

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 159**

51 Int. Cl.:

C25D 11/00	(2006.01)
C23C 18/20	(2006.01)
C23C 18/28	(2006.01)
C23C 18/34	(2006.01)
C23C 18/36	(2006.01)
C23C 18/44	(2006.01)
C23C 18/52	(2006.01)
C23C 18/30	(2006.01)
C23C 18/40	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2011 PCT/US2011/029194**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11116376**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2011 E 11711230 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2547807**

54 Título: **Método para la metalización directa de sustratos no conductores**

30 Prioridad:

19.03.2010 DE 102010012204

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.08.2017

73 Titular/es:

**MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**KÖNIGSHOFEN, ANDREAS;
ELBICK, DANICA y
DAHLHAUS, MARKUS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 629 159 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la metalización directa de sustratos no conductores

5 La presente invención se refiere a un método mejorado para la metalización directa de sustratos no conductores. En el término metalización directa se incluye un método en el que una superficie de sustrato no conductor, tal como una superficie de plástico, se activa mediante las etapas de pretratamiento correspondientes para hacer rugosa la superficie con una formulación acuosa que contiene metal noble/coloide metálico, por lo que se depositan metales nobles/coloides metálicos sobre la superficie del sustrato a metalizar. Mediante tratamiento posterior de la superficie de sustrato así activada con una solución de sal metálica, que contiene un catión metálico reducible mediante un ion metálico oxidable de la formulación coloidal, el ion metálico oxidable de la formulación coloidal se reemplaza en la superficie del sustrato mediante el metal de la solución de sal metálica y forma una capa conductora sobre la superficie del sustrato, que puede servir como punto de partida para la metalización posterior mediante chapado no electrolítico o electrolítico. En particular, un proceso de metalización directa difiere de los métodos convencionales para metalizar sustratos no conductores al no tratar la superficie del sustrato activado con una solución de acelerador y una deposición química posterior de la primera capa de metal, tal como una capa de níquel. Al omitir estas etapas de proceso adicionales y las ventajas económicas y medioambientales asociadas, la metalización directa se ha convertido en un método importante en el campo del chapado en plásticos.

20 Se conocen los métodos correspondientes para la metalización directa, por ejemplo, a través del documento EP 1734156 y los correspondientes de US 2006/0280872 o EP 0 538 006 y los correspondientes de US 5.376.248. Por ejemplo, la solicitud de patente europea EP 0 538 006 divulga un método para la metalización directa, en el que el sustrato se activa con una solución activadora que comprende un coloide de paladio-estaño y, después de la activación, se pone en contacto con una solución posactivadora, que contiene una cantidad suficiente de iones metálicos que se someten a una reacción de desproporción en las condiciones de reacción. Después, los sustratos tratados posteriormente pueden chaparse con cobre electrolíticamente, por ejemplo, en un electrolito de cobre ácido. El documento EP 1734156 A1 divulga un método para la metalización directa, en el que igualmente se activa un sustrato no conductor después de un pretratamiento correspondiente con una solución activadora que contiene sal metálica y se forma una primera capa conductora sobre el sustrato activado por medio de una solución de sal metálica adecuada, sobre la que puede tener lugar una deposición metálica posterior. El documento GB 1 176 051 A divulga que las porciones de una o más superficies de un sustrato aislante están sensibilizadas en un patrón de circuito impreso y el metal se deposita no electrolíticamente en el patrón, evitándose la deposición de metal fuera de las porciones sensibilizadas mediante la exclusión de los iones metálicos que producen tal deposición de las soluciones de chapado no electrolítico usadas, o mediante la retirada de los mismos cuando aparecen. No se permite que la concentración de tales iones en las soluciones exceda de 25 p.p.m. en peso. Preferentemente, el metal depositado es Cu. El patrón de circuito impreso puede estar en ambos lados de un sustrato, y puede incluir conexiones hechas mediante deposición de metal sobre las paredes de orificios a través del sustrato. El documento US 3 011 920 A divulga una deposición metálica no electrolítica en la fabricación de placas de circuito impreso que comprende el tratamiento del sustrato, antes de la deposición no electrolítica de un metal deseado sobre el mismo, con una solución de metal coloidal de un catalizador metálico para la deposición de dicho metal no electrolítico, dispersándose las partículas coloidales metálicas en un medio líquido incapaz de formar una película impermeable al agua sobre dicho sustrato. El documento US 3619243 divulga un proceso de no recolocación en bastidor para el chapado metálico de artículos u objetos no conductores eléctricamente sobre bastidores de chapado recubiertos de plastisol vinílico, que implica el contacto del bastidor antes de la colocación en bastidor sobre el mismo de los artículos no conductores destinados a revestirse con una alquil formamida líquida, preferentemente N,N-dimetilformamida, o N-metil-2-pirrolidona, o una mezcla de las mismas, durante un tiempo suficiente para hacer que el bastidor sea no susceptible sustancialmente a la deposición no electrolítica de metal sobre el mismo durante una etapa de chapado no electrolítico posterior. El documento US 4 814 205 divulga una solución iniciadora acuosa y un proceso para rejuvenecer tales soluciones iniciadoras y para prolongar la vida operativa útil de las mismas mediante el que se tratan el cobre y los sustratos de aleación de cobre en las mismas para hacer que sean receptivas a una etapa de chapado de níquel no electrolítico. El documento US 3 615 736 divulga un baño de chapado de cobre no electrolítico de alta estabilidad que contiene como estabilizante una pequeña cantidad de α -fenantrolinas y de iones de yoduro. El documento EP 0 160 452 divulga que una superficie dieléctrica está condicionada para el chapado no electrolítico de un metal conductor sobre la misma mediante el contacto de la superficie con un copolímero iónico multifuncional.

Una desventaja de los métodos conocidos a partir del estado de la técnica es que, por una parte, se deben usar concentraciones de metal noble/coloide metálico relativamente altas en las soluciones activadoras, lo que conduce a mayores costes basados en la alta concentración de metal noble asociada y, por otra parte, solo pueden metalizarse determinados plásticos por medio de tales métodos.

Por lo tanto, basándose en esta técnica anterior, el objetivo de la presente invención es proporcionar un método mejorado para la metalización directa de sustratos no conductores, en el que, por una parte, pueden usarse concentraciones más pequeñas de metal noble en la solución activadora y, por otra parte, puede metalizarse de manera fiable un mayor número de plásticos.

Este problema se soluciona mediante un método según el método novedoso de la invención, preferentemente usando una solución conductora alcalina novedosa, tal como se describe en el presente documento. Pueden encontrarse perfeccionamientos adicionales del método y la solución conductora alcalina en la siguiente descripción y las reivindicaciones dependientes.

5

Sumario de la invención

La presente invención comprende soluciones conductoras novedosas y un método para usar las soluciones en la metalización directa de un sustrato no conductor, tal como se define mediante las reivindicaciones 1 y 12.

10

En resumen, la invención se dirige a una solución conductora alcalina que comprende un catión reducible de al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en cobre, plata, oro, paladio, platino y bismuto, un agente formador de complejos que es adecuado para la formación de complejos del catión reducible, al menos un ion metálico de Grupo IA o Grupo II del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, berilio, rubidio y cesio, un contraanión seleccionado entre el grupo que consiste en fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato y combinaciones de los mismos, y un agente reductor distinto de formaldehído. La relación de la suma de las concentraciones molares del/de los contraanión/contraaniones mencionados anteriormente respecto a la suma de la concentración molar de todos los agentes reductores para el catión metálico reducible en la solución conductora es de entre aproximadamente 0,70 y aproximadamente 50, preferentemente de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 30, más preferentemente de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20, y la relación de la concentración total de cationes metálicos reducibles respecto a iones de níquel es de al menos aproximadamente 10, preferentemente de al menos aproximadamente 100, lo más preferentemente de al menos aproximadamente 1.000. Lo más preferentemente, los iones de níquel se ausentan sustancialmente de la solución conductora.

