

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 210**

51 Int. Cl.:

C25D 5/34 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2005 PCT/US2005/020635**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.01.2017 WO2006043994**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2005 E 05758554 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 1799884**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un sustrato no conductor para galvanoplastia**

30 Prioridad:

13.10.2004 US 964212

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

12.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RETALLICK, RICHARD, C. y
LEE, HYUNJUNG**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 612 210 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 preparación de un sustrato no conductor para galvanoplastia**5 Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la galvanoplastia de superficies no conductoras, tales como los orificios de paso de una placa de circuito impreso (PCI). En particular, la invención comprende un procedimiento mejorado para el enchapado de superficies no conductoras sin la necesidad de un enchapado no electrolítico. El procedimiento mejorado es especialmente adecuado para enchapar superficies, tales como placas de circuitos impresos, que comprenden superficies tanto no conductoras como conductoras (metálicas).

Las placas de circuitos impresos se componen generalmente de una capa no conductora, tal como una mezcla de resina epoxídica/fibra de vidrio, que se coloca entre placas o láminas de cobre o de níquel, u otras capas de metales conductores. También puede haber una multiplicidad de estas capas alternas. Comúnmente, los orificios son perforados a través de la PCI para establecer una conexión entre las capas de metal conductor en puntos específicos de la placa. Los orificios son metalizados a continuación para formar una conexión entre los materiales conductores, por lo general mediante enchapado.

Con el fin de lograr la conductividad y una unión uniforme y fiable entre el metal electrodepositado (generalmente cobre) y los orificios de paso, los orificios de paso se proporcionan usualmente en primer lugar de una capa de cobre no electrolítico en un procedimiento que requiere varias etapas, incluyendo, acondicionamiento "Desmear", pre-activación, activación con un activador de paladio/estaño, aplicación de un acelerador, depósito de cobre no electrolítico y uno o más aclarados, antes de que se pueda llevar a cabo la galvanoplastia. Se ha encontrado que la necesidad de aplicación de cobre no electrolítico se puede evitar, mediante el depósito de carbono en los orificios de paso u otras superficies no conductoras que van a ser sometidas a galvanoplastia. De esta manera, se pueden evitar el tiempo de procedimiento largo, la química compleja que requiere una vigilancia constante, y la sensibilidad de los baños no electrolíticos. Por otra parte, se puede eliminar el costoso tratamiento de residuos con frecuencia requerido con el cobre no electrolítico y los activadores de paladio/estaño.

Sin embargo, el uso de un procedimiento de depósito de carbono puede tener varios inconvenientes. Después del depósito de carbono, se tarda varios minutos antes de que la superficie no conductora que se está enchapando esté completamente cubierta por el metal galvanizado. Esto es especialmente significativo cuando la superficie que se va a enchapar es un orificio de paso. La galvanoplastia después del tratamiento con carbono comienza adyacente a las superficies conductoras exteriores (es decir, la lámina de cobre) de la PCI y se extiende hacia adentro, hacia el centro del orificio. Esto se produce desde ambos lados del orificio de paso y el enchapado se reúne en el centro y completa la conexión.

La primera enseñanza práctica de un sistema de depósito de negro de humo, que permite la eliminación del depósito de cobre no electrolítico antes de la galvanoplastia, fue de Minten y Pismennaya en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.724.005, cuya descripción se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad. Una larga lista de patentes ha presentado mejoras referentes a, o variaciones del, procedimiento descrito en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.724.005 incluyendo la Patente de Estados Unidos Núm. 5.139.642 de Randolph et al.

Los procedimientos de enchapado a base de carbono actuales requieren una etapa de microataque después de la aplicación del carbono con el fin de eliminar el carbono de las superficies de cobre de las placas de circuitos impresos (p.ej. circuitos y conexiones de la capa interna) con el fin de asegurar una buena adherencia de cobre a cobre con el posterior enchapado. Típicamente se necesita microataque sustancial para eliminar de forma fiable el carbono. Por lo general, se eliminan de 1,016-1,524 μm de cobre en el microataque. Sin embargo, el microataque es causa frecuente de problemas, particularmente en el enchapado en la zona de la interfaz de cobre-dieléctrico. En particular, el microataque grabado de cobre con frecuencia también desprende el recubrimiento de carbono de la zona dieléctrica directamente adyacente al cobre, creando de esta modo una barrera aislante para la continuidad eléctrica en el electrogalvanizado subsiguiente. Esta barrera conduce en ese caso a un mal enchapado y a defectos, tales como huecos, líneas de unión y pliegues de enchapado. El requisito de la técnica anterior de microataque antes de galvanoplastia en los procedimientos basados en el carbono se detalla en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.964.959 (Columna 10, líneas 5-60), la Patente de Estados Unidos Núm. 4.964.959 describe el uso de un microataque para "descascarillar" el carbono en las superficies de cobre.

