



Europäisches Patentamt

⑯ European Patent Office

Office européen des brevets

⑮ Numéro de publication:

0 088 465  
A1

⑯

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑯ Numéro de dépôt: 83200279.4

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 C 3/02

⑯ Date de dépôt: 24.02.83

⑯ Priorité: 09.03.82 IT 6727282

⑯ Demandeur: ALFACHIMICI S.p.A., Via F. Postiglione 8,  
I-10024 Moncalieri (Turin) (IT)

⑯ Date de publication de la demande: 14.09.83  
Bulletin 83/37

⑯ Inventeur: Tomaluoilo, Francesco, Dr., Via Rosta 9,  
I-10143 Torino (IT)  
Inventeur: Bocchino, Mauro, Via Genova 95,  
I-10126 Torino (IT)

⑯ Etats contractants désignés: DE FR GB NL

⑯ Mandataire: Patrito, Pier Franco, Dr. Ing., Cabinet  
PATRITO BREVETTI Via Don Minzoni 14, I-10121 Torino  
(IT)

⑯ Mélange stabilisant pour un bain de cuivre chimique.

⑯ Un mélange stabilisant pour un bain de cuivre chimique formé par une solution aqueuse pour le cuivrage anélectrique et autocatalytique contenant une source de ions cuivrques, une source de ions oxhydryliques, un agent réducteur et un agent complexant en quantité suffisante pour rendre solubles les ions cuivrques en ambiant alcalin. Ce mélange stabilisant est constitué par l'ensemble synergique de trois composés stabilisants, c'est à dire: allylthiouée; au moins un ferrocyanure de métal alcalin ou de ions ammonium; et un octylphénylethère de polyoxyde d'éthylène avec 9-10 moles d'oxhyde d'éthylène pour mole de octylphénol. L'effet stabilisant obtenu du synergisme de ces trois composants est nettement supérieur à la somme des effets stabilisants attribuables à chacun des composants ou à des groupes de deux d'entre eux.

EP 0 088 465 A1

- 1 -

1 MELANGE STABILISANT POUR UN BAIN DE CUIVRE CHIMIQUE

La présente invention se réfère à une solution aqueuse pour le cuivrage anélectrique et autocatalytique, contenant une source de ions cuivreux, une source de ions oxyhydratiques, un agent réducteur et un agent complexant en quantité telle à rendre solubles les ions cuivreux en ambiant alcalin.

Les bains de cuivrage anélectrique et autocatalytique, dits "bains de cuivre chimique", sont capables de déposer une couche de cuivre sur un support catalytique, sans l'intervention d'une source d'électrons extérieure. Généralement, ces bains sont constitués par des solutions aqueuses contenant un sel de cuivre, un agent complexant du cuivre, un agent réducteur et un régulateur du pH.

15 Le cuivre peut être utilisé sous forme de sulfate, halogénure, nitrate, fluoborate, acétate ou sous forme d'autres sels inorganiques ou même organiques. En général, pour des raisons économiques, on préfère utiliser le cuivre sous forme de sulfate pentahydrate.

20 L'agent complexant a la fonction de maintenir en solution le cuivre dans l'ambiant alcalin nécessaire à la réaction de dépôt. Dans ce but il est possible d'utiliser le sel de Rochelle (tartrate de sodium et potassium)

1 ou bien l'acide gluconique ou des gluconates, l'acide  
nitrile triacétique ou ses sels alcalins, la triéthanolamine ou même des complexants tels que l'acide éthylène-  
diaminetétracétique et ses sels de sodium, le N-hydroxyéthyl-  
5 éthylènediamine-triacetate, le N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,tetra(2-hydroxy-  
propyl)-éthylènediamine et d'autres.

L'agent réducteur du cuivre qui est normalement utilisé dans les bains de cuivre chimique est constitué par de la formaldéhyde ou ses dérivés ou précurseurs, 10 tels que la paraformaldéhyde, le trioxane ou similaires. On utilise aussi comme agents réducteurs les borohydrures des métaux alcalins, tels que le borohydure de sodium ou les boranes du type diméthylaminoborane et d'autres. Dans ce but il est aussi possible d'utiliser des hypo- 15 phosphites de métaux alcalins.