20

25

La invención se dirige además a una solución conductora alcalina para su uso en un método de metalización directa, que comprende un catión reducible de al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en cobre, plata, oro, paladio, platino y bismuto, un agente formador de complejos que es adecuado para la formación de complejos del catión reducible, al menos un ion metálico de Grupo IA o Grupo II del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, berilio, rubidio y cesio, un contraanión seleccionado entre el grupo que consiste en fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato y combinaciones de los mismos, y un agente reductor distinto de formaldehído. La relación de la suma de la/s concentración/concentraciones molar/molares del/de los contraanión/contraaniones mencionados anteriormente respecto a la suma de la/las concentración/concentraciones molar/molares de los iones metálicos de Grupo IA y Grupo II en la solución conductora es de al menos aproximadamente 0,2, preferentemente de al menos aproximadamente 0,3, más preferentemente de entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,0, o de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,8.

30

35

La invención se dirige además a una solución conductora alcalina para su uso en un método de metalización directa, que comprende un catión reducible de al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en cobre, plata, oro, paladio, platino y bismuto, un agente formador de complejos que es adecuado para la formación de complejos del catión reducible, al menos un ion metálico de Grupo IA o Grupo II del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, berilio, rubidio y cesio, un contraanión seleccionado entre el grupo que consiste en fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato y combinaciones de los mismos, y un agente reductor distinto de formaldehído. La relación de la suma de la/s concentración/concentraciones del/de los contraanión/contraaniones respecto a la suma de la/s concentración/concentraciones molar/molares del/de los catión/cationes metálico/s reducible/s en la solución conductora es de al menos aproximadamente 5, y la relación de la concentración total de cationes metálicos reducibles respecto a iones de níquel es de al menos aproximadamente 10, preferentemente de al menos aproximadamente 100, lo más preferentemente de al menos aproximadamente 1.000. Lo más preferentemente, los iones de níquel se ausentan sustancialmente de la solución conductora.

40

45

50

La invención se dirige además a una solución conductora alcalina para su uso en un método de metalización directa, que comprende un catión reducible de al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en cobre, plata, oro, paladio, platino y bismuto, un agente formador de complejos que es adecuado para la formación de complejos de dicho catión reducible, ion de litio, un contraanión seleccionado entre el grupo que consiste en fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato y combinaciones de los mismos, y un agente reductor distinto de formaldehído. La relación de la concentración de agente reductor respecto a la concentración de cationes metálicos reducibles es de al menos aproximadamente 1,0, preferentemente de al menos aproximadamente 2, más preferentemente de al menos aproximadamente 3, y lo más preferentemente de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8.

55

60

La invención se dirige además a un método para la metalización directa de un sustrato no conductor. Según el método, el sustrato se pone en contacto con una formulación activadora acuosa que contiene metal que comprende un metal noble/coloide metálico. El metal noble/coloide metálico comprende un metal noble coloidal seleccionado entre el grupo que consiste en oro, plata, platino y paladio e iones oxidables de un metal seleccionado entre el grupo que consiste en hierro, estaño, plomo, cobalto y germanio. El contacto con la formulación activadora deposita metal noble coloidal sobre el sustrato y activa el sustrato para la deposición de otro metal. El sustrato activado se pone en contacto con una solución conductora que comprende un catión de otro metal que es reducible mediante un ion metálico de la formulación activadora. En el momento del contacto inicial con el sustrato activado, la solución

65

conductora puede tener la composición de cualquiera y/o todas las soluciones conductoras resumidas anteriormente. El catión metálico reducible se reduce mediante la reacción con el ion metálico oxidable y mediante la reacción con el agente reductor catalizado mediante el metal noble, depositando de este modo el otro metal sobre dicho sustrato.

- 5 La invención se dirige aún adicionalmente a un método para la metalización directa de un sustrato no conductor, en el que el sustrato se pone en contacto con una formulación activadora acuosa que contiene metal, tal como se ha descrito anteriormente. El sustrato activado se pone en contacto con una solución conductora que comprende iones cúpricos, un agente formador de complejos, y una pluralidad de agentes reductores distintos de formaldehído. La solución conductora está sustancialmente libre de formaldehído y cualquier promotor de la deposición no electrolítica de cobre mediante la reducción de iones cúpricos. El cobre u otro catión metálico reducible es cobre se chapa electrolíticamente y/o galvánicamente sobre el sustrato.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 15 Según la invención, por lo tanto, se propone una metalización directa de un sustrato no conductor, que comprende al menos las siguientes etapas:

- contacto del sustrato con una formulación activadora que contiene metal;
- contacto del sustrato que se puso en contacto con la solución activadora con una solución conductora;
- 20 • chapado electrolíticamente o galvánicamente del sustrato tratado con la solución conductora con un metal, por lo que la formulación activadora acuosa comprende una dispersión que comprende al menos un metal coloidal del grupo que consiste en oro, plata, platino o paladio como metal noble/coloide metálico que comprende además un ion metálico oxidable del grupo que consiste en hierro, estaño, plomo, cobalto, germanio, y la solución conductora es una solución de sal metálica que comprende un catión metálico que es reducible mediante un ion metálico de la solución activadora, así como un agente formador de complejos, método que está caracterizado por la presencia adicional de un agente reductor en la solución conductora.

De acuerdo con la invención, la solución conductora comprende además un ion metálico de Grupo IA o Grupo II y un contraanión que comprende fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato o sulfato. La presencia de tal combinación de componentes iónicos funciona en el proceso para inhibir el depósito de sales minerales sobre el equipo, y contribuye además a la conductividad de superficie del depósito de metal.

Se ha mostrado que la adición de un agente reductor adecuado a una solución conductora en un método para la metalización directa conduce a un aumento significativo en la concentración del metal de la solución conductora que es reducible mediante un metal de la solución activadora en la superficie del sustrato. Así, por ejemplo, se mostró sorprendentemente que la adición de un agente reductor adecuado a una solución conductora que contiene cobre conduce a un aumento de la concentración de cobre en un factor de concentración de cobre mayor de > 100 por área sobre el sustrato, que se activó previamente con un activador que contiene paladio-coloide estañoso, sin el típico depósito continuo de cobre sobre cobre que caracteriza el chapado de los baños de chapado de cobre no electrolítico convencionales. Este aumento significativo en la concentración de cobre en la superficie del sustrato conduce a una reducción significativa en la resistencia eléctrica de la superficie y un aumento en la tasa de deposición durante la metalización posterior. Esto permite una reducción considerable de la concentración de metal precioso permitida en el activador al orden del 50 % en comparación con los métodos conocidos hasta ahora a partir del estado de la técnica para los mismos resultados de deposición o significativamente mejores.

En una realización preferida del método, el metal reducible mediante un metal de la dispersión activadora acuosa se deposita sobre la superficie del sustrato en una relación molar respecto al metal noble de 5:1 a 400:1, preferentemente de 20:1 a 200:1. Antes de la deposición de cobre, plata, oro, paladio, platino o bismuto de la solución conductora, la concentración del metal noble coloidal sobre el sustrato no es preferentemente mayor de aproximadamente 100 mg/m², preferentemente, no es mayor de aproximadamente 60 mg/m², lo más preferentemente, no es mayor de 40 mg/m².

