

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 587 967 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
10.05.2006 Bulletin 2006/19

(21) Numéro de dépôt: **03782026.3**

(22) Date de dépôt: **24.12.2003**

(51) Int Cl.:
C23C 18/30 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/BE2003/000229

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2004/061157 (22.07.2004 Gazette 2004/30)

(54) **DISPERSION PHOTOSENSIBLE A VISCOSITE AJUSTABLE POUR LE DEPOT DE METAL SUR UN SUBSTRAT ISOLANT ET SON UTILISATION**

PHOTOSENSITIVE DISPERSION MIT EINSTELLBARER VISKOSITÄT FÜR DIE ABSCHIEDUNG VOM METALL AUF EINEM NICHTLEITENDEN SUBSTRAT UND IHRE VERWENDUNG

PHOTOSENSITIVE DISPERSION WITH ADJUSTABLE VISCOSITY FOR METAL DEPOSITION ON AN INSULATING SUBSTRATE AND USE OF SAME

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
LT

(30) Priorité: **03.01.2003 BE 200300007**

(43) Date de publication de la demande:
26.10.2005 Bulletin 2005/43

(73) Titulaire: **Semika S.A.**
1724 Luxembourg (LU)

(72) Inventeurs:
• **DUPUIS, Olivier**
B-1435 Hevillers (BE)
• **DELVAUX, Mary-Helene**
B-1435 Hevillers (BE)

(74) Mandataire: **Schmitz, Yvon et al**
Gevers & Vander Haeghen,
Holidaystraat 5
1831 Diegem (BE)

(56) Documents cités:
WO-A-95/18879

EP 1 587 967 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention est relative à une dispersion photosensible à viscosité ajustable pour le dépôt de métal sur un substrat isolant et à son utilisation.

[0002] Le brevet EP 0 687 311 de la déposante concerne une résine polymérique à viscosité et pH ajustables pour le dépôt de palladium catalytique sur un substrat, comprenant, en combinaison, un sel de palladium, un complexant du type acide carboxylique ou chlorure, un polymère contenant des groupes hydroxyle et/ou carboxyle soluble dans l'eau, un composé basique et un solvant choisi parmi l'eau, le méthanol et l'éthanol, la valeur de pH étant comprise entre 1 et 10, ainsi qu'à ses applications pour le dépôt de palladium catalytique sur la surface de substrat et pour la métallisation de ces surfaces. Bien que ce type de résine polymérique au palladium se soit révélée avantageuse dans un grand nombre d'applications de métallisation de substrats polymériques et autres, notamment en raison de sa stabilité dans le temps et de l'ajustabilité de ses viscosité et pH, elle présente cependant un certain nombre d'inconvénients, parmi lesquels, l'utilisation obligatoire de palladium qui est un métal noble à la fois coûteux et extrêmement fluctuable sur le marché et le passage obligatoire par un bain autocatalytique (electroless) pour la métallisation du substrat non conducteur et également en raison du fait que la photosensibilité de la résine est réduite à une gamme de longueurs d'onde étroite comprises entre 190 et 300 nm, limitant ainsi fortement le type d'applications envisageables et la source de rayonnement utilisable à cet égard.

[0003] Un des buts essentiels de la présente invention consiste, par conséquent, à remédier aux inconvénients précités et à présenter une dispersion photosensible à viscosité ajustable ne nécessitant plus obligatoirement l'utilisation d'un métal noble tel que le palladium et faisant appel également à d'autres métaux plus communs et moins coûteux et dont la photosensibilité est élargie à une gamme de longueurs d'onde entre 190 et 450 nm et demandant une énergie d'irradiation beaucoup plus faible que les résines polymériques connues jusqu'ici, inférieure à 100 mJ/cm² et ne nécessitant pas le passage obligatoire par un bain autocatalytique pour la métallisation du substrat, permettant dès lors une métallisation électrolytique directe.

[0004] A cet effet, suivant l'invention, la dispersion photosensible comprend, en combinaison, un pigment conférant des propriétés d'oxydoréduction sous irradiation lumineuse, un sel métallique, un complexant pour le sel métallique, une formulation polymérique filmogène liquide, un composé basique, un solvant organique et de l'eau.

[0005] Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, le pigment est du dioxyde de titane et est sous la forme d'une fine poudre.

