

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 822**

51 Int. Cl.:

C08G 61/12 (2006.01)

C25D 5/56 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

H05K 3/42 (2006.01)

H05K 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2011 PCT/US2011/058628**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12058681**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2011 E 11782715 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2632969**

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

30 Prioridad:

29.10.2010 EP 10189442

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

04.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RIETMANN, CHRISTIAN y
RASMUSSEN, HANNA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 718 822 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 **Antecedentes de la invención**

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*).

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 a modo 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 resina polimérica, y el polipirrol, el polifurano o el politiofeno depositados hacen que las superficies expuestas del sustrato de resina epoxi sean electroconductoras. La conductividad conseguida por los polímeros conductores podía usarse para el recubrimiento de cobre electrolítico sobre las superficies dieléctricas. Por ejemplo, el proceso se usó para hacer que las paredes laterales expuestas de los orificios pasantes perforados sean electroconductoras en un laminado revestido de cobre para su posterior recubrimiento de cobre. De manera ventajosa, 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.

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

De forma alternativa a PEDOT, se puede usar la polianilina (PAni) para hacer que las superficies dieléctricas sean electroconductoras para el recubrimiento metálico posterior.

En el documento EP 1 897 974 A, se divulga un proceso para la metalización de una superficie de un sustrato dieléctrico con cobre recubierto 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.

Aunque los procesos convencionales son efectivos para metalizar superficies dieléctricas de sustratos, por ejemplo, resinas epoxi del tipo usado en la fabricación de PCB, las composiciones y procesos conocidos en la técnica para la deposición de polímeros conductores tienen solo un período de vida y estabilidad limitadas, de manera que se necesita un intercambio de las composiciones usadas por unas nuevas en intervalos relativamente cortos, por ejemplo, cinco a siete días.

Sumario de la invención

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 un período de vida y estabilidad aumentadas. Asimismo, 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.

Sorprendentemente, se descubrió que la vida en servicio de una composición para la formación de polímeros electroconductores sobre la superficie de un sustrato dieléctrico, composición que comprende al menos un monómero polimerizable que es capaz de formar un polímero conductor, un emulsionante y un ácido, se puede mejorar significativamente por la presencia en la composición de al menos un ión metálico o nitrogenado seleccionado de entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio e iones alquilimidazolío. Las composiciones para la formación de polímeros electroconductores sobre la superficie de un sustrato dieléctrico como se reivindica se especifican en las reivindicaciones adjuntas.

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, proceso que comprende las etapas:

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

En una realización de la presente divulgación, los iones seleccionados de entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones boro, iones indio e iones alquilimidazolio 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 significativa. Lo anterior aumenta el período de vida de la composición. Asimismo, se descubrió que los iones seleccionados de entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio e imidazolio aumenta la tasa de crecimiento lateral promedio de metal durante la deposición electrolítica de metal durante todo el período de vida de la composición para la formación de polímeros electroconductores en 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 preferente entre 0,04 mol/l y 0,4 mol/l.

En todos estos diversos aspectos de la presente divulgación, el ion metálico o nitrogenado se selecciona lo más preferentemente de entre el grupo que consiste en iones litio, iones berilio, iones aluminio, iones boro, iones bismuto, iones indio e iones alquilimidazolio.

Todos estos iones aditivos son cationes, excepto para el ion boro que se obtiene normalmente de un óxido de boro, y es por lo tanto, por ejemplo, un ión borato tal como BO_3^- generado a partir de la disociación de ácido bórico o B_4O_7 generado por disociación de una sal de borato tal como bórax en la solución de catalizador. Por lo tanto, el ion boro se denomina genéricamente en el presente documento anión B_xO_y^- . La manera exacta en la que los cationes metálicos, los cationes nitrogenados y/o los iones borato funcionan para retardar la formación de oligómeros no se entiende completamente, pero parece que todos suprimen el efecto del componente ácido tal como el ácido poliestireno sulfónico como un catalizador de bajo grado para la oligomerización en la formulación de monómero (solución de catalizador).

Los ácidos adecuados para la inclusión en la composición de catalizador incluyen ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfónico, ácidos alquil sulfónicos, ácidos sulfónicos poliméricos (preferentemente ácido poliestireno sulfónico), ácido polifosfórico, ácido isetiónico, ácido sulfosuccínico, ácidos aril sulfónicos (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, por ejemplo, un ácido poli(vinilaril) sulfónico tal como el ácido poliestireno sulfónico. Preferentemente, la composición comprende un ácido polimérico que tiene un peso molecular promedio ≥ 25.000 Da, más preferentemente ≥ 40.000 o ≥ 50.000 Da, aún más preferente ≥ 75.000 Da, y lo más preferente ≥ 100.000 Da. En una realización especialmente preferente de la invención, el ácido polimérico tiene un peso molecular promedio ≥ 200.000 Da.

En general, se prefiere que el peso molecular del ácido polimérico esté entre aproximadamente 40.000 y aproximadamente 300.000, más preferentemente 50.000 a 300.000, 75.000 a 300.000 o 100.000 a 300.000 Da. Se descubrió sorprendentemente, que el uso de un ácido polimérico que tiene un peso molecular promedio en este intervalo específico ayuda a reducir la formación de oligómeros no conductores de los monómeros polimerizables en la composición de catalizador durante su ciclo de vida de uso como medio de polimerización, manejo y almacenamiento por un factor de más del 50 % en comparación con las composiciones conocidas del estado de la técnica correspondiente, mientras que no influya negativamente en la formación de las estructuras previstas de polímero conductor en la superficie del sustrato. La formación reducida de oligómeros aumenta directamente el período de vida de la composición al menos dos veces. Esto reduce la necesidad de renovar o intercambiar la composición en el lado del recubrimiento lo que produce directamente un beneficio económico debido a los costes reducidos así como un beneficio ecológico debido la reducción de los residuos.

