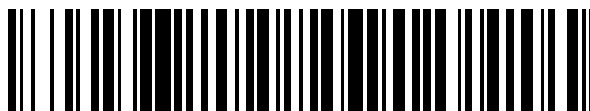


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 131**

51 Int. Cl.:

C09K 13/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2006 PCT/US2006/020921**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2007 WO07024312**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2006 E 06771598 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 1920026**

54 Título: **Solución de micrograbado mejorada**

30 Prioridad:

23.08.2005 US 209471

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

18.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FENG, KESHENG;
KAPADIA, NILESH y
CASTALDI, STEVE**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 625 131 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

Solución de micrograbado mejorada

5 **Campo de la invención**

La presente invención se dirige a una solución de micrograbado mejorada que proporciona buena adhesión para aplicaciones de máscaras de soldadura y a un método mejorado para micrograbar una superficie de cobre para el posterior chapado sobre la misma.

10

Antecedentes de la invención

En la fabricación de tableros de circuitos imprimidos, las superficies de cobre se recubren con diversas películas orgánicas, incluyendo resistencias al grabado, resistencias al chapado, máscaras de soldadura y otros materiales dieléctricos. Estas películas pueden aplicarse a las superficies del tablero como una resistencia líquida o en película sólida. En cualquier caso, es necesaria la buena adhesión de la película a las superficies para prevenir que la película se grabe o se haga copos desde las superficies.

En algunos casos, tales como con máscaras de soldar, la película se mantiene permanentemente en las superficies después de que se haya aplicado a las mismas. En este caso, se requiere una unión ajustada a las superficies de cobre ya que la máscara protege ciertas áreas de las superficies de cobre antes de contactar con la soldadura fundida durante el proceso de soldadura o antes del tratamiento con químicos corrosivos que entran en contacto con las áreas sin recubrir antes de que se depositen las capas metálicas.

En otros casos, tales como cuando se usa una resistencia al grabado, la película se mantiene en las superficies de cobre solamente de forma temporal. Es necesaria una buena adhesión porque la resistencia al grabado protege ciertas áreas de las superficies de cobre contra un ataque de los químicos corrosivos usados para retirar áreas de cobre estando expuestas por grabado. Después de que la resistencia se haya grabado, se retira de nuevo.

Mejorar la adhesión de una película orgánica en una superficie de cobre suave se logra típicamente haciendo rugosas las superficies. Esto puede llevarse a cabo por medios mecánicos, por ejemplo moliendo o por tratamiento de la superficie con una suspensión de piedra pómez en agua. Alternativamente, las superficies pueden hacerse rugosas por medios químicos (por ejemplo, micrograbado), con soluciones basadas en persulfatos o peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico (entre otros).

En la fabricación de tableros de cableado impreso, las superficies de cobre se hacen rugosas para mejorar la adhesión de las resistencias al grabado o de las resistencias a la soldadura a recubrirse sobre las superficies de cobre. El micrograbado también se usa para mejorar la capacidad de soldadura, por ejemplo, como un pretratamiento para una etapa de recubrimiento de soldadura o para retirar óxidos de las superficies de cobre antes de soldar partes electrónicas.

Estos métodos para hacer rugosos han demostrado ser problemáticos en que las películas orgánicas no tienen suficiente adhesión a las superficies de cobre si se depositan sobre las superficies de cobre de líneas conductoras muy estrechas y sobre almohadillas soldadoras o almohadillas de unión extremadamente finas. Se necesita que las composiciones de grabado mejoradas proporcionen una buena estructura de grano en la superficie de cobre y que proporcionen buena adhesión durante las aplicaciones de máscara de soldadura.

El documento US 5.965.036 desvela una composición de micrograbado para cobre o aleaciones de cobre que comprende un agente oxidante, un compuesto polimérico que contiene cadenas de poliamina o un grupo catiónico o ambos y agua.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición para tratar superficies para cobre y aleaciones de cobre que pueda exhibir excelente capacidad de adhesión a las resistencias de soldadura y similares y que proporcione superficies rugosas de cobre o aleaciones de cobre con una estructura de superficie adecuada y capacidad de soldadura superior.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a una solución de micrograbado acuosa como se define en la reivindicación 1 actualmente en archivo.

La presente invención también se dirige a un método mejorado para hacer rugosa una superficie de cobre o de aleación de cobre para proporcionar adhesión mejorada de una capa posteriormente aplicada a la misma, que comprende poner en contacto la superficie de cobre o de aleación de cobre con una composición de micrograbado como se define en la reivindicación 1 actualmente en archivo en una cantidad y durante un periodo de tiempo para hacer rugosa la superficie.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1A-1C representan imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de un sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención.