Los agentes reductores adecuados son aquellos que son estables en las condiciones alcalinas de la solución conductora, y cuyo potencial de reducción y/o concentración se elige de tal manera que se produce en la solución conductora, principalmente una deposición del metal contenido en la solución conductora sobre el noble anteriormente aplicado y, simultáneamente, una deposición de metal sobre metal, que normalmente se omite esencialmente para electrolitos no electrolíticos. Son particularmente adecuados los compuestos del grupo que consiste en hipofosfitos, aminoboranos, hidroximetilsulfonatos, sulfatos de hidroxilamonio, bisulfitos y tiosulfatos. Se conoce que en el método inventivo, a pesar de la adición de tales agentes reductores, la presente invención continúa siendo un método para la metalización directa en lugar de un proceso de deposición no electrolítica autocatalizada, tal como en otras áreas del estado de la técnica. Se ha mostrado que no se produce ninguna deposición de capas metálicas más espesas en la etapa de tratamiento del sustrato con la solución conductora, sino que la formación de la capa conductora se detiene inmediatamente o poco después de que la superficie se recubre adecuadamente. En el chapado de Cu sobre un sustrato activado de una solución conductora que comprende CuCl₂ o CuSO₄, la tasa de deposición de Cu alcanza un máximo de normalmente al menos aproximadamente 400 mg/m²/minuto, de más normalmente al menos aproximadamente 450 mg/m²/minuto, hasta que se pone en contacto el sustrato activado con

la solución conductora. Las tasas de deposición mayores que 500 mg/m²/minuto son alcanzables y preferidas. Sin embargo, en el proceso de metalización directa de la invención, a diferencia del chapado no electrolítico convencional, la tasa de chapado máxima no continúa durante cualquier período de tiempo sustancial. Por el contrario, la tasa de chapado habitualmente disminuye rápidamente a medida que se deposita monocapa de cobre sobre el sustrato. Por ejemplo, después de que el sustrato activado se pone en contacto con la solución conductora, la tasa de chapado logra muy rápidamente un máximo, después disminuye rápida y progresivamente. Por ejemplo, dentro de los ocho minutos siguientes al tiempo en que se alcanza la tasa máxima de chapado, la tasa normalmente desciende a un valor que no es mayor del 2,5 %, más normalmente no más del 2,2 %, e idealmente no más del 2,0 % de la tasa máxima.

Así, el proceso de la invención difiere fundamentalmente del chapado no electrolítico autocatalítico convencional en que la deposición continuada de cobre sobre cobre se autocataliza en presencia de una concentración funcional de un promotor que comprende un oxianión tal como álcali y carbonatos alcalino térreos, álcali y boratos alcalino térreos, ortofosfatos de álcali, metafosfatos de álcali, carbonato de etileno, carbonato de propileno, fluoroboratos de metal alcalino y alcóxidos de metal alcalino. Cuando está presente una concentración funcional de un promotor, el cobre depositado cataliza la reducción del cobre adicional de la solución de chapado, los depósitos de cobre sobre cobre, y el proceso de chapado continúa indefinidamente a un ritmo no disminuido.

Por el contrario, la deposición directa de metal según el proceso de la invención solo avanza hasta que se ha acumulado sobre el sustrato una capa muy delgada de cobre u otro metal de chapado tal como plata, oro, bismuto, paladio o platino. Aunque no se ha medido el espesor exacto del depósito de metal, se entiende que es sustancialmente una monocapa como, por ejemplo, es el caso en un chapado de desplazamiento puro en el que el depósito del metal oxidante más noble, por ejemplo, cobre, ocluye la superficie del metal reductor menos noble, por ejemplo, estaño, o de un coloide de metal noble con el que se coordinan los iones estañosos, de manera que no pueda producirse ninguna reducción y depósito de cobre adicionales en ninguna ubicación en la que se haya depositado metal de cobre.

A diferencia de la solución de chapado usada en el chapado de desplazamiento convencional, la solución conductora usada en el proceso de la invención contiene un agente reductor que funciona en presencia de un catalizador de metal noble para reducir el catión de metal reducible tal como ion cúprico y el depósito del elemento correspondiente tal como cobre. Sin embargo, en contraste con el baño de chapado usado en el chapado no electrolítico convencional, el baño de chapado usado en el proceso de la invención está sustancialmente libre de un promotor convencional. Puede estar presente una fracción menor de carbonato o bicarbonato debido a la absorción de CO₂ de la atmósfera en la solución conductora alcalina durante la etapa de chapado. Sin embargo, la cantidad absorbida no eleva la concentración de carbonato o bicarbonato en la solución conductora a un nivel que promueve el chapado no electrolítico autocatalítico del cobre, plata, oro, bismuto, paladio o platino mediante reducción de sus cationes correspondientes de la solución. Normalmente, la suma de las concentraciones de carbonato y bicarbonato en la solución conductora, de fuentes accidentales o de otro tipo, no excede aproximadamente el 1 %, más preferentemente no más de aproximadamente el 0,2 % en peso.

Aunque el carbonato y el bicarbonato no funcionan como promotores en el proceso de la invención, estos se han nombrado como promotores en la técnica anterior. Preferentemente, la solución conductora también está libre de cualquier concentración funcional de un promotor distinto de carbonato o bicarbonato. Por ejemplo, la concentración en la solución conductora de aniones promotores distintos de carbonato o bicarbonato es preferentemente no mayor de aproximadamente el 0,5 %, más preferentemente no mayor del 0,1 %. El proceso tampoco requiere el tratamiento de intervención del sustrato activado con un acelerador antes de la etapa de chapado directo o el depósito de una capa de imprimación que comprende níquel u otro tercer metal.

A diferencia de los baños de chapado no electrolítico descritos en referencias tales como el documento US 4.482.596 de Gulla et al., la solución conductora usada en la etapa de chapado del proceso no necesita contener un segundo ion metálico reducible. En algunos casos, puede ser útil un segundo metal, o necesario cuando el objetivo es la deposición de una aleación. Pero, en determinadas realizaciones, puede ser deseable minimizar o evitar la presencia de un segundo metal en el depósito como, por ejemplo, cuando el objetivo es la deposición de cobre para potenciar la conductividad del sustrato, ya que los metales de aleación aumentan generalmente la resistividad de un depósito de cobre. Así, por ejemplo, cuando el cobre se chapa directamente sobre el sustrato de la solución conductora, no es necesario que la solución contenga iones de Ni o Co. De hecho, se prefiere que la concentración de la suma de iones de níquel y cobalto no sea mayor del 0,1 % en peso. Más generalmente, se prefiere que la relación de la concentración total de cationes de metal reducible respecto a iones de níquel sea de al menos aproximadamente 10, preferentemente de al menos aproximadamente 100, lo más preferentemente estando los iones de níquel ausentes sustancialmente de la solución conductora, especialmente cuando el ion de metal reducible consiste esencialmente en cobre. En el chapado de cobre directo, la relación de iones cúpricos a la suma de Ni e iones de cobalto es preferentemente de al menos 20, más preferentemente de al menos 100, lo más preferentemente de al menos aproximadamente 1.000.

Cuando se forma un depósito de cobre de acuerdo con el proceso de la invención, puede evitarse cualquier presencia significativa de fósforo en el depósito de cobre. Preferentemente, el contenido fosforoso de un depósito de

cobre no es mayor de aproximadamente el 3 % en peso.

Se cree que, en el proceso de la invención, la deposición de metal sobre el sustrato puede avanzar simultáneamente mediante dos mecanismos separados, siempre que esté disponible el metal noble coloidal sobre el que puede depositarse el cobre, plata, oro, bismuto, paladio o platino. El catión metálico reducible de la solución conductora, por ejemplo, ion cúprico, se reduce mediante la reacción con el ion metálico oxidable de la solución activadora, por ejemplo, ion estañoso, en una reacción de desplazamiento adecuada; pero el metal noble coloidal expuesto cataliza simultáneamente la reducción no electrolítica del catión metálico reducible para aumentar la tasa global de deposición de metal en comparación con la tasa lograda mediante la reacción redox de desplazamiento sola. Además se entiende que, en ausencia de una concentración funcional de un promotor de chapado no electrolítico, la reacción de deposición no electrolítica paralela termina junto con la reacción de desplazamiento cuando el metal noble coloidal se ocluye completamente mediante metal depositado.

