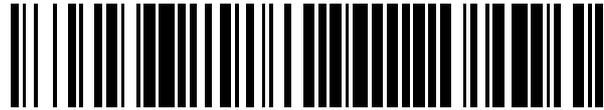


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 237**

51 Int. Cl.:

C23C 18/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2010 E 10785333 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2435600**

54 Título: **Procedimiento para la deposición de una capa de paladio adecuada para la conexión de hilos sobre pistas de una placa de circuito impreso y baño de paladio para su uso en el procedimiento**

30 Prioridad:

10.11.2009 DE 102009053302

13.03.2010 DE 102010011269

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

10.12.2013

73 Titular/es:

DODUCO GMBH (100.0%)

Im Altgefäll 12

75181 Pforzheim, DE

72 Inventor/es:

HEBER, JOCHEN;

MARKA, ERWIN;

MACHT, WALTER y

ÖLSCHLÄGER, SILKE

74 Agente/Representante:

RUO, Alessandro

ES 2 433 237 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 la deposición de una capa de paladio adecuada para la conexión de hilos sobre pistas de una placa de circuito impreso y baño de paladio para su uso en el procedimiento

5 [0001] La invención se basa en un procedimiento con las características indicadas en el preámbulo de la reivindicación 1. Un procedimiento de este tipo se conoce por el documento WO 2006/074902 A2. Según el procedimiento conocido, se deposita en primer lugar níquel a partir de un baño de níquel químico de manera reductora, es decir, sin corriente externa, sobre pistas de cobre, que se encuentran sobre una placa de circuito impreso orgánica o cerámica. En lugar de níquel puede depositarse sin corriente externa también una aleación de níquel a partir de un baño de aleación de níquel correspondiente. Sobre la capa de níquel o sobre la capa de aleación de níquel se deposita una capa de paladio delgada de entre 10 nm y 40 nm a partir de un baño de sustitución de paladio mediante intercambio de carga. El baño de sustitución de paladio se compone habitualmente de un ácido inorgánico u orgánico y de la sal de paladio de este ácido así como de un compuesto inorgánico de al menos uno de los elementos cobre, talio, selenio y telurio, preferentemente sulfato de cobre. El valor de pH del baño de sustitución de paladio es inferior a 1, es decir el baño es fuertemente ácido. Un baño de sustitución de paladio se denomina también baño de ebullición de paladio o baño de activación de paladio, una deposición a partir del mismo se denomina deposición por ebullición o activación.

20 [0002] Sobre la capa de paladio se deposita por último una capa de cubrición de oro con un grosor inferior a 0,1 μm . Preferentemente el oro se deposita a partir de un baño de sustitución de oro. La capa de oro puede reforzarse mediante la deposición a partir de un baño de oro químico, es decir mediante deposición reductora, hasta un grosor mayor.

25 [0003] El paladio sirve en primer lugar como base para la posterior fijación de hilos de oro o aluminio mediante conexión eléctrica. Además de esto, esta capa de Pd evitará la difusión de níquel en la superficie de oro, para obtener la capacidad de conexión eléctrica. La capa de oro protegerá la superficie de paladio frente a modificaciones químicas, a las que se somete debido a su alta capacidad de reacción catalítica y por ejemplo puede acarrear el efecto de "*brown powder*" (polvo marrón).

30 [0004] De acuerdo con la divulgación en el documento WO 2006/074902 A2 se encontró que los requisitos planteados con respecto a la capacidad de soldadura múltiple y la capacidad de conexión eléctrica pueden satisfacerse sólo cuando al baño de paladio además de a la sal de paladio se le añadía un compuesto inorgánico de al menos uno de los elementos cobre, talio, selenio y telurio, en particular sulfato de cobre. Sin la adición de compuestos inorgánicos de al menos uno de estos elementos al baño de sustitución de carga-paladio no se conseguía una adherencia y un efecto de barrera suficientes de la capa de paladio.