[0006] Suivant une autre forme de réalisation avantageuse, le sel métallique est un sel de métal de transition et notamment choisi dans le groupe comprenant le cuivre, l'or, le platine, le palladium, le nickel, le cobalt, l'argent, le fer, le zinc, le cadmium, le ruthénium et le rhodium, et est préférentiellement le chlorure de cuivre (II), le sulfate de cuivre (II), le chlorure de palladium (II), le chlorure de nickel (II) ou un mélange d'au moins deux de ces sels.

[0007] Suivant encore une autre forme de réalisation avantageuse de l'invention, la formulation polymérique filmogène liquide est sous la forme d'une solution ou émulsion, et notamment d'une solution du type alkyle, acrylique, polyester ou époxy, d'une émulsion acrylique ou d'un mélange de celles-ci.

[0008] La présente invention concerne également un procédé de dépôt de métal sur la surface d'un substrat isolant, à l'aide de la dispersion photosensible, qui consiste à appliquer ladite dispersion sous la forme d'un film sur le substrat d'une manière sélective ou non, à sécher le film appliqué sur ledit substrat et à irradier à l'aide d'un rayonnement ultraviolet et/ou laser d'une gamme de longueurs d'onde comprises entre 190 et 450 nm et d'une énergie comprise entre 25 mJ/cm² et 100 mJ/cm² jusqu'à l'obtention d'une couche de métal sélective ou non sur le substrat.

[0009] D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description ci-après, à titre d'exemple non limitatif, de dispersions photosensibles suivant l'invention et de leurs applications pour le dépôt de métal sur la surface de substrat isolant ainsi que pour la métallisation de ces surfaces.

[0010] Comme on l'a déjà précisé précédemment, le but des dispersions photosensibles à viscosité variable de l'invention est de remplacer les solutions et résines polymériques au palladium connues jusqu'à présent, dont les inconvénients principaux ont été précisés, et de développer des dispersions photosensibles à viscosité ajustable et d'une applicabilité beaucoup plus étendue que les résines connues, comprenant, en combinaison, un pigment conférant des propriétés d'oxydoréduction sous irradiation lumineuse, un sel métallique, un complexant pour le sel métallique, une formulation polymérique filmogène liquide, un composé basique, un solvant organique et de l'eau.

[0011] On entend par l'expression "pigment conférant des propriétés d'oxydoréduction sous irradiation lumineuse" tout pigment capable de former en surface un système oxydoréducteur sous irradiation lumineuse. En fait, une particule de pigment est un semi-conducteur et lorsque celle-ci est soumise à un rayonnement choisi, l'énergie de ces rayonnements va permettre la formation d'une particule pigmentaire oxydoréductrice. C'est ainsi que la particule formée de la sorte va pouvoir effectuer simultanément les deux réactions suivantes, à savoir la réduction d'une espèce cationique adsorbée en surface et l'oxydation d'une espèce ionique adsorbée en surface. Ces pigments sont utilisés sous la forme de poudres finement divisées, généralement d'une taille de particule allant de 10 nanomètres à 10 micromètres, avantageusement d'une taille de particule de 15 nanomètres à 1 micromètre. Le dioxyde de titane est le pigment convenant

le mieux à cet effet.

[0012] Le métal du sel métallique est avantageusement un métal de transition, et est plus particulièrement, le cuivre, l'or, le platine, le palladium, le nickel, le cobalt, l'argent, le fer, le zinc, le cadmium, le ruthénium ou le rhodium ou un mélange d'au moins deux de ceux-ci. Des sels métalliques particulièrement avantageux sont le chlorure de cuivre (II),