En una realización preferente de la presente divulgación, se añade el ácido a la composición como una sal, preferentemente como una sal de ión metálico o nitrogenado del grupo que consiste en litio, sodio, aluminio, berilio, bismuto, boro, indio e imidazolio, más preferentemente litio, aluminio, berilio, bismuto, boro, indio y alquilimidazolio. La adición del ácido en la forma de una de sus sales metálicas o sal de alquilimidazolio, es benéfica, puesto que dicha adición permite añadir dos componentes requeridos en la composición inventiva a la vez, es decir, los iones metálicos o ión nitrogenado y el ácido.

La presente divulgación se refiere además a una composición que comprende un ácido sulfónico polimérico de peso molecular relativamente alto que es útil para la formación de polímeros electroconductores sobre la superficie de un sustrato dieléctrico. La composición comprende al menos un monómero polimerizable que es capaz de formar un

polímero conductor, un ácido sulfónico polimérico que tiene un peso molecular de al menos 40.000, al menos 50.000, al menos 70.000 o al menos 100.000, por ejemplo, 40.000-300.000, 50.000-300.000 o 100.000 a 300.000 Da. Preferentemente, dicha composición contiene al menos un ion metálico o nitrogenado seleccionado de entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio e iones imidazolío.

La presente divulgación también se refiere a una composición para la formación de polímeros electroconductores sobre la superficie de un sustrato dieléctrico en el que la composición comprende emulsionantes particularmente preferentes. La composición comprende al menos un monómero polimerizable que es capaz de formar un polímero conductor, un ácido y un emulsionante preferente. El emulsionante preferente se selecciona de entre el grupo que consiste en un naftol polialcoxilado sulfoalquilado o un fenol sulfopolialcoxilado sustituido con aralquilo, y sales de los mismos. Preferentemente, la composición también comprende al menos un ión metálico o nitrogenado seleccionado de entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio e iones alquilimidazolío.

Además de las novedosas composiciones, la presente divulgación se refiere a una capa de polímero conductora sobre un sustrato dieléctrico, comprendiendo el polímero un ion metálico o nitrogenado seleccionado de entre el grupo que consiste en litio, sodio, aluminio, bismuto, boro, indio y un alquilimidazonio. Preferentemente, el polímero contiene un ión metálico o nitrogenado seleccionado de entre el grupo que consiste en litio, aluminio, bismuto, boro, indio y un alquilimidazonio.

La invención se refiere además a un método para metalizar una superficie de un sustrato dieléctrico por deposición electrolítica de un metal. El proceso comprende:

sumergir el sustrato en una composición de la invención, para formar un polímero electroconductor sobre la superficie del sustrato dieléctrico; y depositar electrolíticamente un metal sobre el polímero electroconductor.

La presente divulgación también se refiere a un dispositivo electrónico que comprende un sustrato dieléctrico que tiene un recubrimiento de polímero conductor sobre el mismo que contiene un catión seleccionado de entre el grupo que consiste en litio, sodio, aluminio, bismuto, boro, bismuto, indio y un alquilimidazonio, preferentemente cualquiera de litio, aluminio, bismuto, boro, indio, un alquilimidazonio, o combinaciones de los mismos.

La presente divulgación se refiere además a un dispositivo electrónico que comprende un sustrato dieléctrico que tiene un recubrimiento de polímero conductor sobre el mismo que se produce mediante el método de la invención como se describe anteriormente.

En otra realización adicional, se descubrió que era beneficioso combinar los iones del grupo que consistía en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio, e iones alquilimidazolío con otros iones metálicos, como, por ejemplo, iones de manganeso. Para este fin, una fuente de dichos iones, por ejemplo, una sal de manganeso, se puede añadir a la composición. Estos iones adicionales se pueden añadir en una concentración de hasta 0,5 mol/l, preferentemente hasta 0,1 mol/l, más preferentemente hasta 0,05 mol/l.

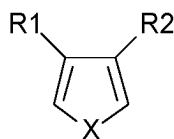
Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de la tasa de crecimiento de cobre lateral en la electrodeposición de cobre sobre un recubrimiento de polímero conductor proporcionado de acuerdo con el método de polimerización de la invención usando formulaciones de monómeros basadas en las composiciones de la invención. La tasa de crecimiento lateral se representa en función del contenido de oligómero de la formulación de monómero, según lo indicado por la absorción de radiación ir a 870 nm;

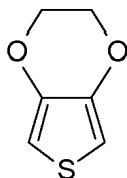
La Figura 2 es un gráfico de la formación de oligómeros frente al envejecimiento de una formulación de monómero de la invención, medida por absorción de radiación infrarroja a 870 nm.