35 [0005] En el mercado se conocen procedimientos para recubrir pistas de cobre sobre placas de circuito impreso, según los cuales en primer lugar se deposita paladio a partir de un baño de sustitución de paladio habitual sobre el cobre. Después se deposita paladio a partir de un baño de paladio químico (reductor) y a continuación se deposita como capa de cubrición una capa de oro. El procedimiento conocido lleva a una estructura de capas que, si bien de acuerdo con la recomendación del fabricante, es adecuada para la soldadura, en cambio no es adecuada para la conexión eléctrica de hilos de oro y de aluminio.

45 [0006] En el mercado se conoce también un procedimiento, que llevará a superficies que pueden conectarse eléctricamente sobre pistas de cobre de placas de circuito impreso. Está diseñado de modo que sobre las pistas de cobre se deposita en primer lugar paladio a partir de un baño de activación de paladio habitual. Después se deposita una capa de níquel a partir de un baño de níquel químico (reductor). Sobre la capa de níquel se deposita una capa de paladio adicional a partir de un baño de activación de paladio habitual, y esta capa de paladio se refuerza mediante deposición de paladio a partir de un baño de paladio químico (reductor). Por último se protege la superficie de paladio mediante una capa de oro de ebullición. Este procedimiento conocido es extraordinariamente costoso.

50 [0007] La presente invención se basa en el objetivo de indicar un procedimiento alternativo según el cual, con esfuerzo moderado, puedan depositarse capas de paladio que puedan conectarse eléctricamente sobre pistas de placas de circuito impreso, en particular sobre pistas de cobre.

55 [0008] Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento con las características indicadas en la reivindicación 1. Un baño de paladio especialmente adecuado para la realización del procedimiento es objeto de la reivindicación 10. Perfeccionamientos ventajosos de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

60 [0009] De acuerdo con la invención se depositan capas de paladio sobre pistas de placas de circuito impreso, en particular sobre pistas de cobre, mediante intercambio de carga a partir de un baño de sustitución de paladio, que contiene un formador de brillo orgánico.

65 [0010] Por lo tanto se pone al alcance del experto, además del procedimiento conocido por el documento WO 2006/074902 A2, un procedimiento adicional para depositar sobre pistas de placas de circuito impreso una capa de

paladio adecuada para la conexión eléctrica. Este procedimiento tiene las siguientes ventajas:

- La capa de paladio no sólo puede depositarse sobre pistas que previamente se han recubierto con níquel, sino que también puede depositarse directamente sobre una pista de cobre.
- 5 • Es prescindible una capa intermedia de níquel conocida en el estado de la técnica.
- Puesto que es prescindible una capa intermedia de níquel, el recubrimiento de paladio es adecuado también para aplicaciones de alta frecuencia, para las que no se tiene en cuenta el níquel debido a su propiedad magnética.
- 10 • Las capas de paladio, que se depositan a partir del baño de paladio de sustitución que contiene un formador de brillo orgánico, resultan extraordinariamente herméticas, de grano fino y uniformes. A diferencia de un baño de activación de Pd convencional, de este modo se crea una base considerablemente adecuada para un refuerzo adicional con paladio a partir de un baño de Pd reductor. Una deposición de paladio reductora de este tipo a partir de un baño de paladio químico tiene lugar preferentemente en un grosor a 0,05 μm a 0,5 μm , en particular de 0,1 μm a 0,3 μm . Esto es más que el grosor de la capa de paladio subyacente, que se depositó a partir de un baño de paladio de sustitución de acuerdo con la invención, y es especialmente adecuado para la fijación de hilos de oro o de aluminio mediante conexión eléctrica y es ventajoso como perfeccionamiento de la invención.
- 15 • Convenientemente, el valor de pH del baño de acuerdo con la invención se mantiene inferior a 4. Se prefiere especialmente hacer funcionar el baño de acuerdo con la invención a un valor de pH de 2.
- 20 • El baño de sustitución de paladio de acuerdo con la invención es suficientemente estable.