[0013] Suivant l'invention, on entend par l'expression "formulation polymérique filmogène liquide" que le polymère est sous la forme d'une solution ou émulsion ou de toute composition analogue et sert en fait d'agent de réglage de la viscosité de la dispersion photosensible de manière à obtenir ainsi un film continu et homogène à la surface du substrat à l'aide de différents moyens d'enduction tels que pulvérisation, trempage, application au rouleau, sérigraphie, tempographie ou analogue. De plus, ce polymère participe également à la réaction d'oxydoréduction. En fait, le pigment rendu semi-conducteur sous l'irradiation lumineuse réduit les cations métalliques du sel métallique mais, pour que cette réaction soit efficace, le pigment doit également oxyder un autre composé, rôle qui est tenu dans le cas présent par un film solide duquel tous les solvants ont été évaporés lors du séchage après enduction. Dès lors, le pigment d'une part réduit les cations métalliques mais d'autre part oxyde le substrat, pour les particules de pigment qui sont en contact avec celui-ci, assurant ainsi une bonne adhérence, ainsi que la matrice polymérique filmogène pour les particules qui ne sont pas en contact avec le substrat, assurant ainsi une bonne efficacité de la réaction en film "solide". Des exemples de formulations sont les solutions polymériques filmogènes du type alkyle, acrylique, polyester et époxy, et les émulsions acryliques telles que celles habituellement utilisées dans la préparation d'alcalins, de détergents, de peintures et d'encres, et les mélanges de ces solutions et/ou émulsions.

[0014] Le complexant pour sel métallique est avantageusement du type acide carboxylique, chlorure ou sulfate. Ce complexant, en se coordonnant au sel métallique, a pour but de solubiliser celui-ci. Des exemples de complexants du type acide carboxylique sont l'acide tartrique, l'acide citrique, leurs dérivés et les mélanges d'au moins deux de ces composés.

[0015] Le composé basique utilisé dans le cadre de la dispersion photosensible sert à neutraliser tous les acides présents dans celle-ci et à régler le pH au-delà de 7. L'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'ammoniaque et leurs mélanges sont des exemples de bases utilisables. On pourrait également envisager l'utilisation d'un sel basique tel que le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de calcium et leurs mélanges. Des mélanges d'une base et d'un sel basique sont également envisageables.

[0016] Le solvant organique et l'eau ont un rôle important à jouer dans le cadre de la dispersion photosensible de l'invention. Le solvant organique sera choisi parmi les éthers, esters, cétones, alcools, seuls ou en mélange. Le rôle des solvants organique est multiple. Ils assurent notamment une bonne adhérence du film sur le substrat isolant et ainsi un bon accrochage du pigment sur le substrat, une bonne formation des films, un séchage rapide ou encore une bonne dispersion des différents composants dans la peinture catalytique. Les solvants sont avantageusement utilisés en mélange de manière à doser la propriété relative à chacun vis-à-vis de leur rôle respectif dans le produit, pour la formation du film ou sur le substrat. Des exemples de solvants utilisés isolément ou en mélange sont le dioxanne, la cyclohexanone, l'acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle, les mélanges d'isomères d'éther méthylique de dipropylène glycol, les mélanges d'isomères d'éther méthylique de dipropylène glycol, et les mélanges d'au moins deux de ceux-ci. L'eau est avantageusement de l'eau désionisée. La présence de l'eau en quantité plutôt faible est également importante. En effet, celle-ci rend la dispersion photosensible moins corrosive que la plupart des formulations de la technique antérieure et permet une facilité d'application en toutes circonstances par sa formulation proche d'une peinture. La présence de solvant(s) organique(s) permet également d'éviter les prétraitements chimiques et/ou mécaniques de la surface du substrat et un meilleur contrôle sur la température d'évaporation que dans le cas des solutions aqueuses contenant une proportion beaucoup plus importante d'eau.

[0017] Comme ajouts compatibles avec la dispersion photosensible de l'invention, on ajoutera avantageusement ainsi qu'on l'a déjà précisé précédemment, un ou des mélanges d'agents mouillant et/ou dispersant. L'agent mouillant est un agent modificateur de la tension de surface et a pour but de réduire celle-ci en formant une couche adsorbée ayant une tension de surface intermédiaire entre les phases liquide/liquide ou liquide/solide. Des agents mouillants intéressants sont les silanes, les esters de polymères fluoroaliphatiques ou encore les produits à haut pourcentage en 2-butoxyéthanol. Des produits du commerce typiques sont le Dapro U99 fabriqué par la société Daniel Product et le Schwego-wett (marques déposées). L'agent dispersant est avantageusement un dispersant pour pigment compatible avec les polymères acryliques, polyesters et époxydes. Il améliore la dispersion des particules solides de pigment pouvant être présentes dans la peinture catalytique. Des exemples d'agents dispersants sont le Disperse-AYD W-33 (mélange d'agents tensioactifs non ionique et anionique en solution dans de l'eau) et le Deuteron ND 953 (solution aqueuse de polyaldéhydecarbonate de sodium) (marques déposées), respectivement fabriqués par les sociétés Elementis et Deuteron.

