

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 039**

51 Int. Cl.:

**C08G 61/12** (2006.01)

**C25D 5/56** (2006.01)

**H01B 1/12** (2006.01)

**H05K 3/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2010** **E 10189442 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018** **EP 2447296**

54 Título: **Composición y método para la deposición de polímeros conductores en sustratos dieléctricos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.04.2018**

73 Titular/es:  
**MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)**  
**245 Freight Street**  
**Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:  
**RASMUSSEN, JEAN y**  
**RIETMANN, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:  
**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 662 039 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

Composición y método para la deposición de polímeros conductores en sustratos dieléctricos

5 La invención se refiere a una composición y a un método para la deposición de polímeros conductores en sustratos dieléctricos. En particular, la invención se refiere a una composición y a un método usado en un proceso para metalizar la superficie de un sustrato dieléctrico así como para metalizar la superficie de orificios pasantes perforados y micropistas en sustratos dieléctricos usados comúnmente en la fabricación de placas de circuitos impresos (PCB, por sus siglas en inglés *printed circuit boards*).

10 El uso de polímeros electroconductores en la metalización de un sustrato de resina polimérica dieléctrica se divulgó por Hupe *et al.* (documento US 5.194.313) para la metalización de sustratos de resinas epoxi en la fabricación de PCB. El método que se describe en ese documento implicaba la oxidación de superficies expuestas del sustrato de resinas poliméricas con un agente de oxidación, tal como permanganato, seguido de la deposición de un polímero conductor a partir de una solución de catalizador que comprende una molécula aromática heterocíclica polimerizable y un ácido. Las moléculas aromáticas heterocíclicas de ejemplo en la composición de catalizador fueron pirrol, furano y tiofeno. Las moléculas aromáticas heterocíclicas se polimerizan sobre las superficies expuestas oxidadas del sustrato de resinas poliméricas, y el polipirrol, polifurano, o politiofeno depositados volvieron electroconductoras las superficies expuestas del sustrato de resinas epoxi. La conductividad conseguida por los polímeros conductores podía usarse para el chapado de cobre electrolítico sobre las superficies dieléctricas. Por ejemplo, el proceso se utilizó para volver electroconductoras las paredes laterales expuestas de los orificios pasantes perforados en un laminado revestido de cobre para su posterior chapado de cobre. Ventajosamente, la etapa de oxidación fue selectiva para las áreas expuestas de la resina epoxi, es decir, las paredes laterales de los orificios pasantes perforados, y no volvieron al laminado de cobre catalítico a la polimerización.

25 Jonas *et al.* (documento US 5.403.467) divulgó el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), un polímero conductor específico para el uso para volver los sustratos de resina polimérica susceptibles del chapado de cobre electrolítico. Tal como se practica actualmente, la metalización de orificios pasantes y micropistas en sustratos de plástico implica varias etapas:

30 Perforación, acondicionado, enjuague, oxidación, enjuague, catalización, enjuague y chapado.

De forma alternativa a PEDOT, se puede utilizar la polianilina (PAni) para volver electroconductoras las superficies dieléctricas para el chapado metálico posterior.

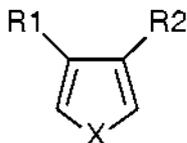
35 En el documento EP 1 897 974 A, se divulga un proceso para la metalización de una superficie de un sustrato dieléctrico con cobre chapado electrolíticamente usando polímeros conductores para formar una primera capa conductora sobre la superficie del sustrato, como, por ejemplo, en la superficie de los orificios pasantes en PWB. Además, el documento US 5.194.313 describe un proceso para fabricar placas de circuitos impresos monocapa o multicapa chapados con orificios pasantes basadas en un material de sustrato polimérico o en un material cerámico provisto opcionalmente en ambos lados con al menos una capa electroconductora mediante galvanoplastia o chapado sin electrólisis con una capa metálica también sobre aquellas superficies que no han sido revestidas con una capa metálica conductora, dicho proceso se caracteriza por que a) las superficies del sustrato se pretratan en una solución que tiene actividad oxidante, b) después de la eliminación de la solución residual por enjuague, el sustrato se introduce en una solución que contiene al menos un monómero, y, más específicamente, pirrol, furano, tiofeno o su o sus derivados, que en una forma polimérica o copolimérica es electroconductora, c) el sustrato se transfiere después a una solución ácida en la que se forma la capa polimérica electroconductora, de forma más específica de pirrol polimerizado o copolimerizado, furano, tiofeno o su o sus derivados, después de lo cual, si se desea o se requiere, se elimina cualquier solución residual de page Exchange por enjuague, y se realiza la metalización galvánica o metalización sin electrólisis. Además, otros procedimientos de disposición en placas se pueden encontrar, por ejemplo, en los documentos US 5.575.898 A, US 5,403,467 A, EP 0 457 180 A2 y US 2004 112 755 A1.

55 Aunque los procesos convencionales son efectivos para metalizar superficies dieléctricas de sustratos, como, por ejemplo, resinas epoxi del tipo usado en la fabricación de PCB, existen oportunidades para optimizar el proceso y las etapas individuales en los mismos. Por ejemplo, las composiciones correspondientes y procesos conocidos en la técnica para la deposición de polímeros conductores tienen solo una duración y estabilidad limitadas, de manera que se necesita un intercambio de las composiciones usadas por unas nuevas en intervalos relativamente cortos, como, por ejemplo, cinco a siete días.

60 Entre otros aspectos, es un objetivo de la invención proporcionar una composición mejorada para la deposición de polímeros conductores sobre sustratos dieléctricos en un proceso de metalización de superficies dieléctricas, que tenga una duración y estabilidad aumentadas. Además, es un aspecto de la invención proporcionar un proceso mejorado para la metalización de una superficie de un sustrato dieléctrico por deposición electrolítica de un metal.

65 Sorprendentemente, se descubrió que una composición para la formación de polímeros electroconductores sobre la

superficie de un sustrato dieléctrico, composición que comprende al menos un monómero aromático heterocíclico polimerizable que tiene la estructura:



5

en la que: X es O, S, o N; y R1 y R2 son cada uno independientemente hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, que es capaz de formar un polímero electroconductor, un emulsionante y un ácido, donde la composición comprende al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones boro, iones indio, caracterizada por que el ácido es un ácido sulfónico polimérico o una sal de un ácido sulfónico polimérico y por que el ion metálico está presente en una concentración de entre 0,002 mol/l y 0,8 mol/l y el emulsionante es un  $\beta$ -naftol polialcoxilado sulfopropilado o una sal del mismo tiene una duración que aumenta significativamente en comparación con las composiciones conocidas en la técnica.

10

15 Con respecto al proceso para metalizar una superficie de un sustrato dieléctrico por deposición electrolítica de un metal se descubrió, que un proceso muestra eficiencia aumentada, especialmente una tasa de crecimiento lateral de metal aumentada, el proceso comprende las etapas de:

20

sumergir el sustrato en una composición para la formación de polímeros electroconductores en la superficie de un sustrato dieléctrico, comprendiendo la composición al menos un monómero polimerizable que es capaz de formar un polímero conductor, un emulsionante y un ácido, y que se caracteriza por que la composición comprende al menos un ion metálico seleccionado entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio para formar un polímero electroconductor en la superficie del sustrato dieléctrico; y depositar electrolíticamente un metal sobre dicho polímero electroconductor.

