d'un tampon comportant au moins un motif en relief, l'extrémité distale de ce motif en relief étant réalisée dans un matériau apolaire formant au moins une face de contact directement exposée à l'extérieur et destinée à venir en appui sur une face à imprimer du substrat,
- 10 b) l'application (58 ; 104) de l'espèce palladiée à transférer sur la face de contact,
- c) le déplacement (62) du tampon pour mettre en contact la face de contact avec la face à imprimer, et ensuite,
- d) le retrait (66) du tampon pour laisser l'espèce palladiée à transférer sur la face à imprimer,
- 15 caractérisé en ce que le procédé comporte, avant l'étape b) :
 - e) la préparation (52 ; 92 ; 102) d'une couche intermédiaire de molécules recouvrant la face de contact, ces molécules comportant chacune une chaîne principale, une extrémité de cette chaîne principale se terminant par un groupement moins polaire et une extrémité opposée de cette chaîne principale se terminant par un groupement plus polaire, le groupement plus polaire étant choisi dans le groupe composé des thiols, des amines, des phosphines et des disulfures, le groupement moins polaire présentant une polarité strictement inférieure à celle du groupement plus polaire, de sorte que ces molécules sont uniquement fixées à la face de contact par l'intermédiaire de forces de Van Der Waals et que l'espèce palladiée à transférer se lie au groupement le plus polaire des molécules lors de l'étape b), la chaîne principale étant une chaîne hydrocarbonée comprenant moins de vingt atomes de carbone.
- 20
- 25
- 30 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la préparation de la couche intermédiaire comprend la préparation (92 ; 102) d'une couche auto-assemblée desdites molécules recouvrant la face de contact, une couche auto-assemblée étant une couche dans laquelle les chaînes principales des molécules auto-assemblées sont parallèles les unes aux autres et forment un angle α strictement inférieur à 90°
- 35 avec la direction normale à la face de contact, les groupements moins polaires des molécules auto-assemblées étant adsorbés sur la face de contact et les groupements le plus polaire étant tournés vers l'extérieur du tampon de sorte que la mouillabilité de

la face de contact recouverte de la couche auto-assemblée correspond à un angle de contact avec de l'eau distillée dont la valeur est inférieure à 70°.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la préparation (92 ; 104) de la
5 couche auto-assemblée comprend :
- l'imprégnation (54) de la face de contact avec les molécules de manière à ce que ces molécules soient absorbées à travers la face de contact et adsorbées sur la face de contact, après l'imprégnation les molécules ne présentant aucune organisation particulière de sorte que la face de contact imprégnée présente un angle de contact
10 avec de l'eau distillée dont la valeur est supérieure à 90°, puis
 - le placement (94 ; 104) de la face de contact imprégnée à l'intérieur d'un milieu polaire pendant un temps suffisamment long pour que la couche auto-assemblée apparaisse.
- 15 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le milieu polaire contient également au moins 10^{-9} ou 10^{-7} mol/l de l'espèce palladiée à transférer de sorte que l'étape b) est réalisée en même temps que les molécules s'auto-assemblent.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le
20 groupement moins polaire est un groupement apolaire.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel la chaîne principale est une chaîne hydrocarbonée comprenant au moins huit ou dix atomes de carbone.
- 25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) comporte la mise en contact (58 ; 104) du groupement le plus polaire des molécules de la couche intermédiaire avec un milieu contenant au moins 10^{-9} ou 10^{-7} mol/l de l'espèce palladiée à transférer.
- 30 8. Procédé de dépôt métallique sur un substrat par voie chimique, sans électrode, ce procédé comportant :
- la localisation sur une face du substrat d'une espèce palladiée par tamponnage, et
 - l'immersion (74) de la face du substrat dans un bain contenant des ions du métal à
35 déposer de manière à ce que le dépôt métallique se forme uniquement à l'emplacement où est localisée l'espèce palladiée sur le substrat,

caractérisé en ce que la localisation de l'espèce palladiée sur la face du substrat est réalisée selon un procédé conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.