[0011] Como formadores de brillo orgánicos son adecuados en particular compuestos del grupo de compuestos indicado en la reivindicación 2. Se prefiere especialmente como formador de brillo 3-(1-piridinio)-1-propanosulfonato, que resulta para el caso de que en la fórmula general los restos R^1 a R^5 sean hidrógeno, el resto R^6 sea $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y en la que $X = \text{SO}_2$. En ausencia de este compuesto, el paladio depositado a partir del baño de sustitución, sobre todo en y sobre los orificios de una placa de circuito impreso parece de oscuro a negro, lo que puede dar una deposición porosa a esponjosa. En presencia del compuesto orgánico en el baño de sustitución de paladio se genera por el contrario una capa de paladio claramente mejor, clara, uniforme y visualmente agradable.

30 [0012] El baño contiene el formador de brillo orgánico convenientemente en una concentración de 0,01 a 50 g por litro, preferentemente en una concentración de 1 a 10 g por litro. Especialmente se obtuvieron buenos resultados cuando el 3-(1-piridinio)-1-propanosulfonato estaba contenido en una concentración de 3 a 6 g por litro en el baño de sustitución de paladio. A menores concentraciones disminuye la eficacia del formador de brillo en el baño de sustitución de paladio. Con la concentración creciente del formador de brillo se reduce la tasa de deposición, por lo que la concentración del formador de brillo orgánico no deberá superar 50 g por litro.

40 [0013] El paladio está contenido en el baño de sustitución de paladio de acuerdo con la invención convenientemente en una cantidad de 150 mg por litro a 250 mg por litro, preferentemente como disolución de cloruro de paladio. Concentraciones más bajas llevan a que para alcanzar el grosor de capa deseado, el tiempo de permanencia en el baño se aumente o sea desmesuradamente largo. Por ello la concentración de paladio no será inferior a 150 mg por litro. Con la concentración creciente del paladio se consiguen mayores tasas de deposición y pueden conseguirse también mayores grosores de capa de hasta más de 50 nm. No obstante, a este respecto aumenta entonces también la porosidad de la capa de paladio y disminuye la uniformidad y la regularidad de la capa de paladio y la pista que se encuentra debajo de la capa de paladio se ataca eventualmente demasiado intensamente por la sustitución del metal inoble, del que se compone, por el paladio más noble. Por ello se prefiere limitar la concentración del paladio en el baño de sustitución a 250 mg por litro.

50 [0014] Como formadores de brillo adicionales son adecuados benzaldehídos, en particular ácido benzaldehído-2-sulfónico en una concentración de 0,1 a 50 g por litro, preferentemente de aproximadamente 1 g por litro.

55 [0015] El paladio se encuentra en el baño de sustitución de paladio preferentemente como cloruro de paladio y está disuelto en ácido clorhídrico. En cambio, también es posible formar el baño de sustitución de paladio con otras sales, por ejemplo con sulfato de paladio, disuelto en ácido sulfúrico, o con fosfato de paladio, disuelto en ácido fosfórico, o con acetato de paladio, disuelto en ácido acético. Se prefiere sin embargo el uso de cloruro de paladio en ácido clorhídrico, ya que un baño de este tipo ha resultado ser especialmente estable.

60 [0016] Para la estabilización, el baño de sustitución de paladio de acuerdo con la invención contiene preferentemente también un formador de complejo inorgánico, concretamente en una cantidad de hasta 150 g por litro, preferentemente en una cantidad de 30 a 80 g por litro. El baño no es muy sensible frente a variaciones de la concentración del formador de complejo inorgánico, pero la tasa de deposición disminuye con la concentración creciente del formador de complejo, por lo que la concentración no deberá superar 150 g por litro, preferentemente no deberá superar 80 g por litro.