25

En una realización de la invención, los iones seleccionados entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones boro, e iones indio se añaden a una composición para la formación de polímeros electroconductores en la superficie de un sustrato dieléctrico. Sorprendentemente, se descubrió que también la adición de dichos iones reduce la tendencia de los monómeros polimerizables en la composición para formar oligómeros no conductores de forma considerable. Lo anterior aumenta la duración de la composición. Además, se descubrió que los iones seleccionados entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro e iones indio, aumenta la tasa de crecimiento lateral promedio de metal durante la deposición electrolítica de metal durante toda la duración de la composición para la formación de polímeros electroconductores sobre la superficie por un factor de al menos 50 %. Los iones pueden estar comprendidos en la composición en una concentración de entre 0,001 mol/l y el límite de solubilidad, preferentemente entre 0,002 mol/l y 0,8 mol/l, más preferido entre 0,04 mol/l y 0,4 mol/l.

30

35

Los ácidos adecuados para la inclusión en la composición de catalizador incluyen ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfónico, ácidos alquilsulfónicos, ácidos sulfónicos poliméricos (preferentemente ácido poliestireno sulfónico), ácido polifosfórico, ácido isetiónico, ácido sulfosuccínico, ácidos arilsulfónicos (por ejemplo, ácidos p-tolueno sulfónicos), y sales de los mismos. El ácido se puede añadir en una concentración entre aproximadamente 0,1 g/l y aproximadamente 50 g/l. En una realización especialmente preferente de la invención, el ácido es un ácido polimérico, como, por ejemplo, ácido poliestireno sulfónico. En otra realización de la invención, la composición comprende un ácido polimérico que tiene un peso molecular promedio  $\geq 25.000$  Da, preferentemente  $\geq 50.000$  Da, más preferente  $\geq 75.000$  Da, y de la forma más preferente  $\geq 100.000$  Da. En una realización especialmente preferente de la invención, el ácido polimérico tiene un peso molecular promedio  $\geq 200.000$  Da. Se descubrió sorprendentemente, que usando un ácido polimérico teniendo un peso molecular promedio en este intervalo específico ayuda a reducir la formación de oligómeros no conductores de los monómeros polimerizables en la composición por un factor superior al 50 % en comparación a las composiciones conocidas del estado de la técnica correspondiente, mientras que no influencia negativamente la formación de las estructuras previstas del polímero conductor en la superficie del sustrato. La formación reducida de oligómeros aumenta directamente la duración de la composición al menos dos veces. Esto reduce la necesidad de renovar o intercambiar la composición en el lado del chapado lo que produce directamente un beneficio económico debido a los costes reducidos así como un beneficio ecológico debido a la reducción de los residuos. En una realización preferente de la composición inventiva, se añade el ácido a la composición como una sal, preferentemente como una sal de un metal del grupo que consiste en litio, sodio, aluminio, berilio, bismuto, boro e indio. La adición del ácido en la forma de una de estas sales de metales es beneficiosa, puesto que dicha adición permite añadir dos componentes requeridos en la composición inventiva a la vez, es decir, los iones metálicos y el ácido.

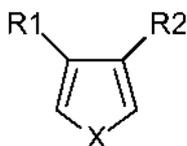
50

55

60 En otra realización adicional, se descubrió que era beneficioso el hecho de combinar los iones del grupo que consistía en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro e iones indio, con otros iones metálicos, como, por ejemplo, iones manganeso. Para este fin, una fuente de dichos iones, como, por ejemplo,

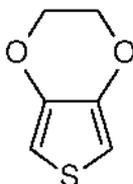
una sal de manganeso, se puede añadir a la composición inventiva. Estos iones adicionales se pueden añadir en una concentración de hasta 0,5 mol/l, preferentemente hasta 0,1 mol/l, más preferido hasta 0,05 mol/l.

5 La composición de acuerdo con la invención comprende un monómero polimerizable para formar un polímero electroconductor, tal como una molécula aromática heterocíclica polimerizable, y el ácido según se ha mencionado anteriormente. Tales monómeros pueden reaccionar con un oxidante contenido en una solución de iniciador con la que se trata un sustrato dieléctrico antes de ponerse en contacto con la composición inventiva. Un oxidante de este tipo puede ser, por ejemplo, óxido de manganeso (IV) depositado a partir de una solución de iniciador que comprende permanganato. El ácido cataliza la polimerización de la molécula aromática heterocíclica en la superficie oxidada del sustrato dieléctrico, siendo preferentemente un sustrato de resina polimérica, formando de esta manera un polímero electroconductor sobre el mismo. La molécula aromática heterocíclica puede derivar de un anillo heterocíclico de ciclopentadieno (es decir, un anillo de 5 miembros con dos enlaces dobles) que tiene la estructura:



15 en la que: X es O, S, o N; y R1 y R2 son cada uno independientemente hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, tal como de 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alcoxi sustituido o no sustituido puede enlazarse al anillo heterocíclico de 5 miembros por el átomo de oxígeno. Además, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden formar juntos un anillo de cinco miembros o un anillo de seis miembros a través de un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 3 o 4 átomos de carbono o a través de un grupo alquildioxi sustituido o no sustituido que tiene 1 o 2 átomos de carbono. El grupo alquildioxi sustituido o no sustituido puede enlazarse al anillo heterocíclico de 5 miembros por los átomos de oxígeno. Preferentemente, la molécula aromática heterocíclica puede ser un tiofeno (X es azufre) sustituido o no sustituido debido a su buena conductividad y procesabilidad. Un sustituyente preferido es un grupo etilendioxi no sustituido enlazado al anillo de tiofeno de 5 miembros por los dos átomos de oxígeno de tal manera que la estructura comprende un sistema de anillos fusionados que comprende un anillo de 5 miembros y un anillo de 6 miembros. Este material, conocido como 3,4-etilendioxitiofeno, se polimeriza en poli(3,4-etilendioxitiofeno), que es un polímero electroconductor preferido debido a su excelente conductividad. La estructura del 3,4-etilendioxitiofeno preferido se muestra:

30

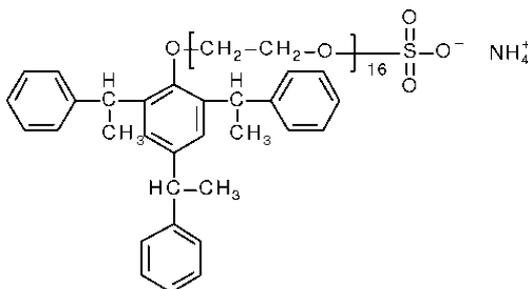


En lo sucesivo, la composición inventiva también se denominará composición de catalizador.

35 Con respecto a los emulsionantes, la composición inventiva comprende β-naftol polialcoxilado sulfopropilado o una sal del mismo. Mientras que los tensioactivos no iónicos han demostrado que funcionan razonablemente bien, los tensioactivos aniónicos son preferidos puesto que la adición de tensioactivos aniónicos ayuda a reducir la formación de oligómeros no conductores de los monómeros polimerizables en la composición. Los emulsionantes aniónicos adecuados son, por ejemplo, poliarilfenolalcoxilatos aniónicos y sus sales, o β-naftoles polialcoxilados sulfopropilados y sus sales.

40

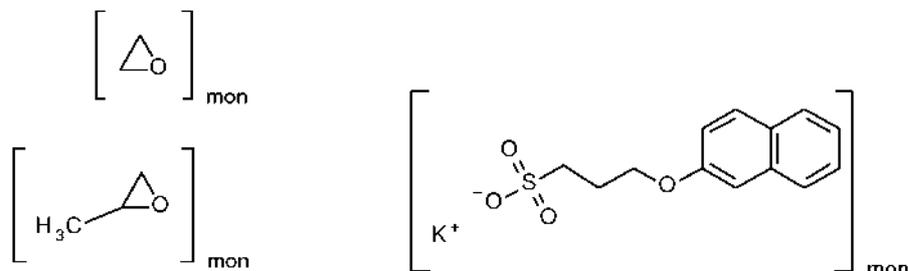
Un emulsionante no conforme con la invención es un producto disponible en el comercio en la empresa Rhodia S.A. con el nombre Soprophor 4D 384 que tiene una estructura molecular de acuerdo con la siguiente fórmula:



45

Otro emulsionante no conforme con la invención es un compuesto disponible en el comercio en Rhodia S.A. con el nombre Soprophor DSS/15, que corresponde a una sal de poli(oxi-1,2-etanodiol)alfa.-sulfo.-omega.-[bis(1-feniletil)fenoxi]-amonio.