Descripción de las realizaciones preferentes

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. Dichos 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, que es preferentemente sustrato de resina polimérica, formando de esta manera un polímero electroconductor sobre el mismo. La molécula aromática heterocíclica se obtiene de un anillo heteroaromático de 5 miembros con un anillo heterocíclico de heteroátomo (es decir, un anillo de 5 miembros con dos enlaces dobles) que tiene la estructura:



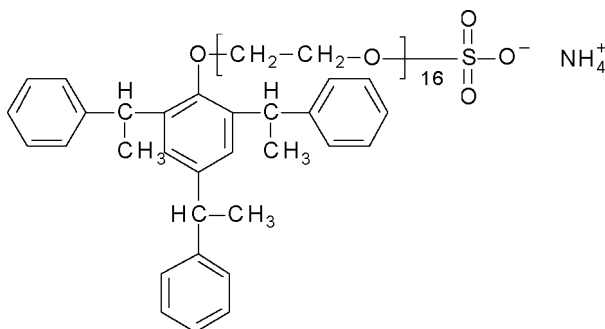
5 en la que: X es O, S, o N; y R1 y R2 son cada uno independientemente hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, tal como de 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alcoxi sustituido o no sustituido puede enlazarse al anillo heterocíclico de 5 miembros por el átomo de oxígeno. Por otra parte, R₁ y R₂ 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 elaborabilidad. Un sustituyente preferente 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 preferente debido a su excelente conductividad. La estructura del 3,4-etilendioxitiofeno preferente se muestra:



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

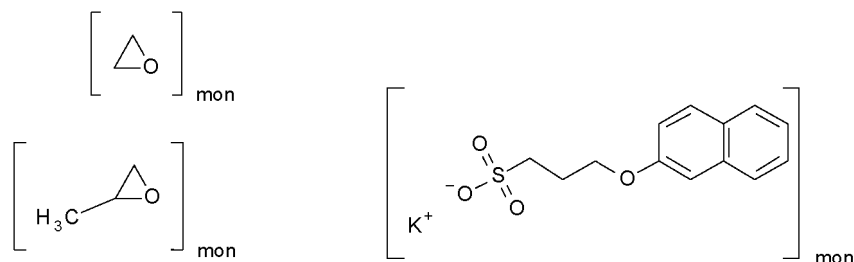
Como emulsionantes adecuados, la composición de la presente divulgación puede comprender tensioactivos no iónicos o aniónicos. Si bien los tensioactivos no iónicos han demostrado funcionar razonablemente bien, se prefieren los tensioactivos aniónicos puesto que la adición de tensioactivos aniónicos ayuda a reducir la formación de oligómeros no conductores de los monómeros polimerizables en la formulación de monómero. Los emulsionantes aniónicos adecuados son, por ejemplo, poliarilfenolalcoxilatos aniónicos y sus sales, un fenol sulfopolialcoxilado sustituido con aralquilo aniónico, por ejemplo, un fenol mono, di o tribencílico sulfopolietoxilado o sulfopolipropoxilado sustituido con tri-(1-feniletilo) o β-naftoles sulfoalquilados polialcoxilados aniónicos tales como naftoles polietoxilados o polipropoxilados sulfoetilados sulfopropilados o sulfohexilados y sus sales, por ejemplo, NH₄⁺, Na⁺, Li⁺ o sales de isopropilamonio.

Un emulsionante especialmente preferente es un producto disponible en el mercado de la compañía Rhodia SA con el nombre Soprophor 4D 384 que tiene una estructura molecular de acuerdo con la siguiente fórmula:

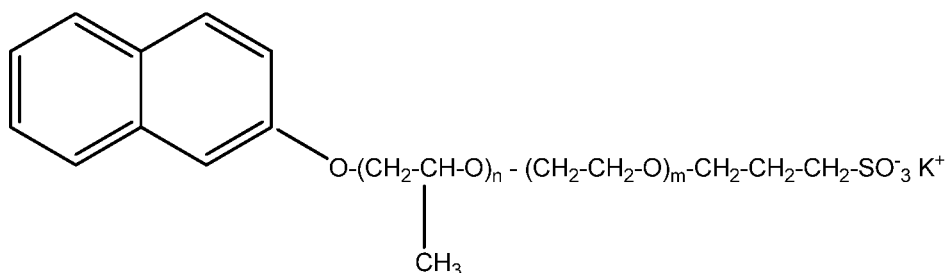


35 Otro emulsionante adecuado es un compuesto disponible en el mercado en Rhodia S.A. con el nombre Soprophor DSS/15, que corresponde a una sal de poli(oxi-1,2-etanodiol)alfa.-sulfo-.omega.-[bis(1-feniletil)fenoxi]-amonio.

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



que tiene la estructura



5

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

10 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 comúnmente en la fabricación de PCB. A pesar de que, en lo sucesivo, la descripción de la presente 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.

25 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 adecuados 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.

35 Los 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).

40 Además de los materiales anteriormente descritos, el sustrato puede comprender, por ejemplo, un material semiconductor tal como silicio, SiO_2 , o arseniuro de galio, o un óxido inorgánico tal como alúmina, titanio o zirconio.

45 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.

Como alternativa, la composición de catalizador inventiva se puede usar en un proceso de metalización para laminar la superficie completa 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/recubrimiento 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.

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

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 μm y que tienen mayor profundidad que anchura de modo que tienen proporciones de aspecto elevadas.

Las proporciones de aspecto son normalmente al menos 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 con la perforación de profundidad controlada, la perforación con láser o la perforación previa de las hojas individuales de la PCB antes de la laminación de cobre, para producir agujeros que conectan solo algunas de las capas de cobre, en lugar de pasar a través de la placa completa. 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.