65 [0017] Como formadores de complejo inorgánicos especialmente adecuados son sales de amonio, siendo su anión preferentemente el mismo que en la sal de paladio. Es decir, cuando, tal como se prefiere, se usa cloruro de paladio en el baño de sustitución de paladio, entonces el formador de complejo inorgánico será igualmente un cloruro, en

particular cloruro de amonio. Si se usa sulfato de paladio como sal de paladio, entonces se recomienda como formador de complejo inorgánico igualmente un sulfato, en particular sulfato de amonio. Si como sal de paladio se usa acetato de paladio, entonces el formador de complejo inorgánico será igualmente un acetato, en particular acetato de amonio, etc. Sería también posible usar un catión distinto de amonio para el formador de complejo inorgánico, por ejemplo sodio o potasio, aunque con sales de amonio se consigue una estabilidad del baño en cierta medida mejor.

[0018] Se encontró que la adición de un formador de complejo orgánico puede mejorar adicionalmente la deposición del paladio a partir del baño de sustitución de paladio. En particular puede disminuirse la tendencia de estos baños de paladio de provocar una deposición más oscura, manchada o nublada en algunas zonas, sobre mayores superficies continuas de un sustrato innoble. Este efecto favorable del formador de complejo orgánico soporta el efecto favorable del formador de brillo orgánico usado de acuerdo con la invención para obtener una deposición de paladio uniformemente clara, hermética y de grano fino. Además se ha mostrado que el formador de complejo orgánico mejora claramente la estabilidad del baño en particular con un mayor paso de placas de circuito impreso a través del baño.

[0019] Como formadores de complejo orgánicos son adecuados en particular ácidos carboxílicos, aminas, EDTA y derivados de EDTA. Ha resultado ser especialmente adecuada dietilentriamina, en particular en una concentración entre 0,01 ml por litro y 5 ml por litro. Con la concentración creciente del formador de complejo orgánico en el baño de sustitución de paladio se reduce la tasa de deposición.

[0020] El baño de sustitución de paladio se mantiene durante la deposición convenientemente a una temperatura entre temperatura ambiente y 60 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 35 °C a 50 °C. Este intervalo ha resultado ser especialmente adecuado. Con la temperatura indicada y un baño en la composición preferida, puede depositarse en el plazo de 5 minutos el grosor de capa deseado, que deberá ascender preferentemente a de 25 nm a 35 nm y a no más de 50 nm. Preferentemente se limita el proceso de deposición a 2 - 3 minutos.

[0021] Se mencionó ya que el baño de sustitución de paladio de acuerdo con la invención se ajustará preferentemente a un valor de pH de 2. En el caso de un baño de ácido clorhídrico con paladio como cloruro de paladio y con cloruro de amonio como formador de complejo inorgánico puede ajustarse el valor de pH mediante la adición de ácido clorhídrico o amoniaco. En el caso de valores de pH superiores a pH = 2 se compleja más intensamente el paladio, es decir, que se encuentra disponible menos paladio libre para la deposición. Con un valor de pH creciente, disminuye por consiguiente la tasa de deposición. En el caso de un valor de pH que es superior a 4, ya no tiene lugar ninguna deposición considerable.

[0022] La capa de paladio depositada a partir del baño de sustitución de paladio puede reforzarse mediante deposición de paladio adicional con un agente de reducción a partir de un baño de paladio químico. Para un refuerzo de este tipo de la capa de paladio, la capa de paladio depositada a partir del baño de sustitución de paladio de acuerdo con la invención es una base especialmente adecuada, ya que ésta, a consecuencia del uso del formador de brillo orgánico es extraordinariamente hermética, de grano fino y uniforme. En particular, bajo la capa de paladio generada mediante la deposición reductora de paladio no es necesaria ninguna capa de níquel capa de barrera de difusión contra la difusión de cobre en la capa de paladio. Puede recomendarse entonces una capa de níquel debajo de la capa de paladio depositada a partir de un baño de sustitución de paladio, cuando ésta no está reforzada mediante la deposición de paladio adicional a partir de un baño de paladio reductor. Mediante el refuerzo son posibles capas de paladio que tienen varios µm de grosor. Desde el punto de vista económico, para el uso para la conexión eléctrica ya no son útiles capas de paladio que tienen varios µm de grosor. El intervalo preferido del grosor de capa de paladio para la conexión eléctrica asciende a de 50 nm a 500 nm.