Otra indicación de que el método inventivo es un método para la metalización directa es que en una posterior deposición electrolítica de un metal sobre una superficie de sustrato que ha sido tratada adecuadamente, comienza una deposición sobre los puntos de contacto eléctrico del sustrato y de allí migra a la superficie, tal como se conoce a partir del método de metalización directa con posterior chapado electrolítico según el estado de la técnica.

Aunque el cobre, plata, oro, paladio o platino depositados de la solución conductora forman solo una monocapa sobre el sustrato activado mediante el metal noble/coloide metálico, se ha encontrado que la densidad del recubrimiento es, no obstante, sustancialmente mayor de la densidad del recubrimiento obtenido mediante chapado de desplazamiento convencional. Por ejemplo, la densidad del metal depositado generalmente es de al menos aproximadamente 500 mg/m², más normalmente de al menos aproximadamente 800 mg/m², aproximadamente 1.000 mg/m², o incluso mayor de aproximadamente 1.200 mg/m² basándose en el sustrato activado en contacto con la solución conductora. El «área geométrica» del sustrato, tal como se usa en el presente documento, es el área de la superficie definido mediante las macro dimensiones del sustrato, sin consideración del área superficial específico generado mediante la microrrugosidad o porosidad de la superficie. La densidad del depósito de metal directo es normalmente tanto o más de 100x mayor de la densidad de depósito lograda mediante el chapado de desplazamiento convencional.

Por consiguiente, la resistencia de superficie del cobre u otro depósito de metal sobre el sustrato no es normalmente mayor de aproximadamente 2.000 Ω, normalmente no mayor de aproximadamente 1.600 Ω, y preferentemente no mayor de aproximadamente 1.000 Ω, sobre una distancia de 5 cm a lo largo de la superficie del depósito de metal. En las realizaciones de la invención en las que se usan dos o más agentes reductores diferentes, tales como, por ejemplo, la combinación de un fosfito de metal alcalino y una sal de ácido hidroxialcano sulfónico, la resistividad de superficie puede ser tan baja como 500 Ω o incluso más baja sobre una distancia de 5 cm.

Sin comprometerse con una teoría particular, se cree que la densidad aumentada del depósito puede darse como resultado en parte del hecho de que el coloide de metal noble presenta un área superficial adicional para la deposición de metal a la vez que no cubre completamente el sustrato. Así, en presencia del agente reductor contenido en la solución conductora, el metal noble puede catalizar la deposición de metal sobre las superficies plásticas próximas que no están recubiertas por el catalizador. El crecimiento lateral consecuente del depósito puede contribuir a la densidad del depósito.

Los iones metálicos oxidables de los coloides de activación, por ejemplo, los iones de Sn⁺⁺ en el caso de la deposición de cobre, se entiende que están presentes en ligandos que se coordinan con el metal noble coloidal, por ejemplo, Pd. Así, incluso si el metal noble está ocluido por metal depositado mediante reacción catalizada del ion metálico reducible, por ejemplo, cobre, con el agente reductor, los ligandos de ion metálico oxidable pueden extenderse todavía a la solución para efectuar una deposición adicional a través de reacción de desplazamiento de ion metálico directo a ion metálico. Tal fenómeno puede añadirse adicionalmente a la densidad del depósito. Sin embargo, parece que la mayor proporción de la deposición de metales puede atribuirse a la reacción catalizada por el metal noble del catión metálico reducible con el agente reductor contenido en la solución conductora. Así, en el proceso, tal como se lleva a cabo según el Ejemplo 1 más adelante en el presente documento, se estima que aproximadamente 20-60 mg/m² de cobre se ha depositado mediante la reacción de desplazamiento, $\text{Cu}^{++} + \text{Sn}^{++} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Sn}^{++++}$, mientras que se estima que 1400-2000 mg/m² se ha depositado mediante reacción catalizada de Pd de ion cúprico con el agente reductor, $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$.

Aunque la estructura del metal noble/coloide metálico puede variar con los respectivos metales implicados, los contraaniones presentes, etc., en algunas realizaciones en las que el metal noble comprende paladio y el ion metálico oxidable comprende Sn (II), se entiende que el coloide puede tener la estructura descrita por Olaf Holderer, †† Thierry Epicier, †† Claude Esnouf, † y Gilbert Fuchs, J. Phys. Chem. B, 2003, 107 (8), págs. 1723-1726). Este artículo afirma que «los nanocoloides de paladio-estaño se han analizado con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS). Se ha deducido la composición de coloides individuales con un diámetro de 2-5 nm. Se ha establecido que los coloides consisten en un núcleo de una aleación de Pd_xSn_{1-x}, con x que varía de 0,6 a 1. A partir de la comparación numérica de exploraciones experimentales de línea EELS con las reconstruidas a partir de un modelo coloidal, ha sido posible

demostrar un ligero enriquecimiento superficial de Sn equivalente a una monocapa de Sn puro sobre la superficie del coloide».

5 Según la invención, el agente reductor puede estar presente en la solución conductora en una concentración de entre 0,1 mmol/l y 0,25 mol/l, preferentemente 0,006 mol/l y 0,170 mol/l, incluso más preferentemente entre 0,01 mol/l and 0,1 mol/l, y particular y preferentemente entre 0,02 mol/l y 0,09 mol/l. Se ha mostrado en este contexto que un aumento adicional de la concentración de agente reductor en la solución conductora no tiene ningún efecto sobre la activación del sustrato o la deposición de metal sobre el mismo y, en particular, que no se puede observar ninguna mejora de la activación o deposición de metal. Además, con una concentración demasiado alta del agente reductor, 10 en determinadas condiciones, puede producirse una rugosidad no deseada en la superficie del sustrato, debido a la tasa de deposición de metal que era demasiado rápida.

15 Sin embargo, se prefiere particularmente que la concentración de agente reductor sea de al menos aproximadamente 0,04 mol/l, y que la relación de agente reductor respecto a catión metálico reducible sea de al menos aproximadamente 1,0, preferentemente de al menos aproximadamente 2, por ejemplo, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 15, más preferentemente de al menos aproximadamente 3, y lo más preferentemente de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8. Estas concentraciones y, en particular, estas relaciones de agente reductor respecto a ion metálico cobre ayudan a asegurar que la reacción de desplazamiento simultánea y la reducción catalizada de metal noble del catión metálico reducible logre la densidad de superficie 20 significativamente potenciada de cobre, u otro depósito de metal, tal como se describe en el presente documento, sin las consecuencias negativas de deposición no electrolítica autocatalítica continua. Esta mayor densidad de superficie se traduce en mayor conductividad de superficie, facilitando así el proceso de deposición no electrolítica o electrolítica posterior.

25 En una realización preferida del método según la invención, la solución activadora está libre de metales, tales como, por ejemplo, Cu(I), que, en las condiciones de la solución conductora, se someten a una reacción de desproporción. Preferentemente, la solución activadora está totalmente libre de cobre y/o iones de níquel en tal realización. La presencia de tales metales en la solución activadora puede conducir a reacciones de deposición no controladas que, a su vez, puede conducir a una deposición no uniforme que da como resultado el chapado final de 30 la superficie del sustrato.