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

Un proceso de metalización que usa la composición de la presente invención puede metalizar sustratos dieléctricos tal como la fibra de vidrio reforzada con sustratos de resinas epoxi usadas comúnmente en la fabricación de PCB. El proceso se puede aplicar para recubrir 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 para hacer que un sustrato no conductor sea electroconductor y susceptible del recubrimiento de cobre electrolítico incluyen:

1. Acondicionar una superficie expuesta de un sustrato dieléctrico (tal como una pared lateral de un orificio pasante o micropista) exponiendo el sustrato a una solución de acondicionamiento para hacer que la superficie expuesta sea 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.
4. Enjuagar con agua.
5. Catalizar la superficie expuesta oxidada con una solución de catalizador de la presente divulgación que comprende una molécula aromática heterocíclica polimerizable, un ácido, un emulsionante y al menos un ion metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio y/o iones alquilimidazolío para depositar un polímero electroconductor en la superficie expuesta oxidada del material dieléctrico y de esta manera hacer que esa superficie sea electroconductora.
6. Enjuagar con agua.

El sustrato puede después ser metalizado por exposición de las superficies del sustrato dieléctrico que tiene un polímero electroconductor sobre el mismo a un recubrimiento de cobre electrolítico que comprende un ánodo y una composición de recubrimiento 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 a modo de ejemplo que comprende nitrógeno incluye piridina, quinolina, pirrol, indol, acridina, isoquinolina, piridazina, pirimidina, quinoazolina, fenazina, cinolina, pteridina, carbazol, pirazol, imidazol, triazol, benzoimidazol, purina, isoindol,

derivados de los mismos y mezclas de los mismos. Las soluciones de acondicionamiento a modo 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.

- 5 La exposición de las superficies de materiales dieléctricos a la solución de acondicionamiento acondiciona las superficies para la oxidación en la etapa siguiente haciendo que las superficies sean 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 µm, o incluso inferiores a aproximadamente 50 µm, 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 humedezca 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 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.

- 20 La composición de iniciador en el proceso de metalización descrito anteriormente 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 preferente 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) (MnO₂) depositada sobre el mismo. Esta superficie sirve como oxidante también y se necesita para la polimerización posterior. Se consume MnO₂, 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 tensioactivos fluorados iónicos o no iónicos para mejorar la deposición de óxido de manganeso (IV).

- 35 El iniciador contiene generalmente ácido bórico como tampón, cuando se opera a pH 6. El ácido fosfórico se usa para el ajuste de pH durante la producción. Los constituyentes del iniciador se conocen en la técnica y se divulgan, por ejemplo, en el documento DE4113654.

- 40 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 MnO₂ sobre las superficies acondicionadas entre aproximadamente 1 mg/dm² y aproximadamente 10 mg/dm², tal como entre aproximadamente 4 mg/dm² y aproximadamente 6 mg/dm², 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.

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

- 50 La composición de catalizador se puede regular hasta un pH adecuado usando agentes tamponadores tales como sales de metal alcalino 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, metiletilcetona, 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.

- 60 La exposición de las superficies oxidadas del sustrato dieléctrico a la composición de catalizador inicia una reacción entre la película de MnO₂ 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 por 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 a modo de ejemplo están disponibles en Enthone Inc. (West Haven, Conn.) e incluyen Envision® HDI Catalyst 7350 y Envision® DMS-E Catalyst 7050.

- 65 La exposición de la superficie del sustrato de resina polimérica a la solución de 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 recubrimiento de cobre electrolítico, comprendiendo el baño una composición de recubrimiento de cobre electrolítico y un ánodo. La composición de recubrimiento 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.

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 en sulfato de cobre, concretamente, 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 estar 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 a modo 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 estar 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 estar 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 a modo de ejemplo, la concentración de iones Cu es de aproximadamente 40 g/l.

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

También se puede usar ion cloruro en el baño de recubrimiento electrolítico 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 mejorar la función de otros aditivos del baño. Las fuentes típicas de ion cloruro incluyen ácido clorhídrico y sales de metales alcalinos de cloruro, lo más normalmente cloruro de sodio. Se pueden añadir otros aditivos, que se conocen en la técnica, tales como abrillantadores, inhibidores y refinadores de grano. Los aditivos de recubrimiento de cobre electrolítico preferentes 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 aproximadamente 4 ml/l o aproximadamente 5 ml/l. Las fuentes de ácido en el baño de electrorecubrimiento incluyen ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido fosfórico y determinados ácidos poliméricos tales como ácido poliestireno sulfónico. Normalmente, en composiciones de electrorecubrimiento 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 preferente 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 preferente, un ácido polimérico, tal como ácido poliestireno sulfónico se puede añadir 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 generalmente 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 recubrimiento convencional sobre los sustratos conductores, así como al recubrimiento 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 se produce 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 recubrimiento 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 recubrimiento de cobre electrolítico a modo 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 recubrimiento de cobre electrolítico. Estas identidades y las concentraciones de los componentes de la composición de catalizador/composición de recubrimiento de cobre electrolítico son sustancialmente 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 recubrimiento 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. En una realización, el proceso de recubrir 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.
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.
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 contiene ácido poliestireno sulfónico), y al menos un ion metálico o nitrogenado seleccionado de entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio e iones alquilimidazolio.
7. Enjuagar con agua.
8. Recubrir electrolíticamente cobre sobre el polímero electroconductor sobre las superficies de las paredes de los orificios pasantes o micropistas mediante

(a) exposición del sustrato a un baño de recubrimiento electrolítico que comprende un ánodo y una composición de recubrimiento 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

(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 recubrir 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 recubrir 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. Adicionalmente, el proceso anteriormente descrito se puede usar también para recubrir un laminado de cobre sobre uno ambos lados y recubrir 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 recubrir 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.
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 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/recubrimiento electrolítico que comprende 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 poliestireno sulfónico), al menos un ion metálico o nitrogenado seleccionado de entre el grupo que consiste en iones litio, iones sodio, iones aluminio, iones berilio, iones bismuto, iones boro, iones indio e iones alquilimidazolio, 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.