[0018] En ce qui concerne les concentrations des différents composants de la dispersion photosensible ou peinture catalytique de l'invention, celles-ci dépendront bien entendu de la nature de ces composants et du solvant utilisé. Toutefois, on utilisera d'une manière générale, suivant l'invention, le pigment et plus particulièrement le dioxyde de

titane en une concentration, en pourcentage en poids, de 1 à 50 % et de préférence de 5 à 25 %, le sel métallique en une concentration, en pourcentage en poids, de 0,01 à 5 % et de préférence de 0,05 à 1 %, le complexant en une concentration, en pourcentage en poids, de 0,01 à 10 % et de préférence de 0,1 à 1 %, la solution et/ou émulsion polymérique filmogène en une concentration, en pourcentage en poids, de 1 à 50 % et de préférence de 5 à 25 %, la base en une concentration, en pourcentage en poids, de 0,01 à 5 % et de préférence de 0,1 à 1 %, le solvant organique en une concentration, en pourcentage en poids, de 0,1 à 55 % et de préférence de 1 à 40 % et l'eau en une concentration, en pourcentage en poids, de 1 à 15 %. La concentration en agent mouillant, en pourcentage en poids, est de 0,1 à 5 % et de préférence de 0,25 à 1,0 %, et la concentration en agent dispersant, en pourcentage en poids, est de 0,1 à 15 % et de préférence de 0,2 à 2 %.

[0019] La préparation des dispersions photosensibles de l'invention se fait suivant un simple processus de mélange de la totalité des différents constituants qu'elle contient. L'ordre d'addition de chacun de ces constituants est sans importance et n'a pas de conséquence sur les propriétés intrinsèques de la dispersion. En fait, on mélange tous les composants constituant la dispersion photosensible, à savoir le pigment, le sel métallique, le complexant, la formulation polymérique filmogène liquide, le composé basique, le solvant organique et l'eau ainsi que les éventuels ajouts et on applique ladite dispersion sous la forme d'un film sur le substrat d'une manière sélective ou non en fonction de l'application envisagée. Ensuite, on sèche le film appliqué sur le substrat et on irradie à l'aide d'un rayonnement ultraviolet et/ou laser d'une gamme de longueurs d'onde comprises entre 190 et 450 nm et d'une énergie comprise entre 25 mJ/cm² et 100 mJ/cm² jusqu'à l'obtention d'une couche de métal sélective ou non sur le substrat.

[0020] On donne ci-après des exemples de dispersions photosensibles de l'invention ainsi que leurs techniques de mise en oeuvre.

Exemple 1

[0021] Peinture catalytique au palladium pour la métallisation sélective ou non d'un substrat polymérique.

Composition de la dispersion	Concentration en % en poids
Dioxyde de titane en poudre finement divisée	5 à 25
Dioxanne	10 à 30
Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle	25 à 40
Mélange d'isomères d'éther méthylique de dipropylène glycol	1 à 15
Disperse-AYD® W33 ¹⁾	0,2 à 2
Joncryn® 537 ²⁾	5 à 25
Mélange d'isomères d'éther méthylique de tripropylène glycol	1 à 5
Dapro® U99 ³⁾	0,25 à 1
Chlorure de palladium (II) (sel métallique)	0,05 à 1
Acide tartrique (complexant)	0,1 à 1
Ammoniaque (base)	0,1 à 1
Eau désionisée	1 à 15
1) Agent dispersant fabriqué par la société Elementis : mélange d'agents tensioactifs non ionique et anionique dans de l'eau. 2) Emulsion polymérique acrylique filmogène, fabriquée par la société Johnson Polymer, marque déposée. 3) Agent mouillant fabriqué par la société Daniel Product : modificateur de tension interfaciale sans silicone.	