- 5 Otro emulsionante especialmente preferido es un producto disponible en el comercio en la empresa Raschig GmbH, Alemania, con el nombre RALUFON NAPE 14 90 que tiene una estructura molecular de acuerdo con la siguiente fórmula:



- 10 En general, el emulsionante puede estar comprendido en la composición inventiva en un intervalo entre 0,1 ml/l a 200 ml/l, preferentemente entre 5 ml/l y 100 ml/l, más preferido entre 10 ml/l y 50ml/l.

- 15 La presente invención procede del descubrimiento de las composiciones para una composición de catalizador útiles para la metalización de superficies expuestas de sustratos dieléctricos, tales como las paredes laterales de orificios pasantes perforados y micropistas en sustratos de resina polimérica usados habitualmente en la fabricación de PCB. A pesar de que, en lo sucesivo, la descripción de esta invención se centra en la metalización de las paredes laterales de orificios pasantes perforados y micropistas, el proceso de metalización de la presente invención es también aplicable a la metalización de sustratos dieléctricos generalmente. Por ejemplo, el proceso de metalización se puede usar para metalizar uno o ambos lados de un sustrato dieléctrico en la fabricación de sustratos simples o dobles de PCB laminados de cobre o sustratos multicapa laminados de cobre.

- 20 Las composiciones de catalizador se caracterizan por químicas diferentes de, y a menudo más simples que, aquellas conocidas en los procesos de metalización convencionales y son útiles en los procesos de metalización que emplean menos etapas y mayores densidades de corriente que los procesos de metalización convencionales. Todas estas ventajas vinculadas producen un proceso de metalización que da como resultado menos residuos de soluciones, mayor rendimiento y un producto de PCB revestido de mayor calidad.

- 30 El proceso de metalización en el que se puede usar la composición de catalizador inventiva es aplicable a cualquier material de sustrato dieléctrico. Los materiales de sustrato apropiados para placas de circuitos impresos incluyen, por ejemplo, sustratos de resina epoxi reforzada con fibra (es decir, capas de materiales fibrosos unidos entre sí con calor y presión con una resina termoendurecible). En general, un sustrato de resina epoxi comprende un tejido de vidrio de filamentos continuos enlazado con un sistema de resinas epoxi. Ejemplos específicos de sustratos de resina epoxi incluyen los siguientes: G-10, que es un sustrato que comprende resina epoxi reforzada con hojas de tejido de fibra de vidrio; FR-4, que es un sustrato autoextinguible similar a G-10; G-11, que es una mezcla de tejido de vidrio y epoxi; y FR-5, que es una versión ignífuga de G-11. Los sustratos FR-4 pueden ser reforzados con partículas de cerámica, tales como aquellas disponibles en Rogers Corporation (Chandler, AZ). Otras resinas incluyen éter de polifenileno, éster de cianato y bismaleimida/triazina.

- 40 Materiales dieléctricos adicionales que pueden ser sustratos para la metalización incluyen cerámicas, vidrio, Teflón, Teflón reforzado con fibra de vidrio, Teflón reforzado con cerámica, poliestireno y poliimida (para aplicaciones para placas flexibles).

- 45 Además de los materiales anteriormente descritos, el sustrato puede comprender, por ejemplo, un material semiconductor tal como silicio, SiO<sub>2</sub>, o arseniuro de galio, o un óxido inorgánico tal como alúmina, titanio o zirconio.

- 50 Para fabricar un sustrato de PCB, los sustratos dieléctricos descritos anteriormente se laminan en un lado o en ambos lados con una lámina de cobre por los procesos convencionales. Los laminados usados comúnmente tienen un revestimiento de cobre de 18 μm de espesor. Las placas de circuitos multicapas se forman apilando hasta 16 capas de cobre separadas y soportadas por los materiales de sustrato anteriormente descritos. Para formar una conexión eléctrica entre las capas de cobre, los sustratos de PCB se perforan con orificios pasantes (orificios que se extienden a través de la profundidad completa de la PCB o placa de circuitos multicapas) y pistas ciegas (orificios que se extienden solo por una parte de la profundidad de la PCB o placa de circuitos multicapas), tales como brocas de carburo y perforación por láser. Los orificios pasantes perforados y las pistas ciegas se pueden metalizar usando el proceso de metalización de la presente invención.

55 Como alternativa, la composición de catalizador inventiva se puede usar en un proceso de metalización para laminar

la superficie entera de los sustratos dieléctricos anteriormente descritos con, por ejemplo, una capa de cobre, en lugar de una laminación con cobre convencional. Después de la deposición de cobre/chapado electrolítico usando la composición y el proceso de la presente invención, el sustrato de PCB se puede perforar con orificios pasantes y pistas ciegas, que también pueden ser metalizadas usando el proceso de metalización de la presente invención.

5 En otra alternativa, la metalización de los orificios pasantes perforados y pistas ciegas en un sustrato de PCB laminado de cobre puede ocurrir simultáneamente con la formación de un modelo conductor de cobre.

10 Los orificios pasantes de una PCB se perforan normalmente con brocas de perforación de carburo. Cuando se requieren pistas muy pequeñas, las pistas pueden formarse por láser. Las pistas perforadas por láser, denominadas micropistas, tienen normalmente un acabado de superficie inferior dentro del orificio, que presenta una dificultad en su metalización. Estos orificios se denominan micropistas. La industria se mueve alrededor de micropistas que tienen diámetros inferiores a 150  $\mu\text{m}$  y que tienen mayor profundidad que anchura de modo que tienen proporciones de aspecto elevadas.

15 Las proporciones de aspecto son normalmente de aproximadamente 0,5:1, y en algunos casos mayores que aproximadamente 1:1. En esta descripción, la proporción de aspecto es la proporción de la profundidad de la pista a la anchura de la apertura de la pista. También es posible producir mediante perforación de profundidad controlada, perforación por láser, o pre-perforación de las hojas individuales de la PCB antes de la laminación de cobre, orificios que conectan solo algunas de las capas de cobre, mejor que atravesar la placa entera. Estos orificios se denominan pistas ciegas cuando conectan una capa de cobre interna con una capa externa, o pistas insertadas cuando conectan dos o más capas de cobre internas.

20 Las paredes de los orificios pasantes y las pistas ciegas se pueden metalizar usando el proceso de metalización de la presente invención.

25 Un proceso de metalización que utiliza la composición de la presente invención puede metalizar sustratos dieléctricos tal como la fibra de vidrio reforzada con sustratos de resinas epoxi usadas habitualmente en la fabricación de PCB. El proceso se puede aplicar para revestir la pared lateral de un orificio pasante perforado o micropista con cobre y puede usarse también para metalizar un sustrato dieléctrico para producir un sustrato simple o doble de PCB cubierto con cobre. En una realización, las etapas de volver un sustrato no conductor electroconductor y susceptible del chapado de cobre electrolítico incluyen:

- 35 1. Acondicionar una superficie expuesta a un sustrato dieléctrico (tal como una pared lateral de un orificio pasante o micropista) exponiendo el sustrato a una solución de acondicionamiento para volver la superficie expuesta humedecible.
2. Enjuagar con agua.
3. Oxidar la superficie expuesta acondicionada del material dieléctrico en el orificio pasante y micropista con una composición que comprende un oxidante.
- 40 4. Enjuagar con agua.
5. Catalizar la superficie expuesta oxidada con una solución de catalizador inventiva que comprende una molécula aromática heterocíclica polimerizable, un ácido, un emulsionante y al menos un ion metálico seleccionado entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio, para depositar un polímero electroconductor en la superficie expuesta oxidada del
- 45 material dieléctrico y de esta manera volver electroconductora la superficie.
6. Enjuagar con agua.