La presente invención propone una modificación de una de las etapas del procedimiento convencional en el ciclo de enchapado de cobre, a saber, la etapa de neutralización en el ciclo Desmear. La etapa de neutralización modificada propuesta cumple tanto la función de neutralización necesaria, como la aplicación de un recubrimiento de sacrificio delgado para las superficies de cobre antes de la aplicación de carbono. El recubrimiento de sacrificio permite la eliminación subsiguiente de carbono de las superficies de cobre que se debe lograr de forma más fiable con menos microataque. Por lo tanto, se proporciona una mejora sin expansión no deseada del ciclo del procedimiento.

Compendio de la invención

Esta invención propone un procedimiento para el enchapado de superficies compuestas de zonas metálicas y zonas no conductoras, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto las superficies que se deben enchapar con las siguientes soluciones:

- a. solución de desmear alcalina que comprende iones permanganato;
- b. solución de neutralización que comprende (i) ácido, (ii) peróxido de hidrógeno, y (iii) inhibidor de la corrosión;
- c. solución acondicionadora que comprende un tensioactivo o un polímero soluble en agua;
- d. dispersión de carbono que comprende (i) tensioactivo o polímero soluble en agua; (ii) negro de humo y/o partículas de grafito;
- e. secado;
- f. solución de microataque que comprende (i) ácido, y (ii) y oxidante, y
- g. disolución de galvanoplastia de cobre.

Se intercalan enjuagues de agua después de las etapas a, b, c, f y g.

Descripción detallada de la invención

Como se señaló anteriormente, una realización preferida de la presente invención se refiere a la preparación de una PCI a través del orificio para el depósito de una capa galvanizada de cobre u otro metal conductor (por ejemplo, níquel, oro, plata, etc.) con el fin de formar una conexión entre capas metálicas conductoras que se intercalan con capas no conductoras. Aunque esta descripción se escribe en términos de galvanoplastia (o metalización) de los orificios de paso de placas de circuito impreso, se entenderá que esto es para facilitar la descripción solamente, y que el procedimiento descrito es igualmente aplicable a la preparación de diversas superficies no conductoras para el depósito de una capa de metal galvanizado en aplicaciones de plásticos.

Las placas de circuitos impresos están generalmente compuestas de dos o más placas o láminas de níquel o de cobre, que están separadas entre sí por una capa de material no conductor. Las capas no conductoras están normalmente compuestas de un material orgánico tal como una resina epoxídica que ha sido reforzada con fibra de vidrio. Alternativamente, la capa no conductora también puede estar compuesta de resinas termoendurecibles, resinas termoplásticas, y mezclas de las mismos, con o sin materiales de refuerzo tales como fibra de vidrio y cargas.

Las resinas termoplásticas adecuadas incluyen las resinas de acetilo; acrílicas, tales como acrilato de metilo; resinas celulósicas, tales como etil celulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, nitrato de celulosa, y similares; poliéteres clorados; nailon, polietileno; polipropileno, poliestireno, mezclas de estireno, tales como co-polímeros estireno y acrilonitrilo; policarbonatos; policlorotrifluoretileno; y polímeros y copolímeros de vinilo, tales como acetato de vinilo, alcohol vinílico, vinil butiral, cloruro de vinilo, co-polímero de cloruro-acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y formal de vinilo.

Las resinas termoendurecibles adecuadas incluyen ftalato de alquilo; furano; melamina-formaldehído; co-polímero de fenol formaldehído y fenol-furfural, solo o combinado con copolímeros butadieno y acrilonitrilo; ésteres acrílicos; siliconas; urea-formaldehídos; resinas epoxídicas, poliimidadas, resinas alquílicas, ftalatos de glicerol; poliésteres; y similares.