[0023] Se conocen baños químicos (reductores) adecuados para la deposición de paladio. Un baño muy adecuado tiene la siguiente composición:

de 0,5 a 3 g por litro de paladio como cloruro, sulfato, acetato, fosfato o sal similar en disolución o unido como complejo, por ejemplo como complejo de cloro, complejo de amino, complejo de nitrito o similar.

Como agente de reducción de 5 a 50 g por litro de hipofosfito de sodio o de 1 a 50 g por litro de formiato de sodio o de 1 a 50 g por litro de ácido fórmico.

Agentes complejantes inorgánicos, por ejemplo citrato de sodio, sales del ácido malónico, sales del ácido succínico, fosfato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, sulfato de amonio.

Agentes complejantes orgánicos, por ejemplo EDTA, derivados de EDTA, aminas tales como por ejemplo trietanolamina, tris-(2-aminoetil)-amina, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-diaminopropano, en cada caso individualmente o en combinación.

[0024] Además de esto, el baño de paladio químico puede contener componentes adicionales, sobre todo estabilizadores y aceleradores, que se conocen por el experto por ejemplo por el documento EP 0 698 130 B1.

5 **[0025]** Con un baño de paladio químico de este tipo se trabaja a temperaturas entre 40 °C y 90 °C, en particular a una temperatura de aproximadamente 70 °C. Dependiendo del grosor de capa deseado se tienen en cuenta tiempos de recubrimiento de 30 minutos a 60 minutos. Los baños de paladio químicos conocidos trabajan en la mayoría de los casos en el intervalo de débilmente ácido a débilmente alcalino. En baños de paladio químicos, tal como ya se describió anteriormente, puede trabajarse con un valor de pH de 8.

10 **[0026]** A continuación se describen las etapas más importantes para un procedimiento a modo de ejemplo para la deposición de paladio, pudiendo usarse un baño de paladio químico tal como se describió anteriormente y pudiendo usarse un baño de sustitución de paladio con 150 a 250 mg por litro de paladio como cloruro de paladio, con 50 g por litro de cloruro de amonio, con 3 g por litro de 3-(1 piridinio)-1-propanosulfonato y con 1 a 5 ml por litro de dietilentriamina, con el que puede trabajarse a 35 °C a 50 °C y un valor de pH de 2.

15 **[0027]** Las siguientes etapas pueden aplicarse en el tratamiento de una placa de circuito impreso con pistas de cobre con estos baños:

- 20 1. Desengrasar en un baño de desengrasado ligeramente ácido
2. Lavar con agua
3. Sumergir en una disolución de mordiente para la activación de la superficie de cobre
4. Lavar
5. Recubrir con paladio en un baño de sustitución de paladio de acuerdo con la invención
- 25 6. Sumergir en una disolución diluida de ácido clorhídrico para eliminar gérmenes extraños de la superficie de paladio
7. Lavar con agua
8. Depositar paladio en un baño de paladio químico (reductor)
9. Sumergir en un lavado de arrastre, para recoger restos adheridos a la placa de circuito impreso del baño de paladio y evitar su transmisión a baños posteriores
- 30 10. Lavar con agua
11. Depositar un flash de oro
12. Sumergir en un lavado de arrastre
13. Lavar con agua
- 35 14. Secar.

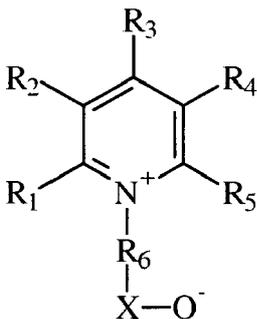
[0028] La deposición de un flash de oro, cuyo grosor puede ascender a por ejemplo de 20 nm a 30 nm, es habitual en general para proteger las superficies de paladio y es conocida por el experto. El oro se deposita preferentemente a partir de un baño de sustitución.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la deposición de capas de paladio, que son adecuadas para la conexión eléctrica, sobre pistas de placas de circuito impreso, mediante deposición de paladio a partir de un baño de sustitución de paladio **caracterizado por que** se usa un baño de paladio de sustitución, que contiene un formador de brillo orgánico.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el formador de brillo orgánico se selecciona del grupo de los siguientes compuestos:

10 (a)



en el que

15 R^1 a R^5 significan en cada caso un átomo de hidrógeno o átomo de halógeno o un grupo formilo, carbamoilo, alquilo C_{1-4} , amino, fenilo o bencilo, pudiendo estar sustituida la parte de alquilo, de fenilo y de bencilo opcionalmente por uno o varios grupos hidroxilo o grupos amino o por átomos de halógeno,

20 R^6 es un radical derivado de un hidrocarburo alifático saturado o insaturado con 1-6 átomos de C, pudiendo el radical estar sustituido, y X es un grupo SO_2 o grupo CO, (b) benzaldehídos.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** como formador de brillo se usa 3-(1-piridinio)-1-propanosulfonato o ácido benzaldehído-2-sulfónico.

25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en el baño de sustitución de paladio la concentración del formador de brillo orgánico se ajusta y se mantiene a un valor entre 0,01 g por litro y 50 g por litro.

30 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** el 3-(1-piridinio)-1-propanosulfonato se usa en una concentración de 3 g por litro a 6 g por litro o el ácido benzaldehído-2-sulfónico se usa en una concentración de 1 g por litro.

35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el baño de sustitución de paladio se mantiene durante la deposición a una temperatura entre temperatura ambiente y 60 °C.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el baño de sustitución de paladio se hace funcionar a un valor de pH inferior a 4.

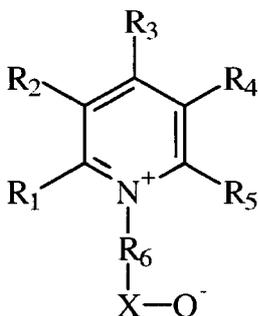
40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tiempo de permanencia de la placa de circuito impreso en el baño de sustitución de paladio no asciende a más de 5 minutos.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** después de la deposición de paladio a partir del baño de sustitución de paladio tiene lugar una deposición de paladio a partir de un baño de paladio químico (reductor).

45 10. Baño de sustitución de paladio para su uso en un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene el paladio como sal de paladio en una disolución acuosa, ácida, **caracterizado por que** contiene un formador de brillo del grupo de los siguientes compuestos:

50

(a)



en el que

- 5 R¹ a R⁵ significan en cada caso un átomo de hidrógeno o átomo de halógeno o un grupo formilo, carbamoilo, alquilo C₁₋₄, amino, fenilo o bencilo, pudiendo estar sustituida la parte de alquilo, de fenilo y de bencilo opcionalmente por uno o varios grupos hidroxilo o grupos amino o por átomos de halógeno,
- 10 R⁶ es un radical derivado de un hidrocarburo alifático saturado o insaturado con 1-6 átomos de C, pudiendo el radical estar sustituido, y X es un grupo SO₂ o grupo CO,
(b) benzaldehídos.

11. Baño de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** contiene el paladio en una cantidad de 150 mg por litro a 250 mg por litro.
- 15 12. Baño de acuerdo con la reivindicación 10 o 11, **caracterizado por que** contiene el paladio como cloruro de paladio.
- 20 13. Baño de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por que** contiene adicionalmente un formador de complejo inorgánico en una cantidad de hasta 150 g por litro.
14. Baño de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** contiene de 30 a 80 g por litro del formador de complejo inorgánico.
- 25 15. Baño de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, **caracterizado por que** el formador de complejo inorgánico es una sal de amonio, en particular cloruro de amonio.
16. Baño de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 15, **caracterizado por que** como formador de complejo orgánico contiene dietilentriamina en una concentración entre 0,01 ml por litro y 5 ml por litro.