7. Recubrir 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/dm², 5 minutos) al sustrato para depositar el cobre sobre las paredes de los orificios pasantes o micropistas.

Usando el método descrito anteriormente, se puede recubrir 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 más, el proceso que usa la composición de catalizador de la presente invención se puede usar para recubrir 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:

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.

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.

5. Irradiar la máscara con luz ultravioleta para hacer que el material fotorresistente sea soluble 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 generalmente carbonato de sodio). En este caso, se genera una imagen negativa, denominada tecnología de aditivos. El material fotorresistente se elimina cuando se forman pistas de cobre. En el recubrimiento sucesivo, el cobre se deposita en las "ranuras" entre el material resistente irradiado y los orificios pasantes o micropistas.

8. Recubrir electrolíticamente cobre sobre el patrón expuesto a un espesor de aproximadamente 5 micrómetros (también recubrir los orificios pasantes) usando el baño de recubrimiento de cobre electrolítico a pH 2. Para el recubrimiento posterior a 25 micrómetros (espesor normal), se pueden usar baños de cobre con alto contenido de ácido, desde aproximadamente 200 g/l hasta aproximadamente 250 g/l.

9. Proteger el patrón conductor de cobre con estaño-plomo u otro material resistente, que evita la oxidación y actúa como un patrón resistente.

10. Disolver el material fotorresistente restante con disolvente. (Normalmente en soluciones fuertemente alcalinas, como lo son las que están disponibles en el mercado.)

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.

En consecuencia, 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 revestido 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 también se puede usar para metalizar la superficie completa de un sustrato dieléctrico.

En otro aspecto, la presente divulgación se refiere a una capa de polímero conductora sobre un sustrato dieléctrico, caracterizada por que la capa polimérica comprende un ión metálico u otro ión metálico o nitrogenado seleccionado de entre el grupo que consiste en litio, sodio, aluminio, berilio, bismuto, boro, indio y alquilimidazolio. 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 o nitrogenados comprendidos en la composición se incorporan en la capa del polímero conductor. Sin desear quedar ligado por esta teoría, se cree 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.

El ión metálico o nitrogenado seleccionado de entre el grupo que consiste en litio, sodio, aluminio, berilio, bismuto, boro, indio y alquilimidazolio 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. La incorporación de estos iones en la superficie metálica se puede medir mediante métodos de análisis adecuados, como, por ejemplo, ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico), GDOES (espectroscopía de emisión óptica de descarga luminiscente), o AES (espectroscopía electrónica Auger).

5

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente divulgación.

La Figura 1 es una proyección que muestra la dependencia del crecimiento de cobre lateral de la concentración de oligómeros no conductores en la formulación de monómero (solución de catalizador) con la que se pone en contacto el sustrato dieléctrico para formar el recubrimiento de polímero conductor sobre el cual se deposita el cobre electrolíticamente.

10

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 Figura 1, el LCGR en una muestra para ensayo convencional (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 creciente en la composición catalizadora de oligómeros de los compuestos monoméricos a partir de los cuales se formará el polímero. Después de la deposición de la película polimérica conductora, las muestras para ensayo se recubren de cobre en un electrolito de cobre disponible en el mercado en ENTHONE Inc. con el nombre LP-1, durante 5 minutos a una densidad de corriente de 2A/dm². La concentración relativa de los oligómeros en la composición de catalizador 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 de 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 proporciona una evidencia del papel de los oligómeros no conductores en la composición de catalizador con respecto al proceso de recubrimiento de metal posterior. Los siguientes ejemplos no están de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

15

20

30 Ejemplo 1

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 (que contiene ácido poliestireno sulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

35

40 Ejemplo 2

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 (que contiene ácido poliestireno sulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 2,6 g de BeSO₄*4H₂O. 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

45

50 Ejemplo 3

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 (que contiene ácido poliestireno sulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 3,8 g de Al₂(SO₄)₃*16H₂O. 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

50

55

Ejemplo 4

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 (que contiene ácido poliestireno sulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 1,9 g de Li₂SO₄*1H₂O. 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

60

65

Ejemplo 5

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 (que contiene ácido poliestireno sulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 3,4-etilendioxitiofeno y emulsionante). A esta mezcla se añaden 2,95 g de Li_2CO_3 . 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

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 (que contiene ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 46 ml de ácido poliestireno sulfónico que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 75 kDa (disponible en el mercado con el nombre Versa TL 77 en AkzoNobel AB) y 15,5 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 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. Mediante 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 45 ml de ácido poliestireno sulfónico que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 1000 kDa (disponible en el mercado con el nombre Versa TL 501 en AkzoNobel AB) y 15,5 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 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. Mediante 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 23 ml de ácido poliestireno sulfónico que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 1.000 kDa (disponible en el mercado 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 H_2O) que tiene un peso molecular promedio de 75 kDa y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 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. Mediante 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo 10

En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden con agitación 23 ml de ácido poliestireno sulfónico que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 1.000 kDa (disponible en el mercado con el nombre Versa TL 501 en AkzoNobel AB), 23 ml de una solución de sal de ácido poli(4-estirenosulfónico) de sodio (30 % en peso en H_2O), disponible en el mercado con el nombre Versa TL 77 en AkzoNobel AB) que tiene un peso molecular promedio de 75 kDa y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 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. Mediante 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

65

Ejemplo 11

5 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 (que contiene ácido poliestirenosulfónico) y 15 ml de una solución acuosa que contiene 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

10 **Ejemplo 12**

15 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 (que contiene ácido poliestireno sulfónico) y 15 ml de una solución acuosa que contiene 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

20 **Ejemplo 13**

25 En un vaso de precipitados de 1000 ml, se proporcionan 500 ml de agua desionizada. Se añaden 45 ml de una mezcla de proporción 1:1 de ácido poliestireno sulfónico que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 25 kDa (disponible en el mercado con el nombre Versa TL 4 en AkzoNobel AB) y ácido maleico, y 15 ml de Envision® HDI Catalyst 7350A (que contiene 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. Mediante 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 de la composición de catalizador a 870 nm en los espectros UV-VIS después de varios días de período de vida en servicio se enumeran en la Tabla 1.