En una realización preferida del método de la presente invención, un ion metálico de Grupo IA o Grupo II que consiste en litio, sodio, potasio, berilio, rubidio o cesio se añade a la solución conductora, preferentemente como sal de un contraanión seleccionado entre el grupo que consiste en fluoruros, cloruros, yoduros, bromuro, nitratos, 35 sulfatos o mezclas de estos. La adición de un ion metálico de Grupo IA o ion de berilio conduce a una mejora de los resultados de depósito, en particular, a un mejor intercambio de los iones metálicos oxidables del activador coloidal con los iones metálicos reducibles de la solución conductora. De esta manera, puede lograrse un acoplamiento más rápido de la superficie del sustrato en el chapado posterior. El acoplamiento debe entenderse como el recubrimiento completo de la superficie del sustrato con el metal de deposición. Así, una potenciación en la conductividad de superficie del depósito de metal se proporciona mediante la incorporación de iones de Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{++} , Rb^+ o Cs^+ . 40

La adición de un metal del grupo previamente nombrado como una sal en la que el contraanión es del grupo que consiste en fluoruros, cloruros, yoduros, bromuros, nitratos y sulfatos ha mostrado la ventaja de que puede reducirse 45 la formación de depósitos («incrustación») en el conjunto de recubrimiento, por lo que se reduce el mantenimiento del conjunto.

En particular, se prefiere que la relación molar de la suma de las concentraciones de todos los contraaniones mencionados anteriormente respecto a la suma de las concentraciones de todos los iones metálicos de Grupo IA y Grupo II sea de al menos aproximadamente 0,2, por ejemplo, entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,0, 50 más preferentemente de al menos aproximadamente 0,3, normalmente de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,8.

Se prefiere además que la relación molar de la suma de las concentraciones de tales contraaniones respecto a la suma de las concentraciones de todos los agentes reductores para el catión metálico reducible sea de entre 55 aproximadamente 0,70 y aproximadamente 50, más preferentemente de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 40, o de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 30, entre aproximadamente 4 y aproximadamente 40, entre aproximadamente 4 y aproximadamente 30, lo más preferentemente de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20.

60 También se prefiere que la relación de la suma de la/s concentración/concentraciones de los cationes mencionados anteriormente respecto a la concentración de catión/cationes metálico/s reducible/s sea de al menos aproximadamente 5, preferentemente de al menos aproximadamente 40.

65 En el método según la presente invención, se añaden al menos dos agentes reductores diferentes a la solución conductora. Se ha mostrado que la adición de al menos dos agentes reductores diferentes conduce a un aumento adicional en la concentración por área del metal reducible mediante un metal de la solución activadora en la

superficie del sustrato. Esto permite que la resistencia eléctrica de la superficie del sustrato se reduzca incluso más. La concentración total del agente reductor en este caso está preferentemente en el intervalo mencionado anteriormente. En el chapado directo de cobre, se ha observado que se obtiene un depósito de baja resistividad particularmente denso en el que la solución conductora comprende una combinación que comprende un hipofosfito de metal alcalino, preferentemente en una concentración entre aproximadamente 50 y aproximadamente 200 mmoles/l, y un ácido hidroxialcano sulfónico, preferentemente en una concentración entre aproximadamente 3 y aproximadamente 60 mmoles/l, más preferentemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20 mmoles/l.

Las combinaciones preferidas de agentes reductores y agentes formadores de complejos comprenden, por ejemplo: (a) entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,3 mol/l de ácido tartárico y entre aproximadamente 50 y aproximadamente 200 mmoles/l de hipofosfito de metal alcalino; (b) entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,3 mol/l de ácido tartárico, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 200 mmol/l de hipofosfito de metal alcalino y entre 3 y aproximadamente 60, preferentemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20 mmol/l, de hidroximetilsulfonato de metal alcalino; (c) entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,3 mol/l de ácido glicólico y entre aproximadamente 50 y aproximadamente 200 mmol/l de hipofosfito de metal alcalino (d) entre aproximadamente 20 y aproximadamente 200 g/l de ácido tartárico, entre aproximadamente 1 g/l y aproximadamente 50 g/l, preferentemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 g/l, de hipofosfito de metal alcalino, y entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 20 g/l de hidroximetil sulfonato de metal alcalino; y (e) entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,3 mol/l de ácido tartárico y entre aproximadamente 2 y aproximadamente 50 g/l, preferentemente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 30 g/l, de hipofosfito de metal alcalino. Los ejemplos siguientes ilustran combinaciones específicas que han mostrado tener un efecto material en la reducción de la resistividad de superficie, incluyendo (i) ácido tartárico (0,2 mol/l) + hipofosfito de sodio (80 mmol/l); (ii) ácido tartárico (0,2 mol/l) + hipofosfito de sodio (80 mmol/l) + hidroximetilsulfonato de sodio (8 mmol/l); y (iii) ácido glicólico (0,2 mol/l) + hipofosfito de sodio (80 mmol/l), cada uno demostrado en el Ejemplo 1. Otras combinaciones incluyen: (iv) ácido tartárico (65 g/l) + hipofosfito de sodio (5 g/l) + hidroxil metil sulfonato de sodio (1 g/l), demostrados en el Ejemplo 3; y: (v) ácido tartárico (0,2 mol/l) + hipofosfito de sodio (10 g/l), demostrados en el Ejemplo 4.

De manera sorprendente, se ha encontrado que, con el uso de un metal noble/coloide metálico en la dispersión activadora acuosa, según el método según la presente invención, también puede reducirse significativamente la concentración de metal coloide. Cuando se usa una formulación activadora que contiene paladio/coloide estaño, la concentración del metal coloidal puede reducirse a un tercio de la concentración de metal coloidal convencional. Esto da como resultado una mejora de los resultados de deposición además de beneficios económicos directos obtenidos por el uso reducido de materiales, puesto que, basándose en la concentración de estaño reducida, la formación de casiterita puede reducirse significativamente, lo que de otro modo puede conducir a rugosidad no deseada de la capa de metal depositada.

El método de la presente invención se ha encontrado adecuado para la metalización directa de diversos plásticos. En particular, la invención es adecuada para la metalización directa de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), policarbonato (PC) y sus mezclas, así como para la metalización de MID (dispositivos de interconexión moldeados) y resinas sintéticas, usados en aplicaciones tecnológicas de placas de circuito impreso. Por ejemplo, el método de la invención es eficaz para la aplicación de cobre u otro depósito de metal sobre un sustrato que comprende una mezcla de resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno y al menos el 10 % en peso, 20 % en peso, 30 % en peso, 40 % en peso, 50 % en peso o 60 % en peso de otra resina, lo más preferentemente un sustrato que comprende una mezcla de ABS y al menos el 10 % en peso, 20 % en peso, 30 % en peso, 40 % en peso, 50 % en peso o 60 % en peso de resina de policarbonato.

Más particularmente, el proceso de la invención proporciona un depósito de mayor densidad de cobre u otro metal depositado sobre la superficie de resina sin los inconvenientes del proceso autocatalítico continuo. El contenido de cobre más alto da como resultado una conductividad mucho mejor y permite el chapado de partes más grandes, incluyendo partes que comprenden mezclas de ABS con PC y otros plásticos. Así, el proceso de la invención supera la limitación de los procesos de metalización directa existentes para el chapado solo de ABS con buenos resultados.

Además, con la invención, se proporciona una solución conductora alcalina para su uso en un método de metalización directa, que comprende al menos un metal entre el grupo que consiste en cobre, plata, oro, paladio, platino y bismuto, un agente formador de complejos, que es adecuado para la formación de complejos de un metal del grupo mencionado anteriormente, y que comprende al menos un metal de Grupo IA o Grupo II entre el grupo que consiste en litio, sodio, potasio, berilio, rubidio y cesio. La solución conductora se caracteriza además por la presencia de un agente reductor.

Las soluciones conductoras, en el significado de la presente invención, son soluciones que se usan en un proceso de metalización directa después de la activación de una superficie de sustrato no conductor por medio de una solución activadora para formar una conductividad eléctrica adecuada para la posterior metalización mediante chapado electrolítico o no electrolítico.