50 El sustrato puede después ser metalizado por exposición de las superficies del sustrato dieléctrico que tiene un polímero electroconductor sobre el mismo a un chapado de cobre electrolítico que comprende un ánodo y una composición de chapado de cobre electrolítico y aplicación de una fuente externa de electrones.

La solución de acondicionamiento en el proceso de metalización descrito anteriormente puede comprender los componentes descritos en la solicitud de patente alemana DE4205190. Por ejemplo, la solución de acondicionamiento puede contener al menos 0,001 % en peso de una molécula aromática heterocíclica que comprende nitrógeno, un reticulante y un amortiguador de pH. La molécula aromática de ejemplo que comprende nitrógeno incluye piridina, quinolina, pirrol, indol, acridina, isoquinolina, piridazina, pirimidina, quinoazolina, fenazina, cinolina, pteridina, carbazol, pirazol, imidazol, triazol, bencimidazol, purina, isoindol, derivados de los mismos y mezclas de los mismos. Soluciones de acondicionamiento de ejemplo están disponibles en Enthone Inc. (West Haven, Conn.) e incluyen Envision® HDI Conditioner 7310, Envision® DMS-E Conditioner 7010, Envision® DMS-E Conditioner 7015, y Envision® DMS-E Conditioner 7310.

65 La exposición de las superficies de materiales dieléctricos a la solución de acondicionamiento acondiciona las superficies para la oxidación en la etapa siguiente volviendo las superficies mojables. El humedecimiento de los orificios y pistas antes de la oxidación es una ventaja para los orificios y pistas que tienen diámetros pequeños, que pueden ser inferiores a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , o incluso inferiores a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , que se están volviendo cada vez más comunes en los sustratos de PCB perforados. El sustrato dieléctrico se puede exponer a la

solución de acondicionamiento por cualquier método tal como inundación, inmersión o pulverización con la condición de que el método de exposición humedece adecuadamente las superficies expuestas del sustrato dieléctrico, tales como, por ejemplo, las paredes laterales de los orificios pasantes y micropistas. La exposición se realiza normalmente a temperaturas de entre aproximadamente 30 °C a aproximadamente 65 °C, tal como entre

5 aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C o aproximadamente 40 °C a aproximadamente 65 °C, durante entre aproximadamente 1 y aproximadamente 6 minutos, tal como entre aproximadamente 2 a 5 minutos o aproximadamente 1 a 3 minutos.

La composición de iniciador en el proceso de metalización descrito comprende un oxidante. El oxidante se puede seleccionar de clases conocidas de oxidantes tales como compuestos de manganeso (VII), compuestos de manganeso (VI), compuestos de yodo (VII) y compuestos de cerio (IV). Los compuestos descritos anteriormente son preferentemente compuestos de oxígeno. Por ejemplo, el oxidante puede ser permanganato, manganato y peryodato. Un oxidante preferido es permanganato, que se puede proporcionar como la sal de sodio o de potasio. Cuando el permanganato es el oxidante en la solución de iniciador, la exposición de las superficies acondicionadas del sustrato dieléctrico oxida la superficie del sustrato dieléctrico expuesto y produce una superficie que tiene una película de óxido de manganeso (IV) ( $MnO_2$ ) depositada sobre el mismo. Esta superficie sirve como oxidante también y se necesita para la polimerización posterior. Cuando  $MnO_2$  se consume, se forman iones Mn (II). La densidad de la película de óxido de manganeso (IV) depende de factores tales como la concentración de oxidante en la solución de iniciador, el tiempo de exposición y la forma de exposición. Normalmente, la concentración de permanganato en la solución de iniciador es entre aproximadamente 40 g/l y aproximadamente 70 g/l, tal como aproximadamente 60 g/l. La composición de iniciador puede contener agentes humectantes adicionales tales como

10

15

20

25

tensoactivos fluorados iónicos o no iónicos para mejorar la deposición de óxido de manganeso (IV).

El iniciador contiene normalmente ácido bórico como tampón, cuando se opera a pH 6. El ácido fosfórico se utiliza para el ajuste de pH durante la producción. Los constituyentes del iniciador se conocen en la técnica y se desvelan, por ejemplo, en el documento DE 4113654, que se incorpora como referencia.

Las superficies acondicionadas del sustrato de resina polimérica se pueden exponer a la solución de iniciador por cualquier método tal como inundación, inmersión o pulverización con la condición de que el método de exposición sea adecuado para producir una película de óxido de manganeso (IV) que tiene una densidad de  $MnO_2$  sobre las superficies acondicionadas entre aproximadamente 1  $mg/dm^2$  y aproximadamente 10  $mg/dm^2$ , tal como entre aproximadamente 4  $mg/dm^2$  y aproximadamente 6  $mg/dm^2$ , sobre las superficies acondicionadas expuestas del sustrato dieléctrico. La exposición se realiza normalmente a temperaturas de entre aproximadamente 80 °C a aproximadamente 90 °C durante entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6 minutos. Las soluciones de iniciador a modo de ejemplo están disponibles en Enthone Inc. (West Haven, Conn.) e incluyen Envision® HDI Initiator 7320 y Envision® DMS-E Initiator 7020.

30

35

La solución de catalizador en el proceso de metalización anteriormente descrito puede ser la composición inventiva como se ha descrito anteriormente y en las realizaciones siguientes.

La composición de catalizador se puede regular hasta un pH adecuado usando agentes tamponadores tales como sales de metales alcalinos de hidrógeno fosfato, dihidrógeno fosfato y acetato. El disolvente adecuado para el uso en una composición de catalizador incluye metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, alcoholes superiores, polialcoholes, DMF (dimetil formamida), cetonas, más particularmente, metilacetona, sulfonato de cumeno, N-metil pirrolidona, Triglima, Diglima, sales de metal alcalino de sulfonatos de tolueno o sus ésteres etílicos, soluciones alcalinas acuosas o mezclas de los mismos.

40

45

La exposición de las superficies oxidadas del sustrato dieléctrico a la composición de catalizador inicia una reacción entre la película de  $MnO_2$  sobre la superficie oxidada, la molécula aromática heterocíclica polimerizable, y el ácido que da como resultado la polimerización y deposición de un polímero electroconductor en las superficies oxidadas expuestas del sustrato dieléctrico. La exposición puede realizarse por inundación, inmersión o pulverización y se produce normalmente a temperatura ambiente o ligeramente debajo de la temperatura ambiente durante entre aproximadamente 1 y aproximadamente 8 minutos, tal como entre aproximadamente 2 minutos y aproximadamente 4 minutos. Las soluciones de catalizador de ejemplo están disponibles en Enthone Inc. (West Haven, Conn.) e incluyen Envision® HDI Catalyst 7350 y Envision® DMS-E Catalyst 7050.