Se forman orificios de paso en las placas de circuitos impresos con el fin de establecer la conexión entre las placas de metal en ciertos puntos en la placa para producir el patrón eléctrico deseado. Esto se logra generalmente mediante la perforación de orificios en los lugares deseados a través de las placas de cobre y las capas no conductoras, y a continuación conectando las placas de metal separadas por metalización de los orificios de paso (es decir, recubriendo la superficie interior del orificio de paso con un metal conductor). Los diámetros de los orificios de PCI generalmente oscilan de aproximadamente 0,15 milímetros a aproximadamente 10,0 milímetros, más típicamente de aproximadamente 0,3 milímetros a aproximadamente 1,0 milímetros.

Con el fin de producir las paredes de los orificios de paso relativamente uniformes, si se desea, puede ser necesario para desbarbar los orificios. En el caso de placas de circuitos impresos multicapa, también va a ser deseable someter las placas a una operación de desmear para limpiar las superficies internas de la interfaz de cobre de los orificios de paso.

Una solución típica de desmear comprende una solución alcalina de iones permanganato, usualmente proporcionados por el permanganato de sodio o de potasio, a concentraciones de aproximadamente 25 g/l a aproximadamente 170 g/l. Si se desea, antes de utilizar la solución de desmear, se pueden utilizar un disolvente o agentes dilatadores para ablandar o dilatar la resina de las superficies no conductoras y por lo tanto mejorar la

capacidad de la solución de desmear para decapar esas superficies. Típicamente, la solución de desmear se utiliza a temperaturas elevadas de aproximadamente 37,78°C a aproximadamente 82,22°C, y tiempos de contacto que oscilan de 2 minutos a 30 minutos.

5 Después de pasar por el procedimiento de desmear, las superficies se enjuagan en agua y a continuación se ponen en contacto con la solución combinada de neutralizador/recubrimiento de sacrificio propuesta por esta invención. La solución de recubrimiento de neutralizador/recubrimiento de sacrificio comprende una solución acuosa de (i) peróxido de hidrógeno, (ii) ácido y (iii) inhibidor de la corrosión. La concentración de peróxido de hidrógeno puede variar de aproximadamente 2 g/l a aproximadamente 60 g/l, pero es preferiblemente de aproximadamente 3 g/l a
10 aproximadamente 30 g/l. El ácido puede ser cualquier ácido que sea estable combinado con el peróxido de hidrógeno, pero es preferiblemente un ácido mineral y es más preferiblemente ácido sulfúrico. Si se utiliza ácido sulfúrico, la concentración estará preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 200 g/l. El inhibidor o los inhibidores de la corrosión se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en alquilimidazoles, alquiltriazoles, imidazoles aromáticos, triazoles aromáticos y mezclas de los compuestos anteriores.
15 Más preferiblemente, el inhibidor o los inhibidores de la corrosión se seleccionan del grupo que consiste en benzotriazol, hidroxibenzotriazol y mezclas de los compuestos anteriores. La concentración de inhibidor o inhibidores de la corrosión preferiblemente debe variar de aproximadamente 0,5 g/l a aproximadamente 20 g/l. Además de los tres ingredientes anteriores la solución de neutralizador/recubrimiento de sacrificio también puede comprender tensioactivos, polímeros solubles en agua, iones haluro y otros aditivos conocidos en la técnica. A este respecto, se hace referencia a la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.146.701, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente memoria como referencia en su totalidad.

La pieza que va a ser enchapada se neutraliza y el recubrimiento de sacrificio se aplica poniendo en contacto la pieza con la solución de neutralizador/recubrimiento de sacrificio por inmersión, pulverización o inundación. El
25 tiempo de contacto puede variar de 0,5 a 10 minutos y la temperatura de funcionamiento puede variar de 21,11 a 65,55°C. La pieza se enjuaga a continuación en agua y prosigue a través del ciclo de enchapado a base de carbono típico.