30 **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									

(continuación)

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
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								

Ejemplo 14

5 Se introdujo agua desionizada (500 ml) en un vaso de precipitados de 1000 ml. A continuación, con agitación, se añadió la composición A, (15 ml) que contiene 3-4-etilendioxitiofeno (3,4-EDT) y Soprophor TS29, y la composición B (46 ml) que comprende ácido poliestireno sulfónico que tiene un peso molecular de 75.000 Da y agua, comercializado con la designación comercial Versa TL 71, y agua desionizada (440 ml) al agua en el vaso de precipitados. Se continuó la agitación hasta que se observó una disolución completa.

10 Ejemplo 15

15 Se introdujo agua desionizada (500 ml) en un vaso de precipitados de 1000 ml. A continuación, con agitación, se añadió trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (triflato de EMI; 10 g), la composición A, (15 ml) que contiene 3-4-etilendioxitiofeno (3,4-EDT) y Soprophor TS29, y la composición B (45 ml) que comprende ácido poliestireno sulfónico que tiene un peso molecular de 75.000 Da y agua, comercializado con la designación comercial Versa TL 71, y agua desionizada (440 ml) al agua en el vaso de precipitados. Se continuó la agitación hasta que se observó una disolución completa.

Ejemplo 16

20 Se introdujo agua desionizada (500 ml) en un vaso de precipitados de 1000 ml. A continuación, con agitación, se añadió 1-hexil-3-metilimidazolio (HMI) (trifluorometilsulfonil) imida (9,9 g), composición A, (16 ml) que contiene 3-4-etilendioxitiofeno (3,4-EDT) y Soprophor TS29, y la composición B (46 ml) que comprende ácido poliestireno sulfónico que tiene un peso molecular de 75.000 Da y agua, comercializado con la designación comercial Versa TL 71, y agua desionizada (440 ml) al agua en el vaso de precipitados. Se continuó la agitación hasta que se observó una disolución completa. La solución permaneció turbia y de color blanco lechoso.

Ejemplo 17

30 Se introdujo agua desionizada (500 ml) en un vaso de precipitados de 1000 ml. A continuación, con agitación, se añadió sulfato de litio (2 g), sulfato de manganeso monohidrato (2 g), la composición A, (15 ml) que contiene 3-4-etilendioxitiofeno (3,4-EDT) y Soprophor TS29, y la composición B (46 ml) que comprende ácido poliestireno sulfónico que tiene un peso molecular de 75.000 Da y agua, comercializado con la designación comercial Versa TL 71, y agua desionizada (440 ml) al agua en el vaso de precipitados. Se continuó la agitación hasta que se observó una disolución completa.

Medición de los oligómeros

40 A intervalos de 2, 27, 86, 99 y 105 días después de su preparación, las diversas soluciones de catalizador preparadas de acuerdo con los Ejemplos 14, 15 y 17 se sometieron a análisis de absorción de UV-IS a 870 nm. Los resultados se exponen en la Tabla 2, a continuación:

Tabla 2

Período de vida en días	Ejemplo 14	Ejemplo 17	Ejemplo 15
D2	0,064	0,062	0,025
D27	2,947	0,670	0,317
D86	1,653*	0,385*	2,319
D99	1,892*	0,453*	2,875
D105	2,035*	0,514*	0,329*

* La medición se realiza con dilución 1:10, es decir, 1 ml de Cat y 9 ml de agua desionizada

5 Los datos en la Tabla 2 se representan en la Figura 2. A partir de estos datos, se calculó la tasa de aumento de la absorción en función del tiempo para cada uno de los Ejemplos 14, 15 y 17. La tasa de aumento de la absorción (pendiente) entre mediciones sucesivas de la absorción se expone en la Tabla 3.

Tabla 3

Período de vida en días	Ejemplo 14	Ejemplo 17	Ejemplo 15
2	0,032	0,031	0,013
27	0,109	0,025	0,012
86	0,192	0,045	0,027
99	0,191	0,046	0,029
105	0,194	0,049	0,031

10 El análisis de regresión lineal se puede aplicar para calcular las líneas de tendencia de formación de oligómeros, que producen las siguientes pendientes y coeficientes de correlación:

Tabla 4

Período de vida	Ejemplo 14	Ejemplo 17	Ejemplo 15
Pendiente	0,2045	0,0498	0,032
R ²	0,9928	0,9871	0,9781

15 Los cálculos muestran una buena concordancia en el caso de los Ejemplos 14 y 17. Solo en el caso del Ejemplo 15 hay una desviación apreciable. En este último caso, la pendiente no es lineal durante el período inicial, pero, desde el punto en el que la absorbancia alcanza 0,2, la pendiente es mayor. Para los otros dos sistemas, la pendiente es sustancialmente lineal en todas partes, por lo que el coeficiente de correlación es muy cercano a 1,0.

20 Tasas de deposición después de 105 días

Después de 105 días, cada una de las formulaciones de monómeros del Ejemplo 14 a 17 se usaron para proporcionar una capa de polímero conductora sobre un sustrato dieléctrico.

25 Los espesores de cobre depositados en la etapa de recubrimiento electrolítico se midieron en mm en la parte delantera y trasera con una regla en los bordes y en el centro de cada lado. Los tres valores de cada lado se suman y se dividen por 12. Estos dos valores medios también se suman y se dividen de nuevo por dos. Como resultado, la tasa de deposición por minuto, se proporciona en mm/min.

30 Durante la polimerización, las tasas de deposición promedio se determinaron en mm por minuto para cada uno de los Ejemplos 14-17. Los resultados se exponen a continuación en la Tabla 4 para polimerizaciones realizadas después de que las formulaciones de monómeros (soluciones de catalizador) hayan envejecido durante 105 días.

Tabla 5

Días	Ejemplo 14 [mm/min]	Ejemplo 17 [mm/min]	Ejemplo 15 [mm/min]	Ejemplo 16 [mm/min]
D105	0,3	2,3	1,5	2,3

Después de 105 días de envejecimiento, solo la composición catalizadora del Ejemplo 14 proporcionó una tasa de deposición insuficiente. Todas los demás son al menos marginalmente aceptables.

5

Resultado de la medición de conductividad IS 410

Además de la tasa de deposición, la conductividad del depósito de polímero de poli(3,4-etilendioxitiofeno) para cada uno de los Ejemplos 14-17 se determinó mediante el método de cuatro puntos. Los resultados se exponen en las tablas a continuación.

10

Ejemplo 14	Tensión [V]	Corriente [μ A]	Resistencia [Ω]	Tasa de deposición [mm/min]
VS izquierda	-0,11	0		0,3
VS centro	-0,15	0		0,3
VS derecha	-0,09	0		0,3
RS izquierda	-0,05	0		0,3
RS centro	-0,04	0		0,3
RS derecha	-0,01	0		0,3

La resistencia está muy por encima de 1000000 Ω .

Ejemplo 17	Tensión [V]	Corriente [mA]	Resistencia [Ω]	Tasa de deposición [mm/min]
VS izquierda	-1,05	0,030	35000	2,3
VS centro	-0,98	0,032	30630	2,3
VS derecha	-1,13	0,033	34250	2,3
RS izquierda	-0,77	0,0187	41180	2,3
RS centro	-0,74	0,0217	34110	2,3
RS derecha	-0,74	0,0215	34420	2,3

15

En la parte delantera el ejemplo tiene una media de 33 300 Ω de resistencia. En la parte posterior se encuentra la resistencia promedio de 36 570 Ω .

Ejemplo 15	Tensión [V]	Corriente [mA]	Resistencia [Ω]	Tasa de deposición [mm/min]
VS izquierda	-0,99	0,0172	57560	1,6
VS centro	-1,07	0,0228	46930	1,6
VS derecha	-1,30	0,0253	51390	1,6
RS izquierda	-0,88	0,0173	50870	1,3
RS centro	-0,90	0,0168	53580	1,3
RS derecha	-0,58	0,0111	52260	1,3

[00102] En la parte delantera el ejemplo tiene una media de 51 960 Ω de resistencia. En la parte posterior se encuentra la resistencia promedio de 52 240 Ω . La resistencia es aproximadamente dos veces más alta que el Ejemplo 17.

Ejemplo 16	Tensión [V]	Corriente [mA]	Resistencia [Ω]	Tasa de deposición [mm/min]
VS izquierda	-1,02	0,1114	9160	2,5
VS centro	-0,92	0,1054	8730	2,5
VS derecha	-1,00	0,0982	10190	2,5
RS izquierda	-0,95	0,0787	12080	2,1
RS centro	-0,90	0,0912	9870	2,1
RS derecha	-0,68	0,0733	9280	2,1

5 En la parte delantera la resistencia media fue de 9360 Ω . En la parte posterior se encuentra el promedio que fue de 10 410 Ω , significativamente más bajo que en todos los demás experimentos. No obstante, la tasa de deposición no fue significativamente mejor. Esto también se confirma en experimentos anteriores.

10 **Ejemplos 18-20**

Se proporcionaron recubrimientos de polímeros conductores sobre un sustrato dieléctrico de acuerdo con el método descrito respectivamente en los Ejemplos 14-17.

15 Resultado de la deposición IS EN 156 ML

Después de 105 días, cada una de las formulaciones de monómeros de los Ejemplos 18-21 se usaron para proporcionar una capa de polímero conductora sobre un sustrato dieléctrico.

20 Las tasas de deposición expresadas en mm/min se midieron de la siguiente manera.

Los espesores de cobre depositados en la etapa de recubrimiento electrolítico se midieron en mm en la parte delantera y trasera con una regla en los bordes y en el centro de cada lado. Los tres valores de cada lado se suman y se dividen por 12. Estos dos valores medios también se suman y se dividen de nuevo por dos. Como resultado, la tasa de deposición por minuto, se proporciona en mm/min.

25 Durante la polimerización, las tasas de deposición promedio se determinaron en mm por minuto para cada uno de los Ejemplos 18-21. Los resultados se exponen a continuación en la Tabla 4 para polimerizaciones realizadas después de que las formulaciones de monómeros (soluciones de catalizador) hayan envejecido durante 105 días.

30 Se determinaron las siguientes tasas de deposición promedio, expresadas en mm por minuto.

Días	Ejemplo 18 [mm/min]	Ejemplo 21 [mm/min]	Ejemplo 19 [mm/min]	Ejemplo 20 [mm/min]
D105	0,4	2,0	1,0	2,1

35 Después de 105 días de tiempo, se experimentó una tasa de deposición insuficiente solo en el Ejemplo 18 en el que la polimerización se llevó a cabo en ausencia de un ion metálico o nitrogenado del tipo descrito anteriormente en el presente documento. Las tasas de deposición para los Ejemplos 19-21 fueron todas al menos marginalmente aceptables.

40 Resultado de la medición de la conductividad IS EN 156 ML

Además de la deposición, se determinó la conductividad por el método de los cuatro puntos.

ES 2 718 822 T3

Exp. 18	Tensión [V]	Corriente [μ A]	Resistencia [Ω]	Tasa de deposición [mm/min]
VS izquierda	-0,45	0,1	4500000	0,4
VS centro	-0,02	0		0,4
VS derecha	-0	0		0,4
RS izquierda	-2,36	0,4	5900000	0,3
RS centro	-1,16	0,2	5800000	0,3
RS derecha	-0,23	0,1	2300000	0,3

La resistencia está muy por encima de 1000000 Ω .

Exp. 21	Tensión [V]	Corriente [mA]	Resistencia [Ω]	Tasa de deposición [mm/min]
VS izquierda	-1,26	0,0534	23600	2,0
VS centro	-1,52	0,0658	23100	2,0
VS derecha	-1,34	0,0527	25430	2,0
RS izquierda	-1,30	0,1157	11240	1,9
RS centro	-1,44	0,1426	10100	1,9
RS derecha	-1,32	0,1127	11720	1,9

5 En la parte delantera el ejemplo tiene una media de 24 050 Ω de resistencia. En la parte posterior se encuentra la resistencia promedio de 11 020 Ω . La resistencia en la parte posterior es la mitad de alta que en la parte delantera. Además, la resistencia es mucho menor que en el Ejemplo 18.

Exp. 19	Tensión [V]	Corriente [mA]	Resistencia [Ω]	Tasa de deposición [mm/min]
VS izquierda	-1,16	0,0556	20870	1,0
VS centro	-1,22	0,0724	16850	1,0
VS derecha	-1,23	0,0681	18070	1,0
RS izquierda	-1,09	0,0612	17810	1,0
RS centro	-1,10	0,0678	16230	1,0
RS derecha	-1,24	0,0623	19910	1,0

10 En la parte delantera el ejemplo tiene una media de 18 600 Ω de resistencia. En la parte posterior se encuentra la resistencia promedio de 17 990 Ω . La resistencia es similar al Ejemplo 21, pero la tasa de deposición es significativamente menor.

Exp. 20	Tensión [V]	Corriente [mA]	Resistencia [Ω]	Tasa de deposición [mm/min]
VS izquierda	-1,09	1,002	1090	2,0
VS centro	-1,06	1,278	830	2,0

15

(continuación)

Exp. 20	Tensión [V]	Corriente [mA]	Resistencia [Ω]	Tasa de deposición [mm/min]
VS derecha	-1,04	1,120	930	2,0
RS izquierda	-0,64	0,712	900	2,1
RS centro	-0,67	0,826	820	2,1
RS derecha	-0,81	0,818	990	2,1

En la parte delantera la resistencia media fue de 950 Ω . En la parte posterior se encuentra la resistencia media de 910 Ω . De nuevo, la resistencia es, con mucho, la más baja, pero la tasa de deposición es comparable al Ejemplo 21, que tiene una resistencia de aproximadamente 18000 Ω .

5

Cuando se introducen elementos de la presente invención o la o las realizaciones preferentes de la misma, los artículos "un", "uno" "una", "el", "la" y "dicho", "dicha" pretenden hacer referencia a uno o más de los elementos. Las expresiones "que comprende", "que incluye" y "que tiene" pretenden ser incluyentes y hacen referencia a que puede haber elementos adicionales además de los elementos enumerados.

10

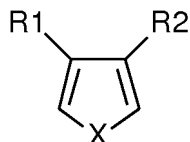
Como se puede hacer varios cambios en lo anterior sin desviarse del alcance de la invención, se pretende que todas las materias contenidas en la descripción anterior y mostradas en los dibujos adjuntos se interpreten como ilustrativas y de ninguna manera en sentido limitativo. El alcance de la invención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

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición para la formación de polímeros electroconductores sobre la superficie de un sustrato dieléctrico, comprendiendo la composición al menos una molécula aromática heterocíclica 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 y que es capaz de formar un polímero conductor, un emulsionante y un ácido, **caracterizada por que** la composición comprende al menos iones alquilimidazolio en una concentración de entre 0,002 mol/l y 0,8 mol/l, y en donde el emulsionante se selecciona de entre el grupo que consiste en una sal de un naftol polialcoxilado sulfoalquilado o una sal de un fenol sulfopolialcoxilado sustituido con aralquilo.

10

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ácido comprende al menos un ácido y/o una sal de un ácido seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido alquil sulfónico, ácido sulfónico polimérico, ácido poliestireno sulfónico, ácido polifosfórico, ácido isetiónico, ácido sulfosuccínico, ácido aril sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico.

15

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

20

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

25

5. Una composición como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además iones de manganeso.

30

6. Un método de metalización de 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 1-5, para formar un polímero electroconductor sobre la superficie del sustrato dieléctrico; y depositar electrolíticamente un metal sobre dicho polímero electroconductor.

35

7. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en un proceso para la deposición electrolítica de un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en cobre, estaño, plata, oro y platino.