50

55

La exposición de la superficie del sustrato de resina polimérica a la solución del catalizador que de esta manera produce un polímero electroconductor depositado sobre el mismo va seguida de una etapa de enjuague, que va seguida por la exposición a un baño de chapado de cobre electrolítico, comprendiendo el baño una composición de chapado de cobre electrolítico y un ánodo. La composición de chapado de cobre electrolítico comprende una fuente de iones cobre y un ácido. El baño de cobre electrolítico puede comprender también aditivos tales como ion cloruro, abrillantadores, inhibidores, y afinadores de grano, que se conocen en la técnica.

60

Las fuentes de iones cobre incluyen sulfato de cobre, sulfato de cobre pentahidratado, óxido de cobre, carbonato de cobre, fluoroborato de cobre, pirofosfato de cobre, cianuro de cobre, fosfonato de cobre, y otros complejos metálicos de cobre tales como metanosulfonato de cobre. Preferentemente, la fuente de cobre es una de las fuentes basadas

65

en sulfato de cobre, a saber, sulfato de cobre o sulfato de cobre pentahidratado. La concentración de cobre puede variar en límites amplios; por ejemplo, desde aproximadamente 5 a aproximadamente 75 g/l de Cu. En sistemas bajos en Cu (es decir, electrolitos que comprenden una concentración baja de cobre), la concentración de iones Cu puede variar entre aproximadamente 5 g/l y aproximadamente 30 g/l, tal como entre aproximadamente 8 g/l a aproximadamente 25 g/l. Los sistemas bajos en Cu de ejemplo pueden comprender 8 g/l de iones cobre, 10 g/l de iones cobre, 20 g/l de iones cobre, o 25 g/l de iones cobre. En algunos sistemas altos en Cu (es decir, electrolitos que comprenden una concentración alta de cobre), la concentración de iones Cu puede variar entre aproximadamente 35 g/l y aproximadamente 75 g/l, preferentemente entre aproximadamente 35 g/l y aproximadamente 60 g/l, tal como entre aproximadamente 38 g/l y aproximadamente 42 g/l. En algunos sistemas altos en Cu, la concentración de iones Cu puede variar entre aproximadamente 46 g/l y aproximadamente 60 g/l, tal como entre aproximadamente 48 g/l y aproximadamente 52 g/l. En un sistema alto en Cu de ejemplo, la concentración de iones Cu es aproximadamente 40 g/l.

En otro sistema alto en Cu de ejemplo, la concentración de iones Cu es aproximadamente 50 g/l. En otro sistema alto en Cu de ejemplo adicional, la concentración de iones Cu es aproximadamente 75 g/l. Para conseguir una concentración de cobre de aproximadamente 5 g/l, aproximadamente 19 gramos de sulfato de cobre pentahidratado se añade por 1 l de solución. Para conseguir una concentración de cobre de aproximadamente 75 g/l, aproximadamente 292 gramos de sulfato de cobre pentahidratado se añade por 1 l de solución.

También se puede usar ion cloruro en el baño a un nivel de hasta 200 mg/l, tal como entre aproximadamente 40 mg/l y aproximadamente 200 mg/l o aproximadamente 10 a 90 mg/l. Se añade ion cloruro en estos intervalos de concentración para potenciar la función de otros aditivos del baño. Las fuentes típicas de ion cloruro incluyen ácido clorhídrico y sales de metales alcalinos de cloruro, más normalmente cloruro de sodio. Se pueden añadir otros aditivos, conocidos en la técnica, tales como abrillantadores, inhibidores, y afinadores de grano. Los aditivos de chapado de cobre electrolítico preferidos son los aditivos Cuprostar® LP-1 disponibles en Enthone Inc. (West Haven, Conn.), que se pueden añadir en una concentración entre aproximadamente 2 ml/l y aproximadamente 8 ml/l, más preferentemente entre aproximadamente 3 ml/l y aproximadamente 6 ml/l, tal como entre aproximadamente 4 ml/l o aproximadamente 5 ml/l. Las fuentes de ácido en el baño de galvanoplastia incluyen ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido fosfórico y determinados ácidos poliméricos tales como ácido poliestireno sulfónico. Normalmente, en composiciones de galvanoplastia de cobre convencionales, el ácido puede estar presente en una concentración entre aproximadamente 50 g/l y aproximadamente 300 g/l, más normalmente entre aproximadamente 100 g/l y aproximadamente 220 g/l, tal como aproximadamente 200 g/l.

En una realización preferida de la presente invención, la concentración de ácido en la composición de catalizador se mantiene baja, tal como entre aproximadamente 0,1 g/l y aproximadamente 30 g/l, más preferentemente entre aproximadamente 1 g/l y aproximadamente 3 g/l para conseguir un pH de la solución entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3,5, preferentemente entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 3,5, más preferentemente entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 2,5, tal como aproximadamente 2. Por ejemplo, se puede añadir ácido sulfúrico en una concentración de aproximadamente 1 g/l para conseguir un pH de la solución de aproximadamente 2. Como alternativa, en una realización preferida, se puede añadir un ácido polimérico, tal como ácido poliestireno sulfónico en una concentración de aproximadamente 2,5 g/l para conseguir un pH de la solución de aproximadamente 2. Para conseguir el pH de entre aproximadamente 1,5 y 2,5 de acuerdo con la presente invención, se emplean adiciones de ácido del orden de aproximadamente 1 g/l, tal como entre aproximadamente 0,5 g/l y aproximadamente 10 g/l, o entre aproximadamente 0,5 g/l y aproximadamente 5 g/l. Esto contrasta con los baños de cobre ácido convencionales que emplean al menos 50 g/l de ácido, por ejemplo, aproximadamente 200 g/l de ácido sulfúrico. El pH del baño convencional normalmente no se mide o no es medible, de modo que la acidez se caracteriza en términos de g/l de ácido. Este aspecto de la invención se aplica al chapado convencional sobre los sustratos conductores, así como al chapado sobre los sustratos dieléctricos tratados con un polímero electroconductor.

En otra realización de la composición de catalizador inventiva, la composición de catalizador comprende adicionalmente una fuente de iones cobre, y la etapa de enjuague que ocurre después de la exposición a la solución de catalizador se elimina. En esta realización, los componentes de la composición de catalizador y los componentes de la composición de chapado de cobre electrolítico se combinan en una composición simple. Esta composición es capaz de depositar un polímero electroconductor sobre una superficie expuesta de un sustrato dieléctrico y de depositar cobre sobre la superficie del polímero electroconductor con una corriente aplicada. Esto no es posible con los baños de cobre normales debido a la alta concentración de ácido y a la precipitación del monómero (EDT).

Una composición de catalizador/composición de chapado de cobre electrolítico de ejemplo comprende una molécula aromática heterocíclica polimerizable, una fuente de iones cobre, un ácido, y otros aditivos que se añaden normalmente a la composición de chapado de cobre electrolítico. Estas identidades y las concentraciones de los componentes de la composición de catalizador/composición de chapado de cobre electrolítico son considerablemente las mismas que aquellas descritas anteriormente en conexión con las soluciones separadas.

Entre las ventajas de esta solución combinada y la operación combinada se encuentra la eliminación de una etapa intermedia de enjuague, la eliminación de la necesidad de recipientes separados para la catálisis y para el chapado

electrolítico, y tiempos de proceso reducidos en general.

En la realización del proceso usando la composición de catalizador de la presente invención, las composiciones descritas anteriormente se usan para depositar cobre sobre las paredes laterales de los orificios pasantes y micropistas de un sustrato simple o doble de PCB laminado de cobre o un sustrato multicapa de placa de circuitos.