Le régulateur du pH a la fonction de maintenir un degré d'alcalinité optimale pour la réaction d'oxydo-reduction qui porte au dépôt d'une couche de cuivre sur le support catalytique. Normalement on travaille à des 20 pH compris entre 10 et 14 et pour maintenir ces valeurs du pH on utilise de l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

En plus de ces composants fondamentaux, les bains de cuivre chimique comprennent aussi toute une série de produits présents en des petites concentrations, comme 25 stabilisateurs, mouillants etc.

Les produits qui exercent une action stabilisante et qui sont employés dans la technique courante sont en général des sels de mercure, des cyanures de métaux alcalins, des nitriles organiques ou des composés contenant 30 du soufre en forme bivalente tels que le 2-mercaptobenzotriazol, la thiourée, des sulfures inorganiques tels que les sulfures des métaux alcalins ou des thiocyanates

1 ou dithionates de métaux alcalins. Ces stabilisants  
sont en général des poisons catalytiques et beaucoup  
d'entre eux ont la caractéristique de réduire fortement  
la vitesse de dépôt ou, à la limite, de bloquer totale-  
5 ment le bain, c'est à dire de le rendre non autocataly-  
tique.

Dans l'emploi de ces bains de cuivre chimique pour  
métalliser des surfaces métalliques, il est seulement  
nécessaire de procéder à un soigneux dégraissage des  
10 surfaces. Quand, au contraire, on désire métalliser des  
surfaces non métalliques, il est nécessaire de rendre  
ces surfaces catalytiques et, par conséquent, réceptives  
pour le dépôt successif de cuivre chimique.

Dans ce but on procède généralement à un traitement  
15 qui a la fonction de dégraisser soigneusement les surfa-  
ces et de les conditionner afin de promouvoir, dans la  
phase successive de catalyse, l'adhésion d'une couche  
mince et uniforme de métal noble.

L'opération suivante prévoit le contact de ces sur-  
faces avec la solution du catalyseur, qui est en général  
à base de chlorure de palladium et chlorure stanneux en  
solution acide par HCl ou en solution saline avec NaCl  
ou LiCl. Cette solution contient un composé entre palla-  
dium et étain, présent en forme colloïdale. Ensuite on  
procède avec la phase d'accélération, qui a la fonction  
25 d'empêcher le transport de particules grossières de  
catalyseur, non adhérentes au substrat à métalliser, dans  
le bain de cuivre chimique. En outre ce bain a la fonc-  
tion d'augmenter le rapport palladium/étain dans l'ensem-  
ble colloïdal afin d'en éléver les capacités catalyti-  
ques. En général cette solution est une solution acide  
30 par acide fluorborique, perchlorique ou similaire, ou bien

1 une solution alcaline par NaOH ou autre.

Le dépôt de cuivre sans courant trouve application dans le domaine décoratif et dans la technique d'électro-moulage, dans laquelle sur un support plastique, rendu conducteur par un dépôt de cuivre chimique, est déposée une épaisseur appropriée de métal qui peut donc prendre des formes qu'on ne peut pas obtenir par aucune autre technique de travail. Mais le dépôt sans courant trouve surtout son application dans le domaine de l'électronique, et particulièrement dans la production de circuits imprimés avec trous métallisés.

Pour obtenir une épaisseur consistente dans un temps acceptable, il est nécessaire d'utiliser un bain à haute vitesse de dépôt, qui travaille généralement à haute température ou qui contient une considérable concentration des composants actifs, tels que la source d'ions cuivriques et l'agent réducteur. Dans la pratique, la conduction de bains avec ces caractéristiques opératives se révèle très difficile à cause de la haute instabilité que ces bains manifestent, avec cuivrage du fond des cuves et décompositions incontrôlées.

La présente invention s'insère dans ce domaine et elle se propose de permettre une stabilisation optimale du bain sans pour cela nuire à ses caractéristiques opératives de vitesse de dépôt et aux caractéristiques physiques du dépôt qu'on obtient, telles que la brillance et la ductilité.

