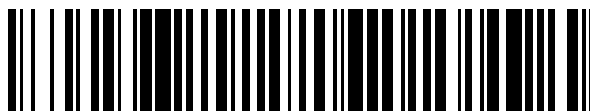


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 189**

51 Int. Cl.:

C25D 3/38 (2006.01)

C25D 7/12 (2006.01)

H01L 21/288 (2006.01)

H01L 21/768 (2006.01)

H05K 3/42 (2006.01)

H05K 3/24 (2006.01)

C25D 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2007 E 07716914 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2010698**

54 Título: **Proceso para galvanizado electrolítico de cobre.**

30 Prioridad:

05.04.2006 US 398048

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

29.08.2013

73 Titular/es:

**MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 FREIGHT STREET
WATERBURY, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**WATKOWSKI, JAMES y
NIKOLOVA, MARIA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 421 189 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

Proceso para galvanizado electrolítico de cobre

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a un proceso para galvanizar electrolíticamente cobre sobre superficies, particularmente para electrogalvanizado en áreas muy confinadas tales como orificios pasantes o conductos en tarjetas de circuitos impresos. El proceso de la invención es particularmente adecuado para galvanizar conductos muy pequeños de circuitos impresos.

El galvanizado electrolítico de cobre es un proceso que deposita cobre sobre sustratos conductores usando una corriente eléctrica externa. Las soluciones comerciales de galvanizado electrolítico de cobre conocidas incluyen soluciones acuosas de sulfato de cobre, fluoroborato de cobre o cianuro de cobre junto diversos aditivos que mejoran las propiedades del depósito de cobre. El electrolito para galvanizado de cobre comercial usado más ampliamente está basado en una solución acuosa de sulfato de cobre, ácido sulfúrico y diversos aditivos galvanizados. Respecto a los baños y aditivos generales para galvanizado electrolítico de cobre, por favor, hágase referencia a las Patentes de Estados Unidos N° 5.068.013; 5.174.886 y 5.051.154.

También se conoce el uso de ácidos alcanosulfónicos en el galvanizado electrolítico de cobre. La Patente de Estados Unidos N° 6.605.204 analiza la deposición electrolítica de cobre sobre dispositivos electrónicos usando una solución que comprende sales de alcanosulfonato de cobre y ácidos alcanosulfónicos libres.

La miniaturización y el aumento de las demandas de funcionalidad han disminuido sustancialmente los tamaños de los elementos electrónicos que es necesario galvanizar. Por ejemplo, muchos diseños de tarjetas de circuitos requieren el galvanizado eficaz de conductos ciegos con diámetros en el intervalo de 25 a aproximadamente 250 micrómetros, con una relación dimensional en el intervalo de 1:1 hasta aproximadamente 1,5:1, y simultáneamente galvanizado de orificios pasantes con una relación dimensional de hasta aproximadamente 8:1. Muchos baños de galvanizado electrolítico de cobres no son capaces de galvanizar tales espacios confinados. En algunos casos la humectabilidad es un problema, en otros casos el transporte de masa supone un aspecto a tener en cuenta y en otras áreas los efectos eléctricos causan dificultades. Históricamente, la fiabilidad de los orificios pasantes galvanizados simultáneamente, incorporados con diseños de tecnología mixta, no ha sido capaz de satisfacer las especificaciones industriales.

Como resultado, sigue habiendo una necesidad de una solución de galvanizado electrolítico de cobre y un proceso que sea capaz de galvanizar eficazmente espacios confinados. La solución de galvanizado electrolítico de cobre y los procesos propuestos en este documento están diseñados particularmente y son adecuados para aplicaciones electrónicas donde se requiere un galvanizado eficaz en espacios confinados.

El documento EP-A-1126512 divulga un método y un aparato de galvanizado de una oblea. El documento EP-A-1249861 divulga un método multi-etapa para deposición de metales. El documento US-A-2004/0231998 divulga deposición metálica superconformacional usando sustratos derivatizados. El documento EP-A-1598449 divulga un método de galvanizado mejorado.