Ventajosamente, la placa de circuito impreso es limpiada previamente con el fin de colocarla en condiciones para recibir la dispersión de negro de humo líquida de esta invención. En una operación de pre-limpieza preferida, la PCI se coloca en un baño limpiador/acondicionador durante varios minutos a una temperatura de aproximadamente 130 grados F. para eliminar la grasa y otras impurezas de las superficies de la pared del orificio. Un limpiador/acondicionador preferido, Blackhole Conditioner, es comercializado por MacDermid Incorporated de Waterbury, Connecticut. Después de la aplicación del limpiador/acondicionador, la placa de circuito impreso se enjuaga para eliminar cualquier limpiador/acondicionador residual de la placa. Ventajosamente, el limpiador/acondicionador debe ser alcalino con el fin de no retirar la capa de sacrificio. Se debe reconocer que ninguna de las operaciones de perforación o pre-limpieza anteriormente mencionadas es una característica crítica de la presente invención. Cualquiera y todos los equivalentes convencionales a estas operaciones se pueden utilizar en su lugar.

Típicamente, el procedimiento de depósito de carbono implica la aplicación de una dispersión de carbono líquido a la placa de circuito impreso limpiada. Esta dispersión contiene tres ingredientes principales, a saber, carbono, uno o más tensioactivos capaces de dispersar el carbono, y un medio líquido de dispersión, tal como agua. Los métodos preferidos de aplicación de la dispersión a la PCI incluyen inmersión, pulverización u otros métodos de aplicación de productos químicos utilizados en la industria de placas de circuitos impresos. Un solo baño de trabajo es suficiente para la aplicación de esta dispersión de negro de humo; sin embargo, se puede utilizar más de un cuarto de baño para la reelaboración o para otros fines.

En la preparación de la dispersión de carbono líquido, los tres ingredientes primarios, y cualesquiera otros ingredientes preferidos, se mezclan entre sí para formar una dispersión estable. Esto se puede lograr sometiendo una forma concentrada de la dispersión a molienda con bolas, molienda coloidal, molienda de alto cizallamiento, técnicas de ultrasonidos u otros procedimientos similares para mezclar completamente los ingredientes. A continuación la dispersión se puede diluir más tarde con más agua hasta la concentración deseada para el baño de trabajo. El método de mezcla preferido es molienda con bolas de una forma concentrada de la dispersión en un recipiente que tiene minerales de vidrio o esferas de plástico en el mismo durante al menos aproximadamente 1 hora. La mezcla se puede continuar durante hasta aproximadamente 24 horas. Esta mezcla completa permite que las partículas de carbono sean íntimamente recubiertas o humedecidas con el tensioactivo. El producto concentrado mezclado se mezcla a continuación con agua o algún otro medio de dispersión líquido a la concentración deseada. El baño de trabajo se mantiene preferiblemente agitado tanto durante las etapas de dilución y aplicación para ayudar al mantenimiento de la estabilidad de la dispersión.

El diámetro de partícula de las partículas de carbón debe promediar no más de aproximadamente 3 micras, mientras que están en la dispersión. Es deseable tener este diámetro medio de partículas de carbono lo más pequeño posible para obtener las características de enchapado deseadas, tales como enchapado sustancialmente uniforme y no

desprendimiento del enchapado. El diámetro medio de partícula de las partículas de carbono es preferiblemente de aproximadamente 0,05 micras a aproximadamente 3,0 micras, más preferiblemente entre aproximadamente 0,08 micras y aproximadamente 1,0 micras cuando están en la dispersión. El término "diámetro medio de partícula" según se utiliza en la presente memoria, se refiere al diámetro medio de partículas promedio (promedio en peso). El diámetro medio promedio en la dispersión se puede determinar mediante el uso de cualquiera de un clasificador de tamaño de partículas submicrométrico Nicomp Modelo 370 (Version 3.0) o un analizador de tamaño de partículas automático HIAC PA-720 (ambos disponibles de HIAC/ROYCO Instrument Division of Pacific Scientific de Menlo Park, Calif.). También es importante mantener la distribución del tamaño de las partículas de carbono en una distribución relativamente estrecha.

Se pueden utilizar muchos tipos de carbono para esta invención, incluyendo los negros de humo disponibles comúnmente, negros de horno y grafitos de partícula pequeña adecuados. Sin embargo, se prefiere utilizar negros de humo que son inicialmente ácidos o neutros, es decir, aquellos que tienen un pH de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 7,5 y más preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4 cuando se suspenden en agua. Las partículas de negro de humo que se prefieren son también muy porosas y generalmente tienen como área de superficie de aproximadamente 45 a aproximadamente 1100, y preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 600, metros cuadrados por gramo, medida mediante el método BET (método de Brunauer-Emmert-Teller).