Le but de la présente invention est de stabiliser un bain pour le dépôt anélectrique et autocatalytique de cuivre en utilisant un mélange de stabilisants qui, pris dans leur ensemble, agissent synergiquement et de manière particulièrement efficace.

1        Ce but est atteint, suivant l'invention, par une  
solution aqueuse pour le cuivrage anélectrique et auto-  
catalytique, contenant une source de ions cuivreux,  
une source de ions oxhydryliques, un agent réducteur et  
5        un agent complexant en quantité telle à rendre solubles  
les ions cuivreux en ambiant alcalin, caractérisée en  
ce qu'elle contient en outre un mélange stabilisant  
constitué par allyle-thiourée, par au moins un ferrocyanure  
nure d'un métal alcalin ou de ions d'ammonium et par au  
10      moins un octylphénilether de polyoxyde d'éthylène avec  
9-10 moles d'oxyde d'éthylène pour mole de octylphénol,  
lesdits trois composés stabilisants explicant une action  
synergique.

15      L'allyle-thiourée consent d'obtenir un dépôt par-  
ticulièrement brillant et clair sans taches ou ombres,  
au contraire de la thiourée qui provoque des effets de  
dépôt et des aspects irréguliers de la surface. L'allyle-  
-thiourée développe efficacement son action à des concen-  
trations comprises entre des traces et quelques milligram-  
20      mes pour litre, au delà desquelles, étant un poison ca-  
talytique comme tous les composés bivalents du soufre,  
elle serait capable de bloquer totalement le bain et  
d'empêcher alors le dépôt de cuivre. L'intervalle  
optimal de concentration est compris entre 0,1 et 2,5 ppm.

25      Le ferrocyanure peut être présent comme sel de mé-  
taux alcalins ou de ions d'ammonium mais, préférablement,  
comme sel de potassium. Le ferrocyanure agit dans un inter-  
valle de concentrations assez large, qui s'étend de 100  
à 3000 parts pour million. L'intervalle optimal afin qu'  
30      il déroule concrètement l'action stabilisante synergique  
en coopération avec les autres deux stabilisants, objets  
de la présente invention, est de 500 à 1500 ppm environs.

1        Le troisième stabilisant en question est un octyl-phénylether de polyoxyde d'éthilène avec 9-10 moles de oxyde d'éthilène pour mole de octylphénol, avec un poids moléculaire moyen de 650 environ. Ce produit a le nom  
5        commercial de Triton x-100 et il est produit par la Rohm and Haas Co. Le Triton x-100 est un tensio-actif particulièrement efficace et il est déjà utilisé comme tel dans la préparation des bains pour le dépôt de cuivre sans courant électrique. Mais, selon la présente invention,  
10      le Triton x-100 est utilisé spécifiquement comme stabilisant en concomitance avec les autres deux stabilisants décrits précédemment, et non en vue de son action tensio-active. Cela sera mis en évidence, dans les exemples qui suivront, par la circonstance que, si l'on utilise  
15      à ce but un autre tensio-actif, appartenant du reste à une famille chimique très similaire à celle du Triton x-100, l'action synergique de la stabilisation disparaît. Le Triton x-100 peut être présent en des concentrations comprises entre 0,1 et 5 g/l; mais il déroule une action  
20      optimale selon la finalité de la présente invention à des concentrations comprises entre 0,4 et 0,8 g/l. A des concentrations inférieures à 0,4 g/l la vitesse de dépôt du bain augmente sensiblement mais sa stabilité ne donne pas des suffisantes garanties. Si l'on surpasse  
25      la limite de 0,8 g/l, la vitesse de dépôt ralentit remarquablement sans que la stabilité du bain s'améliore appréciablement.

Lesdits trois composés, dans leur mélange et aux concentrations objets de la présente invention, ont  
30      révélé une action synergique inattendue, et tellement efficace aux concentrations relatives, que même en l'absence d'un seul des trois agents l'action synergique

1 stabilisante résulterait beaucoup plus limitée.

Selon la présente invention, il est possible d'obtenir une très bonne stabilisation d'un bain pour le cuivrage sans l'aide de courant électrique qui a comme 5 caractéristique particulière une vitesse de dépôt haute mais contrôlée.