45 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para galvanizar electrolíticamente cobre sobre una superficie. Las características preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

Los inventores de este documento proponen un proceso de galvanizado electrolítico de cobre que comprende:

1. Poner en contacto una superficie con una solución de pre-tratamiento que comprende una solución de un anti-supresor para una reducción electroquímica de cobre. El anti-supresor es un compuesto orgánico que contiene azufre que comprende un grupo sulfonato o un grupo ácido sulfónico, preferentemente un grupo alcanosulfonato y/o un ácido alcanosulfónico; y después

2. Poner en contacto dicha superficie como un cátodo con una solución de galvanizado electrolítico de cobre y aplicar una corriente de galvanizado de manera que el cobre se galvanice sobre la superficie. La solución de galvanizado electrolítico de cobre comprende (i) iones cobre y (ii) un ácido alcanosulfónico; (iii) iones cloruro y, preferentemente, (iv) un compuesto aldehído o cetona.

Preferentemente, la solución de galvanizado electrolítico de cobre comprende también (i) un tensioactivo o humectante, (ii) un abrillantador que comprende un compuesto orgánico que contiene azufre que preferentemente incorpora un grupo o grupos sulfonato, y (iii) un agente de nivelación que comprende compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.

Descripción detallada de la invención

Se propone un proceso para galvanizar electrolíticamente cobre que comprende una etapa de pre-tratamiento y una etapa de galvanizado. El proceso es particularmente adecuado para galvanizar espacios muy confinados, tales como micro-conductos en tarjetas de circuitos impresos y para galvanizar simultáneamente orificios pasantes en el mismo diseño de tarjeta. El proceso propuesto comprende:

1. Poner en contacto una superficie con una solución de pre-tratamiento que comprende una solución de un anti-supresor, donde el anti-supresor comprende un compuesto orgánico que contiene azufre que comprende un grupo sulfonato o un grupo ácido sulfónico, preferentemente un grupo o grupos (alcano) sulfonato y/o un ácido alcanosulfónico; y después

2. Poner en contacto dicha superficie como un cátodo con una solución de galvanizado electrolítico de cobre que comprende (i) iones cobre y (ii) un ácido alcanosulfónico, (iii) iones cloruro y, preferentemente, (iv) un compuesto de aldehído o cetona; y aplicar una corriente de galvanizado de manera que el cobre se galvanice sobre la superficie.

La solución de pre-tratamiento comprende un anti-supresor para la reducción electroquímica de cobre que comprende un compuesto orgánico que contiene azufre que comprende un grupo o grupos (alcano) sulfonato y/o un ácido (alcano) sulfónico. Los ejemplos de compuestos que son adecuados para su uso como anti-supresores en la solución de pre-tratamiento incluyen, sin limitación, 4,5-ditiooctano-1,8-disulfonato disódico, 2-mercapto-etano sulfonato sódico, 3-mercapto-1-propano sulfonato potásico, bis-(3-sulfopropil) disulfuro disódico, sal sódica del éster tetrapolipropoxi etoxi etilen diamina sulfosuccínico de bis(3-sulfopropil) disulfuro disódico o mezclas de los mismos. Preferentemente, la solución de pre-tratamiento anti-supresora es bis (3-sulfopropil) disulfuro disódico. La concentración del anti-supresor en la solución de pre-tratamiento es preferentemente de 0,1 g/l a aproximadamente 10 g/l.

La solución de pre-tratamiento comprende también iones cobre. Los iones cobre pueden proporcionarse mediante sulfato de cobre, metanosulfonato de cobre o sales de cobre similares. El sulfato de cobre es una fuente preferida de iones cobre. La concentración de iones cobre en la solución de pre-tratamiento es de 0,01 a 5,0 g/l. En cualquier caso el pH de la solución de pre-tratamiento está en el intervalo de 1,5-3,5.

La solución de galvanizado electrolítico, que sigue a la solución de pre-tratamiento, comprende una solución acuosa de (i) iones cobre y (ii) ácido alcanosulfónico, (iii) iones cloruro y, preferentemente, (iv) un compuesto de aldehído o cetona. El baño de galvanizado preferentemente comprende también (i) tensioactivo o humectante, (ii) un aditivo abrillantador y (iii) un aditivo de nivelación.