5 En una realización, el proceso de chapar el cobre sobre las paredes laterales de los orificios pasantes y micropistas comprende las siguientes etapas:

1. Perforar orificios pasantes o micropistas en un sustrato simple o doble de PCB laminado de cobre o sustrato multicapa de placa de circuitos usando una broca de carburo o perforación láser.
- 10 2. Acondicionar las superficies expuestas de las paredes de los orificios pasantes o micropistas exponiendo el sustrato a Envision® DMS-E Conditioner 7015 (40 ml/l) durante 3 minutos a 40°C.
3. Enjuagar con agua.
4. Oxidar las superficies acondicionadas expuestas (y depositar simultáneamente óxido de Mn(IV)) de las paredes de los orificios pasantes o micropistas exponiendo el sustrato a Envision® DMS-E Initiator 7020 (60 g/l de permanganato de potasio y 10 g/l de ácido bórico, pH 6) durante 3 minutos a 80°C.
- 15 5. Enjuagar con agua.
6. Depositar polímero electroconductor sobre las superficies oxidadas de las paredes de los orificios pasantes o micropistas exponiendo el sustrato a una composición que comprende Envision® HDI Catalyst 7350A (15 ml/l, que contiene 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante) y Envision® HDI Catalyst 7350B (45 ml/l, que contienen ácido poliestirenosulfónico), y al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio.
- 20 7. Enjuagar con agua.
8. Chapar electrolíticamente cobre sobre el polímero electroconductor sobre las superficies de las paredes de los orificios pasantes o micropistas mediante

25 (a) exposición del sustrato a un baño de chapado electrolítico que comprende un ánodo y una composición de chapado de cobre electrolítico que comprende sulfato de cobre pentahidratado (80 g/l), ácido sulfúrico (1 g/l para conseguir pH 2), ion cloruro (60 mg/l), y aditivos Cuprostar® LP-1 (5 ml/l), y

30 (b) aplicación de corriente (3 A, 5 minutos) al sustrato para depositar cobre sobre las paredes de los orificios pasantes y micropistas.

Usando el método descrito anteriormente, se puede chapar un depósito de cobre de alta calidad sobre las paredes de los orificios pasantes y micropistas en un sustrato de PCB o de placa de circuitos multicapa. El proceso anteriormente descrito puede usarse también para chapar un laminado de cobre sobre un sustrato dieléctrico desnudo (es decir, un sustrato de resina epoxi reforzada con fibra de vidrio) sin lámina de cobre preaplicada. Además, el proceso anteriormente descrito se puede utilizar también para chapar un laminado de cobre sobre uno 40 ambos lados y revestir el cobre sobre las paredes laterales de los orificios pasantes y micropistas de un sustrato dieléctrico desnudo (es decir, un sustrato de resina epoxi reforzada con fibra de vidrio), que ha sido previamente perforada con orificios pasantes.

En otra realización, el proceso de chapar el cobre sobre las paredes laterales de los orificios pasantes y micropistas comprende las siguientes etapas:

- 45 1. Perforar orificios pasantes o micropistas en un sustrato simple o doble de PCB laminado de cobre o sustrato multicapa de placa de circuitos usando una broca de carburo o perforación láser.
2. Acondicionar las superficies expuestas de las paredes de los orificios pasantes o micropistas exponiendo el sustrato a Envision® DMS-E Conditioner 7015 (40 ml/l) durante 3 minutos a 40°C.
- 50 3. Enjuagar con agua.
4. Oxidar las superficies acondicionadas expuestas de las paredes de los orificios pasantes o micropistas exponiendo el sustrato a Envision® DMS-E Initiator 7020 (60 g/l de permanganato de potasio y 10 g/l ácido bórico, pH6) durante 3 minutos a 80°C.
5. Enjuagar con agua.
6. Depositar el polímero electroconductor sobre las superficies oxidadas de las paredes de los orificios pasantes o micropistas exponiendo el sustrato a una composición de solución de catalizador/chapado electrolítico comprendiendo Envision® HDI Catalyst 7350A (15 ml/l, que contiene 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante) y Envision® HDI Catalyst 7350B (15 ml/l, que contiene ácido poliestirenosulfónico), al menos un ion metálico seleccionado entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio, sulfato de cobre pentahidratado (80 g/l), ácido sulfúrico (1 g/l para conseguir pH 2), ion cloruro (60 mg/l), y aditivos Cuprostar® LP-1 (5 ml/l) durante 3 minutos.
- 60 7. Chapar electrolíticamente cobre sobre las superficies de las paredes de los orificios pasantes o micropistas que tienen un polímero conductor sobre el mismo aplicando corriente (1 a 2 A/dm<sup>2</sup>, 5 minutos) al sustrato para depositar cobre sobre las paredes de los orificios pasantes y micropistas.

65 Usando el método descrito anteriormente, se puede chapar un depósito de cobre de alta calidad sobre las paredes de los orificios pasantes y micropistas en un sustrato de PCB o multicapa.

En otra realización adicional, el proceso que usa la composición de catalizador de la presente invención se puede usar para chapar el cobre sobre las paredes de los orificios pasantes y micropistas en un sustrato de PCB o multicapa, que se procesa adicionalmente para producir un modelo conductor de cobre. Las etapas en este proceso son:

- 5 1. Perforar orificios a través de un sustrato de resina epoxi reforzada con fibra de vidrio que se ha laminado sobre uno o ambos lados con cobre mediante un proceso convencional o mediante uno de los procesos descritos anteriormente.
- 10 2. Tratar la placa perforada con acondicionador, iniciador, y las composiciones de catalizador inventivas para depositar una película de polímero electroconductor sobre las paredes laterales de los orificios pasantes perforados.
3. Aplicar un material fotorresistente a la lámina de cobre.
4. Aplicar una máscara de patrón en la que el patrón conductor de cobre es oscuro y el resto de la máscara es transparente.
- 15 5. Irradiar la máscara con luz ultravioleta para volver soluble el material fotorresistente debajo de las áreas claras que determinan el patrón conductor de cobre.
6. Eliminar la máscara del patrón.
7. Aplicar revelador alcalino que disuelve el material fotorresistente no irradiado (soluble en el revelador, que contiene normalmente carbonato de sodio). En este caso, se genera una imagen negativa, denominada tecnología de aditivos. El material fotorresistente se elimina donde se forman caminos de cobre. En el chapado sucesivo, el cobre se deposita en las "ranuras" entre el material fotorresistente y los orificios pasantes o micropistas.
- 20 8. Chapar electrolíticamente cobre sobre el patrón expuesto a un espesor de aproximadamente 5 micrómetros (también chapar los orificios pasantes) usando el baño de chapado de cobre electrolítico a pH 2. Para el chapado posterior a 25 micrómetros (espesor normal), se pueden usar baños de cobre con un alto contenido de ácido, de aproximadamente 200 g/l a aproximadamente 250 g/l.
9. Proteger el patrón conductor de cobre con estaño-plomo u otro material resistente, que previene la oxidación y actúa como un patrón resistente.
- 30 10. Disolver el material fotorresistente restante con disolvente. (Normalmente en soluciones fuertemente alcalinas, como lo son las que están disponibles en el comercio.)
11. Disolver la lámina de cobre con ácido, exponiendo el sustrato de resina. El patrón conductor de cobre no se disuelve porque está protegido por el material resistente.
12. Eliminar el material resistente metálico.

35 Por consiguiente, el proceso que usa la composición de catalizador de la presente invención se puede usar para metalizar selectivamente las superficies expuestas de un sustrato dieléctrico recubierto de cobre, por ejemplo, la pared lateral de un orificio pasante que se ha perforado a través del sustrato dieléctrico, para establecer una conexión eléctrica entre el laminado de cobre en un lado del sustrato de fibra de vidrio-epoxi con el laminado de cobre sobre el otro lado del sustrato de fibra de vidrio-epoxi. El proceso se puede usar para metalizar la superficie entera de un sustrato dieléctrico.