Pour mieux illustrer l'objet de la présente invention on donne dans la suite quelques exemples qui mettent en évidence la validité de l'action synergique déroulée 10 par les stabilisants susdits lors qu'ils sont utilisés simultanément.

Exemple No. 1

On a préparé une série de bains qui diffèrent dans le système stabilisant adopté, mais ont en commun la 15 composition de base suivante :

Cu S O <sub>4</sub> . 5 H <sub>2</sub> O	: 12 g/l
HCHO	: 5 g/l
N,N,N <sup>1</sup> ,N <sup>1</sup> ,tetra(2-hydroxypropyl)-	
-éthylène-diamine	: 20 g/l
NaOH	: 8,5g/l

Ces bains ont été soumis à un traitement de décomposition accélérée pour mettre en évidence les différences réelles de stabilité. Dans ce but on les a chauffés à 70 °C et on les a traités avec la même surface de papier 25 filtre préalablement imprégnée avec du catalyseur et activée. On reporte dans le suivant tableau No. 1 les différents systèmes de stabilisants employés et les temps de décomposition correspondants obtenus à travers une moyenne d'au moins trois données expérimentales.

1 Tableau No. 1

SYSTEME STABILISANT	TEMPS DE DECOMPOSITION (minutes) à 70°C
1) Aucun	2'
5) 2) 1,5 mg/l Allyle-thiourée	20'
3) 1 g/l K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	30'
4) 0,5 g/l Triton x-100	10'
5) 1,5 mg/l Allyle-thiourée + 1 g/l K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	35'
6) 1,5 mg/l Allyle-thiourée + 0,5 g/l Triton x-100	30'
10) 7) 1 g/l K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> + 0,5 g/l Triton x-100	60'
8) 1,5 mg/l Allyle-thiourée + 1 g/l K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> + + 0,5 g/l Triton x-100	> 120'
9) 1,5 mg/l Allyle-thiourée + 1 g/l K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> + + 0,5 g/l Ethylan -20	40'

15 En observant les données reportées dans le tableau No. 1 on peut observer que l'utilisation simultanée des trois stabilisants, objet de la présente invention, comporte une augmentation complètement imprévisible de la stabilité du bain de cuivre chimique. D'autant surprenante est la donnée relative au cas 9), dans lequel le Triton x-100 a été substitué par un tensio-actif commercialement connu comme Ethylan-20 et produit par la Lankro, qui est souvent utilisé dans les bains de cuivre chimique.

20 L'Ethylan-20 appartient à la même famille chimique du Triton x-100; il s'agit d'un tensio-actif non ionique polyoxyéthylénique et plus exactement un nonylphényléther de polyoxyde d'éthylène avec environs 20 moles d'oxyde d'éthylène pour mole de nonylphénol, et donc un peu plus lourd et hydrophile que le Triton x-100. Dans ce cas, 25 l'accroissement de stabilité dérivant de l'emploi du mélange stabilisant ternaire disparaît totalement, ainsi confirmant que le Triton x-100 n'agit pas exclusi-

1 vement comme tensio-actif et que pourtant il ne peut pas être substitué par un autre agent tensio-actif quelconque.

Exemple No. 2

5 Comme pour le cas de l'exemple No. 1 on a préparé neuf bain qui diffèrent dans le système stabilisant adopté, correspondant aux cas 1) - 9) de l'exemple précédent, mais qui ont en commun la composition de base qui suit:

	CuSO <sub>4</sub> - 5 H <sub>2</sub> O	: 20 g/l
	HCHO	: 10 g/l
10	EDTA	: 30 g/l
	NaOH	: 15 g/l

On a alors procédé à un traitement de décomposition complètement analogue à celui qui a été décrit dans l'exemple No. 1. Les résultats obtenus ont été les suivants :

15 Tableau No. 2

	SYSTEME STABILISANT	TEMPS DE DECOMPOSITION (min.) à 70 °C
	1)	1'
	2)	15'
20	3)	30'
	4)	5'
	5)	30'
	6)	20'
	7)	50'
25	8)	>120'
	9)	30'

Comme on peut le remarquer en examinant ces données, la stabilité des bains pris en considération est tout à fait analogue à celle des cas correspondants de l'exemple