La fuente de iones cobre en la solución de galvanizado electrolítico de cobre puede ser sulfato de cobre, óxido de cobre, metanosulfonato de cobre o sales de cobre similares. Preferentemente, se usa metanosulfonato de cobre u óxido de cobre (disuelto en ácido alcanosulfónico). La concentración de iones cobre en la solución de galvanizado preferentemente es de aproximadamente de 20 a 60 g/l y, más preferentemente, de 40 a 55 g/l.

El ácido alcanosulfónico usado en la solución de galvanizado es preferentemente ácido metanosulfónico debido a su coste relativamente bajo. La concentración de ácido alcanosulfónico en la solución de galvanizado es preferentemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 200 g/l.

Las fuentes de ion cloruro incluyen sales cloruro que son solubles en la solución de electrogalvanizado. Los ejemplos de fuentes de ion cloruro son cloruro sódico, cloruro potásico, ácido clorhídrico o mezclas de los mismos. La concentración de ion cloruro preferentemente varía de 0,02 ppm a 125 ppm, preferentemente de 30 ppm a 90 ppm.

Los ejemplos del compuesto de aldehído o cetona que se incluye preferentemente en la solución de electrogalvanizado de cobre incluyen formaldehído, acetaldehído, succinaldehído y metiltilcetona o mezclas de los mismos. La concentración de estos compuestos está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,500 g/l.

La solución de galvanizado preferentemente comprende también un tensioactivo o un humectante. El tensioactivo o humectante se usa para reducir la tensión superficial de la solución de galvanizado. Esto puede ser particularmente importante para permitir que la solución de galvanizado humedezca orificios o conductos muy pequeños. Los tensioactivos o humectantes útiles incluyen polímeros de alto peso molecular, preferentemente polímeros y copolímeros de tipo poliglicol. Preferentemente se usan polietilenglicoles, polipropilenglicoles y copolímeros de los mismos. La concentración de tensioactivos y/o humectantes en la solución de galvanizado puede variar de 0,1 a aproximadamente 8 g/l.

La solución de galvanizado preferentemente comprende un aditivo abrillantador. En general, los aditivos abrillantadores para electrogalvanizado de cobre son compuestos orgánicos que contienen azufre y también pueden

incorporar otros grupos funcionales. Los ejemplos incluyen 3-(benztiazolil-2-tio)-propilsulfonato sódico; etilenditiodipropilsulfonato sódico; bis-(3-sulfopropil) disulfuro disódico; sal disódica del éster (3-sulfopropílico) del ácido *N,N*-dimetilditiocarbámico; o mezclas de los mismos. Preferentemente, el aditivo abrillantador comprende bis-(3-sulfopropil) disulfuro disódico. La concentración del aditivo abrillantador en la solución de galvanizado es preferentemente de aproximadamente 0,001 ppm a aproximadamente 2,00 ppm.

La solución de galvanizado comprende también preferentemente un aditivo de nivelación. Los aditivos de nivelación para electrogalvanizado de cobre generalmente comprenden compuestos orgánicos que contienen nitrógeno. Se usan habitualmente compuestos con un grupo amino o grupos amino sustituidos. Los ejemplos incluyen aminas poliméricas; trisopropanolamina, polialquilenimina alquilada y 4-mercaptopiridina. Preferentemente, el aditivo de nivelación es la sal sódica del éster tetrapolipropoxi etoxi etilen diamina sulfosuccínico. La concentración del aditivo de nivelación en la solución de galvanizado es preferentemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,100 g/l.

La superficie a galvanizar se coloca en la solución de galvanizado electrolítico de cobre y se conecta al polo negativo de una fuente de corriente, convirtiéndola de esta manera en un cátodo. Los ánodos de cobre metálico también se colocan en la solución de galvanizado y se conectan al polo positivo de una fuente de corriente. La corriente de galvanizado resultante provoca que el cobre se galvanice sobre la superficie. El método descrito en este documento permite utilizar una corriente continua (CC), una corriente periódica pulsátil (PP), una corriente inversa de pulso periódico (PPR) y/o combinaciones de las mismas durante el ciclo de galvanizado.

Los amperios usados en la corriente de galvanizado pueden ser constantes o variar como en el galvanizado por pulsos. En general, las densidades de corriente del cátodo útiles en esta solución de galvanizado varían de 0,005 a 0,032 A/cm² (de 5 a 30 amperios por pie cuadrado) de área de cátodo, preferentemente las densidades de corriente de cátodo varían de 0,009 a 0,016 A/cm² (de 8 a 15 amperios por pie cuadrado) de área de cátodo.

Ejemplo I

Se prepararon las siguientes soluciones de pre-tratamiento y galvanizado:

Pre-tratamiento:

Componente	Concentración
Bis-(3-sulfopropil) disulfuro disódico	3 mmol/l (1,06 g/l)
Cobre como sulfato	10,6 mmol/l (0,67 g/l)
Agua	hasta 1 l

Solución de galvanizado:

Componente	Concentración
Cobre como Metano Sulfonato de cobre	45 g/l
Ácido metanosulfónico	110 g/l
Ion cloruro	65 ppm
Formaldehído	62 ppm
Poli (etilen glicol) de PEG 4000	1,1 g/l
Bis(3-sulfopropil) disulfuro disódico	0,5 ppm
Sal disódica del éster tetra polipropoxi-etoxietilendiamina sulfosuccínico	27 ppm

Se procesaron dos tarjetas de circuitos impresos de 1,6 mm de espesor que incorporaban conductos de 50, 75, 100 y 150 micrómetros de diámetro, 75 y 100 micrómetros de profundidad y orificios pasantes con diámetros de 0,2, 0,25, 0,35 y 0,5 mm. Una se procesó mediante la solución de pre-tratamiento y mediante la solución de galvanizado. La otra se procesó solo mediante la solución de galvanizado. En ambos casos se usó una corriente de PPR a una densidad de corriente de cátodo delantero de 0,013 A/cm² (12 amperios por pie cuadrado) y una densidad de corriente inversa de 0,032 A/cm² (30 amperios por pie cuadrado). Todos los conductos y orificios pasantes de la tarjeta procesada mediante la solución de pre-tratamiento se galvanizaron eficazmente mientras que no fue así para los conductos de la tarjeta procesada únicamente mediante la solución de galvanizado.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para galvanizar electrolíticamente cobre sobre una superficie, comprendiendo dicho proceso:

- 5 a) poner en contacto la superficie con una solución de pre-tratamiento que comprende una solución acuosa que comprende un compuesto orgánico que contiene azufre y de 0,01 a 5,0 g/l de iones cobre, donde el compuesto orgánico que contiene azufre comprende un grupo sulfonato o un grupo ácido sulfónico; y después
- 10 b) poner en contacto dicha superficie como un cátodo con una solución de galvanizado electrolítico de cobre que comprende (i) iones cobre, (ii) un ácido alcanosulfónico; (iii) iones cloruro y, preferentemente, (iv) un compuesto de aldehído o cetona; y aplicar una corriente de galvanizado de manera que el cobre se galvanice sobre la superficie;

donde el pH de la solución de pre-tratamiento está en el intervalo de 1,0 a 3,5.

15 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la solución de galvanizado comprende también al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en aditivos abrillantadores, aditivos de nivelación, tensioactivos y humectantes.

20 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 donde los aditivos abrillantadores comprenden bis(3-sulfopropil) disulfuro disódico y los aditivos de nivelación comprenden sal sódica del éster tetrapropilpropoxi-etoxi etilendiamina sulfosuccínico.

25 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto orgánico que contiene azufre comprende bis(3-sulfopropil) disulfuro disódico.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la corriente de galvanizado es una corriente continua constante.

30 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la corriente de galvanizado varía con el tiempo.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la polaridad eléctrica del cátodo se invierte periódicamente.

35 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde:

- a) la solución de pre-tratamiento comprende iones cobre y bis(3-sulfopropil)disulfuro disódico; y
- b) la solución de galvanizado comprende sal sódica del éster tetrapropilpropoxi etoxi etilen diamina sulfosuccínico de bis(3-sulfopropil) disulfuro disódico.