Entre los negros de humo disponibles en el mercado adecuados para uso en esta invención están Cabot XC-72R Conductive, Cabot Monarch 800, Cabot Monarch 1300, todos disponibles de Cabot Corporation de Boston, Mass. Otros negros de humo adecuados incluyen Columbian T-10189, Columbian Conductix 975 Conductive, Columbian CC-40220, y Columbian Raven 3500, todos disponibles de Columbian Carbon Company de Nueva York, N.Y. Cabot Monarch 1300 y Columbian Raven 3500 son los dos negros de humo más preferidos debido a su facilidad de dispersión y bajo pH. Los grafitos adecuados incluyen Showa Denko-UFG disponible de Showa-Denko KK, 13-9 Shiba Daimon 1-Chrome, Minato-ku, Tokio, 105 Japón, Nippon Graphite AUP disponible de Nippon Graphite Industries, Ishiyama, Japón, y Asbury Micro 850, disponible de Asbury Graphite Mills de Asbury, NJ

Además del agua y el carbono se emplea un agente tensioactivo capaz de dispersar el carbono en el medio de dispersión líquido en la dispersión. Se añaden a la dispersión uno o más tensioactivos para mejorar la capacidad de humectación y la estabilidad del carbono y para permitir la máxima penetración del carbono en los poros y fibras de la capa no conductora de la PCI. Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos (o combinaciones de los mismos tales como tensioactivos anfóteros). El tensioactivo debe ser soluble, estable y preferiblemente no formador de espuma en la dispersión líquida de carbono. En general, para una fase continua polar por ejemplo en agua, el tensioactivo debe tener preferiblemente un índice HLB alto (8-18).

El tipo preferido de tensioactivo dependerá principalmente del pH de la dispersión. Preferiblemente, la dispersión total es alcalina (es decir, tiene un pH en general en el intervalo alcalino) con el fin de no alterar la capa de sacrificio. En este caso, se prefiere emplear un agente tensioactivo aniónico o no iónico. Los tensioactivos aniónicos aceptables incluyen sales de sodio o potasio de ácido naftalenosulfónico, tales como DARVAN Núm. 1, disponible comercialmente de Eastern Color and Chemical, PETRO AA y PETRO ULF, disponible comercialmente de Petro Chemical Co., Inc., y AEROSOL OT, disponible comercialmente de American Cyanamid. Los tensioactivos aniónicos preferidos incluyen tensioactivos de tipo éster fosfato neutralizados tales como MAPHOS 55,56,8135, 60A y L6, disponibles comercialmente de BASF Chemical Co. El tensioactivo aniónico más preferible para una dispersión líquida de negro de humo es MAPHOS 56. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen nonilfenoles etoxilados tales como la serie B POLY-TERGENT de Olin Corporation o alcoholes lineales alcoxilados tales como la serie SL POLY-TERGENT, también de Olin Corporation.

Ventajosamente, el carbono está presente en la dispersión en una cantidad de menos de aproximadamente 15% en peso de la dispersión, preferiblemente menos de aproximadamente 5% en peso, lo más preferiblemente peso, lo más preferiblemente menos de 2% en peso, particularmente cuando la forma de carbono es negro de humo. Se ha encontrado que el uso de concentraciones más altas de negros de humo puede proporcionar características de chapado no deseables. En el mismo sentido, el contenido de sólidos (es decir, la totalidad de los ingredientes distintos del medio de dispersión líquido) es preferiblemente menos de aproximadamente 10% en peso de la dispersión, más preferiblemente, menos de aproximadamente 6% en peso.

La dispersión líquida de carbono se coloca típicamente en un recipiente y la placa de circuito impreso se sumerge en, se rocía con o se pone en contacto de otro modo con la dispersión líquida. La temperatura de la dispersión líquida en un baño de inmersión se debe mantener a entre aproximadamente 15 grados C y aproximadamente 35 grados C. y, preferiblemente, entre aproximadamente 20 grados C y aproximadamente 30 grados C. durante la inmersión. El período de inmersión oscila ventajosamente de aproximadamente 15 segundos a aproximadamente 10 minutos, más preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a 5 minutos.