En otro aspecto, la invención se refiere a una capa de polímero conductor sobre un sustrato dieléctrico, caracterizada por que la capa polimérica comprende un metal o iones metálicos seleccionados entre el grupo que consiste en litio, sodio, aluminio, berilio, bismuto, boro e indio. Se descubrió sorprendentemente que cuando se usa una composición para la formación de polímeros electroconductores sobre la superficie de un sustrato dieléctrico como se ha descrito anteriormente, los iones metálicos comprendidos en la composición se incorporan en la capa del polímero conductor. Sin desear quedar ligado por esta teoría, se considera que esta incorporación de iones metálicos en la capa del polímero conductor contribuye a la conductividad de la capa del polímero conductor, reduciendo de esta manera la resistencia eléctrica de la capa.

50 Los iones metálicos seleccionados del grupo que consiste en litio, sodio, aluminio, berilio, bismuto, boro, e indio pueden estar comprendidos en la capa del polímero conductor en una concentración de al menos 0,01 % atómico, preferentemente al menos 0,05 % atómico, más preferentemente al menos 0,1 % atómico.

55 La incorporación de estos iones en la superficie metálica se puede medir mediante métodos de análisis apropiados, como, por ejemplo, ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico), GDOES (espectroscopía de emisión óptica de descarga luminiscente), o AES (espectroscopía electrónica Auger).

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención.

60 La Fig. 1 es una proyección que muestra la dependencia del crecimiento lateral de cobre a partir de la concentración de oligómeros no conductores.

65 La Fig. 1 muestra la dependencia del crecimiento lateral de cobre (LCGR) sobre una superficie de sustrato en la concentración de oligómeros no conductores en una composición de catalizador usada para depositar una película de polímero conductora sobre la superficie del sustrato. Como se puede deducir de la Fig. 1, el LCGR en una

muestra para ensayo estándar (material laminado IS 410 con un tamaño de tira de 10 por 3 cm y un área libre de cobre de 7 por 3 cm) tratada de acuerdo con un método convencional para depositar una película de polímero conductora conocida en la técnica, como, por ejemplo, el proceso ENVISION HDI, disminuye con una concentración en aumento de oligómeros de los compuestos monoméricos usados en la composición de catalizador. Después de la deposición de la película polimérica conductora, las muestras para ensayo se chaparan de cobre en un electrolito de cobre disponible en el comercio en ENTHONE Inc. con el nombre LP-1, durante 5 min. a una densidad de corriente de 2A/dm<sup>2</sup>. La concentración relativa de los oligómeros se mide por la absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS. Mientras la absorción de una composición de catalizador nueva de 870 nm está en el intervalo de aproximadamente cero y el LCGR es a aproximadamente 5,5 mm/min, el LCGR se reduce hasta aproximadamente 2,5 mm/min cuando la absorción provocada por los oligómeros no conductores aumenta hasta aproximadamente 3,0. Esto produce una evidencia del papel de los oligómeros no conductores en la composición de catalizador con respecto al proceso de chapado de metal sucesivo.

#### **Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)**

El ejemplo 1 se usa como un ejemplo comparativo y representa una composición de catalizador de acuerdo con el estado de la técnica. En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 45 ml de Envision® HDI Catalyst 7350B (conteniendo ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). La mezcla se rellena hasta un volumen de 1000 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 2,2 a 23 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 2 (De acuerdo con la invención)**

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 45 ml de Envision® HDI Catalyst 7350B (conteniendo ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 2,6 g de BeSO<sub>4</sub>\*4H<sub>2</sub>O. La mezcla se rellena hasta un volumen de 1000 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 2,18 a 25,8 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 3 (De acuerdo con la invención)**

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 45 ml de Envision® HDI Catalyst 7350B (conteniendo ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 3,8 g de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*16H<sub>2</sub>O. La mezcla se rellena hasta un volumen de 1000 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 2,21 a 25,8 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 4 (De acuerdo con la invención)**

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 45 ml de Envision® HDI Catalyst 7350B (conteniendo ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 1,9 g de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\* 1H<sub>2</sub>O. La mezcla se rellena hasta un volumen de 1000 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 2,19 a 25,8 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios de días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 5 (De acuerdo con la invención)**

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 45 ml de Envision® HDI Catalyst 7350B (conteniendo ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 2,95 g de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La mezcla se rellena hasta un volumen de 1000 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 2,3 a 25,8 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 6 (Ejemplo de referencia)**

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 46 ml de Envision® HDI Catalyst 7350B (conteniendo ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añade 1 ml de ácido metanosulfónico de bismuto. La mezcla se rellena hasta un volumen de 1011 ml por 449 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 1,85 a 22,2 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de

duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 7 (De acuerdo con la invención)**

5 En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 46 ml de ácido poliestirenosulfónico que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 75 kDa (disponibles en el comercio con el nombre Versa TL 77 en AkzoNobel AB) y 15,5 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 2,5 g de  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . La mezcla se rellena hasta un volumen de 1002 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 3,46 a 22,2 °C. Por la adición de 26 gotas de ácido sulfúrico (50 %) el valor de pH se ajusta a 1,97 a 22,3 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 8 (De acuerdo con la invención)**

15 En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 45 ml de ácido poliestirenosulfónico que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 1000 kDa (disponible en el comercio con el nombre Versa TL 501 en AkzoNobel AB) y 15,5 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 4,0 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La mezcla se rellena hasta un volumen de 1001 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 6,1 a 22,3 °C. Por la adición de 32 gotas de ácido sulfúrico (50 %) el valor de pH se ajusta a 1,99 a 22,3 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 9 (De acuerdo con la invención)**

25 En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. se añaden con agitación 23 ml de ácido poliestirenosulfónico teniendo un peso molecular promedio de aproximadamente 1000 kDa (disponible en el comercio con el nombre Versa TL 501 en AkzoNobel AB), 23 ml de una solución de sal de ácido poli(4-estirenosulfónico) de litio (30 % en peso en  $\text{H}_2\text{O}$ ) teniendo un peso molecular promedio de 75 kDa y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). La mezcla se rellena hasta un volumen de 1001 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 5,36 a 22,1 °C. Por la adición de 27 gotas de ácido sulfúrico (50 %) el valor de pH se ajusta a 1,99 a 22,3 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 10 (De acuerdo con la invención)**

35 En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. se añaden con agitación 23 ml de ácido poliestirenosulfónico teniendo un peso molecular promedio de aproximadamente 1000 kDa (disponible en el comercio con el nombre Versa TL 501 en AkzoNobel AB), 23 ml de una sal de ácido poli(4-estirenosulfónico) de sodio (30 % en peso en  $\text{H}_2\text{O}$ , disponible en el comercio con el nombre Versa TL 77 en AkzoNobel AB) teniendo un peso molecular promedio de 75 kDa y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). La mezcla se rellena hasta un volumen de 1001 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 5,27 a 21,9 °C. Por la adición de 28 gotas de ácido sulfúrico (50 %) el valor de pH se ajusta a 1,98 a 21,9 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 11 (Ejemplo comparativo)**

50 En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 46 ml de Envision® HDI Catalyst 7350B (conteniendo ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de una solución acuosa conteniendo 10 % en peso de 3,4-etilendioxitiofeno y 12 % en peso de Soprophor 4D384 como emulsionante. La mezcla se rellena hasta un volumen de 1001 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 2,13 a 21,2 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

#### **Ejemplo 12 (Ejemplo comparativo)**

60 En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 45 ml de Envision® HDI Catalyst 7350B (conteniendo ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de una solución acuosa conteniendo 10 % en peso de 3,4-etileno-dioxitiofeno y 6 % en peso de Soprophor 4D384 y 6 % en peso de Soprophor TS 29 como emulsionantes.

El valor de pH de la mezcla es 1,97 a 20,6 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

65

**Ejemplo 13 (De acuerdo con la invención)**

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden 45 ml de una proporción 1:1 de mezcla de ácido poliestirenosulfónico teniendo un peso molecular promedio de aproximadamente 25 kDa (disponible en el comercio con el nombre Versa TL 4 en AkzoNobel AB) y ácido maleico, y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (conteniendo 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante. La mezcla se rellena hasta un volumen de 1000 ml por 440 ml de agua desionizada. El valor de pH de la mezcla es 9,11 a 20,6 °C. Por la adición de 1,1 ml de ácido sulfúrico (50 %) el valor de pH se ajusta a 2,07 a 20,7 °C. Los valores de absorción a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de duración en servicio se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1: Absorción de las soluciones de catalizador a 870 nm

días	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
1		0,012		0,034		0,040	0,007	0,022	0,016	0,011		0,026	0,006
2		0,025	0,054	0,057								0,056	0,013
3	0,196				0,086						0,054	0,085	0,017
4	0,311				0,129	0,365	0,040	0,122	0,088	0,083	0,079	0,124	0,024
5		0,089	0,075				0,054	0,158	0,124	0,110	0,121		
6		0,121	0,094	0,203			0,075	0,200	0,164	0,146	0,181		
7		0,153	0,107	0,254			0,093	0,245	0,210	0,181	0,232	0,298	0,061
8	0,762	0,187	0,207	0,314	0,283		0,112	0,296	0,260	0,230		0,370	0,079
9	0,893			0,376	0,329							0,459	0,096
10	1,040				0,383							0,558	0,121
11	1,208				0,439							0,668	0,157
12		0,319	0,193	0,573			0,228	0,504	0,470	0,442			
13		0,349	0,204	0,655									
14	1,681	0,388	0,226	0,732	0,617							0,995	0,241
15	1,873	0,426	0,246	0,803	0,683		0,343	0,691	0,676	0,624			
16	2,052	0,467	0,261		0,748								
17	2,223				0,813						1,172		
18													
19		0,571	0,314	1,098							1,449		
20				1,163									
21	2,888			1,241	1,057								
22	> 3,000			1,320	1,119								
23	> 3,000*			1,402	1,184								
24	n.d.				1,258								
25	n.d.				1,320								
26				1,608									
27													
28	n.d.				1,504								

Cuando se introducen elementos de la presente invención o la o las realizaciones preferidas de la misma, los artículos "un", "una", "el", "la" y "dicho", "dicha" pretenden significar que hay uno o más de los elementos. Los términos "comprendiendo", "incluyendo" y "teniendo" pretenden ser incluyentes y significan que pueden haber elementos adicionales además de los elementos enumerados.

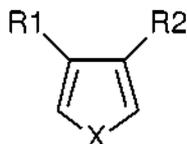
Como se puede hacer varios cambios en lo anterior sin desviarse del alcance de la invención, se pretende que todas las materias contenidas en la descripción anterior y mostradas en los dibujos adjuntos se interpreten como ilustrativas y de ninguna manera en sentido limitativo. El alcance de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas y se pueden realizar modificaciones a las realizaciones anteriores sin desviarse del alcance de la invención.

5

## REIVINDICACIONES

1. Una composición para la formación de polímeros electroconductores sobre la superficie de un sustrato dieléctrico, comprendiendo la composición al menos un monómero aromático heterocíclico polimerizable que tiene la estructura:

5



en la que: X es O, S o N; y R1 y R2 son cada uno independientemente hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono que es capaz de formar un polímero electroconductor, un emulsionante y un ácido, en donde la composición comprende al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones boro, iones indio, **caracterizada por que** el ácido es un ácido sulfónico polimérico o una sal de un ácido sulfónico polimérico y por que el ion metálico está presente en una concentración de entre 0,002 mol/l y 0,8 mol/l y el emulsionante es  $\beta$ -naftol polialcoxilado sulfopropilado o una sal del mismo.

10

15

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además al menos un disolvente seleccionado entre el grupo que consiste en agua, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, alcoholes superiores, polialcoholes, dimetil formamida, metiletilcetona, sulfonato de cumeno, N-metil pirrolidona, Triglima, Diglima y sales de metales alcalinos de sulfonatos de tolueno o sus ésteres etílicos.

20

3. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una fuente de iones metálicos para la deposición electrolítica de un metal.

25

4. Un método para metalizar una superficie de un sustrato dieléctrico por deposición electrolítica de un metal, comprendiendo el proceso:

sumergir el sustrato en una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, para formar un polímero electroconductor sobre la superficie del sustrato dieléctrico y depositar electrolíticamente un metal sobre dicho polímero electroconductor.

30

5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que antes de sumergir el sustrato en una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, se pone en contacto el sustrato con una composición que comprende un oxidante.

35

6. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en un proceso para la deposición electrolítica de un metal seleccionado entre el grupo que consiste en cobre, estaño, plata, oro y platino.

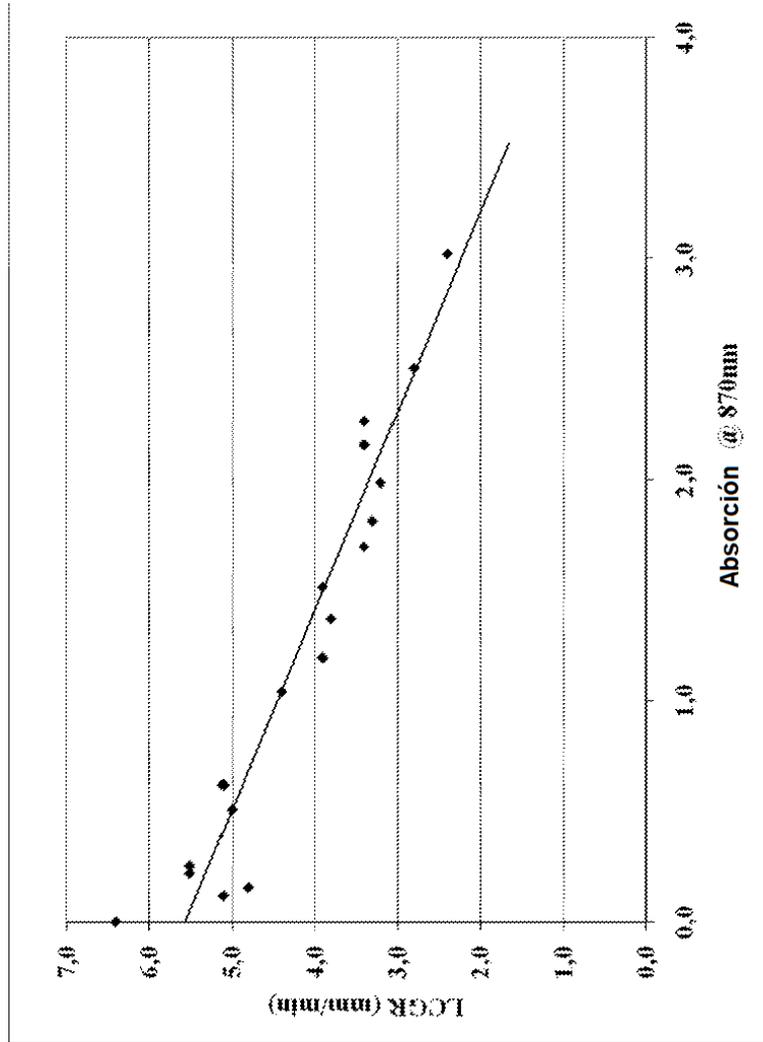


Fig. 1