Las Figuras 2A-2C representan imágenes de MEB de otro sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención, donde la concentración de picolina se varía.

Las Figuras 3A-3C representan imágenes de MEB de otro sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención, donde la concentración de picolina se varía.

Las Figuras 4A-4C representan imágenes de MEB de otro sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención, donde la concentración de picolina se varía.

Las Figuras 5A-5C representan imágenes de MEB de otro sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención, donde la concentración de picolina se varía.

Las Figuras 6A-6C representan imágenes de MEB de otro sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención, donde la concentración de picolina se varía.

Las Figuras 7A-7C representan imágenes de MEB de otro sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención, donde la concentración de multietilenamina se varía.

Las Figuras 8A-8C representan imágenes de MEB de otro sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención, donde la concentración de multietilenamina se varía.

Las Figuras 9A-9C representan imágenes de MEB de otro sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención, donde la concentración de picolina se varía.

Las Figuras 10A-10C representan imágenes de MEB de otro sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado de la invención, donde la concentración de picolina se varía.

Las Figuras 11A-11F representan imágenes de MEB de superficies de cobre tratadas con diversas composiciones preparadas de acuerdo con la presente invención.

Las Figuras 12A-12C representan imágenes de MEB de un sustrato de cobre que se ha micrograbado mecánicamente.

Las Figuras 13A-13C representan imágenes de MEB de un sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado basada en la química convencional de peróxido/ácido sulfúrico.

Las Figuras 14A-14C representan imágenes de MEB de un sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado basada en la química de ácido fórmico/formiato sódico.

Las Figuras 15A-15C representan imágenes de MEB de un sustrato de cobre tratado con una composición de micrograbado basada en la química de ácido fórmico/formiato sódico con la adición de multietilenamina.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los inventores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que una composición de micrograbado que comprende un derivado piridina y multietilenamina proporciona una superficie micro-rugosa superior en comparación con métodos de la técnica anterior.

La presente invención se dirige a una solución de micrograbado que comprende;

una fuente de ion cúprico;
un derivado piridina;
una multietilenamina; y
un ácido,

donde el derivado piridina se selecciona de picolina, 2-metilpiridina, 2-aminopiridina, 2-aminometilpiridina, 2-carboxipiridina, 4-metilpiridina, 4-aminopiridina y 4-aminometilpiridina.

La fuente de ion cúprico funciona como un agente oxidante para oxidar la superficie metálica, que es típicamente cobre, aleación de cobre o similares. El uso de la fuente de ion cúprico como el agente oxidante asegura que la composición de micrograbado muestra una velocidad de grabado y una profundidad de grabado adecuadas. Los ejemplos adecuados de la fuente de ion cúprico también incluyen sales cúpricas de ácidos orgánicos, tales como cloruro cúprico, bromuro cúprico e hidróxido cúprico. Preferentemente, la fuente de ion cúprico es cloruro cúprico. La fuente de ion cúprico se usa típicamente en la solución de micrograbado a una concentración de aproximadamente 10-50 g/l y más preferentemente, a una concentración de aproximadamente 20-30 g/l.

En una realización preferida, el derivado piridina es picolina. Otros derivados de piridina usables en la presente invención incluyen 2-metilpiridina, 2-aminopiridina, 2-aminometilpiridina, 2-carboxipiridina, 4-metilpiridina, 4-aminopiridina, 4-aminometilpiridina.

El derivado piridina se usa típicamente en la solución de micrograbado a una concentración de aproximadamente 25-125 ml/l y, más preferentemente, a una concentración de aproximadamente 50-100 ml/l.

La multietilenamina se selecciona de manera que dé rendimiento optimizado para hacer rugosa la superficie de cobre. La multietilenamina es una poliimina de bajo peso molecular, que es más parecida a un oligómero. Una

multietilenamina adecuada que es usable en la invención es polietilenimina, Mn = 423 o Mn = 600, disponible de Aldrich Chemical Company. La multietilenamina se usa típicamente en la solución de micrograbado a una concentración de aproximadamente 100-1000 partes por millón, y más preferentemente, a una concentración de aproximadamente 100-600 partes por millón.

El ácido inorgánico se añade a la solución de grabado para los fines de estabilizar la velocidad de grabado y asegurar el grabado homogéneo sin desniveles. Los ejemplos específicos del ácido inorgánico incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y similares. El ácido sulfúrico se prefiere en vista de la facilidad del manejo. El ácido se usa en una cantidad suficiente para mantener el pH de la solución a aproximadamente 0,3-3,5.