[0022] La peinture ou dispersion catalytique est appliquée sur un substrat polymérique, sans aucun prétraitement préalable de ce dernier, par trempage, pulvérisation, application au rouleau ou tampographie et est ensuite séchée à l'air pendant quelques secondes. Le film ainsi obtenu est irradié à l'aide de lampes UV communément utilisées et/ou de laser et ayant un spectre compris entre 250 et 450 nm, le temps nécessaire pour que le film reçoive une énergie minimale de 25 mJ/cm². Si une métallisation sélective est désirée, cette irradiation se fera au travers d'un masque. Il en résulte le dépôt d'une couche de palladium catalytique sélective ou non. Dans le cas d'une métallisation sélective,

les parties non irradiées sont solubilisées dans de l'eau. Une surcharge métallique par galvanoplastie est alors rendue possible, le substrat étant rendu conducteur.

Exemple 2

[0023] Peinture catalytique au cuivre pour la métallisation sélective ou non d'un substrat polymérique.

Composition de la dispersion	Concentration en % en poids
Dioxyde de titane en poudre finement divisée	5 à 25
Dioxanne	10 à 30
Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle	25 à 40
Mélange d'isomères d'éther méthylique de dipropylène glycol	1 à 15
Disperse-AYD® W33 ¹⁾	0,2 à 2
Joncry® 537 ²⁾	5 à 25
Mélange d'isomères d'éther méthylique de tripropylène glycol	1 à 5
Dapro® U99 ³⁾	0,25 à 1
Chlorure de palladium (II) (sel métallique)	0,05 à 1
Acide citrique (complexant)	0,1 à 1
Ammoniaque (base)	0,1 à 1
Eau désionisée	1 à 15
1) Agent dispersant fabriqué par la société Elementis : mélange d'agents tensioactifs non ionique et anionique dans de l'eau. 2) Emulsion polymérique acrylique filmogène, fabriquée par la société Johnson Polymer, marque déposée. 3) Agent mouillant fabriqué par la société Daniel Product : modificateur de tension interfaciale sans silicone.	

[0024] On procède comme dans l'Exemple 1. Il en résulte le dépôt d'une couche de palladium catalytique sélective ou non. Dans le cas d'une métallisation sélective, les parties non irradiées sont solubilisées dans de l'eau. Une surcharge métallique par galvanoplastie est alors rendue possible.

[0025] En fait, le sel métallique pourrait être remplacé dans les concentrations indiquées par tous les sels cités spécifiquement, à savoir le sulfate de cuivre (II) et les chlorures de palladium et nickel (II).

[0026] Les substrats testés dans le cadre des exemples précités sont des matières plastiques courantes telles que l'ABS, l'ABS-PC (polycarbonate), certains polyamides, les matières époxy, les polycarbonates et analogue.

[0027] Outre les avantages clairement définis de la dispersion photosensible de l'invention comparativement aux résines polymériques ou autres formulations connues on notera que la dispersion est une formulation extrêmement proche d'une peinture la rendant facilement applicable en toutes circonstances. De plus, outre le fait qu'il n'est plus nécessaire de recourir à un prétraitement chimique et/ou mécanique du substrat isolant de manière à obtenir une bonne adhérence du dépôt métallique final de par l'oxydation sélective contrôlée de la surface du substrat par le pigment, la dispersion ou peinture catalytique photosensible de l'invention ne présente aucune corrosivité à l'inverse des formulations de la technique antérieure qui sont toutes très corrosives.

[0028] Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

Revendications

1. Dispersion photosensible à viscosité ajustable pour le dépôt de métal sur un substrat isolant, **caractérisée en ce qu'elle** comprend, en combinaison, un pigment conférant des propriétés d'oxydoréduction sous irradiation lumineuse, un sel métallique, un complexant pour le sel métallique, une formulation polymérique filmogène liquide, un composé basique, un solvant organique et de l'eau.