2/2

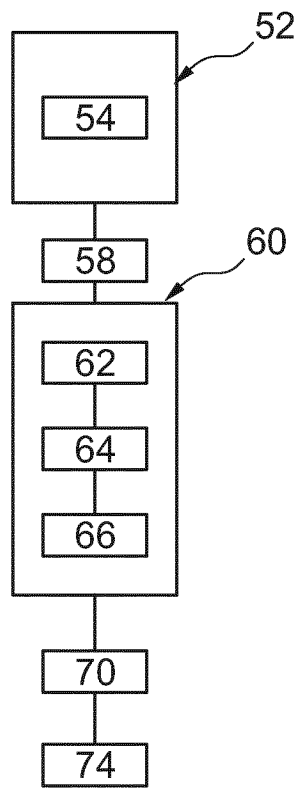


Fig. 3

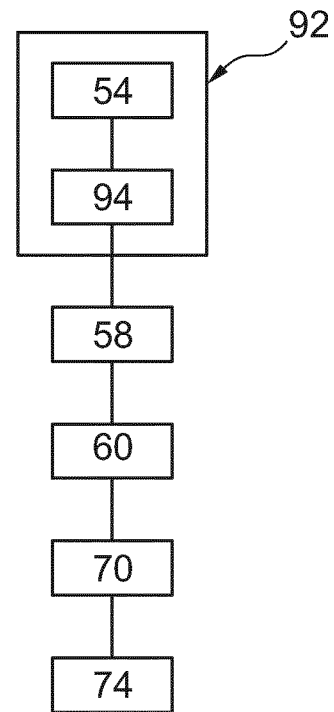


Fig. 6

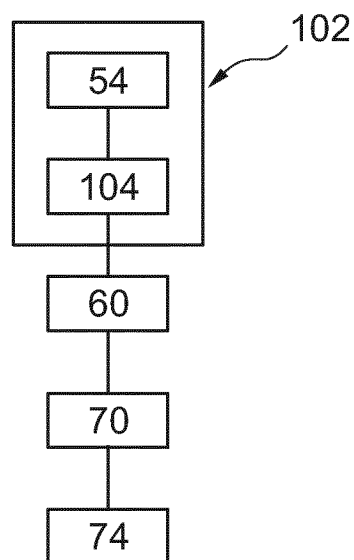


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/053270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B05D1/28 C23C18/30 G03F7/00 B05D1/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B05D C23C G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/049741 A1 (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; BURDINSKI DIRK [DE]) 2 June 2005 (2005-06-02) page 3, paragraph 1 page 14, paragraph 1 page 16, paragraph 2 examples 1-3 claims 1-40	1-8
Y	EP 0 506 993 A1 (GEO CENTERS INC [US]) 7 October 1992 (1992-10-07) abstract column 7, line 52 - column 8, line 18 column 9, line 27 - column 10, line 4 column 11, line 28 - column 12, line 5 example 1 claims 1,2,6,7	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2014

Date of mailing of the international search report

28/03/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Riederer, Florian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/053270

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/233489 A1 (BLANCHET GRACIELA BEATRIZ [DE] ET AL) 25 September 2008 (2008-09-25) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/053270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005049741 A1	02-06-2005	AT 359334 T CN 1882664 A DE 602004005888 T2 EP 1687381 A1 JP 2007515510 A US 2007095469 A1 WO 2005049741 A1	15-05-2007 20-12-2006 17-01-2008 09-08-2006 14-06-2007 03-05-2007 02-06-2005
EP 0506993 A1	07-10-1992	EP 0506993 A1 US 5077085 A	07-10-1992 31-12-1991
US 2008233489 A1	25-09-2008	CN 101627336 A EP 2126631 A1 JP 2010522101 A KR 20100015409 A US 2008233489 A1 WO 2008118341 A1	13-01-2010 02-12-2009 01-07-2010 12-02-2010 25-09-2008 02-10-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/053270

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B05D1/28 C23C18/30 G03F7/00 B05D1/18 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B05D C23C G03F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2005/049741 A1 (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; BURDINSKI DIRK [DE]) 2 juin 2005 (2005-06-02) page 3, alinéa 1 page 14, alinéa 1 page 16, alinéa 2 exemples 1-3 revendications 1-40	1-8
Y	EP 0 506 993 A1 (GEO CENTERS INC [US]) 7 octobre 1992 (1992-10-07) abrégé colonne 7, ligne 52 - colonne 8, ligne 18 colonne 9, ligne 27 - colonne 10, ligne 4 colonne 11, ligne 28 - colonne 12, ligne 5 exemple 1 revendications 1,2,6,7 ----- -/--	1-8
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 20 mars 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/03/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Riederer, Florian

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2008/233489 A1 (BLANCHET GRACIELA BEATRIZ [DE] ET AL) 25 septembre 2008 (2008-09-25) le document en entier -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/053270

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005049741 A1	02-06-2005	AT 359334 T	15-05-2007
		CN 1882664 A	20-12-2006
		DE 602004005888 T2	17-01-2008
		EP 1687381 A1	09-08-2006
		JP 2007515510 A	14-06-2007
		US 2007095469 A1	03-05-2007
		WO 2005049741 A1	02-06-2005

EP 0506993 A1	07-10-1992	EP 0506993 A1	07-10-1992
		US 5077085 A	31-12-1991

US 2008233489 A1	25-09-2008	CN 101627336 A	13-01-2010
		EP 2126631 A1	02-12-2009
		JP 2010522101 A	01-07-2010
		KR 20100015409 A	12-02-2010
		US 2008233489 A1	25-09-2008
		WO 2008118341 A1	02-10-2008