La placa sumergida se retira a continuación del baño de la dispersión líquido que contiene carbono y se pone en

contacto preferiblemente con aire comprimido para desatascar cualquier orificios de paso que todavía pueda conservar tapones de la dispersión. Además, el exceso de dispersión líquida alcalina que contiene carbono se retira de la cara de las placas de cobre.

5 A continuación, se retira sustancialmente la totalidad (es decir, por encima de aproximadamente 90% en peso) del agua (u otro medio de dispersión líquido) en la dispersión aplicada y se deja un depósito seco que contiene carbono en las superficies del material no conductor. Esto puede lograrse por varios métodos, tales como mediante evaporación a temperatura ambiente, mediante vacío, o mediante el calentamiento de la placa durante un breve período a una temperatura elevada. El calentamiento a una temperatura elevada es el método preferido. El calentamiento se lleva a cabo generalmente durante entre aproximadamente 5 y aproximadamente 45 minutos a una temperatura de aproximadamente 75 grados C a aproximadamente 120 grados C, más preferiblemente de aproximadamente 80 grados a 98 grados C. Para asegurar la cobertura completa de las paredes de orificio, el procedimiento de inmersión de la placa en la dispersión de carbono líquido y a continuación secado se puede repetir una o más veces.

15 La PCI resultante es a menudo completamente recubierta con la dispersión de carbono. La dispersión no sólo se aplica sobre las superficies de los orificios perforados, según se desee, sino que también cubre las superficies la placa o lámina de cobre, lo cual es una desventaja. Por lo tanto antes de cualquier procesamiento adicional, el carbono debe ser retirado de la superficie de la placa o lámina de cobre.

20 Después de que la dispersión de carbono se ha secado en la pieza, la pieza se sumerge en una solución de microataque con ácido débil con el fin de eliminar el carbón no deseado de las superficies metálicas (cobre). Se puede utilizar una variedad de ácidos, incluyendo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido cítrico, ácido tartárico y similares. La concentración del ácido puede variar de 0,5% a 50% en peso, preferiblemente de 1% a 10% en peso, componiendo el resto esencialmente agua y el oxidante elegido. En general, el oxidante es peróxido de hidrógeno o un persulfato. La aplicación de la solución de microataque con ácido puede ser por cualquier medio convencional tal como por inmersión o pulverización. Después de eliminar el carbono no deseado de las superficies metálicas, las piezas están listas para el procedimiento de galvanoplastia convencional como se indica a continuación. Opcionalmente, se puede emplear en este punto un limpiador por inmersión convencional, como se utiliza típicamente en los procedimientos de depósito electrolítico, antes de el depósito electrolítico.

35 La placa de circuito impreso tratada de este modo se sumerge a continuación en un baño galvánico adecuado para aplicar un recubrimiento de cobre sobre las paredes de orificio de la capa no conductora. La presente invención contempla el uso de todas y cada una de las operaciones de galvanoplastia empleadas convencionalmente en la aplicación de una capa de metal a través de las paredes de orificio de una PCI. Por lo tanto esta invención reivindicada no se limita a ningún parámetro de baño galvánico concreto.

40 Un baño galvánico de cobre típico se compone de cobre, sulfato de cobre, ácido sulfúrico e iones cloruro en solución acuosa. El baño galvánico es normalmente agitado y preferiblemente mantenido a una temperatura de entre aproximadamente 20 grados C y aproximadamente 25 grados C. El baño galvánico está provisto de ánodos, generalmente contruidos de cobre, y la placa de circuito impreso para el chapado se conecta como una cátodo al circuito de galvanoplastia. A continuación se aplica una diferencia de potencial a través del circuito de galvanoplastia durante un periodo de entre aproximadamente 60 y aproximadamente 90 minutos con el fin de efectuar el chapado de cobre sobre las paredes del orificio de la capa no conductora situada entre las dos placas de cobre. Este recubrimiento de cobre de la pared del orificio proporciona una vía de corriente entre las capas de cobre de la placa de circuito impreso. Si se desea, se pueden emplear otras condiciones de galvanoplastia adecuadas. Si se desea, se pueden emplear otras composiciones de baño galvánico que contienen otras sales de cobre u otras sales de metales tales como sales de níquel, oro, plata y similares.