2. Dispersion suivant la revendication 1, **caractérisée en ce que** ledit pigment est du dioxyde de titane.
3. Dispersion suivant la revendication 2, **caractérisée en ce que** le pigment d'oxyde de titane est sous la forme de
5 poudre d'une taille de particule de 10 nanomètres à 10 micromètres, avantageusement de 15 nanomètres à 1 micromètre.
4. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le sel métallique est un sel de métal de transition.
- 10 5. Dispersion suivant la revendication 4, **caractérisée en ce que** le métal de transition est choisi dans le groupe comprenant le cuivre, l'or, le platine, le palladium, le nickel, le cobalt, l'argent, le fer, le zinc, le cadmium, le ruthénium et le rhodium.
- 15 6. Dispersion suivant la revendication 5, **caractérisée en ce que** le sel de métal de transition est choisi parmi le chlorure de cuivre (II), le sulfate de cuivre (II), le chlorure de palladium (II), le chlorure de nickel (II) et les mélanges d'au moins deux de ceux-ci.
7. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le complexant pour le sel métallique est du type acide carboxylique, chlorure ou sulfate.
20
8. Dispersion suivant la revendication 7, **caractérisée en ce que** le complexant du type acide carboxylique est de l'acide tartrique, de l'acide citrique, un dérivé de ceux-ci ou leur mélange.
- 25 9. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** la formulation polymérique filmogène liquide est une solution ou émulsion.
10. Dispersion suivant la revendication 9, **caractérisée en ce qu'elle** comprend comme formulation polymérique filmogène, une solution du type alkyle, acrylique, polyester ou époxy, une émulsion acrylique ou un mélange de celles-ci.
30
11. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** le composé basique est une base, un sel basique ou un mélange de ceux-ci.
12. Dispersion suivant la revendication 11, **caractérisée en ce que** le composé basique est une base choisie parmi
35 l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque.
13. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** le solvant organique est choisi dans le groupe comprenant les éthers, les esters, les cétones, les alcools et leurs mélanges.
- 40 14. Dispersion suivant la revendication 13, **caractérisée en ce que** le solvant organique est choisi parmi le dioxanne, la cyclohexanone, l'acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle, un mélange d'isomères d'éther méthylique de dipropylène glycol, un mélange d'isomères d'éther méthylique de tripropylène glycol et les mélanges d'au moins deux de ceux-ci.
- 45 15. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisée en ce qu'elle** comprend de l'eau désionisée.
16. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisée en ce qu'elle** comprend de plus au moins un agent mouillant, un agent dispersant ou un mélange de ceux-ci.
- 50 17. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 2 à 16, **caractérisée en ce que** la concentration en dioxyde de titane, en pourcentage en poids, est de 1 à 50 % et de préférence de 5 à 25 %.
18. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisée en ce que** la concentration en sel métallique, en pourcentage en poids, est de 0,01 à 5 % et de préférence de 0,05 à 1 %.
55
19. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** la concentration en complexant, en pourcentage en poids, est de 0,01 à 10 % et de préférence de 0,1 à 1 %.

20. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 19, **caractérisée en ce que** la concentration en formulation polymérique filmogène, en pourcentage en poids, est de 1 à 50 % et de préférence de 5 à 25 %.
21. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 12 à 20, **caractérisée en ce que** la concentration en base, en pourcentage en poids, est de 0,01 à 5 % et de préférence de 0,1 à 1 %.
22. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 21, **caractérisée en ce que** la concentration en solvant organique, en pourcentage en poids, est de 0,1 à 55 % et de préférence de 1 à 40 %.
23. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 22, **caractérisée en ce que** la concentration en eau, en pourcentage en poids, est de 1 à 15 %.
24. Procédé de dépôt de métal sur la surface d'un substrat isolant, à l'aide de la dispersion photosensible suivant l'une quelconque des revendications 1 à 23, **caractérisé en ce qu'il** comprend l'application de ladite dispersion sous la forme d'un film sur le substrat d'une manière sélective ou non, le séchage du film appliqué sur ledit substrat et l'irradiation à l'aide d'un rayonnement ultraviolet et/ou laser d'une gamme de longueurs d'onde comprises entre 190 et 450 nm et d'une énergie comprise entre 25 mJ/cm² à 100 mJ/cm² jusqu'à l'obtention d'une couche de métal sélective ou non sur le substrat.