0088465

- 10 -

1 No. 1, ainsi confirmant le caractère synergique du mélange stabilisant ternaire objet de la présente invention.

Exemple No. 3

5 Comme dans les autres exemples précédents, on a préparé plusieurs bains avec les différents systèmes stabilisants décrits dans les exemples No. 1 et 2, mais qui ont en commun la suivante composition de base :

	CuSO <sub>4</sub> . 5 H <sub>2</sub> O	: 10 g/l
	HCHO	: 3 g/l
10	Sel de Rochelle	: 30 g/l
	NaOH	: 9 g/l

Ces bains ont été soumis au même traitement de décomposition accélérée des exemples précédents et les résultats sont donnés par le tableau suivant :

15 Tableau No. 3

	SYSTEME STABILISANT	TEMPS DE DECOMPOSITION (min.) à 70 °C
	1)	1'
	2)	10'
20	3)	20'
	4)	5'
	5)	20'
	6)	15'
	7)	30'
25	8)	> 120'
	9)	25'

Encore une fois, le comportement des divers systèmes stabilisants a été confirmé et le caractère exceptionnel du cas 8), correspondant à un mélange ternaire de Allyle-

1 -thiourée, ferrocyanure de potassium et Triton x-100, est mis en évidence par le long temps nécessaire pour la décomposition accélérée du bain qui contient ce mélange.

En plus des caractéristiques remarquables de  
5 stabilité conférées au bain par le système stabilisant objet de la présente invention, aussi les caractéristiques physiques des dépôt que l'on peut obtenir sont excellentes et, particulièrement, la brillance et la ductilité, comme l'exemple qui suit met en évidence.

10 Exemple No. 4

On a préparé plusieurs éprouvettes, égales entre elles et constituées par des plaques de verre rendues rudes par un traitement avec une solution de bifluorure d'ammonium. Ces éprouvettes ont été catalysées par le  
15 cycle suivant:

- Dégraissage	5'	65 °C
- Lavage	2'	20 °C
- Catalyse ( $PdCl_2 + SnCl_2 + HCl$ )	5'	50 °C
- Lavage	2'	20 °C
20 - Accélération ( $HBF_4$ au 3%)	5'	20 °C

On a procédé à leur métallisation avec les bains de l'exemple No. 1 en opérant à 55 °C, avec un temps de contact de trois heures et sous une agitation continue. On a opéré avec une charge de  $2 \text{ dm}^2/l$ . Les résultats  
25 qui suivent représentent la moyenne d'au moins trois données expérimentales :

## 1 Tableau No. 4

	SYSTEME STABILISANT	EPAISSEUR DEPOSEE (Microns)	DUCTILITE (Nombre de pliages)	COULEUR DEPOT
5	1)	(décomposition)	/	sombre
	2)	14	1	sombre
	3)	8,5	3	sombre
	4)	(décomposition)	/	sombre
10	5)	9	2,5	claire
	6)	12	2	claire
	7)	9	3,5	brillante
	8)	8	4,5	brillante
15	9)	10	4	brillante

La ductilité a été déterminée en détachant le dépôt du support en verre et en le pliant plusieurs fois de 180° tout en appliquant chaque fois une légère pression pour aplatisir le bord replié. L'épaisseur du dépôt a été déterminé par gravimétrie, étant connue la surface de la plaque.

20 Par l'examen des données reportées dans le Tableau No. 4, on peut observer que même la vitesse de décomposition et les caractéristiques physiques de ductilité et brillance, qu'on obtient avec un bain selon la présente invention, sont particulièrement appréciables et telles 25 à assurer par elles même un remarquable intérêt applicatif.



- 1 -

1

## REVENDEICATIONS

1 - Solution aqueuse pour le cuivrage anélectrique et autocatalytique, contenant une source de ions cuivreux, une source de ions oxhydryliques, un agent réducteur et un agent complexant en quantité telle à rendre solubles les ions cuivreux en ambiant alcalin, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un mélange stabilisant constitué par allyle-thiourée, par au moins un ferrocyanure d'un métal alcalin ou de ions d'ammonium et par au moins un octylphénilether de polyoxyde d'éthylène avec 9-10 moles d'oxyde d'éthylène pour mole de octylphénol, lesdits trois composés stabilisants explicant une action synergique.