50 La placa de circuito impreso se retira del baño galvánico de cobre y a continuación se lava y se seca para proporcionar una placa que se procesa adicionalmente mediante la aplicación de compuestos fotorresistentes y similares, como se conoce en la técnica para la preparación de placas de circuito impreso. La invención se ilustra adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

55 Ejemplo 1

60 Se lavaron y procesaron mecánicamente placas de doble cara (la lámina de cobre se lamina en lados opuestos de un material compuesto de resina epoxídica/fibra de vidrio) a través de la siguiente secuencia durante el tiempo indicado. Todos los procedimientos se realizaron por inmersión en un vaso de precipitados sin ninguna compresión especial.

- 1) M-treat BIO Hole Conditioner® (4 minutos)*
- 2) Enjuague con agua (2 minutos)
- 3) M-permanganato P® (8 minutos) *

- 4) Enjuague con agua (3 minutos)
- 5) Neutralización con la solución indicada (1 minuto)
- 6) Enjuague con agua (1 minuto)
- 7) Secado al aire
- 5 8) Blackhole® Conditioner ESP (30 segundos)*
- 9) Enjuague con agua (30 segundos)
- 10) Dispersión de negro de humo Blackhole (45 segundos)*
- 11) Tratamiento de secado al aire/calor a 40°C (2 min)
- 12) Microataque con Blackhole® Microclean (para la cantidad indicada de eliminación del cobre)
- 10 13) Enjuague con agua (30 segundos)
- 14) Secado al aire

* Disponible a partir de MacDermid, Incorporated, 245 Freight Street, Waterbury, CT 06702.

- 15 Después del tratamiento con esta secuencia de baños, se inspeccionaron visualmente las superficies de los paneles de cobre. La limpieza de los paneles se describe en la Tabla 1.

Tabla 1. Limpieza de la superficie de cobre con o sin recubrimiento de sacrificio

Ronda	Neutralización	Cantidad de ataque sobre cobre con Microclean (micrómetros)	Limpieza de la superficie de cobre
1	Hidroxilaminosulfato	1,016	Limpia
2	Hidroxilaminosulfato	0,508	Quedan restos de carbono
3	Hidroxilaminosulfato	0,254	Quedan restos de carbono
4	Neutralizador de peróxido/ácido sulfúrico	1,016	Limpia
5	Neutralizador de peróxido/ácido sulfúrico	0,508	Quedan restos de carbono
6	Neutralizador de peróxido/ácido sulfúrico	0,254	Quedan restos de carbono
7	Solución de neutralizador/recubrimiento de sacrificio	1,016	Limpia
8	Solución de neutralizador/recubrimiento de sacrificio	0,508	Limpia
9	Solución de neutralizador/recubrimiento de sacrificio	0,254	Limpia

- 20 Cuando el permanganato se neutralizó con hidroxilamina convencional y neutralizador a base de peróxido/ácido sulfúrico (Ronda 1 a 6), fue necesario eliminar 1,016 micrómetros de cobre con el microataque para obtener una superficie limpia. Cuando se aplicó recubrimiento de sacrificio en la etapa de neutralización (Ronda 7 a 9), se obtuvo una superficie de cobre limpia con eliminación de 0,254 micrómetros de cobre con el microataque. El Ejemplo 1
- 25 demuestra que la aplicación de capa de sacrificio mejora la eliminación del carbono en el procedimiento de metalización directa. La eliminación de cobre por microataque se puede disminuir en 50% o más a la vez que se mantiene una superficie limpia.

Ejemplo 2

- 30 Se procesan tres placas de circuito impreso multicapa con orificios de paso de acuerdo con las secuencias del Ejemplo 1, seguido de galvanoplastia de cobre con una solución HiSpec® durante una hora. La Tabla 2 describe la etapa de neutralización utilizada para cada panel.

Tabla 2. Ensayo multicapa con y sin recubrimiento de sacrificio

Ronda	Neutralización
1	Sulfato de hidroxilamina
2	Neutralizador Peróxido - Sulfúrico
3	Solución de neutralizador/recubrimiento de sacrificio

Después del procesamiento, las placas, y los orificios y sus interconexiones, se examinan visualmente, mediante sección transversal convencional y análisis microscópico y mediante pruebas de choque de soldadura convencionales por inmersión en soldadura fundida a 550 grados F durante 10 segundos. El seccionamiento transversal y el análisis microscópico muestran que el orificio es enchapado con una capa de cobre lisa de grosor uniforme en los tres paneles. El análisis microscópico de las capas interiores también reveló que el número de defectos de contaminación en la capa interna en muestras seccionadas transversalmente y muestras seccionadas transversalmente con choque de soldadura disminuyó al menos 30% en paneles de la Ronda 3 en comparación con las Rondas 1 y 2. El Ejemplo 2 demuestra que la aplicación de la capa de sacrificio produce superficies de la capa interna de cobre más limpias en los orificios de las placas de circuitos impresos después del procedimiento de metalización directa.

Ejemplo 3

Se procesan placas de circuito impreso de doble cara con orificios de paso de acuerdo con las secuencias del ejemplo 1. Todas las placas se laminaron, se impresionaron y se revelaron seguido de chapado Cu-Sn. Todos los paneles se inspeccionaron cuidadosamente para observar cualquier ampolla, halo o elevación de la película seca causados por una mala adherencia de la película seca. Existen cuatro tipos de películas secas, se utilizaron para el ensayo AQUA MER® DI 200, AQUA MER® DI 300, AQUA MER® MP 420 y AQUA MER® PR 100. La evaluación de la adherencia de la película seca se describe en la tabla 3.

Tabla 3. Ensayo de adherencia de la película seca con y sin recubrimiento de sacrificio

Ronda	Neutralización	Película seca AQUA MER® DI 200	Película seca AQUA MER® DI 300	Película seca AQUA MER® MP 400	Película seca AQUA MER® PR 100
1	Sulfato de hidroxilamina	buena	buena	Halo severo debido a la elevación de la película seca	buena
2	Neutralizador de peróxido/ácido sulfúrico	buena	buena	Halo severo debido a la elevación de la película seca	buena
3	Solución de neutralizador/recubrimiento de sacrificio	buena	buena	buena	buena

Como se describe en la tabla 3, una muestra procesada con sulfato de hidroxilamina convencional y neutralizadores de peróxido/sulfúrico en las Rondas 1 y 2 mostraron una buena adherencia con tres de las películas secas, pero mostraron una mala adherencia con la película seca AQUA MER® MP 400. El nuevo procedimiento (Ronda 3) mejoró propiedad de adherencia de la película seca de los paneles procesados, mostrando una buena adherencia con todas las películas secas. El ejemplo 3 demuestra que este nuevo procedimiento dio lugar a una superficie más favorable a la adherencia de la película seca.

Nota: Según se utiliza en todos los ejemplos, la Solución de Neutralizador/Recubrimiento de Sacrificio consistió en:

- 36 g/l de peróxido de hidrógeno
- 90 g/l de ácido sulfúrico (98% en peso)
- 6,5 g/l de benzotriazol

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para el enchapado de objetos que comprenden zonas metálicas y las zonas no conductoras, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el objeto con:
- a. solución de desmear alcalina que comprende iones permanganato;
 - b. solución de neutralización que comprende (i) ácido, (ii) peróxido de hidrógeno, y (iii) inhibidor de la corrosión;
 - 10 c. solución acondicionadora que comprende un material seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos y polímeros solubles en agua;
 - d. dispersión acuosa de partículas de carbono que comprende (i) un material seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos y polímeros solubles en agua; (ii) partículas de carbono;
 - e. secado;
 - 15 f. solución de microataque;
 - g. disolución de galvanoplastia de cobre con un potencial eléctrico aplicado.
- 20 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el inhibidor de la corrosión se selecciona del grupo que consiste en alquilimidazoles, alquiltriazoles, imidazoles aromáticos, triazoles aromáticos y una combinación de los compuestos anteriores.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el objeto es una placa de circuito impreso.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las zonas metálicas comprenden cobre y en donde las zonas no conductoras comprenden un material resinoso o polimérico
- 25 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el objeto es una placa de circuito impreso.