La solución conductora según la presente invención comprende un agente reductor, distinto de formaldehído. El

agente reductor comprende al menos dos compuestos del grupo que consiste en hipofosfitos, aminoboranos, hidroximetilsulfonatos, sulfatos de hidroxilamonio, bisulfitos y tiosulfatos. Se ha mostrado que estos agentes reductores particulares mencionados anteriormente, en las condiciones alcalinas de la solución conductora, son estables y no conducen a la formación de degradación no deseada o subproductos.

5 La solución conductora está sustancialmente libre de formaldehído, por ejemplo, se evita preferentemente un contenido de formaldehído mayor del 0,005 % en peso.

10 El agente reductor puede estar presente en la solución conductora según la presente invención en una concentración de entre 0,1 mmol/l y 0,25 mol/l, preferentemente entre 0,006 mol/l y 0,170 mol/l, más preferentemente entre 0,01 mol/l and 0,1 mol/l, y más preferentemente entre 0,02 mol/l y 0,09 mol/l.

15 Al menos dos agentes reductores diferentes se añaden a la solución conductora. En particular, la solución conductora en tal realización preferida comprende una combinación de al menos dos de los agentes reductores mencionados anteriormente. Se ha encontrado que, de manera sorprendente, una combinación que consiste en al menos dos agentes reductores conduce a un aumento de la concentración del metal del grupo que consiste en cobre, plata, oro, paladio, platino o bismuto en la superficie de sustrato. Mediante esto, puede aumentarse la conductividad de la superficie y puede reducirse su resistencia eléctrica.

20 En una realización preferida de la invención, el metal del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, berilio, rubidio o cesio se incluye en la solución conductora inventiva en una concentración de entre 0,1 mol/l y 3 mol/l, preferentemente entre 0,5 mol/l y 2 mol/l. En este caso, la adición del metal conduce a una mejora de la deposición, en particular, a una formación más uniforme de una capa conductora sobre la superficie de sustrato. Esto permite una metalización más uniforme en la etapa de metalización posterior.

25 Dada la ausencia de cualquier concentración funcional de un promotor o formaldehído a partir de la solución conductora, e independientemente de si contiene un solo agente reductor o varios agentes reductores, la solución es altamente estable, es decir, resistente a la reducción o precipitación del catión metálico reducible a menos que la solución se ponga en contacto con un catalizador de metal noble para la reacción redox.

30 En una realización preferente, el metal del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, berilio, rubidio y cesio, está presente en la solución conductora alcalina como sal, preferentemente como fluoruro, cloruro, yoduro, bromuro, nitrato o sulfato, o una mezcla de tales sales. Se ha mostrado que la adición de los metales en la forma de estas sales puede reducir la formación de depósitos en el conjunto de recubrimiento, reduciendo así el mantenimiento de los conjuntos. En una realización particularmente preferida de la solución conductora se añade cloruro de litio. El término «metal» se entiende en este contexto como una fuente de iones metálicos en la solución, de manera que se encuentra dentro del alcance de la invención que tales metales estén presentes en forma iónica en las soluciones.

40 En una realización preferida de la invención, la solución conductora comprende al menos dos metales diferentes del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, berilio, rubidio y cesio. Preferentemente, puede añadirse un metal como hidróxido y sirve como fuente de ion de hidróxido para ajustar la alcalinidad de la solución conductora, mientras que se añade el otro metal como haluro, nitrato o sulfato. Particular y preferentemente, se añade hidróxido de sodio y cloruro de litio a la solución conductora.

45 Además, la solución conductora alcalina inventiva en una realización preferida comprende como agente formador de complejos un compuesto del grupo que consiste en ácido tartárico, ácido acético, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), hidantoína, ácido láctico, ácido oxálico, ácido salicílico, ácido cítrico, ácido glicólico, sales o derivados. En particular, la solución conductora de la presente invención puede comprender sales de los compuestos mencionados anteriormente, tales como tartrato de sodio y potasio, glicolato de sodio o similares. En una realización de la invención, la solución conductora comprende al menos dos agentes formadores de complejos diferentes, cada uno de los cuales comprende un compuesto de los grupos mencionados anteriormente, incluyendo sales y derivados.

50 La concentración del agente formador de complejos o combinación de todos los agentes formadores de complejos en la solución conductora inventiva está preferentemente en un intervalo de entre 0,1 mmol/l y 1,0 mol/l, más preferentemente entre 0,15 mol/l y 0,3 mol/l. Se ha mostrado que tal concentración de agente formador de complejos puede prevenir de manera fiable la precipitación del metal que va a reducirse mediante un metal de la solución activadora, por lo que pueden evitarse los efectos negativos en los resultados de deposición.

60 El ion de cobre, plata, oro, paladio, platino y bismuto que es reducible mediante un ion metálico de la formulación activadora puede incluirse en la solución conductora en una concentración de entre 0,0015 mol/l y 0,15 mol/l, preferentemente entre 0,015 mol/l y 0,315 mol/l. Se ha mostrado que, en el intervalo de concentración indicado, pueden proporcionarse buenos valores de conductividad de la superficie del sustrato tratada.

65 En una realización preferida adicional de la solución conductora, esta tiene una alcalinidad libre, es decir, una concentración de ion de hidroxilo libre, de 0,1 mol/l a 3 mol/l. Por medio de la alcalinidad en el intervalo indicado anteriormente, se puede asegurar ventajosamente que el óxido metálico coloidal proporcionado realmente en la

superficie del sustrato puede reemplazarse de manera fiable, lo que podría conducir de otro modo a un peor resultado de deposición. Para establecer una alcalinidad adecuada, la solución conductora puede comprender fuentes de ion de hidróxido tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario o hidróxido de litio.

5 Además de los ingredientes mencionados anteriormente, la solución conductora inventiva puede comprender otros ingredientes tales como estabilizantes, agentes humectantes u otros auxiliares.

10 Tal y como se ha explicado anteriormente, la solución conductora de la invención está sustancialmente libre de un promotor convencional. Puede estar presente una fracción menor de carbonato o bicarbonato debido a la absorción de CO₂ de la atmósfera en la solución conductora alcalina durante la etapa de chapado. Sin embargo, tal como se ha explicado adicional y anteriormente, la cantidad de dióxido de carbono absorbida no eleva la concentración de carbonato o bicarbonato en la solución conductora a un nivel que promueve el chapado no electrolítico autocatalítico del metal de los cationes reducibles contenidos en la solución conductora. Normalmente, la suma de las concentraciones de carbonato y bicarbonato en la solución conductora, de fuentes accidentales o de otro tipo, no excede aproximadamente el 1 %, más preferentemente no más de aproximadamente el 0,2 % en peso.

15 Tal como se ha discutido adicional y anteriormente, la concentración en la solución conductora de aniones promotores distintos de carbonato o bicarbonato es preferentemente no mayor de aproximadamente el 0,5 %, más preferentemente no mayor del 0,1 %. Lo más preferentemente, la solución está totalmente libre de todos los promotores distintos de carbonato o bicarbonato accidentales generados por la absorción de CO₂.

20 Tal como se ha discutido adicional y anteriormente, la solución conductora usada en la etapa de chapado del proceso no necesita contener un segundo ion metálico reducible a menos que el objetivo sea depositar una aleación. Más particularmente, cuando la solución conductora se usa para el chapado directo de Cu, no es necesario que la solución contenga iones de Ni o Co. De hecho, se prefiere que la concentración de la suma de iones de níquel y cobalto no sea mayor del 0,1 % en peso.

25 En un método preferido para la preparación de la solución conductora de la invención, la sal de cobre u otro catión reducible se combina primero con el agente formador de complejos en un medio acuoso. A continuación, una fuente de iones metálicos de Grupo IA y/o Grupo II se añade al medio acuoso, junto con una fuente de la concentración, es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, nitrato o sulfato. Preferentemente, el ion metálico de Grupo IA y/o Grupo II se añade como sal del contraanión. El agente reductor es preferentemente el último compuesto introducido en el medio.

30 Un ion metálico de Grupo IA preferido para su inclusión en la solución conductora es litio, mientras que un contraanión preferido es cloruro. Lo más preferentemente, estos se añaden en la forma de la sal de LiCl. Si se añade otro ion metálico de Grupo IA y/o Grupo II, también se añade preferentemente como la sal del contraanión, por ejemplo, como NaCl, NaBr, LiBr, KI, etc.

35 La invención se describe en detalle a continuación con referencia a los ejemplos, sin limitar el concepto inventivo a los ejemplos.

Ejemplo 1:

45 El sustrato de plástico de ABS denominado Novodor P2MC se sometió a grabado durante 7 minutos a 68 °C en un ataque químico de cromo-crómico con 300 g/l de ácido crómico y 400 g/l de ácido sulfúrico y después se activó con una dispersión activadora acuosa que contenía paladio-coloide estañoso durante 4 minutos a 40 °C. En este caso, la cantidad de paladio en el activador era de 120 mg/l. La cantidad de Sn(II) en este caso era de 15 g/l a una concentración de ácido clorhídrico (37 %) de 300 ml/l. El sustrato así activado se sometió a tratamiento después durante 4 minutos a 55 °C con una solución conductora, que, además de 1 mol/l de NaOH, 0,6 mol/l de LiCl y 50 16mmol/l de Cu(II)SO₄, tenía los siguientes componentes reproducidos en la Tabla 1 siguiente. Los experimentos A y D sirvieron como experimentos de comparación, en los que no se añadió ningún agente reductor a la solución conductora. Posteriormente, el cobre depositado en la concentración de superficie del sustrato.

55

Tabla 1

Experimento	A	B	C	D	E
Agente formador de complejos	0,2 mol/l de ácido tartárico	0,2 mol/l de ácido tartárico	0,2 mol/l de ácido tartárico	0,2 mol/l de ácido glicólico	0,2 mol/l de ácido glicólico
Hipofosfito de sodio	-	80 mmol/l	80 mmol/l	-	80 mmol/l
Hidroxil-metilsulfonato de sodio	-	-	8 mmol/l	-	-
Resistencia de superficie en una distancia de 5 cm	12.000 Ω	7.000 Ω	1.500 Ω	17.000 Ω	8.000 Ω

Cu en mg/m ²	21	1840	2020	57	1430
Pd en mg/m ²	53	51	48	53	46
Sn en mg/m ²	32	28	31	30	34
Relación en peso de Cu:PD CU	0,4: 1	36: 1	42: 1	1: 1	31: 1
Recubrimiento completo de 1 dm ² de ABS con 3 A/dm ² en electrolito de cobre ácido	140 s	80 s	65 s	130 s	90 s

Tal como muestra la Tabla 1, la adición de un agente reductor a una solución conductora conduce a un aumento significativo de la concentración de cobre en la superficie de sustrato y una reducción significativa de la resistencia de superficie. La relación de cobre respecto a paladio en la superficie del sustrato sometida a tratamiento según la presente invención puede aumentar mediante la adición de un agente reductor a la solución conductora por un factor > 35 a favor del cobre. En particular, sin embargo, la adición no conduce a un cambio significativo en la concentración de estaño y paladio en la superficie de sustrato. En el chapado de cobre electrolítico posterior del sustrato en un electrolito de cobre ácido, se mostró una tasa de deposición significativamente más alta con los sustratos que se sometieron a tratamiento con una solución conductora que contenía un agente reductor. De manera sorprendente, las superficies de sustrato sometidas a tratamiento con una solución conductora que contenía un agente reductor mostraron un color morado característico. Sin pretender quedar vinculados a esta teoría, se asume que este color morado está causado por una monocapa de cobre sobre la superficie de sustrato.

Ejemplo 2:

Un sustrato de plástico de ABS se sometió a pretratamiento, tal como en el Ejemplo 1, salvo que, en la dispersión de activación, la concentración de paladio se redujo en 1/3 en comparación con la concentración en el Ejemplo 1, es decir, a 80 mg/l. El sustrato activado se sometió a tratamiento con una solución conductora según el Experimento C del Ejemplo 1, y después se sometió a chapado de cobre en un electrolito de cobre ácido. En las condiciones de deposición proporcionadas en la Tabla 1, se obtuvo una cobertura completa de una superficie de ensayo de 1 dm² con capa de cobre brillante adherente en 70 segundos. Las cantidades de metal depositado sobre la superficie de sustrato eran de 27 mg/m² de Pd, 25 mg/m² de Sn, y 1.600 mg/m² de Cu. Esto corresponde a una relación en peso de cobre respecto a paladio de 59:1 y una relación molar de 100:1. La resistencia de superficie era de 4.000 Ω sobre una distancia de 5 cm. Se mostró así que, mediante la adición inventiva de un agente reductor a la solución conductora, a pesar de la reducción significativa de la concentración de Pd en la solución activadora, puede lograrse una deposición mayor del 50 %.

El experimento se repitió con un sustrato de plástico de PC/ABS denominado Bayblend T65 PG, en el que la concentración de paladio en el activador se redujo en 2/3 en comparación con la concentración requerida cuando se usa una solución conductora convencional, es decir, a 40 mg/l. También en este caso, se obtuvo una completa cobertura de una superficie de ensayo con una capa adherente de cobre dentro de un tiempo de recubrimiento más corto de más del 50 %. La cantidad depositada de metal sobre la superficie de sustrato asciende en este caso a 29 mg/m² de Pd, 24 mg/m² de Sn, y 1200 mg/m² de Cu. Esto corresponde a una relación en peso de cobre respecto a paladio de 41:1 y una relación molar de 69:1.

Ejemplo 3:

Un panel de placa de circuito para capas y multicapas internas de 60x45 cm de tamaño se sometió a tratamiento de chapado de cobre a escala completa en una aplicación vertical durante 4 minutos a una temperatura de 42 °C en un activador de Pd/Sn coloidal sobre una base de cloruro. La concentración de paladio en el activador era de 100 mg/l. El sustrato así activado se sometió después a tratamiento en una solución conductora que comprendía 65 g/l de ácido tartárico, 50 g/l de hidróxido de potasio y 8 g/l de tratamiento de sulfato de cobre (II) durante 5 minutos. Posteriormente, el panel de placa de circuito se sometió a chapado con cobre en un electrolito de cobre no electrolítico a 45 °C durante 20 minutos. A continuación, un refuerzo galvánico adicional puede tener lugar en un electrolito de sulfato de cobre a 2 A/dm² hasta un espesor de 25 micrómetros en el centro de un pozo de exploración.

Mediante la adición de 5 g/l de hipofosfito de sodio y 1 g/l de hidroxil metil sulfonato de sodio a la solución conductora, el chapado con cobre no electrolítico puede dispensarse en condiciones de otra manera idénticas del activador y conductor y en su lugar puede tener lugar una metalización galvánica directa en el electrolito de sulfato de cobre hasta el espesor de capa deseado.

Tabla 2

Experimento	<u>E</u>	<u>G</u>
Agente formador de complejos	Ácido tartárico (65 g/l)	Ácido tartárico (65 g/l)
Hidroximetan sulfonato de Na	—	5 g/l
Cu en mg/m ²	35	1700
Resistencia de superficie en una distancia de 5 cm	15.000 Ω	3.000 Ω

Ejemplo 4:

- 5 Un sustrato de plástico de ABS denominado Novodur P2MC se sometió a tratamiento en las condiciones descritas en el Ejemplo 1, cada uno con una solución activadora y conductora. En este caso, se añadieron 10 g/l de hipofosfito de sodio a la solución conductora como agente reductor.

- 10 Para evaluar el efecto de tiempo de exposición en la solución conductora, se produjo una variación del tiempo de tratamiento de 2 a 32 minutos. Las concentraciones de metal depositadas en la superficie de sustrato se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Tiempo de exposición en la solución conductora en min.	2	4	8	16	32
Cu en mg/m ²	870	1.400	1.700	1.700	1.700
Pd en mg/m ²	43	43	44	43	40

- 15 La Tabla 2 muestra claramente que con un tiempo de exposición en la solución conductora de más de 8 minutos, no se produce ninguna deposición adicional de cobre en la superficie de sustrato. Esto confirma la suposición de que la presente invención es un método para la metalización directa y no puede producirse formación arbitraria de la capa en la solución conductora, que es el caso con un chapado de electrolito de cobre no electrolítico.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la metalización directa de un sustrato no conductor, que comprende:

5 poner en contacto el sustrato con una formulación activadora acuosa que contiene metal que comprende un metal noble/coloide metálico, comprendiendo dicho metal noble/coloide metálico un metal noble coloidal seleccionado del grupo que consiste en oro, plata, platino y paladio e iones oxidables de un metal seleccionado del grupo que consiste en hierro, estaño, plomo, cobalto y germanio, depositando de este modo metal noble coloidal sobre el sustrato y activando el sustrato para la deposición de otro metal;

10 poner en contacto el sustrato activado con una solución conductora que comprende un ion de dicho otro metal que es reducible mediante un ion metálico de la formulación activadora, un agente formador de complejos, al menos un ion metálico de Grupo IA o Grupo II seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y berilio, un contraanión seleccionado del grupo que consiste en fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato y combinaciones de los mismos, y un agente reductor distinto de formaldehído, en donde el agente reductor comprende al menos dos agentes reductores seleccionados del grupo que consiste en hipofosfitos, aminoboranos, hidroximetilsulfonatos, sulfonatos de hidroxiamonio, bisulfitos, tiosulfatos y mezclas de los mismos, la relación de la suma de la/s concentración/concentraciones molar/es de dicho/s contraanión/contraaniones respecto a la suma de la/s concentración/concentraciones molar/es de todos los agentes reductores para dicho ion metálico reducible en dicha solución conductora en el momento de contacto inicial con dicho sustrato activado es de entre 0,70 y 50, y la relación de la concentración total de cationes metálicos reducibles respecto a iones de níquel es de al menos 10; reducir dicho ion metálico reducible mediante reacción con dicho ion metálico oxidable y mediante reacción con dicho agente reductor catalizado mediante dicho metal noble, depositando de este modo dicho otro metal sobre dicho sustrato en donde el ion metálico reducible es cobre; y someter a chapado no electrolítico y/o electrolítico dicho otro metal sobre el sustrato,

25 **caracterizado por que** el sustrato se pone en contacto con una solución conductora que tiene una alcalinidad libre en el intervalo de entre 0,1 mol/l y 3 mol/l.

2. Un método tal como se expone en la reivindicación 1, en el que la relación de la suma de la/s concentración/concentraciones molar/es de dicho/s contraanión/contraaniones respecto a la suma de la/s concentración/concentraciones molar/es de dichos iones metálicos de Grupo IA y Grupo II en dicha solución conductora en el momento de contacto inicial con dicho sustrato activado es de al menos 0,2.

30

3. Un método tal como se expone en las reivindicaciones 1 o 2, en el que la relación de la concentración total de cationes metálicos reducibles respecto a iones de níquel es de al menos 1000.

35

4. Un método tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la suma de las concentraciones molares de dicho/s contraanión/contraaniones respecto a la suma de la/s concentración/concentraciones molar/es de dicho/s catión/cationes metálico/s reducible/s en dicha solución conductora en el momento de contacto inicial con dicho sustrato activado es de al menos 5.

40

5. Un método tal como se expone en la reivindicación 4, en el que dicha relación de la suma de las concentraciones molares de dicho/s contraanión/contraaniones respecto a la suma de la/s concentración/concentraciones molar/es de dicho/s catión/cationes metálico/s reducible/s en dicha solución conductora en el momento de contacto inicial con dicho sustrato activado es de al menos 40.

45

6. Un método tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación de la concentración de agente reductor respecto a la concentración de cationes metálicos reducibles es de al menos 1,0.

7. Un método tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, teniendo comprendida la preparación de dicha solución conductora la solución de una sal que comprende dicho catión reducible, dicho agente formador de complejos, dicho agente reductor y una sal de litio de dicho contraanión en un medio acuoso.

50

8. Un método tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la solución conductora comprende ion cúprico, un agente formador de complejos y una pluralidad de agentes reductores distintos de formaldehído, estando dicha solución conductora sustancialmente libre de formaldehído y de cualquier promotor de la deposición no electrolítica de cobre mediante la reducción de iones cúpricos.

55

9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el otro metal que se forma mediante reacción redox con un ion metálico oxidable de la formulación activadora se deposita sobre la superficie de sustrato en una relación molar respecto al metal noble del activador de 5:1 a 400:1, preferentemente de 20:1 a 200:1.

60

10. Un método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución conductora comprende una combinación de agente reductor y agente formador de complejos seleccionada del grupo que consiste en

65 (a) entre 0,1 y 0,3 mol/l de ácido tartárico y entre 50 y 200 mmoles/l de hipofosfito de metal alcalino;
(b) entre 0,1 y 0,3 mol/l de ácido tartárico, entre 50 y 200 mmol/l de hipofosfito de metal alcalino y entre 3 y 60,

preferentemente entre 5 y 20 mmol/l, de hidroximetilsulfonato de metal alcalino;

(c) entre 0,1 y 0,3 mol/l de ácido glicólico y entre 50 y 200 mmol/l de hipofosfito de metal alcalino;

(d) entre 20 y 200 g/l de ácido tartárico, entre 1 g/l y 50 g/l, preferentemente entre 2 y 20 g/l, de hipofosfito de metal alcalino, y entre 0,5 y 20 g/l de hidroximetil sulfonato de metal alcalino; y

5 (e) entre 0,1 y 0,3 mol/l de ácido tartárico (0,2 mol/l) y entre 2 y 50 g/l, preferentemente entre 3 y 30 g/l, de hipofosfito de metal alcalino.

11. Un método tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en acrilonitrilo-butadieno-estireno y mezclas de acrilonitrilo-butadieno-estireno con otros plásticos.

10

12. Una solución conductora alcalina para su uso en un método de metalización directa, que comprende un catión reducible de cobre, un agente formador de complejos que es adecuado para la formación de complejos de dicho catión reducible, al menos un ion metálico de Grupo IA o Grupo II del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, berilio, rubidio y cesio, un contraanión seleccionado entre el grupo que consiste en fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato y combinaciones de los mismos, y un agente reductor distinto de formaldehído, en donde el agente reductor comprende al menos dos agentes reductores seleccionados del grupo que consiste en hipofosfitos, aminoboranos, hidroximetilsulfonatos, sulfonatos de hidroxiamonio, bisulfitos, tiosulfatos y mezclas de los mismos, la relación de la suma de las concentraciones molares de dicho/s contraanión/contraaniones respecto a la suma de la concentración molar de todos los agentes reductores para dicho ion metálico reducible en dicha solución conductora está entre 0,70 y 50, preferentemente entre 2 y 30, más preferentemente entre 5 y 20, y la relación de la concentración total de cationes metálicos reducibles respecto a iones de níquel es de al menos 10, preferentemente de al menos 100, lo más preferentemente estando los iones de níquel sustancialmente ausentes de la solución conductora, **caracterizada por que** la solución conductora tiene una alcalinidad libre en el intervalo de entre 0,1 mol/l y 3 mol/l.

15

20

25