10 2 - Solution selon la revendication 1, dans laquelle la concentration de l'allyle-thiourée est comprise entre 0,1 et 10 ppm.

15 3 - Solution selon la revendication 2, dans laquelle la concentration de l'allyle-thiourée est comprise entre 0,5 et 1,5 ppm.

20 4 - Solution selon la revendication 1, dans laquelle le ferrocyanure est présent sous forme de ferrocyanure de potassium à une concentration comprise entre 100 et

1 3000 ppm.

5 - Solution selon la revendication 4, dans laquelle le ferrocyanure de potassium est présent à une concentration comprise entre 500 et 1500 ppm.

5 6 - Solution selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'octylphéniléther de polyoxyde d'éthylène avec 9-10 moles d'oxyde d'éthylène pour mole de octylphénol est présent à une concentration comprise entre 100 et 5000 ppm.

10 7 - Solution selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'octylphéniléther de polyoxyde d'éthylène avec 9-10 moles de oxide d'éthylène pour mole d'octylphénol est présent à une concentration comprise entre 400 et 800 ppm.

15 8 - Solution selon la revendication 1, dans laquelle la source de ions cuivriques est constituée par du sulfate de cuivre pentahydrate.

20 9 - Solution selon la revendication 8, dans laquelle le sulfate de cuivre pentahydrate est présent à une concentration comprise entre 1 g/l et la saturation.

10 - Solution selon la revendication 9, dans laquelle le sulfate de cuivre pentahydrate est présent à une concentration comprise entre 5 g/l et 15 g/l.

25 11 - Solution selon la revendication 1, dans laquelle la source de ions oxhydryliques est constituée par de l'hydroxyde de sodium.

1           12 - Solution selon la revendication 11, dans laquelle l'hydroxyde de sodium est présent à une concentration comprise entre 1 g/l et la saturation.

5           13 - Solution selon la revendication 12, dans laquelle l'hydroxyde de sodium est présent à une concentration comprise entre 2,5 g/l et 15 g/l.

14 - Solution selon la revendication 1, dans laquelle l'agent réducteur est constitué par de l'aldéhyde formique ou ses dérivés ou précurseurs.

10          15 - Solution selon la revendication 14, dans laquelle l'aldéhyde formique est présente à une concentration comprise entre 1 g/l et la saturation.

15          16 - Solution selon la revendication 15, dans laquelle l'aldéhyde formique est présente à une concentration comprise entre 2 g/l et 10 g/l.

17 - Solution selon la revendication 1 , dans laquelle l'agent complexant est constitué par N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>, tetra(2-hydroxypropyl)-éthylèndiamine.

20          18 - Solution selon la revendication 17, dans laquelle le rapport molaire entre N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>, tetra(2-hydroxypropyl- éthylèndiamine et sulfate de cuivre pentahydrate est compris entre 1 et 10.

25          19 - Solution selon la revendication 18, dans laquelle le rapport molaire entre N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>, tetra(2-hydroxypropyl)-éthylendiamine et sulfate de cuivre pentahydrate est compris entre 1 et 1,5.





**DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3 <sup>e</sup> )
A	FR-A-1 522 048 (PHOTOCIRCUITS CORP.) * Page 4, colonne de droite, ligne 4; page 3, colonne de gauche, dernière ligne *		C 23 C 3/02
A	FR-A-1 509 789 (PHOTOCIRCUITS CORP.) * Page 7, colonne de gauche, ligne 23; page 8, colonne de gauche, ligne 15 *		
A	US-A-4 138 267 (ARISATO)  * Colonne 4, lignes 28-35 *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3 <sup>e</sup> )
			C 23 C

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>	Date d'achèvement de la recherche <b>09-06-1983</b>	Examinateur <b>NGUYEN THE NGHIEP</b>
----------------------------------------	--------------------------------------------------------	-----------------------------------------

**CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES**

- X : particulièrement pertinent à lui seul
- Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
- A : arrière-plan technologique
- O : divulgation non-écrite
- P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention

E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date

D : cité dans la demande

L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant