

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 328**

51 Int. Cl.:

**H05K 1/05** (2006.01)

**H05K 3/44** (2006.01)

**H01L 23/498** (2006.01)

**C09D 5/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2003 E 03762156 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 1523867**

54 Título: **Procedimiento para fabricar unos montajes de circuitos usando unas composiciones de recubrimiento dieléctrico electrodepositables**

30 Prioridad:

**27.06.2002 US 184192**

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

**06.03.2013**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 WEST 143RD STREET  
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**MCCOLLUM, GREGORY J.;  
MORIARITY, THOMAS C.;  
OLSON, KEVIN C.;  
SANDALA, MICHAEL G.;  
WANG, ALAN E. y  
ZAWACKY, STEVEN R.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 397 328 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**

Procedimiento para fabricar unos montajes de circuitos usando unas composiciones de recubrimiento dieléctrico electrodepositables

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a procedimientos para formar unas vías metalizadas y para fabricar unos montajes de circuitos de múltiples capas que comprenden un recubrimiento dieléctrico, en particular un recubrimiento dieléctrico aplicado por electrodeposición.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Los componentes eléctricos, por ejemplo, resistencias, transistores y condensadores, se montan comúnmente en estructuras de paneles de circuitos tales como placas de circuito impreso. Los paneles de circuitos incluyen ordinariamente una lámina plana, en general, de material dieléctrico con conductores eléctricos dispuestos en una superficie plana, principal, de la lámina o en ambas superficies principales. Los conductores están constituidos normalmente por materiales metálicos tales como cobre y sirven para interconectar los componentes eléctricos montados en la placa. En el caso en el que los conductores estén dispuestos en ambas superficies principales del panel, el panel puede tener unos conductores vía que se extienden a través de unos orificios (o "vías de paso") en la capa dieléctrica de manera que se interconectan los conductores en superficies opuestas. Hasta el presente, se han hecho unos montajes de paneles de circuitos de múltiples capas que incorporan unos paneles de circuitos apilados, múltiples, con capas adicionales de materiales dieléctricos que separan los conductores en unas superficies mutuamente enfrentadas de paneles adyacentes en la pila. Estos montajes de múltiples capas incorporan normalmente unas interconexiones que se extienden entre los conductores en los diversos paneles de circuito según sea necesario, para proporcionar las interconexiones eléctricas requeridas.

- 25 En los paquetes de circuitos microelectrónicos, los circuitos y las unidades se preparan en unos niveles de empaquetado de escala creciente. En general, los niveles mas bajos de empaquetado a escala son típicamente chips de semiconductores que alojan múltiples microcircuitos y/u otros componentes. Tales chips se fabrican normalmente de materiales cerámicos, silicio y similares. Los niveles de empaquetado intermedios (es decir, "portadores de chips") que comprenden unos sustratos de múltiples capas pueden tener, unidos a los mismos, una pluralidad de chips a pequeña escala que alojan muchos circuitos microelectrónicos. De forma similar, estos propios niveles de empaquetado intermedios pueden estar unidos a tarjetas de circuitos a mayor escala, placas base y similares. Los niveles de empaquetamiento intermedios sirven para diversos fines en el montaje de circuitos completo, incluyendo soporte estructural, integración de transición de los microcircuitos a menor escala y circuitos para placas a mayor escala y la disipación de calor a partir del montaje de circuitos. Los sustratos que se usan en los niveles de empaquetamiento intermedios convencionales han incluido una variedad de materiales, por ejemplo, cerámica, poliepóxidos reforzados con fibra de vidrio y poliimididas.

- 35 Los sustratos que se mencionan anteriormente, a la vez que ofrecen suficiente rigidez para un proporcionar soporte estructural al montaje de circuitos, presentan típicamente unos coeficientes térmicos de expansión muy diferentes de los de los chips microelectrónicos que estén unidos a los mismos. Como resultado, el fallo del montaje de circuitos después de un uso repetido se debe al fallo de uniones adhesivas entre las capas del montaje.

- 40 De forma similar, los materiales dieléctricos usados en los sustratos deben satisfacer diversos requisitos, incluyendo conformabilidad, resistencia a la llama y propiedades de expansión térmica compatibles. Los materiales dieléctricos convencionales incluyen, por ejemplo, poliimididas, poliepóxidos, compuestos fenólicos y fluorocarbonos. Estos compuestos dieléctricos poliméricos presentan normalmente coeficientes térmicos de expansión mucho mayores que los de las capas adyacentes.

- 45 Ha habido una necesidad creciente de estructuras de paneles de circuitos, que proporcionen interconexiones complejas de alta densidad. Tal necesidad puede tratarse mediante estructuras de paneles de circuitos de múltiples capas; sin embargo, la fabricación de tales montajes de circuitos de múltiples capas ha presentado serias desventajas.

- 50 En general, los paneles de múltiples capas se fabrican proporcionando paneles de circuitos de dos caras, individuales, con conductores apropiados en los mismos. Se laminan entonces los paneles uno encima de otro con una o mas capas de material dieléctrico no curado o parcialmente curado, denominados comúnmente como "preimpregnados" dispuestos entre cada par de paneles adyacentes. Una pila de este tipo se cura normalmente con calor y presión para formar una masa unitaria. Después del curado, se perforan normalmente orificios a través de la pila en las posiciones en las que se desean conexiones eléctricas entre diferentes placas. Los orificios resultantes o "vías de paso" entonces se recubren o se rellenan con materiales eléctricamente conductores normalmente mediante baño de los interiores de los orificios para formar una vía de paso recubierta. Es difícil perforar orificios con una alta relación de profundidad con respecto al diámetro, por lo tanto los orificios usados en tales montajes deben ser relativamente grandes y consumir una gran cantidad de espacio en el montaje.

La patente de los Estados Unidos n.º 6.266.874 B1 da a conocer el procedimiento para fabricar un componente microelectrónico proporcionando un sustrato conductor o "núcleo"; proporcionando una capa protectora en posiciones seleccionadas en el núcleo conductor; y depositando de manera electroforética un material dieléctrico no curado en el núcleo conductor excepto en las posiciones cubiertas por la capa protectora. La referencia sugiere que el material depositado de manera electroforética puede ser una composición con base acrílica catiónica o de resina epoxídica catiónica tal como se conoce en la técnica y está comercialmente disponible. Entonces se cura el material depositado de manera electroforética para formar una capa dieléctrica de conformación y la capa protectora se retira de manera que la capa dieléctrica presente aberturas que se extiendan al núcleo conductor en posiciones que hayan sido cubiertas por la capa protectora. Los orificios formados de este modo y que se extienden hasta el sustrato recubierto o "núcleo" se denominan comúnmente como "vías ciegas". En una realización, el elemento conductor estructural es una lámina de metal que contiene orificios de paso continuos o "vías de paso" que se extienden desde una superficie principal hasta la superficie principal opuesta. Cuando el material dieléctrico se aplica electroforéticamente, el material dieléctrico se deposita a un espesor uniforme sobre la superficie del elemento conductor y las paredes del orificio. Se ha encontrado, sin embargo, que los materiales dieléctricos depositados electroforéticamente sugeridos por esta referencia pueden ser inflamables y por lo tanto no satisfacen los requisitos típicos de retardo de la llama.

Las patentes de EE.UU. 5.224.265 y 5.232.548 dan a conocer unos procedimientos de fabricación de estructuras de cableado de película delgada de múltiples capas para uso en los montajes de circuitos. El dieléctrico aplicado al sustrato de núcleo es preferiblemente un polímero termoplástico completamente curado y recocido tal como politetrafluoroetileno, polisulfona o poliimida-siloxano, aplicado preferiblemente por laminación.

La patente de EE.UU. 5.153.986 da a conocer un procedimiento de fabricación de capas de núcleo de metal para una placa de circuitos de múltiples capas. Los dieléctricos adecuados incluyen recubrimientos poliméricos conformables depositables por vapor. El procedimiento usa unos núcleos de metal sólidos perforados y la referencia describe, en general, la circuitización del sustrato.

La patente de los Estados Unidos con n.º 4.601.916 sugiere que, a pesar de que la electrodeposición de un recubrimiento aislante directamente a las porciones de pared de metal de los orificios puede crear una película uniforme de resina sobre las paredes de orificio sin producir un adelgazamiento del recubrimiento en los bordes de arriba y de debajo de los orificios, los subsiguientes depósitos de metal no se adherirían a las paredes de orificio y, además, que las propiedades de aislamiento eléctrico fueron poco adecuadas. Por lo tanto, la referencia se dirige a un procedimiento mejorado para formar unos orificios pasantes recubiertos por deposición en placas de circuito impreso de núcleo de metal depositando de manera electroforética unos recubrimientos sobre el mismo que comprenden un recubrimiento resinoso electrodeponible incluyendo una carga inorgánica sólida en una forma finamente dividida. Las cargas adecuadas incluyen arcillas, sílice, alúmina, silicatos, tierras y similar. La composición muestra una resistividad en volumen mayor que 10<sup>4</sup> megohmios-cm entre el conductor de circuito impreso y el núcleo de metal. El procedimiento comprende depositar de manera electroforética la composición que se menciona anteriormente sobre las porciones de pared de metal de los orificios; curar el recubrimiento resinoso, siendo el espesor del mismo de por lo menos 0,025 milímetros; crear una superficie micrograbada hidrófila sobre el recubrimiento con una disolución oxidante acuosa para promover la adhesión; depositar una capa de metal sobre la superficie del recubrimiento resinoso sobre las paredes de orificio y sobre las capas superficiales aislantes, adhiriéndose la capa de metal al recubrimiento con una fuerza de despegado especificada, y formando un circuito impreso sobre el sustrato de metal aislado mediante técnicas de circuito impreso convencionales.

La patente de los Estados Unidos con n.º 4.238.385 da a conocer unas composiciones de recubrimiento para una aplicación electroforética a sustratos electroconductores para circuitos impresos. Las composiciones comprenden un polvo de resina sintética finamente dividido que contiene pigmento en el que la resina incluye una resina epoxi y el pigmento incluye de 2 a 10 partes en peso de un sílice finamente dividido, que se mezcla con una resina catiónica. La composición forma una película aislante sobre el sustrato electroconductor, la cual es adecuada para circuitos impresos que proporcionan unas propiedades deseables tales como estabilidad dimensional y fuerza mecánica.

La circuitización de los niveles de empaquetamiento intermedios se realiza de forma convencional por aplicación de una capa fotoprotectora que actúa de manera positiva o negativa (a la que se hace referencia a continuación en el presente documento de forma colectiva como "capa protectora") al sustrato metalizado, seguido por la exposición, el revelado, el ataque y la eliminación para proporcionar un modelo de circuito deseado. Las composiciones de capa protectora se aplican típicamente, por ejemplo, por técnicas de inmersión, laminación o pulverización. La capa de capa protectora aplicada de este modo puede presentar un espesor de 5 a 50 micrómetros.

Además de los sustratos que se mencionan previamente, los sustratos convencionales para niveles de empaquetamiento intermedios pueden incluir además unas láminas de metal sólidas tales como las que se dan a conocer en el documento de patente de EE.UU. con n.º 5.153.986. Estas estructuras sólidas se deben perforar durante la fabricación del conjunto de circuitos para proporcionar unas vías de paso para fines de alineación.

A la vista de los procedimientos de la técnica anterior, sigue existiendo en la técnica la necesidad de unas estructuras de paneles de circuitos de múltiples capas que proporcionan interconexiones de alta densidad y complejas, la fabricación de las cuales supera las desventajas de los montajes de circuitos de la técnica anterior.

**Sumario de la invención**

En una realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para formar unas vías metalizadas que se extienden hasta un sustrato que comprende las siguientes etapas:

5 (I) formar un recubrimiento dieléctrico de conformación sobre un sustrato electroconductor aplicando de manera electroforética una composición de recubrimiento electrodepositable sobre todas las superficies expuestas del sustrato, comprendiendo dicha composición de recubrimiento electrodepositable una fase resinosa dispersada en una fase acuosa, comprendiendo dicha fase resinosa:

10 (a) una resina que contiene grupo iónico que contiene hidrógeno activo no gelificada, y  
(b) un agente de curado reactivo con los hidrógenos activos de la resina (a),

teniendo dicha fase resinosa un contenido de halógeno unido de forma covalente de por lo menos un 1 por ciento en peso en base al peso total de los sólidos de resina presentes en dicha fase resinosa,

15 (II) exponer una o más secciones del sustrato mediante la ablación de una superficie del recubrimiento dieléctrico de conformación en un patrón predeterminado;

(III) formar unas vías metalizadas que se extienden hasta el sustrato aplicando una capa de metal a todas las superficies.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un montaje de circuitos que comprende las siguientes etapas:

20 (I) proporcionar un núcleo electroconductor; (II) formar un recubrimiento dieléctrico de conformación aplicando de manera electroforética una composición de recubrimiento electrodepositable sobre todas las superficies expuestas del núcleo, comprendiendo dicha composición de recubrimiento electrodepositable una fase resinosa dispersada en una fase acuosa, comprendiendo dicha fase resinosa: (a) una resina que contiene grupo de sal iónica que contiene grupo iónico no gelificada; y (b) un agente de curado reactivo con los hidrógenos activos de la resina (a), teniendo dicha fase resinosa un contenido de halógeno unido de forma covalente de por lo menos un 1 por ciento en peso en base al peso total de los sólidos de resina presentes en dicha fase resinosa; (III) exponer una sección del núcleo mediante la ablación de una superficie del recubrimiento dieléctrico de conformación en un patrón predeterminado; (IV) formar unas vías metalizadas que se extienden hasta el núcleo aplicando una capa de metal a todas las superficies; y (V) aplicar una capa fotosensible resinosa a la capa de metal.

30 La presente invención también se dirige a un procedimiento para fabricar un montaje de circuitos que comprende las siguientes etapas: (I) proporcionar un núcleo electroconductor; (II) proporcionar una capa fotoprotectora en unas ubicaciones predeterminadas sobre la superficie del núcleo; (III) aplicar de manera electroforética una composición de recubrimiento electrodepositable por encima del núcleo de la etapa (II), en el que dicha composición de recubrimiento se deposita de manera electroforética por encima de todas las superficies del núcleo excepto en las ubicaciones que tienen la capa fotoprotectora sobre el mismo, comprendiendo dicha composición de recubrimiento electrodepositable una fase resinosa dispersada en una fase acuosa, comprendiendo dicha fase resinosa: (a) una resina que contiene grupo de sal iónica que contiene hidrógeno activo no gelificada; y (b) un agente de curado reactivo con los hidrógenos activos de la resina (a), teniendo dicha fase resinosa un contenido de halógeno unido de forma covalente de por lo menos un 1 por ciento en peso en base al peso total de los sólidos de resina presentes en dicha fase resinosa; (IV) formar una capa dieléctrica curada de conformación por encima de todas las superficies del núcleo excepto en las ubicaciones que tienen la capa fotoprotectora sobre el mismo curando la composición de recubrimiento aplicada de manera electroforética; (V) retirar dicha capa fotoprotectora para formar un montaje de circuitos que tiene unas vías que se extienden hasta dicho núcleo en las ubicaciones anteriormente cubiertas con dicha capa protectora; y (VI) opcionalmente, formar unas vías metalizadas que se extienden hasta dicho núcleo aplicando una capa de metal a todas las superficies del montaje de circuitos de la etapa (V).

La presente invención se dirige adicionalmente a un sustrato y a los montajes de circuitos que se definen mediante las reivindicaciones 32, 33, 34, respectivamente, recubierto mediante los procedimientos respectivos que se mencionan anteriormente.

**Descripción detallada de la invención**

55 Tal como se menciona anteriormente, en una realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para formar unas vías metalizadas que se extienden hasta un sustrato, comprendiendo el procedimiento: (I) aplicar de manera electroforética a un sustrato electroconductor una composición de recubrimiento electrodepositable (que se describe en detalle a continuación) sobre todas las superficies del sustrato para formar un recubrimiento dieléctrico de conformación sobre el mismo; (II) la ablación de una superficie del recubrimiento dieléctrico en un patrón predeterminado para exponer una sección del sustrato; y (III) aplicar una capa de metal a todas las superficies del sustrato de la etapa (II) para formar unas vías metalizadas que se extienden hasta el sustrato. Opcionalmente, el procedimiento incluye además la etapa (IV) aplicar una capa fotosensible, tal como se describe a continuación, a la

capa de metal.

En realizaciones adicionales, la presente invención se dirige a unos procedimientos para fabricar unos montajes de circuitos de múltiples capas. En una realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para fabricar un montaje de circuitos que comprende las etapas de: (I) proporcionar un núcleo electroconductor, típicamente un núcleo de metal tal como se analiza a continuación; (II) aplicar de manera electroforética cualquiera de las composiciones de recubrimiento electrodeponibles que se analizan anteriormente sobre todas las superficies expuestas del núcleo para formar un recubrimiento dieléctrico de conformación sobre el mismo; (III) la ablación de una superficie del recubrimiento dieléctrico de conformación en un patrón predeterminado para exponer una sección del núcleo; (IV) aplicar una capa de metal por ejemplo, cobre, a todas las superficies para formar unas vías metalizadas que se extienden hasta el núcleo; y (V) aplicar una capa fotosensible resinosa a la capa de metal.

El sustrato o núcleo puede comprender cualquiera de una variedad de sustratos electroconductores, en particular sustratos de metal, por ejemplo, acero sin tratar o galvanizado, aluminio, oro, níquel, cobre, magnesio o aleaciones de cualquiera de los metales anteriores, así como materiales recubiertos de carbono conductor. Así mismo, el núcleo tiene dos bordes y superficies principales y puede tener un espesor que varía de 10 a 100  $\mu\text{m}$  (micrómetros), típicamente de 25 a 100  $\mu\text{m}$  (micrómetros).

Se debería entender que, para los fines de los procedimientos de la presente invención, se desea que la formación de vías metalizadas “en el núcleo” incluya la formación de “vías de paso” (es decir, la formación de unos orificios metalizados que se extienden a través del núcleo desde una superficie principal a la otra) para proporcionar unas conexiones de paso, así como la formación de unas “vías ciegas” (es decir, la formación de unos orificios metalizados que se extienden a través del recubrimiento dieléctrico sólo hasta, pero no a través de, el núcleo) para proporcionar unas conexiones a tierra o a la alimentación, por ejemplo. Así mismo, para los fines de la presente invención, se desea que la formación de vías metalizadas que se extienden “a través del núcleo” incluya sólo la formación de vías de paso. De forma similar, se desea que la formación de vías metalizadas que se extienden “hasta el núcleo” incluya sólo la formación de vías ciegas.

En una realización particular de la presente invención, el núcleo es un sustrato de metal seleccionado de hoja de cobre perforada, una aleación de hierro-níquel o combinaciones de los mismos. En una realización de la presente invención, el núcleo comprende una aleación de hierro-níquel comercialmente disponible como INVAR (nombre comercial de Imphy S. A., 168 Rue de Rivoli, París, Francia) que comprende un 64 por ciento en peso de hierro y un 36 por ciento en peso de níquel. Esta aleación presenta un bajo coeficiente de expansión térmica comparable con el de los materiales de silicio usados típicamente para preparar chips. Esta propiedad es deseable para evitar el fallo de juntas adhesivas entre capas a mayor o menor escala sucesivamente de un empaquetamiento a escala de chips debido al ciclo térmico durante el uso normal. Cuando se usa una aleación de hierro-níquel como núcleo de metal, se aplica típicamente una capa de metal, normalmente cobre a todas las superficies del núcleo de aleación de hierro-níquel para asegurar la conductividad óptima. Esta capa de metal, así como la que se aplica en la etapa (IV), se puede aplicar por medios convencionales y, por ejemplo, por técnicas de electrodeposición, de deposición por vapor de metal o por deposición sin electricidad y típicamente presenta un espesor de 1 a 10  $\mu\text{m}$  (micrómetros).

Por “núcleo de metal perforado” se quiere decir una lámina de malla con una pluralidad de orificios o vías espaciados a intervalos regulares. El diámetro de los orificios es normalmente de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  (micrómetros), pero puede ser mayor o menor según sea necesario, a condición de que el diámetro sea suficientemente grande para acomodar todas las capas aplicadas en el procedimiento de la presente invención sin que lleguen a obstruirse los orificios. El espaciamiento centro a centro de los orificios es típicamente de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  (micrómetros), si bien puede ser de forma similar mayor o menor según sea necesario. La densidad de la vía puede oscilar desde 500 a 10.000 orificios por pulgada cuadrada (de 77 a 1.550 orificios por centímetro cuadrado).

Cualquiera de las composiciones de recubrimiento electrodeponibles que se describen en detalle a continuación puede aplicarse de manera electroforética al núcleo electroconductor. El voltaje aplicado para la electrodeposición puede hacerse variar y puede ser, por ejemplo, de tan bajo como 1 voltio a tan alto como varios miles de voltios, pero típicamente de entre 50 y 500 voltios. La densidad de corriente es habitualmente de entre 0,5 amperios y 5 amperios por pie cuadrado (de 0,5 a 5 miliamperios por centímetro cuadrado) y tiende a disminuir durante la electrodeposición lo que indica la formación de una película de conformación aislante sobre todas las superficies expuestas del núcleo. Tal como se usa en el presente documento, en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, por película o recubrimiento “de conformación” se pretende indicar una película o recubrimiento que tiene un espesor sustancialmente uniforme que se adapta a la topografía del sustrato, incluyendo las superficies en el interior de (pero, preferentemente, sin ocluir) los orificios. Después de que el recubrimiento se ha aplicado por electrodeposición, éste se cura típicamente de forma térmica a unas temperaturas elevadas que varían de 90 a 300  $^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de 1 a 40 minutos para formar un recubrimiento dieléctrico de conformación por encima de todas las superficies expuestas del núcleo.

El recubrimiento dieléctrico es de un espesor uniforme y a menudo no puede ser de más de 50  $\mu\text{m}$  (micrómetros) habitualmente de no más de 25  $\mu\text{m}$  (micrómetros) y típicamente de no más de 20  $\mu\text{m}$  (micrómetros). Un espesor de película más bajo es deseable por una variedad de razones. Por ejemplo, un recubrimiento dieléctrico que tiene un

bajo espesor de película permite una circuitería a una escala más pequeña. Así mismo, un recubrimiento que tiene una constante dieléctrica baja (tal como se analiza anteriormente) permite un recubrimiento dieléctrico que tiene un espesor de película más bajo y también minimiza el acoplamiento capacitivo entre pistas de señal adyacentes.

5 Los expertos en la técnica reconocerán que antes de la aplicación electroforética del recubrimiento dieléctrico, la superficie de núcleo puede tratarse previamente o prepararse de otro modo para la aplicación del dieléctrico. Por ejemplo, la limpieza, enjuagado, y/o tratamiento con un promotor de adhesión antes de la aplicación del dieléctrico puede ser apropiada.

10 Después de la aplicación del recubrimiento dieléctrico, se realiza la ablación de la superficie del recubrimiento dieléctrico en un patrón predeterminado para exponer una o más secciones del núcleo. Tal ablación se realiza típicamente usando un láser o mediante otras técnicas convencionales, por ejemplo, técnicas de taladrado mecánico y ataque químico o por plasma.

15 La metalización se realiza después de la etapa de ablación aplicando una capa de metal a todas las superficies, lo que permite la formación de unas vías metalizadas en el núcleo. Los metales adecuados incluyen cobre o cualquier metal o aleación con unas propiedades conductoras suficientes. El metal se aplica típicamente por electrodeposición o cualquier otro procedimiento adecuado conocido en la técnica para proporcionar una capa de metal uniforme. El espesor de esta capa de metal puede variar de 1 a 50  $\mu\text{m}$  (micrómetros) típicamente de 5 a 25  $\mu\text{m}$  (micrómetros).

20 Para potenciar la adhesión de la capa de metal al polímero dieléctrico, antes de la etapa de metalización todas las superficies pueden tratarse con haz de iones, haz de electrones, descarga corona o bombardeo por plasma seguido de la aplicación de una capa promotora de adhesión a todas las superficies. La capa promotora de adhesión puede variar de 500 nm (50 a 5.000) Ångströms de espesor y típicamente es un metal o un óxido de metal que está seleccionado de cromo, titanio, níquel, cobalto, cesio, hierro, aluminio, cobre, oro, tungsteno y zinc, y aleaciones y óxidos de los mismos.

25 Después de la metalización, una capa fotosensible resinosa (es decir "capa fotoprotectora" o "capa protectora") puede aplicarse a la capa de metal. Opcionalmente, antes de la aplicación de la capa fotoprotectora, el sustrato metalizado puede limpiarse y/o tratarse previamente; por ejemplo, tratarse con un reactivo para el grabado ácido para eliminar el metal oxidado. La capa fotosensible resinosa puede ser una capa fotoprotectora positiva o negativa. La capa de capa fotoprotectora puede tener un espesor que varía de 1 a 50  $\mu\text{m}$  (micrómetros) típicamente de 5 a 25  $\mu\text{m}$  (micrómetros) y puede aplicarse mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica de procesamiento fotolitográfica. Los procedimientos de procesamiento aditivos o sustractivos pueden usarse para  
30 crear los modelos de circuito deseados.

35 Las resinas fotosensibles de acción positiva adecuadas incluyen cualquiera de las conocidas por los expertos en la técnica. Los ejemplos incluyen polímeros funcionales de dinitrobencilo tales como los que se dan a conocer en la patente de los Estados Unidos con n.º 5.600.035, columnas 3-15. Tales resinas tienen un alto grado de fotosensibilidad. En una realización, la capa fotosensible resinosa es una composición que comprende un polímero funcional de dinitrobencilo, que se aplica típicamente por pulverización.

En una realización separada, la capa fotosensible resinosa comprende una composición electrodepositable que comprende un poliuretano funcional de dinitrobencilo y un polímero de epoxi-amina tal como los que se describen en los ejemplos 3-6 de la patente de los Estados Unidos Número 5.600.035.

40 Las capas fotoprotectoras de acción negativa incluyen unas composiciones de tipo de película líquida o seca. Cualquiera de las composiciones líquidas que se describen anteriormente puede aplicarse mediante pulverización; recubrimiento con rodillo; recubrimiento por rotación, recubrimiento de cortina, recubrimiento de pantalla, recubrimiento por inmersión o técnicas de aplicación de electrodeposición.

45 En una realización, las capas fotoprotectoras líquidas se aplican por electrodeposición, habitualmente por electrodeposición catiónica. Las composiciones de capa fotoprotectora electrodepositables comprenden un material iónico polimérico que puede ser catiónico o aniónico, y puede estar seleccionado de poliésteres, poliuretanos, acrílicos, y poliepóxidos. Los ejemplos de capas fotoprotectoras que se aplican por electrodeposición aniónica se muestran en la patente de los Estados Unidos 3.738.835. Las capas fotoprotectoras que se aplican por electrodeposición catiónica se describen en la patente de los Estados Unidos 4.592.816. Los ejemplos de capas fotoprotectoras incluyen los que se dan a conocer en las patentes de los Estados Unidos 3.469.982, 4.378.264, y  
50 4.343.885. Las capas fotoprotectoras se laminan típicamente sobre la superficie tal como mediante la aplicación de rodillos calientes.

Obsérvese que, después de la aplicación de la capa fotosensible, el sustrato de múltiples capas puede empaquetarse en este punto, lo que permite el transporte y el procesamiento de cualquier etapa posterior en una ubicación remota.

55 En una realización de la invención, después de que se aplique la capa fotosensible, una fotomáscara que tiene un modelo deseado puede colocarse por encima de la capa fotosensible y el sustrato en capas exponerse a un nivel suficiente de una fuente de radiación adecuada, típicamente una fuente de radiación actínica. Tal como se usa en el

presente documento, la expresión “nivel suficiente de radiación” hace referencia a ese nivel de radiación que polimeriza los monómeros en las áreas expuestas a la radiación en el caso de las capas fotoprotectoras de acción negativa, o que despolimeriza el polímero o vuelve el polímero más soluble en el caso de las capas fotoprotectoras de acción positiva. Esto da como resultado un diferencial de solubilidad entre las áreas expuestas a la radiación y las protegidas frente a la radiación.

La fotomáscara puede eliminarse después de la exposición a la fuente de radiación y el sustrato en capas revelarse usando disoluciones de revelado convencionales para eliminar más porciones solubles de la capa fotosensible, y descubrir las áreas seleccionadas de la capa de metal subyacente. El metal descubierto puede atacarse químicamente a continuación usando unos reactivos para el grabado de metal que convierten el metal en unos complejos de metal solubles en agua. Los complejos solubles pueden eliminarse por pulverización con agua.

La capa fotosensible protege el sustrato subyacente durante la etapa de ataque químico. La capa fotosensible restante, que es impermeable a los reactivos para el grabado, puede eliminarse a continuación mediante un procedimiento de eliminación química para proporcionar un modelo de circuito conectado mediante las vías metalizadas.

Después de la preparación del modelo de circuito sobre el sustrato en múltiples capas, otros componentes de circuito pueden acoplarse para formar un montaje de circuitos. Los componentes adicionales incluyen, por ejemplo, uno o más componentes a una escala más pequeña tal como chips de semiconductores, capas de interposición, tarjetas de circuito a mayor escala o placas base y componentes activos o pasivos. Obsérvese que las capas de interposición que se usan en la preparación del montaje de circuitos pueden prepararse usando unas etapas apropiadas del procedimiento de la presente invención. Los componentes pueden acoplarse usando adhesivos convencionales, técnicas de montaje superficial, unión por hilos o técnicas de montaje invertido de chips (*flip chip*). Una alta densidad de vías en el montaje de circuitos de múltiples capas que se preparan de acuerdo con la presente invención permite más interconexiones eléctricas a partir de chips sumamente funcionales a los paquetes en el montaje.

En otra realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para fabricar un montaje de circuitos que comprende las etapas de (I) proporcionar un núcleo, tal como cualquiera de los núcleos de metal que se describen anteriormente; (II) proporcionar una capa fotoprotectora, tal como cualquiera de las composiciones de capa fotoprotectora que se describen anteriormente, en unas ubicaciones predeterminadas sobre la superficie del núcleo; (III) aplicar de manera electroforética cualquiera de las composiciones de recubrimiento electrodepositables que se describen en detalle a continuación por encima del núcleo de la etapa (II), en el que la composición de recubrimiento se deposita de manera electroforética por encima de todas las superficies del núcleo excepto en las ubicaciones que tienen la capa fotoprotectora sobre el mismo; (IV) curar la composición de recubrimiento aplicada de manera electroforética bajo las condiciones de curado que se describen anteriormente para formar una capa dieléctrica curada de conformación por encima de todas las superficies del núcleo excepto en las ubicaciones que tienen la capa fotoprotectora sobre el mismo; (V) retirar la capa fotoprotectora, tal como se describe anteriormente, para formar un montaje de circuitos que tiene unas vías que se extienden hasta el núcleo de metal en las ubicaciones anteriormente cubiertas con la capa protectora; y (VI) opcionalmente, aplicar una capa de metal, habitualmente metal de cobre, a todas las superficies del montaje de circuitos de la etapa (V) mediante cualquiera de los procedimientos que se describen anteriormente para la metalización para formar unas vías metalizadas que se extienden hasta el núcleo. En una realización particular de la presente invención, antes de la provisión de la capa protectora en la etapa (II) en unas ubicaciones predeterminadas sobre la superficie del núcleo de metal, una capa de metal, típicamente metal de cobre, se aplica al núcleo de metal.

Las composiciones de recubrimiento electrodepositables adecuadas para su uso en cualquiera de los procedimiento que se analizan anteriormente comprenden una fase resinosa dispersada en un medio acuoso. La fase resinosa comprende: (a) una resina que contiene grupo de sal iónica que contiene grupo iónico no gelificada; y (b) un agente de curado reactivo con los hidrógenos activos de la resina (a).

En una realización de la presente invención, la fase resinosa tiene un contenido de halógeno unido de forma covalente en base al peso total de los sólidos de resina presentes en dicha fase resinosa de tal modo que cuando la composición se electrodeposita y se cura para formar una película curada, la película curada pasa las pruebas de resistencia a la llama de acuerdo con la norma IPC-TM-650, y tiene una constante dieléctrica de menos de, o igual a, 3,50. Ha de entenderse que, para los fines de la presente invención, por “unido de forma covalente halógeno” se pretende indicar un átomo de halógeno que está unido de forma covalente en oposición a un ión de halógeno, por ejemplo, un ión cloruro en disolución acuosa.

La fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención puede tener un contenido de halógeno unido de forma covalente de por lo menos un 1 por ciento en peso, habitualmente por lo menos un 2 por ciento en peso, a menudo de por lo menos un 5 por ciento en peso, y típicamente de por lo menos un 10 por ciento en peso. Así mismo, la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención puede tener un contenido de halógeno unido de forma covalente de menos de un 50 por ciento en peso, habitualmente de menos de un 30 por ciento en peso, a menudo de menos de un 25 por ciento en peso, y típicamente de menos de un 20 por ciento en peso. La fase resinosa de la composición de recubrimiento

electrodepositable puede tener un contenido de halógeno unido de forma covalente que puede variar entre cualquier combinación de estos valores, con la inclusión de los valores que se enumeran, a condición de que el contenido de halógeno unido de forma covalente sea suficiente para proporcionar un recubrimiento curado que pase las pruebas de resistencia a la llama de acuerdo con la norma IPC-TM-650, tal como se describe a continuación.

5 Adicionalmente, ha de observarse que el contenido de halógeno unido de forma covalente de la fase resinosa puede estar derivado de átomos de halógeno unidos de forma covalente a uno o ambos de la resina (a) y el agente de curado (b), o átomos de halógeno unidos de forma covalente a un compuesto (c) que es diferente de y se encuentra presente como un componente en la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable además de la resina (a) y el agente de curado (b).

10 Tal como se analiza anteriormente, para los fines de la presente invención, la resistencia a la llama se somete a prueba de acuerdo con la norma IPCTM-650, Test Methods Manual, Número 2.3.10, "Flammability of Laminate", Revision B, disponible del Institute of Interconnecting and Packaging Electronic Circuits, 2215 de Sanders Road, Northbrook, Illinois.

15 Cuando la composición de recubrimiento electrodepositable que se describe anteriormente se deposita de manera electroforética y se cura para formar una película curada (tal como se describe en detalle a continuación), la película curada puede tener una constante dieléctrica de no más de 3,50, a menudo de no más de 3,30, habitualmente de no más de 3,00, y típicamente de no más de 2,80. Así mismo, la película curada típicamente tiene un factor de pérdida dieléctrica de menos de, o igual a, 0,02, habitualmente de menos de, o igual a, 0,15, y puede ser de menos de, o igual a, 0,01.

20 Un material dieléctrico es una sustancia no conductora o un aislante. La "constante dieléctrica" es un índice o una medida de la capacidad de un material dieléctrico para almacenar una carga eléctrica. La constante dieléctrica es directamente proporcional a la capacidad de un material, lo que significa que la capacidad se reduce si la constante dieléctrica de un material se reduce. Un material poco dieléctrico se desea para digital de alta velocidad y alta frecuencia, caso en el que las capacidades de los sustratos y los recubrimientos son críticas para el funcionamiento fiable de los circuitos. Por ejemplo, las operaciones informáticas actuales están limitadas por el acoplamiento de la capacidad entre conductores de circuito impreso y circuitos integrados sobre los montajes de múltiples capas debido a que la velocidad de cálculo entre circuitos integrados se reduce por esta capacidad y la potencia que se requiere para el funcionamiento se aumenta. Véase Thompson, Larry F., y col., Polymers for Microelectronics, presentado en la 203rd National Meeting of American Chemical Society, 5-10 de abril de 1992.

30 El "factor de pérdida dieléctrica" es la potencia disipada por un material dieléctrico debido a que la fricción de sus moléculas se opone al movimiento molecular que se produce por un campo eléctrico alterno. Véase I. Gilleo, Ken, Handbook of Flexible Circuits, en la p. 242, Van Nostrand Reinhold, Nueva York (1991). Véase así mismo, James J. Licari y Laura A. Hughes, Handbook of Polymer Coatings for Electronics, págs. 114-18, 2ª ed., Noyes Publication (1990) para un análisis detallado de los materiales dieléctricos y de la constante dieléctrica.

35 Para los fines de la presente invención, la constante dieléctrica de la composición de recubrimiento electrodepositable curada se determina a una frecuencia de 1 megahercio usando una espectroscopía de impedancia electroquímica tal como sigue.

40 La muestra de recubrimiento se prepara mediante la aplicación de la composición electrodepositable a un sustrato de acero y el curado posterior para proporcionar un recubrimiento dieléctrico curado que tiene un espesor de película de 0,85 mil (20,83 µm). Una película libre de 32 centímetros cuadrados del recubrimiento dieléctrico curado se coloca en la célula electroquímica con 150 mililitros de disolución de electrolito (NaCl 1 M) y se permitió que se equilibrara durante una hora. Un potencial de CA de 100 mV se aplica a la muestra y la impedancia se mide en un intervalo de frecuencias de 1,5 megahercios a un 1 hercio. El procedimiento emplea un contraelectrodo de malla expandida de platino sobre niobio y un electrodo de referencia de plata/ cloruro de plata de única unión. La constante dieléctrica del recubrimiento curado se determina calculando la capacidad a 1 megahercio, 1 kilohercio y 63 hercios, y solucionando la siguiente ecuación para E.

$$C = E_0EA/d$$

50 en la que C es la capacidad medida a una frecuencia discreta (en faradios); E<sub>0</sub> es la permitividad del vacío (8,85418781712); A es el área de muestra (32 centímetros cuadrados; d es el espesor de recubrimiento; y E es la constante dieléctrica. Ha de observarse que los valores para la constante dieléctrica tal como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones es la constante dieléctrica que se determina tal como se describe anteriormente a una frecuencia de 1 megahercio. De forma similar, los valores para el factor de pérdida dieléctrica tal como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones es la diferencia entre la constante dieléctrica medida a una frecuencia de 1 megahercio tal como se describe anteriormente, y la constante dieléctrica para el mismo material medida a una frecuencia de 1,1 megahercios.

55 Las composiciones de recubrimiento electrodepositables útiles en los procedimientos de la presente invención comprenden como un formador de película principal, una resina electrodepositable que contiene un grupo iónico de hidrógeno activo no gelificada (a). Una amplia variedad de polímeros de formación de película electrodepositables se

conoce y puede usarse en las composiciones de recubrimiento electrodepositables de la presente invención siempre que los polímeros sean “dispersables en agua”, es decir, estuviera adaptada para solubilizarse, dispersarse o emulsionarse en agua. El polímero dispersable en agua es de naturaleza iónica, es decir, el polímero puede contener grupos funcionales aniónicos para impartir una carga negativa o grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva. En una realización particular de la presente invención, la resina (a) comprende grupos de sal catiónica, habitualmente grupos de sal de amina catiónica.

Por “no gelificada” se pretende indicar que las resinas se encuentran sustancialmente libres de reticulación y tienen una viscosidad intrínseca cuando se disuelven en un disolvente adecuado, tal como se determina, por ejemplo, de acuerdo con las normas ASTM–D1795 o ASTM–D4243. La viscosidad intrínseca del producto de reacción es una indicación de su peso molecular. Un producto de reacción gelificado, por otro lado, debido a que éste es, esencialmente, de un peso molecular infinitamente alto, tendrá una viscosidad intrínseca demasiado alta para su medición. Tal como se usa en el presente documento, un producto de reacción que es “sustancialmente libre de reticulación” hace referencia a un producto de reacción que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw), tal como se determina por cromatografía de permeación en gel, de menos de 1.000.000.

Así mismo, tal como se usa en el presente documento, se pretende que la expresión “polímero” haga referencia a oligómeros y tanto a homopolímeros como a copolímeros. A menos que se indique de otro modo, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para materiales poliméricos que se indica como “Mn” y que se obtienen mediante cromatografía de permeación en gel usando un poliestireno convencional de una forma reconocida en la técnica.

Ejemplos no limitantes de resinas de formación de película adecuadas para su uso como la resina (a) en las composiciones de recubrimiento electrodepositables aniónicas incluyen polímeros que contienen un grupo ácido carboxílico solubilizado en base, tal como el producto de reacción o aducto de un aceite de secado o un éster de ácido graso de semisecado con un anhídrido o ácido dicarboxílico; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, anhídrido o ácido insaturado y cualquier material insaturado de modificación adicional que se hagan reaccionar adicionalmente con poliol. También son adecuados los interpolímeros por lo menos parcialmente neutralizados de ésteres de hidroxil-alquilo de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y por lo menos uno de otro monómero etilénicamente insaturado. Otra resina electrodepositable adecuada más comprende un vehículo de aminoplasto-alquídico, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina de amina-aldehído. Otra composición de resina electrodepositable aniónica adecuada comprende ésteres mixtos de un poliol resinoso. Estas composiciones se describen en detalle en la patente de los Estados Unidos con n.º 3.749.657 en la col. 9, líneas 1 a 75 y col. 10, líneas 1 a 13.

Otros polímeros funcionales de ácido pueden usarse también, tal como polímeros acrílicos fosfatados o de poliepóxido fosfatado como se conocen bien por los expertos en la técnica. Adicionalmente, adecuadas para su uso como la resina (a) son aquellas resinas que comprenden uno o más grupos funcionales carbamato pendientes, por ejemplo, los que se describen en la patente de los Estados Unidos con n.º 6.165.338.

En una realización particular de la presente invención, la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo (a) es catiónica y capaz de deposición sobre un cátodo. Ejemplos no limitantes de tales resinas de formación de película catiónica incluyen las resinas que contienen grupo de sal de amina tal como los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias tal como las que se describen en las patentes de los Estados Unidos con n.ºs 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338; y 3.947.339. Habitualmente, estas resinas que contienen grupo de sal de amina se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado tal como se describe en detalle a continuación. El isocianato puede bloquearse por completo tal como se describe en la patente de los Estados Unidos que se menciona anteriormente con n.º 3.984.299 o el isocianato puede bloquearse parcialmente y hacerse reaccionar con la estructura principal de la resina tal como se describe en la patente de los Estados Unidos con n.º 3.947.338. Así mismo, las composiciones de un componente tal como se describe en la patente de los Estados Unidos con n.º 4.134.866 y el documento DE–OS con n.º 2.707.405 pueden usarse en las composiciones de recubrimiento electrodepositables de la presente invención como la resina (a). Además de los productos de reacción de epoxi-amina que se analizan inmediatamente antes, la resina (a) puede también estar seleccionada de resinas acrílicas catiónicas tal como las que se describen en las patentes de los Estados Unidos con n.ºs 3.455.806 y 3.928.157.

Además de las resinas que contienen grupo de sal de amina, pueden también emplearse resinas que contienen grupo de sal de amonio cuaternario. Los ejemplos de estas resinas incluyen las que se forman a partir de la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria. Tales resinas se describen en las patentes de los Estados Unidos con n.ºs 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Los ejemplos de otras resinas catiónicas son las resinas que contienen grupo de sal de sulfonio terciario y las resinas que contienen grupo de sal de fosfonio cuaternario tal como las que se describen en las patentes de los Estados Unidos con n.ºs 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Así mismo, pueden usarse unas resinas de formación de película que curan a través de transesterificación tal como se describe en la solicitud europea con n.º 12463. Además, pueden usarse las composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich tal como se describe en la patente de los Estados Unidos con n.º 4.134.932.

- En una realización de la presente invención, la resina (a) puede comprender una o más resinas positivamente cargadas que contienen grupos amina primarios y/o secundarios. Tales resinas se describen en las patentes de los Estados Unidos con n.ºs 3.663.389; 3.947.339; y 4.116.900. En la patente de los Estados Unidos con n.º 3.947.339, un derivado de poliquetimina de una poliamina tal como dietilen-triamina o trietilen-tetraamina se hace reaccionar con un poliepóxido. Cuando el producto de reacción se neutraliza con ácido y se dispersa en agua, se generan unos grupos amina primarios libres. Así mismo, se forman unos equivalentes cuando se hace reaccionar un poliepóxido con poliaminas en exceso tales como dietilen-triamina y trietilen-tetraamina y la poliamina en exceso se elimina en vacío con respecto a la mezcla de reacción. Tales productos se describen en las patentes de los Estados Unidos con n.ºs 3.663.389 y 4.116.900.
- Las mezclas de las resinas iónicas que se describen anteriormente también puede usarse de forma ventajosa. En una realización de la presente invención, la resina (a) comprende un polímero que tiene unos grupos de sal catiónica y que están seleccionados de un polímero basado en poliepóxido que tiene unos grupos amina primarios, secundarios y/o terciarios (tales como los que se describen anteriormente) y un polímero acrílico que tiene unos grupos funcionales hidroxilo y/o amina.
- Tal como se analiza anteriormente, en una realización particular de la presente invención, la resina (a) comprende grupos de sal catiónica. En el presente caso, tales grupos de sal catiónica se forman típicamente solubilizando la resina con un ácido inorgánico u orgánico tal como los que se usan de manera convencional en las composiciones electrodepositables. Ejemplos adecuados de los ácidos de solubilización incluyen, pero no se limitan a, los ácidos sulfámico, acético, láctico, y fórmico. Los ácidos láctico y sulfámico son los que se emplean comúnmente.
- Así mismo, tal como se menciona anteriormente, el contenido de halógeno unido de forma covalente de la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable puede estar derivado de átomos de halógeno unidos de forma covalente a la resina (a). En tales casos, el contenido de halógeno unido de forma covalente puede atribuirse a un reactivo que se usa para formar cualquiera de las resinas iónicas de formación de película que se describen anteriormente. Por ejemplo, en el caso de un polímero que contiene grupo aniónico, la resina puede ser el producto de reacción de un fenol halogenado, por ejemplo un fenol polihídrico halogenado tal como bisfenol A clorado o bromado con un compuesto de epoxi seguido de la reacción con ácido fosfórico, o de forma alternativa, un compuesto de epoxi que se hace reaccionar con un ácido carboxílico halogenado, seguido de la reacción de cualquier grupo epoxi residual con ácido fosfórico. Los grupos ácidos pueden solubilizarse a continuación con una amina. De forma similar, en el caso de un polímero que contiene grupo de sal catiónica, la resina puede ser el producto de reacción de diglicidil éter de Bisfenol A con un fenol halogenado, seguido de la reacción de cualquier grupo epoxi residual con una amina. El producto de reacción puede solubilizarse a continuación con un ácido.
- En una realización de la presente invención, el contenido de halógeno unido de forma covalente de la resina (a) puede estar derivado de un fenol halogenado, óxido de triclorobutileno y mezclas de los mismos. En otra realización de la presente invención, el contenido de halógeno unido de forma covalente de la resina (a) se deriva de un fenol polihídrico halogenado, por ejemplo, un bisfenol A clorado tal como el tetraclorobisfenol A, o un bisfenol A bromado tal como el tetrabromobisfenol A. En una realización adicional de la presente invención, el contenido de halógeno unido de forma covalente de la resina (a) puede estar derivado de un compuesto de epoxi halogenado, por ejemplo el diglicidil éter de un bisfenol A halogenado.
- La resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo (a) que se describe anteriormente puede encontrarse presente en la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención en unas cantidades que varían de un 5 a un 90 por ciento en peso, habitualmente de un 10 a un 80 por ciento en peso, a menudo de un 10 a un 70 por ciento en peso, y típicamente de un 10 a un 30 por ciento en peso en base al peso total de la composición de recubrimiento electrodepositable.
- Tal como se menciona anteriormente, la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención comprende además (b) un agente de curado adaptado para reaccionar con los hidrógenos activos de la resina electrodepositable aniónica (a) que se describe inmediatamente antes. Los agentes de curado tanto de aminoplasto como de poliisocianato orgánico bloqueado son adecuados para su uso en la presente invención, a pesar de que los isocianatos bloqueados se emplean típicamente para la electrodeposición catódica.
- Las resinas de aminoplasto, las cuales son unos agentes de curado comunes para la electrodeposición aniónica, son los productos de condensación de aminas o de amidas con aldehídos. Los ejemplos de aminas o de amidas adecuadas son la melamina, la benzoguanamina, la urea y compuestos similares. En general, el aldehído empleado es formaldehído, a pesar de que pueden fabricarse productos a partir de otros aldehídos tales como acetaldehído y furfural. Los productos de condensación contienen unos grupos metilol o grupos alquilol similares, dependiendo del aldehído particular empleado. Preferentemente, estos grupos metilol se eterifican mediante la reacción con un alcohol. Varios alcoholes empleados incluyen alcoholes monohídricos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono tal como metanol, etanol, isopropanol, y n-butanol, prefiriéndose el metanol. Las resinas de aminoplasto están comercialmente disponibles de American Cyanamid Co. con la marca comercial CYMEL y de Monsanto Chemical Co. con la marca comercial RESIMENE.

Los agentes de curado de aminoplasto se utilizan típicamente en conjunción con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en unas cantidades que varían de un 1 a un 90, a menudo de un 5 por ciento a aproximadamente un 60 por ciento en peso, preferentemente de un 20 por ciento a un 40 por ciento en peso, los porcentajes en base al peso total de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento electrodepositable.

5 Los agentes de curado que se emplean comúnmente en las composiciones de electrodeposición catódica son poliisocianatos bloqueados. Los poliisocianatos pueden bloquearse por completo tal como se describe en la patente de los Estados Unidos con n.º 3.984.299 columna 1 líneas 1 a 68, columna 2 y columna 3 líneas 1 a 15, o bloquearse parcialmente y hacerse reaccionar con la estructura principal de polímero tal como se describe en la patente de los Estados Unidos con n.º 3.947.338 columna 2 líneas 65 a 68, columna 3 y columna 4 líneas 1 a 30.

10 Por "bloqueado" se pretende indicar que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto de tal modo que el grupo isocianato bloqueado resultante es estable frente a hidrógenos activos a temperatura ambiente pero reactivo con hidrógenos activos en el polímero de formación de película a unas temperaturas elevadas habitualmente entre 90 °C y 200 °C.

15 Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo los poliisocianatos cicloalifáticos y los ejemplos representativos incluyen 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno (TDI), incluyendo mezclas de los mismos, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno y de hexametileno, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de isoforona, mezclas de 4,4'-diisocianato de fenilmetano y polifenilisocianato de polimetileno. Pueden usarse unos poliisocianatos más altos, tal como triisocianatos. Un ejemplo incluiría el 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano. Pueden usarse también prepolímeros de isocianato con polioles tales como neopentil-glicol y trimetilolpropano y con polioles poliméricos tal como trioles y dioles de policaprolactona (una relación de equivalente de NCO/OH mayor que 1).

20 Los agentes de curado de poliisocianato se utilizan típicamente en conjunción con la resina electrodepositable catiónica que contiene hidrógeno activo (a) en unas cantidades que varían de un 1 a un 90 por ciento en peso, habitualmente de un 1 a un 80 por ciento en peso, a menudo de un 1 a un 70 por ciento en peso, y típicamente de un 1 a un 15 por ciento en peso en base al peso total de la composición de recubrimiento electrodepositable.

También son adecuados unos agentes de curado de beta-hidroxi-uretano tal como los que se describen en las patentes de los Estados Unidos con n.ºs 4.435.559 y 5.250.164. Tales beta-hidroxi-uretanos se forman a partir de un compuesto de isocianato, por ejemplo, cualquiera de los que se describen inmediatamente antes, un 1,2-poliol y/o un agente de bloqueo convencional tal como monoalcohol. También son adecuados los isocianatos alifáticos y cicloalifáticos bloqueados de amina secundaria que se describen en las patentes de los Estados Unidos con n.ºs 4.495.229 y 5.188.716.

30 Tal como se analiza anteriormente, en una realización de la presente invención, el agente de curado (b) puede tener un contenido de halógeno unido de forma covalente de hasta un 60 por ciento en peso, a menudo de un 1 a un 50 por ciento en peso, a menudo de un 2 a un 80 por ciento en peso, habitualmente de un 5 a un 25 por ciento en peso, y puede ser de un 10 a un 20 por ciento en peso en base al peso de los sólidos de resina totales presentes en el agente de curado (b). En tales casos, el contenido de halógeno unido de forma covalente presente en el agente de curado (b) puede estar derivado de, por ejemplo, un isocianato bloqueado que contiene halógeno puede prepararse bloqueando por lo menos parcialmente diisocianato de 4-cloro-6-metil-1,3-fenileno con un agente de bloqueo adecuado tal como 2-butoxi-etanol. Si se bloquea parcialmente, cualquier grupo isocianato residual puede hacerse reaccionar con un polioliol tal como trimetilol-propano, aumentando de ese modo el peso molecular del agente de curado.

45 En una realización adicional de la presente invención, el contenido de halógeno unido de forma covalente presente en la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable puede estar derivado de un componente (c) que es diferente de y se encuentra presente además de la resina (a) y el agente de curado (b). En tales casos, el componente (c) típicamente es un compuesto que contiene halógeno unido de forma covalente que está seleccionado del grupo que consiste en poliolefina halogenada, éster de fosfato halogenado, fenol halogenado tal como cualquiera de los fenoles halogenados que se describen anteriormente.

50 Tal como se menciona anteriormente, el contenido de halógeno unido de forma covalente presente en la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable puede estar derivado de la resina (a), el agente de curado (b), el componente (c), o cualquier combinación de lo anterior, a condición de que el contenido de halógeno unido de forma covalente sea suficiente para asegurar que el recubrimiento de electrodeposición resultante cuando se aplica y se cura de manera electroforética pasa las pruebas de resistencia a la llama de acuerdo con la norma IPC-TM-650 tal como se analiza anteriormente. El contenido de halógeno unido de forma covalente de la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable también debería encontrarse presente en una cantidad insuficiente para afectar de manera adversa al procedimiento de electrodeposición y/o las propiedades de recubrimiento dieléctrico resultantes.

En una realización de la presente invención, la composición de recubrimiento electrodepositable puede comprender además un modificador de reología, el cual puede ayudar a la deposición de un espesor de suave y uniforme del

recubrimiento dieléctrico sobre la superficie de las paredes de orificio o vía así como los bordes en las aberturas de vía. Cualquiera de una variedad de los modificadores de reología que se conocen bien en la técnica de recubrimientos puede emplearse para el presente fin.

5 Un modificador de reología adecuado comprende una dispersión de microgel catiónico que se prepara dispersando en un medio acuoso una mezcla de un producto de reacción de amina-poliepóxido catiónico que contiene grupos amina, típicamente grupos amina primarios, grupos amina secundarios y mezclas de los mismos, y un agente de reticulación de poliepóxido, y calentando la mezcla hasta una temperatura suficiente para reticular la mezcla, formando de este modo una dispersión de microgel catiónico. Tales dispersiones de microgel catiónico y su preparación se describen en detalle en la patente de los Estados Unidos con n.º 5.096.556 en la columna 1, línea 66 a la columna 5, línea 13, que se incorpora por referencia en el presente documento. Otros modificadores de reología adecuados incluyen la dispersión de microgel catiónico que tiene una morfología de cubierta-núcleo que se describe en detalle en el documento EP 0 272 500 B1. Este microgel se prepara mediante la emulsión en un medio acuoso de una resina de formación de película catiónica y un agente de reticulación de termoendurecido, y el calentamiento de la emulsión resultante hasta una temperatura suficiente para reticular los dos componentes.

15 El microgel catiónico se encuentra presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad suficiente para efectuar una cobertura del borde de los orificios y un control de reología adecuado, pero insuficiente para afectar de manera adversa al flujo de la composición electrodepositable después de la aplicación o la rugosidad superficial del recubrimiento curado. Por ejemplo, los microgeles catiónicos que se describen inmediatamente antes pueden encontrarse presentes en la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad que varía de un 0,1 a un 30 por ciento en peso, típicamente de un 1 a un 10 por ciento en peso en base al peso de los sólidos de resina totales presentes en la fase resinosa.

20 La composición de recubrimiento electrodepositable se encuentra en la forma de una dispersión acuosa. Se cree que la expresión "dispersión" es un sistema resinoso transparente, translúcido u opaco de dos fases en el que la resina se encuentra en la fase dispersada y el agua se encuentra en la fase continua. El tamaño de partícula promedio de la fase resinosa es, en general, de menos de 1,0 µm (micrómetros), habitualmente de menos de 0,5 µm (micrómetros) y típicamente de menos de 0,15 µm (micrómetros).

25 La concentración de la fase resinosa en el medio acuoso es de por lo menos un 1, y habitualmente de un 2 a un 60 por ciento en peso en base al peso total de la dispersión acuosa. Cuando las composiciones de la presente invención se encuentran en la forma de concentrados de resina, éstos tienen, en general, un contenido de sólidos de resina de un 20 a un 60 por ciento en peso en base al peso de la dispersión acuosa.

30 Las composiciones de recubrimiento electrodepositables de la invención se suministran típicamente como dos componentes: (1) una alimentación de resina transparente, la cual incluye, en general, la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo, es decir, el polímero de formación de película principal, el agente de curado, y cualquier componente no pigmentado dispersable en agua adicional; y (2) una pasta de pigmento, la cual, en general, incluye uno o más pigmentos, una resina triturada dispersable en agua que puede ser la misma o diferente del polímero de formación de película principal y, opcionalmente, unos aditivos tales como catalizadores, y adyuvantes de dispersión y humectación. Los componentes de recubrimiento electrodepositable (1) y (2) se dispersan en un medio acuoso que comprende agua y, habitualmente, disolventes de coalescencia para formar un baño de electrodeposición. De forma alternativa, la composición electrodepositable de la presente invención puede suministrarse como una composición de un componente. En una realización particular de la presente invención, la composición de recubrimiento electrodepositable puede suministrarse como una composición de un componente sustancialmente libre de pigmentos.

35 Ha de apreciarse que existen varios procedimientos mediante los cuales el componente (c), cuando se emplea, puede incorporarse a la composición de recubrimiento electrodepositable en la forma de un baño de electrodeposición. El componente (c) puede incorporarse "puro", es decir, el componente (c) o una disolución acuosa del mismo puede añadirse directamente a los componentes de composición de electrodeposición dispersados (1) y (2) o, si es aplicable, a la composición de electrodeposición de un componente dispersado. De forma alternativa, el componente (c) puede mezclarse con, o dispersarse en, la alimentación de resina transparente (o cualquiera de los componentes de alimentación de resina transparente individuales, por ejemplo la resina de formación de película o el agente de curado) antes de dispersar los componentes (1) y (2) en el medio acuoso. Además, el componente (c) puede mezclarse con, o dispersarse en, la pasta de pigmento, o cualquiera de los componentes de pasta de pigmento individuales, por ejemplo, la resina triturada de pigmento antes de dispersar los componentes (1) y (2) en el medio acuoso. Finalmente, el componente (c) puede añadirse en línea directamente al baño de electrodeposición.

40 La composición de recubrimiento electrodepositable en la forma de un baño de electrodeposición tiene típicamente un contenido de sólidos de resina dentro del intervalo de un 5 a un 25 por ciento en peso en base al peso total del baño de electrodeposición.

45 Tal como se menciona anteriormente, además de agua, el medio acuoso puede contener un disolvente de coalescencia. Los disolventes de coalescencia útiles incluyen hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. Los disolventes de coalescencia habituales incluyen alcoholes, polioles y cetonas. Los disolventes de coalescencia

específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno y propilenglicol y glicol éteres tales como monoetil, monobutil y monohexil éteres de etilen-glicol. La cantidad de disolvente de coalescencia es, en general, de entre aproximadamente un 0,01 y un 25 por ciento y, cuando se usa, preferentemente de aproximadamente un 0,05 a aproximadamente un 5 por ciento en peso en base al peso total del medio acuoso.

A pesar de que típicamente se encuentra sustancialmente libre de pigmento, si se desea, una composición de pigmento y/o varios aditivos tales como agentes tensioactivos, agentes humectantes o catalizador pueden incluirse en la dispersión. La composición de pigmento puede ser del tipo convencional que comprende pigmentos, por ejemplo, óxidos de hierro, cromato de estroncio, negro de carbón, dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, así como pigmentos que imparten color que se conocen bien en la técnica. El baño de electrodeposición puede encontrarse, si se desea, esencialmente libre de pigmentos que contengan cromo y/o plomo.

El contenido de pigmentos de la dispersión se expresa habitualmente como una relación de pigmento a resina. En la práctica de la invención, cuando se emplea pigmento, la relación de pigmento a resina se encuentra habitualmente dentro del intervalo de aproximadamente 0,02 a 1:1. Los otros aditivos que se mencionan anteriormente, se encuentran habitualmente en la dispersión en unas cantidades que varían de un 0,01 a un 10 por ciento en peso en base al peso de los sólidos de resina.

No ha de considerarse que los siguientes ejemplos, que ilustran la invención, limitan la invención a sus detalles. A menos que se indique de otro modo, todas las partes y los porcentajes en los siguientes ejemplos, así como a través de la totalidad de la memoria descriptiva, son en peso.

## Ejemplos

Lo siguiente describe la preparación de un sustrato circuitizado usando el procedimiento de la presente invención. El ejemplo A describe la preparación de un aglutinante de resina compuesto por a tetrabromobisfenol A que se usa en la composición de recubrimiento electrodepositable del ejemplo 1. La composición de recubrimiento electrodepositable del ejemplo 1 en la forma de un baño de electrodeposición se usó para proporcionar un recubrimiento dieléctrico de conformación sobre un sustrato perforado, que posteriormente se metalizó, se sometió a un proceso de fotoimagen, se reveló y se eliminó tal como se describe a continuación.

### Ejemplo A

El presente ejemplo describe la preparación de un aglutinante de resina catiónica que se usa en la composición de recubrimiento electrodepositable del siguiente ejemplo 1. El aglutinante de resina se preparó tal como se describe a continuación a partir de los siguientes componentes. Todos los valores que se enumeran representan partes en peso en gramos.

Componentes	Ejemplo A
Reticulante <sup>1</sup>	1.882
Formal de monobutil éter de dietilen-glicol	108,78
EPON® 828 <sup>2</sup>	755,30
Tetrabromobisfenol A	694,90
TETRONIC 150R1 <sup>3</sup>	0,33
Dietanolamina	51,55
Aminopropil-dietanolamina	113,2
Destilado eliminado	(67,66)
Ácido sulfámico	45,17
Agua desionizada	2.714
Ácido láctico <sup>4</sup>	1,70
Producto intermedio de resina <sup>5</sup>	244,7
Goma de colofonia <sup>5</sup>	27,49
Agua desionizada	2.875
<sup>1</sup> Agente de curado de poliisocianato preparado a partir de los siguientes componentes:	

Componentes	Partes en peso (gramos)
Etanol	92,0
Propilenglicol	456,0
Poliol <sup>a</sup>	739,5
Metilisobutil-cetona	476,5
Formal de monobutil éter de dietilen-glicol	92,8
DESMODUR LS2096 <sup>c</sup>	1.320,0
Metilisobutil-cetona	76,50
<sup>a</sup> Aducto de Bisfenol A/ óxido de etileno disponible de BASF Corporation como MACOL 98B.	
<sup>b</sup> Disponible de BASF Corporation como MAZON 1651.	
<sup>c</sup> Isocianato disponible de Bayer Corporation.	

Los primeros cinco componentes se cargaron en un recipiente de reacción equipado de forma adecuada con agitación. Cuando la temperatura alcanzó aproximadamente 25 °C, se comenzó la adición de DESMODUR LS2096. La temperatura se aumentó a 105 °C, momento en el cual se realizó la última adición de metilisobutil-cetona. La temperatura se mantuvo a 100 °C mientras que la reacción se supervisaba para la desaparición de NCO mediante espectroscopía por infrarrojos, momento en el cual la temperatura se redujo a 80 °C.

<sup>2</sup> Diglicidil éter de bisfenol A disponible de Shell Oil y Chemical Company.

<sup>3</sup> Agente tensioactivo disponible de BASF Corporation.

<sup>4</sup> Disolución acuosa al 88 %.

<sup>5</sup> Resina catiónica preparada a partir de los siguientes componentes:

Componentes	Partes en peso (gramos)
MAZEEN 355 70 <sup>a</sup>	603,34
Ácido acético	5,99
Dibutiltindilaurato	0,66
Diisocianato de tolueno	87,17
Ácido sulfámico	38,79
Agua desionizada	1.289,89
<sup>a</sup> Aminadiol disponible de BASF Corporation.	

Los primeros dos componentes se cargaron en un recipiente de reacción equipado de forma adecuada y se agitaron durante 10 minutos, momento en el cual se añadió dibutiltindilaurato. El diisocianato de tolueno se añadió lentamente, mientras que se permitió que la reacción fuera exotérmica hasta una temperatura de 100 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta la desaparición de todo el NCO, tal como se supervisa mediante espectroscopía por infrarrojos. La resina preparada de este modo se solubilizó con la adición de ácido sulfámico y agua desionizada con agitación. La dispersión final tuvo un contenido de sólidos de resina medido de un 26 por ciento en peso.

Se añadió el reticulante a un recipiente de reacción equipado de manera adecuada. Se añadieron los siguientes cuatro componentes al recipiente de reacción con agitación suave y se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de 75 °C, momento en el que se añadió la dietanolamina. La mezcla de reacción se mantuvo a esa temperatura durante un periodo de 30 minutos y la aminopropildietanolamina se añadió después y se dejó que la mezcla de reacción fuera exotérmica a 132 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un periodo de 2 horas. Se retiró el destilado. Para la solubilización, se añadió el producto de reacción con agitación suave a una mezcla de ácido sulfámico, agua desionizada, disolución de ácido láctico y compuesto intermedio de resina catiónica. Después se añadió la disolución de goma de colofonia a la resina solubilizada, seguido por agua desionizada en dos adiciones secuenciales. Se retiró el exceso de agua y disolvente por eliminación a vacío a una temperatura de 60–65 °C. El producto de reacción final tenía un contenido en sólidos de resina medido de aproximadamente un 40 por ciento en peso.

### Ejemplo 1

El siguiente ejemplo describe la preparación de una composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención en la forma de un baño de electrodeposición que comprende el aglutinante de resina catiónica del ejemplo A anterior. La composición de recubrimiento electrodepositable se preparó tal como se describe a continuación a partir de los siguientes componentes. Todos los valores que se enumeran representan partes en peso en gramos.

Componentes	Ejemplo 1
Aglutinante de resina del ejemplo A	704,9
Hexil cellosolve	28,5
E6278 <sup>†</sup>	13,2
Agua desionizada	3.053,4
<sup>†</sup> Pasta de catalizador, disponible de PPG Industries, Inc.	

Los componentes que se enumeran anteriormente se combinaron y se mezclaron con agitación suave. La composición se sometió a ultrafiltración al 50 % y se reconstituyó con agua desionizada.

Preparación de un sustrato circuitizado:

5 Un única capa de metal de INVAR perforada (50  $\mu\text{m}$  (micrómetros) de espesor) que contiene unos orificios con un diámetro de 200  $\mu\text{m}$  (micrómetros) de diámetro separados 560  $\mu\text{m}$  (micrómetros) (de centro a centro) en una disposición ordenada en rejilla cuadrada (suministrada por Buckbee–Mears, una división de BMC Industries, Inc.) se limpió y se microatacó químicamente para eliminar la suciedad, aceites y óxidos poco deseables. El sustrato perforado limpiado previamente se recubrió a continuación por electrodeposición para proporcionar una capa de metal de cobre que tiene un espesor de 9 micrómetros.

10 La composición de recubrimiento electrodepositable del ejemplo 1 anterior se aplicó de manera electroforética al sustrato electrodepositado en un baño de electrodeposición a una temperatura de 105 °F (41 °C) a 90 voltios durante 2 minutos. El sustrato electrorrecubierto se enjuagó con agua desionizada y aire seco de tal modo que todos los orificios del sustrato perforado estaban libres de agua. El sustrato electrorrecubierto se calentó hasta una temperatura de 350 °F (177 °C) durante 30 minutos para curar el recubrimiento electrodepositable, proporcionando de ese modo un espesor de película dieléctrica curada de 20 micrómetros.

15 El sustrato electrorrecubierto se metalizó a continuación. El sustrato se calentó hasta una temperatura de 50 °C durante un periodo de 30 minutos para eliminar cualquier humedad que pudiera haberse absorbido durante el manejo. El sustrato secado de este modo se introdujo inmediatamente en una cámara de vacío para tratamiento por plasma con iones de argón para activar la superficie de recubrimiento. La superficie de sustrato se recubrió a continuación por metalizado bombardeo electrónico con 20  $\mu\text{m}$  (200 angstroms) de níquel seguido de recubrimiento por metalizado bombardeo electrónico con 300  $\mu\text{m}$  (3.000 angstroms) de cobre. La capa de metal formada de este modo se recubrió por electrodeposición con unos 9  $\mu\text{m}$  (micrómetros) adicionales de cobre.

20 El sustrato metalizado se limpió y se microatacó químicamente para eliminar cualquier suciedad, aceite u óxido con respecto a la superficie de metal, se recubrió a continuación de manera electroforética con una capa fotoprotectora ELECTROIMAGE® PLUS (disponible de PPG Industries, Inc.) a una temperatura de 84 °F (29 °C) a 80 voltios durante 90 segundos. El sustrato electrorrecubierto se enjuagó a continuación con agua desionizada y se calentó hasta una temperatura de 250 °F (120 °C) durante 6 minutos para eliminar cualquier disolvente residual y/o agua. Se obtuvo un recubrimiento de capa fotoprotectora que tiene un espesor de película seca de 5  $\mu\text{m}$  (micrómetros). El sustrato electrorrecubierto se expuso a continuación a una fuente de luz ultravioleta a través de una fotoherramienta a cada lado, y se reveló con un revelador ELECTROIMAGE® EID-523, disolución de revelado de capa fotoprotectora (disponible de PPG Industries, Inc.) para exponer el cobre en las áreas previamente seleccionadas. Las áreas de cobre expuestas se atacaron químicamente con un reactivo para el grabado de ácido de cloruro cúprico y la capa fotoprotectora restante se eliminó con un eliminador ELECTROIMAGE® EID-568, disolución de eliminación de capa fotoprotectora (disponible de PPG Industries, Inc.), proporcionando de ese modo un sustrato circuitizado.

30 Los expertos en la técnica apreciarán que se podrían hacer cambios a las realizaciones que se dan a conocer anteriormente, sin apartarse del amplio concepto inventivo de las mismas. Se entiende, por lo tanto, que esta invención no está limitada a las realizaciones particulares que se dan a conocer, sino que se prevé que ésta cubra las modificaciones que estén dentro del alcance de la invención, tal como se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

40

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para formar unas vías metalizadas que se extienden hasta un sustrato que comprende las siguientes etapas:
  - 5 (I) formar un recubrimiento dieléctrico de conformación sobre un sustrato electroconductor aplicando de manera electroforética una composición de recubrimiento electrodepositable sobre todas las superficies expuestas del sustrato, comprendiendo dicha composición de recubrimiento electrodepositable una fase resinosa dispersada en una fase acuosa, comprendiendo dicha fase resinosa:
    - 10 (a) una resina que contiene grupo iónico que contiene hidrógeno activo no gelificada, y
    - (b) un agente de curado reactivo con los hidrógenos activos de la resina (a),
 teniendo dicha fase resinosa un contenido de halógeno unido de forma covalente de por lo menos un 1 por ciento en peso en base al peso total de los sólidos de resina presentes en dicha fase resinosa,
    - (II) exponer una o más secciones del sustrato mediante la ablación de una superficie del recubrimiento dieléctrico de conformación en un patrón predeterminado;
    - 15 (III) formar unas vías metalizadas que se extienden hasta el sustrato aplicando una capa de metal a todas las superficies.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende un metal que está seleccionado de hoja de cobre perforada, una aleación de hierro-níquel y combinaciones de los mismos.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el recubrimiento dieléctrico de conformación se calienta a una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar el recubrimiento dieléctrico antes o después de la etapa (II).
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el recubrimiento dieléctrico curado pasa las pruebas de resistencia a la llama de acuerdo con la norma IPC-TM-350 y tiene una constante dieléctrica de no más de 3,50.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que en el recubrimiento dieléctrico curado tiene un factor de pérdida dieléctrica de no más de 0,01.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable tiene un contenido de halógeno unido de forma covalente que varía de un 1 a un 50 por ciento en peso en base al peso de los sólidos de resina totales presentes en la fase resinosa.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende la etapa (IV) aplicar una capa fotosensible resinosa a la capa de metal de la etapa (III).
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el recubrimiento dieléctrico curado tiene un espesor de película de no más de 25 micrómetros.
9. Un procedimiento para fabricar un montaje de circuitos que comprende las siguientes etapas:
  - 35 (I) proporcionar un núcleo electroconductor
  - (II) formar un recubrimiento dieléctrico de conformación aplicando de manera electroforética una composición de recubrimiento electrodepositable sobre todas las superficies expuestas del núcleo, comprendiendo dicha composición de recubrimiento electrodepositable una fase resinosa dispersada en una fase acuosa, comprendiendo dicha fase resinosa:
    - 40 (a) una resina que contiene grupo de sal iónica que contiene grupo iónico no gelificada; y
    - (b) un agente de curado reactivo con los hidrógenos activos de la resina (a),
 teniendo dicha fase resinosa un contenido de halógeno unido de forma covalente de por lo menos un 1 por ciento en peso en base al peso total de los sólidos de resina presentes en dicha fase resinosa;
    - (III) exponer una sección del núcleo mediante la ablación de una superficie del recubrimiento dieléctrico de conformación en un patrón predeterminado;
    - 45 (IV) formar unas vías metalizadas que se extienden hasta el núcleo aplicando una capa de metal a todas las superficies; y
    - (V) aplicar una capa fotosensible resinosa a la capa de metal.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el núcleo es un núcleo de metal que está seleccionado de hoja de cobre perforada, una aleación de hierro-níquel y combinaciones de los mismos.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el núcleo de metal comprende una hoja de cobre perforada.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el núcleo de metal comprende una aleación de hierro-níquel.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la resina (a) comprende un polímero derivado de por lo menos uno de un polímero de poliepóxido y un polímero acrílico.
- 5 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la resina (a) comprende grupos de sal catiónica que están seleccionados de grupos de sal de amina y/o grupos de sal de onio.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la resina (a) tiene un contenido de halógeno unido de forma covalente que varía de un 1 a un 50 por ciento en peso en base al peso total de los sólidos de resina presentes en la resina (a).
- 10 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el contenido de halógeno unido de forma covalente de la resina (a) se deriva de un fenol polihídrico halogenado que está seleccionado de por lo menos uno de fenol polihídrico clorado y fenol polihídrico bromado.
17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el contenido de halógeno unido de forma covalente presente en la resina (a) se deriva del tetrabromobisfenol A.
- 15 18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el agente de curado (b) está seleccionado de por lo menos uno de un poliisocianato bloqueado y una resina de aminoplasto.
19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el agente de curado (b) tiene un contenido de halógeno unido de forma covalente que varía de un 1 a un 50 por ciento en peso en base al peso total de los sólidos de resina presentes en el agente de curado (b).
- 20 20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el contenido de halógeno unido de forma covalente de la fase resinosa de la composición de recubrimiento electrodepositable se deriva por lo menos en parte de un componente (c) que es diferente de y se encuentra presente además de la resina (a) y el agente de curado (b).
- 25 21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el componente (c) comprende un compuesto que contiene halógeno unido de forma covalente que está seleccionado del grupo que consiste en poliolefina halogenada, éster de fosfato halogenado, fenol halogenado y mezclas de los mismos.
22. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que las composiciones de recubrimiento electrodepositables comprenden además un modificador de reología.
- 30 23. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en el que el modificador de reología comprende una dispersión de microgel catiónico que se prepara dispersando en un medio acuoso una mezcla de un producto de reacción de amina-poliepóxido catiónico que contiene grupos amina que están seleccionados del grupo que consiste en grupos amina primarios, grupos amina secundarios y mezclas de los mismos y un agente de reticulación de poliepóxido, y calentando dicha mezcla hasta una temperatura suficiente para reticular la mezcla para formar dicha dispersión de microgel catiónico.
- 35 24. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el que antes de la etapa III, dicho recubrimiento de conformación se calienta hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar dicho recubrimiento.
25. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en el que dicho recubrimiento de conformación curado tiene una constante dieléctrica de menos de, o igual a, 3,50.
- 40 26. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en el que dicho recubrimiento de conformación curado pasa las pruebas de resistencia a la llama de acuerdo con la norma IPC-TM-650.
27. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, en el que dicho recubrimiento de conformación curado tiene un espesor de película seca de menos de, o igual a, 25 micrómetros.
28. Un procedimiento para fabricar un montaje de circuitos que comprende las siguientes etapas:
- 45 (I) proporcionar un núcleo electroconductor;
- (II) proporcionar una capa fotoprotectora en unas ubicaciones predeterminadas sobre la superficie del núcleo;
- (III) aplicar de manera electroforética una composición de recubrimiento electrodepositable por encima del núcleo de la etapa (II), en el que dicha composición de recubrimiento se deposita de manera electroforética por encima de todas las superficies del núcleo excepto en las ubicaciones que tienen la capa fotoprotectora sobre el mismo,
- 50 comprendiendo dicha composición de recubrimiento electrodepositable una fase resinosa dispersada en una fase acuosa, comprendiendo dicha fase resinosa:

- (a) una resina que contiene grupo de sal iónica que contiene grupo iónico no gelificada; y
- (b) un agente de curado reactivo con los hidrógenos activos de la resina (a),

teniendo dicha fase resinosa un contenido de halógeno unido de forma covalente de por lo menos un 1 por ciento en peso en base al peso total de los sólidos de resina presentes en dicha fase resinosa;

- 5 (IV) formar una capa dieléctrica curada de conformación por encima de todas las superficies del núcleo excepto en las ubicaciones que tienen la capa fotoprotectora sobre el mismo curando la composición de recubrimiento aplicada de manera electroforética;
- (V) retirar dicha capa fotoprotectora para formar un montaje de circuitos que tiene unas vías que se extienden hasta dicho núcleo en las ubicaciones anteriormente cubiertas con dicha capa protectora; y
- 10 (VI) opcionalmente, formar unas vías metalizadas que se extienden hasta dicho núcleo aplicando una capa de metal a todas las superficies del montaje de circuitos de la etapa (V).

29. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, en el que antes de la provisión de la capa fotoprotectora en la etapa (II) en unas ubicaciones predeterminadas sobre la superficie del núcleo, una capa de metal de cobre se aplica al núcleo.

- 15 30. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en el que el núcleo se define como en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 y la composición de recubrimiento electrodeposable se define como en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21.

31. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, en el que dicho recubrimiento dieléctrico de conformación curado se define como en cualquiera de las reivindicaciones 4 y 27.

- 20 32. Un sustrato que tiene un recubrimiento dieléctrico de conformación formado sobre el mismo con unas vías metalizadas que se extienden hasta el sustrato que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

33. Un montaje de circuitos que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9.

34. Un montaje de circuitos que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28.