Patentansprüche

1. Photosensible Dispersion mit einstellbarer Viskosität für die Abscheidung vom Metall auf einem nicht leitenden Substrat, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie, in Kombination, ein Pigment, das unter Bestrahlung mit Licht Redoxeigenschaften verleiht, ein metallisches Salz, einen Komplexbildner für das metallische Salz, eine flüssige, filmbildende polymerische Formulierung, eine basische Verbindung, ein organisches Lösemittel und Wasser umfasst.
2. Dispersion gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pigment Titandioxid ist.
3. Dispersion gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Titanoxidpigment in Pulverform mit einer Partikelgröße zwischen 10 Nanometer und 10 Mikrometer, vorteilhafterweise zwischen 15 Nanometer und 1 Mikrometer vorliegt.
4. Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das metallische Salz ein Übergangsmetallsalz ist.
5. Dispersion gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Übergangsmetall ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Kupfer, Gold, Platin, Palladium, Nickel, Kobalt, Silber, Eisen, Zink, Kadmium, Ruthenium und Rhodium.
6. Dispersion gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Übergangsmetallsalz ausgewählt wird aus Kupferchlorid (II), Kupfersulfat (II), Palladiumchlorid (II), Nickelchlorid (II) und Mischungen von mindestens zwei daraus.
7. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Komplexbildner für das metallische Salz Karbonsäure, ein Chlorid oder ein Sulfat ist.
8. Dispersion gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Komplexbildner Karbonsäure, Weinsäure, Zitronensäure, ein Derivat dieser Säuren oder eine Mischung daraus ist.
9. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige, filmbildende, polymerische Flüssigkeit eine Lösung oder eine Emulsion ist.
10. Dispersion gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als polymerische filmbildende Formulierung eine Alkyl-, Acryl-, Polyester- oder Epoxidlösung, eine Acrylemulsion oder eine Mischung daraus, umfasst.
11. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die basische Verbindung eine

Base, ein basisches Salz oder eine Mischung daraus ist.

12. Dispersion gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die basische Verbindung eine Base, ausgewählt aus Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid und Ammoniak ist.

13. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Lösemittel ausgewählt wird aus der Gruppe, die Ether, Ester, Ketone, Alkohole und Mischungen daraus umfasst.

14. Dispersion gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Lösemittel aus Dioxan, Cyclohexanon, 2-Methoxy-1-methylethylacetat, einer Mischung aus Methyletherisomeren von Dipropylenglycol, einer Mischung aus Methyletherisomeren von Tripropylenglycol und den Mischungen von mindestens zwei daraus, ausgewählt wird.

15. Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie deionisiertes Wasser umfasst.

16. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie außerdem ein Netzmittel, ein Dispersionsmittel oder eine Mischung daraus umfasst.

17. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 2 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Titandioxidkonzentration, in Gewichtsprozent, zwischen 1 und 50 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 5 und 25 Gew.-% liegt.

18. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an metallischem Salz, in Gewichtsprozent, zwischen 0,01 und 5 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,05 und 1 Gew.-% liegt.

19. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Komplexbildner, in Gewichtsprozent, zwischen 0,01 und 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 Gew.-% liegt.

20. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an polymerisierender filmbildender Formulierung, in Gewichtsprozent, zwischen 1 und 50 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 5 und 25 Gew.-% liegt.

21. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 12 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basekonzentration, in Gewichtsprozent, zwischen 0,01 und 5 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 Gew.-% liegt.

22. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an organischem Lösemittel, in Gewichtsprozent, zwischen 0,1 und 55 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 40 Gew.-% liegt.

23. Dispersion gemäß einer der Ansprüche 1 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Wasser, in Gewichtsprozent, zwischen 1 und 15 Gew.-% liegt.

24. Verfahren zur Abscheidung vom Metall auf der Oberfläche eines nicht leitenden Substrats mit Hilfe der photosensiblen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie den Auftrag der Dispersion in Form eines Films auf dem Substrat auf selektive oder nicht selektive Weise, die Trocknung des auf dem Substrat aufgetragenen Films und die Bestrahlung mit Hilfe ultravioletter Strahlung und/oder Laser aus einem Wellenlängenbereich zwischen 190 und 450 nm und einem Energiebereich zwischen 25 mJ/cm² bis 100 mJ/cm² bis zum Erhalt einer selektiven oder nicht selektiven Metallschicht auf dem Substrat umfasst.

Claims

1. Photosensitive dispersion with adjustable viscosity for the deposition of metal on an insulating substrate, **characterised in that** it comprises, in combination, a pigment conferring properties of oxidation-reduction under light irradiation, a metallic salt, a sequestering agent for the metallic salt, a liquid film-forming polymeric formulation, a basic compound, an organic solvent and water.

2. Dispersion according to Claim 1, **characterised in that** the said pigment is titanium dioxide.

3. Dispersion according to Claim 2, **characterised in that** the titanium oxide pigment is in the form of a powder with a particle size of 10 nanometres to 10 micrometres, advantageously from 15 nanometres to 1 micrometre.
- 5 4. Dispersion according to any one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the metallic salt is a transition metal salt.
5. Dispersion according to Claim 4, **characterised in that** the transition metal is chosen from the group comprising copper, gold, platinum, palladium, nickel, cobalt, silver, iron, zinc, cadmium, ruthenium and rhodium.
- 10 6. Dispersion according to Claim 5, **characterised in that** the transition metal salt is chosen from amongst copper (II) chloride, copper (II) sulphate, palladium (II) chloride, nickel (II) chloride and mixtures of at least two of these.
7. Dispersion according to any one of Claims 1 to 6, **characterised in that** the sequestering agent for the metallic salt is of the sulphate, chloride or carboxylic acid type.
- 15 8. Dispersion according to Claim 7, **characterised in that** the sequestering agent of the carboxylic acid type is tartaric acid, citric acid, a derivative of these or a mixture thereof.
9. Dispersion according to any one of Claims 1 to 8, **characterised in that** the liquid film-forming polymeric formulation is a solution or emulsion.
- 20 10. Dispersion according to Claim 9, **characterised in that** it comprises, as a film-forming polymeric formulation, a solution of the alkyl, acrylic, polyester or epoxy type, an acrylic emulsion or a mixture of these.
- 25 11. Dispersion according to any one of Claims 1 to 10, **characterised in that** the basic compound is a base, a basic salt or a mixture of these.
12. Dispersion according to Claim 11, **characterised in that** the basic compound is a base chosen from amongst potassium hydroxide, sodium hydroxide and ammonia.
- 30 13. Dispersion according to any one of Claims 1 to 12, **characterised in that** the organic solvent is chosen from a group comprising ethers, esters, ketones, alcohols and mixtures thereof.
- 35 14. Dispersion according to Claim 13, **characterised in that** the organic solvent is chosen from amongst dioxane, cyclohexanone, 2-methoxy-1-methylethyl acetate, a mixture of dipropylene glycol methyl ether isomers, a mixture of tripropylene glycol methyl ether isomers and mixtures of at least two of these.
15. Dispersion according to any one of Claims 1 to 14, **characterised in that** it comprises deionised water.
- 40 16. Dispersion according to any one of Claims 1 to 15, **characterised in that** it comprises in addition at least one wetting agent, a dispersing agent or a mixture of these.
17. Dispersion according to any one of Claims 2 to 16, **characterised in that** the concentration of titanium dioxide, as a percentage by weight, is 1% to 50% and preferably 5% to 25%.
- 45 18. Dispersion according to any one of Claims 1 to 17, **characterised in that** the concentration of metallic salt, as a percentage by weight, is 0.01 % to 5% and preferably 0.05% to 1 %.
19. Dispersion according to any one of Claims 1 to 18, **characterised in that** the concentration of sequestering agent, as a percentage by weight, is 0.01 % to 10% and preferably 0.1 % to 1 %.
- 50 20. Dispersion according to any one of Claims 1 to 19, **characterised in that** the concentration of film-forming polymeric formulation, as a percentage by weight, is 1% to 50% and preferably 5% to 25%.
- 55 21. Dispersion according to any one of Claims 12 to 20, **characterised in that** the concentration of base, as a percentage by weight, is 0.01 % to 5% and preferably 0.1 % to 1 %.
22. Dispersion according to any one of Claims 1 to 21, **characterised in that** the concentration of organic solvent, as a percentage by weight, is 0.1 % to 55% and preferably 1 % to 40%.

23. Dispersion according to any one of Claims 1 to 22, **characterised in that** the concentration of water, as a percentage by weight, is 1% to 15%.

24. Method of depositing metal on the surface of an insulating substrate, using the photosensitive dispersion according to any one of Claims 1 to 23, **characterised in that** it comprises the application of the said dispersion in the form of a film on the substrate, selectively or not, the drying of the film applied to the said substrate and irradiation by means of ultraviolet radiation and/or laser with a range of wavelengths between 190 and 450 nm and an energy between 25 mJ/cm² and 100 mJ/cm² until a layer of metal, selective or not, is obtained on the substrate.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55