En una realización preferida, la solución de micrograbado de la invención también comprende una fuente de iones haluro tales como cloruro sódico o ácido clorhídrico.

La invención también se dirige a un método mejorado para hacer rugosa una superficie de cobre o de aleación de cobre para proporcionar adhesión mejorada de una capa posteriormente aplicada a la misma, que comprende poner en contacto la superficie de cobre o de aleación de cobre con una composición de micrograbado que comprende una fuente de ion cúprico, un derivado piridina, una multietilenamina y un ácido en una cantidad y durante un periodo de tiempo para hacer rugosa la superficie, donde el derivado piridina se selecciona de picolina, 2-metilpiridina, 2-aminopiridina, 2-aminometilpiridina, 2-carboxipiridina, 4-metilpiridina, 4-aminopiridina y 4-aminometilpiridina.

No hay limitaciones específicas al método para aplicar la composición de micrograbado de la presente invención. Los ejemplos incluyen pulverizar la solución de composición a las superficies de cobre o aleación de cobre a tratarse, sumergir el cobre o la aleación de cobre en la solución usando un transportador de inmersión y similares. Sin embargo, es deseable controlar la profundidad de micrograbado a aproximadamente 1,27-1,7 micrómetros (50-70 micropulgadas) en la superficie de cobre, más preferentemente a aproximadamente 1,4-1,65 micrómetros (55-65 micropulgadas) en la superficie de cobre.

En una realización, la solución de micrograbado se aplica pulverizando sobre el sustrato de cobre o la aleación de cobre con un tiempo de permanencia de aproximadamente 25-45 segundos. Más preferentemente, el tiempo de permanencia es de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 segundos.

La composición de tratamiento de superficie puede prepararse añadiendo los componentes anteriormente mencionados, en proporciones descritas anteriormente, en agua y mezclar la mezcla. No hay limitaciones específicas al método de adición. Los componentes pueden añadirse bien todos a la vez o separadamente en cualquier orden arbitrario. Se usa preferentemente agua desionizada como el agua.

La solución de grabado de la presente invención puede usarse ampliamente para la limpieza química o similares de cobre o aleaciones de cobre. Por ejemplo, en la fabricación de tableros de cableado impreso multicapa, pueden usarse para la retirada del óxido y hacerlo rugoso antes del tratamiento de óxido de la superficie de cobre, para hacerla rugosa para mejorar la capacidad de adhesión de las resistencias de grabado y las resistencias de soldadura, y para la retirada de óxido y hacerlo rugoso para mejorar la capacidad de soldadura. La solución de grabado de la presente invención puede usarse para hacer rugosos y prevenir la oxidación de una diversidad de materiales hechos a partir de cobre o de aleación de cobre.

Otras características de la invención serán evidentes en el transcurso de los ejemplos que siguen, que se dan para ilustración de la invención y no se destinan a limitar la misma.

EJEMPLOS

Se hicieron rugosos paneles de cobre usando uno de los métodos descritos en los ejemplos a continuación y se procesaron después por máscara de soldadura y a través de niquelado y estañado. Después del niquelado y el estañado, se usó un ensayo de cinta para comprobar la adhesión de la máscara de soldadura en un patrón diana. Se proporcionaron imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de la superficie de cobre micro-rugosa, una superficie niquelada y una superficie estañada como se describe con más detalle a continuación.

Ejemplo 1: (fuera de la invención)

Se preparó una composición de micrograbado que tiene la siguiente composición:

10 g/l de 3-hidroxipiridina
74 ml/l de cloruro de cobre (CuCl₂)
30 ml/l de ácido clorhídrico (HCl)
P-400 (polietilenimina, Mn-423) (disponible de Aldrich Chemical Company).

Un panel de cobre se hizo rugoso usando la composición de micrograbado anteriormente preparada. En tales condiciones, la superficie no mostró uniformidad con una profundidad de grabado de 2,21 micrómetros (87 micro-

pulgadas) y con una diferencia significativa entre las porciones brillantes y mate de la superficie. Una imagen de MEB de la superficie rugosa se proporciona en la Figura 1A. Como se ve en las Figuras 1B y 1C, los ensayos de cinta mostraron que la máscara de soldadura tuvo ligero daño en el panel niquelado pero mostró daño grave en el panel estañado.

Ejemplo 2:

Se preparó una composición de micrograbado que tiene la siguiente composición:

10	74 ml/l	Cloruro de cobre (CuCl_2)
	100 ppm	P-400 (polietilenimina, Mn-423) (disponible de Aldrich Chemical Company)
		H_2SO_4 (para el ajuste de pH)
		Picolina (concentraciones expuestas a continuación)

15 La picolina demostró la función para lograr una superficie rugosa cuando se ensayó en el laboratorio, pero formó una capa fina de recubrimiento orgánico en la superficie de cobre una vez que la concentración estaba por encima de 50 ml/l. Cuando se añadió multietilenamina P-400 a la solución de picolina, se obtuvo una superficie de cobre uniforme, especialmente cuando la solución se aplicó por pulverización. Se determinó que la concentración de picolina podría ser tan grande como 125 ml/l para proporcionar una superficie rugosa. Cuando la concentración de P-400 se mantuvo a 100 ppm, MEB mostró que una concentración mayor de picolina dio una superficie de cobre más rugosa. Cuando la concentración de picolina estaba por debajo de 50 ml/l, la superficie no era uniforme, y algunas partes del cobre todavía mostraban una superficie brillante. Los ensayos de cinta mostraron algo de daño en los paneles niquelados y estañados cuando la concentración de picolina estaba por debajo de 100 ml/l.

25 Después de que la concentración de picolina se aumentara a aproximadamente 100 ml/l, el panel niquelado no mostró ningún daño, mientras que el panel estañado todavía mostraba algo de daño, como en las Figuras 2A-6C, como se expone a continuación.

La concentración de picolina en la composición se varió como sigue:

30	30 ml/l	picolina	(Figuras 2A-2C)
	60 ml/l	picolina	(Figuras 3A-3C)
	80 ml/l	picolina	(Figuras 4A-4C)
	100 ml/l	picolina	(Figuras 5A-5C)
	120 ml/l	picolina	(Figuras 6A-6C)

Ejemplo 3:

35 Se preparó una solución de micrograbado similar a la del Ejemplo 2, excepto por que la concentración de picolina se controló a 75 ml/l. En este ejemplo, la concentración de cobre se mantuvo a 15 g/l y se añadió H_2SO_4 para controlar el pH a entre 0,3 y 1,5. La concentración de P-400 se varió como sigue:

200 ppm	P-400	(Figuras 7A-7C)
300 ppm	P-400	(Figuras 8A-8C)
400 ppm	P-400	(Figuras 9A-9C)
500 ppm	P-400	(Figuras 10A-10C)

40 Todos estos paneles se procesaron a través de la solución de micrograbado de pulverización con un tiempo de permanencia de 40 segundos. Las profundidades de micrograbado se determinaron ser 1,78 micrómetros (70 micropulgadas) en la superficie de cobre.

45 A continuación, los paneles de cobre se procesaron con soluciones de micrograbado como se expone a continuación con un tiempo de permanencia de 30 segundos. Las profundidades de micrograbado se determinaron ser aproximadamente 1,27-1,52 micrómetros (50-60 micropulgadas) en la superficie de cobre. Las MEB de los paneles de cobre micro-rugosos se proporcionan en las Figuras 11A-11F en las siguientes condiciones:

Fig. 11A:	75 ml/l	500 ppm	picolina P-400
Fig. 11B:	75 ml/l	600 ppm	picolina P-400
		pH = 0,80	
Fig. 11C:	75 ml/l	600 ppm	picolina P-400
		pH = 1,0	

Fig. 11D: 75 ml/l 700 ppm picolina P-400
 Fig. 11E: 75 ml/l 800 ppm picolina P-400
 Fig. 11F: 75 ml/l 1000 ppm picolina P-400

Ejemplo Comparativo 1:

5 Un panel de cobre se hizo rugoso por frotado mecánico del panel. Una imagen MEB de la superficie rugosa se proporciona en la Figura 12A. El ensayo de cinta demostró que la máscara de soldadura aplicada sobre el panel mecánicamente frotado tuvo peor adhesión ya que la máscara de soldadura se despegó, como se representa en las Figuras 12B y 12C.

Ejemplo Comparativo 2:

10 Un panel de cobre se hizo rugoso usando una composición de micrograbado química que tenía química convencional de peróxido/ácido sulfúrico.

15 Los paneles se procesaron a través de equipo de pre-limpieza de pulverizado y se obtuvo una profundidad de micrograbado de aproximadamente 1,27 micrómetros (50 micropulgadas) en la superficie de cobre. Una imagen MEB de la superficie rugosa se proporciona en la Figura 13A. El ensayo de cinta demostró que la máscara de soldadura tuvo poco daño en el panel niquelado pero daño grave en el panel estañado, como se representa en las Figuras 13B y 13C.

Ejemplo Comparativo 3:

20 Un panel de cobre se hizo rugoso usando una composición de micrograbado que comprende ácido fórmico con formiato sódico. Un ejemplo de este tipo de composición de micrograbado se describe en la Patente de EE.UU. N.º 4.007.037 de Lukes et al., la materia objeto de la cual se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

25 Los paneles se procesaron a través de equipo de pre-limpieza de pulverizado y se obtuvo una profundidad de micrograbado de aproximadamente 1,17 micrómetros (46 micropulgadas) en la superficie de cobre. Una imagen MEB de la superficie rugosa se proporciona en la Figura 14A. Como se ve en las Figuras 14B y 14C, el ensayo de cinta demostró que la máscara de soldadura tuvo poco daño en el panel niquelado pero daño grave en el panel estañado.

Ejemplo Comparativo 4:

35 La composición de micrograbado del Ejemplo Comparativo 4 se modificó añadiendo multietilenamina (P-400, disponible de Aldrich Chemical Company). Un panel de cobre rugoso usando la composición modificada de ácido fórmico/formiato produjo una superficie que se volvió ligeramente no uniforme, donde algunas partes del panel eran más oscuras que el panel tratado con la composición sin modificar de ácido fórmico/formiato y algunas partes eran más claras. Esto puede verse en la MEB de la superficie rugosa proporcionada en la Figura 15A. La profundidad de micrograbado fue de aproximadamente 1,60 micrómetros (63 micropulgadas) en la superficie de cobre. Como se ve en las Figuras 15B y 15C, los ensayos de cinta mostraron que la máscara de soldadura tuvo ligero daño en el panel niquelado y tuvo algo de daño en el panel estañado.

45 Como se ve a partir de los ejemplos, una composición de micrograbado que comprende cloruro de cobre, picolina, multietilenamina y ácido da una superficie de cobre rugosa uniforme durante el proceso de micrograbado, que da excelente adhesión para una máscara de soldadura durante el niquelado. La composición de micrograbado también mostró mejora para el estañado.

REIVINDICACIONES

1. Una solución de micrograbado acuosa que comprende:
 - 5 una fuente de ion cúprico;
un derivado piridina;
una multietilenamina; y
un ácido,
- 10 donde el derivado piridina se selecciona de picolina, 2-metilpiridina, 2-aminopiridina, 2-aminometilpiridina, 2-carboxipiridina, 4-metilpiridina, 4-aminopiridina y 4-aminometilpiridina.
- 15 2. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 1, donde la fuente de ion cúprico está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 10-50 g/l.
3. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 2, donde la fuente de ion cúprico está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 20-30 g/l.
- 20 4. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 1, donde el derivado piridina es picolina.
5. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 1, donde el derivado piridina está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 25-125 ml/l.
- 25 6. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 5, donde el derivado piridina está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 50-100 ml/l.
7. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 1, donde la multietilenamina está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 100-1000 partes por millón.
- 30 8. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 7, donde la multietilenamina está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 100-600 partes por millón.
9. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ácido es ácido sulfúrico.
- 35 10. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además cloruro sódico o ácido clorhídrico.
11. La solución de micrograbado de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ácido está presente en la solución en una cantidad suficiente para controlar el pH a entre 0,3-3,5.
- 40 12. Un método para hacer rugosa una superficie de cobre o de aleación de cobre para proporcionar adhesión mejorada de una capa posteriormente aplicada a la misma, que comprende poner en contacto la superficie de cobre o de aleación de cobre con una composición de micrograbado que comprende una fuente de ion cúprico, un derivado piridina, una multietilenamina y un ácido en una cantidad y durante un período de tiempo para hacer rugosa la superficie, donde el derivado piridina se selecciona de picolina, 2-metilpiridina, 2-aminopiridina, 2-aminometilpiridina, 2-carboxipiridina, 4-metilpiridina, 4-aminopiridina y 4-aminometilpiridina.
- 45 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde la fuente de ion cúprico está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 10-50 g/l.
- 50 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, donde la fuente de ion cúprico está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 20-30 g/l.
15. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde el derivado piridina es picolina.
- 55 16. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde el derivado piridina está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 25-125 ml/l.
17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, donde el derivado piridina está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 50-100 ml/l.
- 60 18. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde la multietilenamina está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 100-1000 partes por millón.
- 65 19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, donde la multietilenamina está presente en la solución de micrograbado a una concentración de 100-600 partes por millón.

20. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde el ácido es ácido sulfúrico.
21. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde la solución de micrograbado comprende además cloruro sódico o ácido clorhídrico.
- 5 22. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde el ácido está presente en la solución en una cantidad suficiente para controlar el pH a entre 0,3-3,5.
- 10 23. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde la solución de micrograbado se aplica pulverizando la solución de micrograbado sobre el sustrato de cobre o de aleación de cobre con un tiempo de permanencia de 25-45 segundos.
24. El método de acuerdo con la reivindicación 23, donde el tiempo de permanencia es de 30 a 40 segundos.
- 15 25. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde la profundidad de micrograbado de la superficie de cobre o de aleación de cobre es 1,27-1,78 micrómetros (50-70 micropulgadas).
- 20 26. El método de acuerdo con la reivindicación 25 donde la profundidad de micrograbado de la superficie de cobre o de aleación de cobre es 1,4-1,65 micrómetros (55-65 micropulgadas).

Figura 1A

MEB

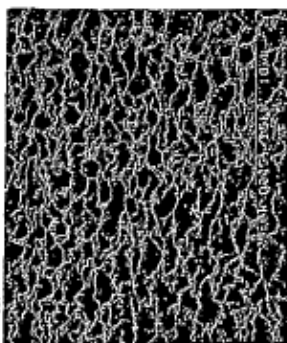


Figura 1B

Niquelado



Figura 1C

Estañado

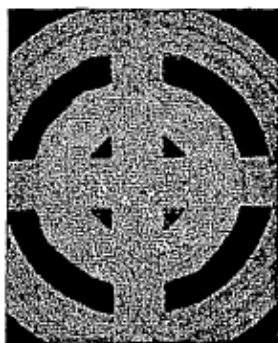


Figura 2A

MEB

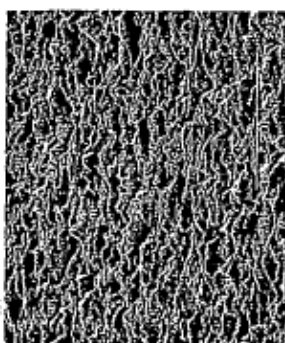


Figura 2B

Niquelado

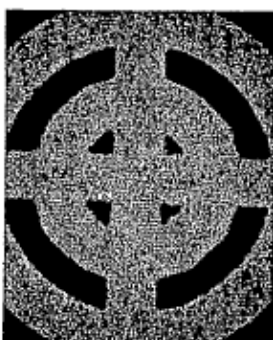


Figura 2C

Estañado

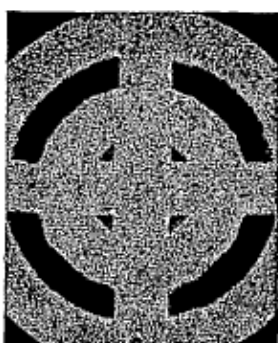


Figura 3A

MEB

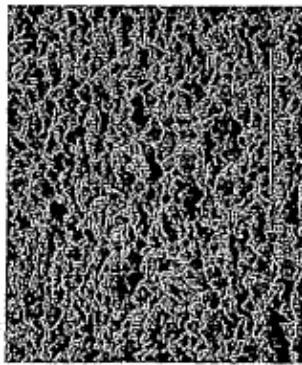


Figura 3B

Niquelado

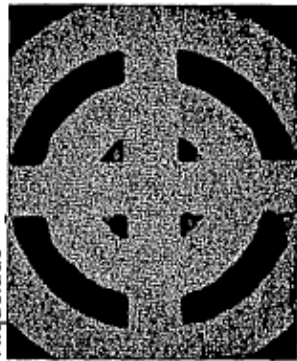


Figura 3C

Estañado

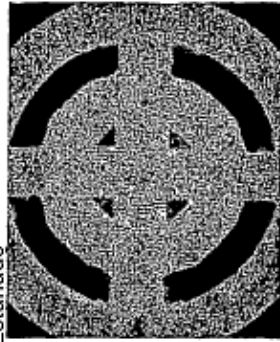


Figura 4A

MEB

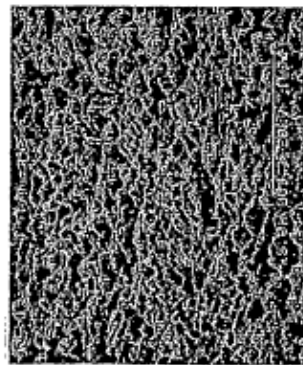


Figura 4B

Niquelado

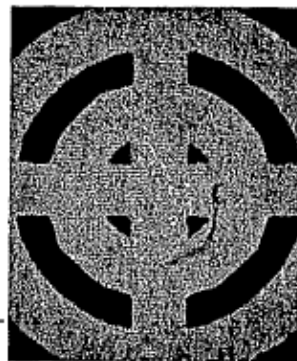


Figura 4C

Estañado

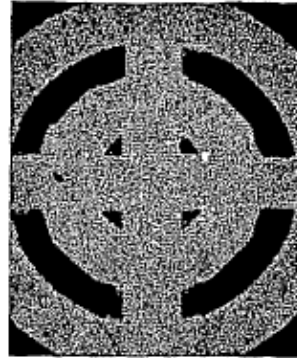


Figura 5A

MEB

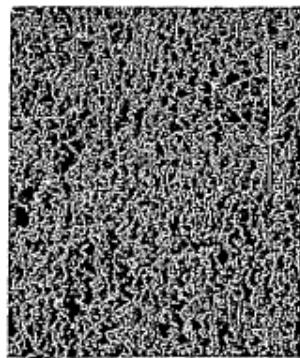


Figura 5B

Niquelado

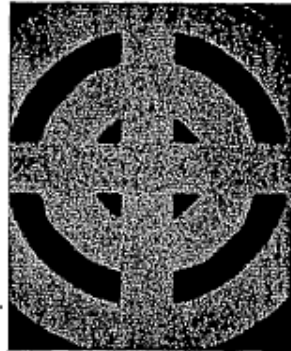


Figura 5C

Estañado

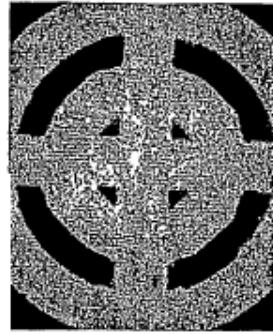


Figura 6A

MEB

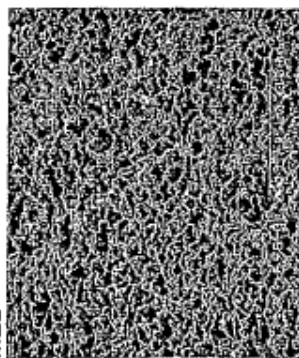


Figura 6B

Niquelado

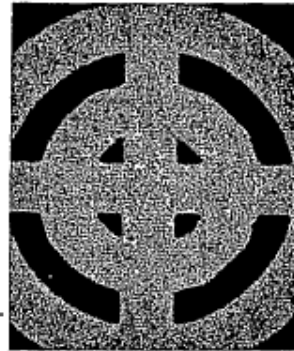


Figura 6C

Estañado

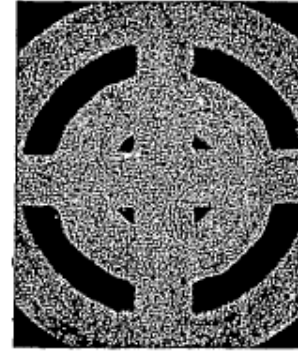


Figura 7A

MEB

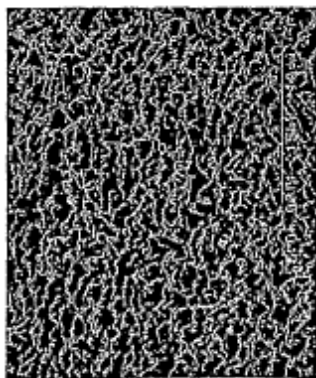


Figura 7B

Niquelado

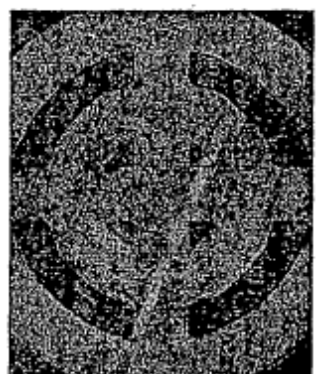


Figura 7C

Estañado

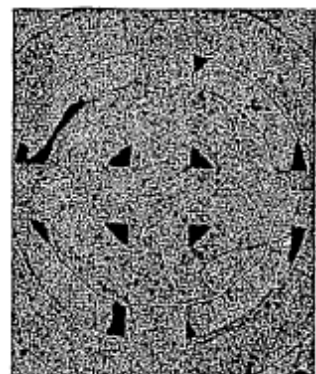


Figura 8A

MEB

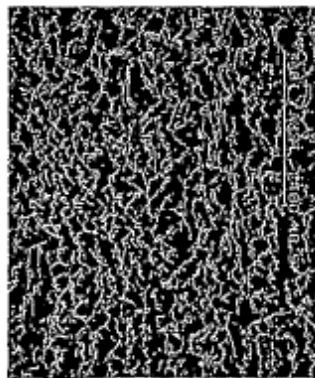


Figura 8B

Niquelado



Figura 8C

Estañado

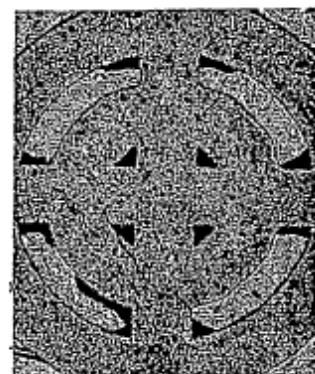


Figura 9A

MEB

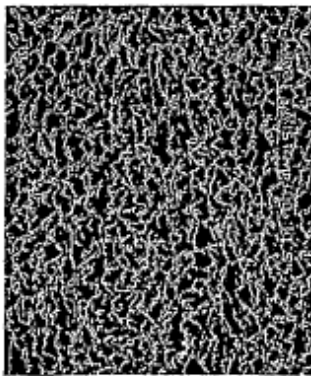


Figura 9B

Niquelado



Figura 9C

Estañado

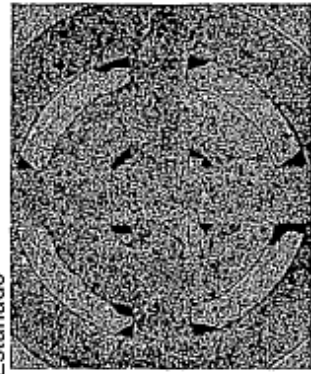


Figura 10A

MEB

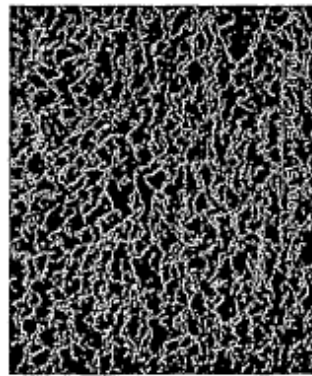


Figura 10B

Niquelado

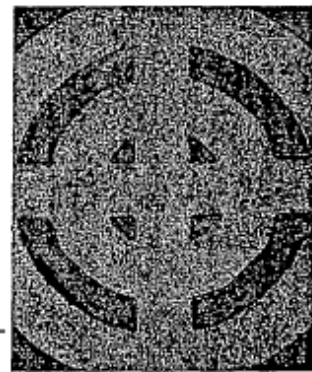
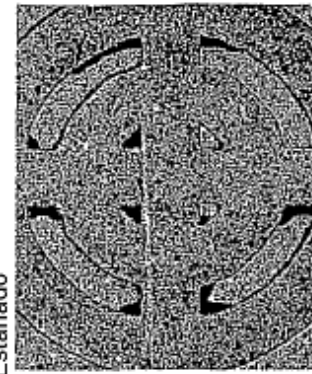


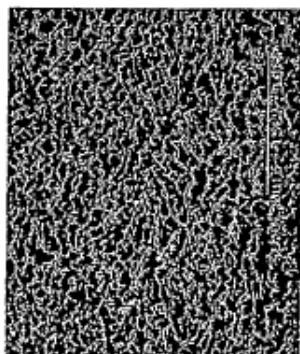
Figura 10C

Estañado



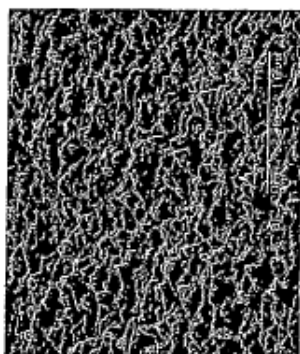
MEB, 75 ml/l de picolina,
500 ppm de P-400

Figura 11A



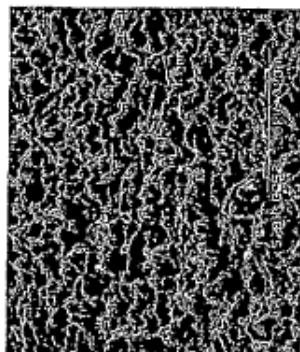
600 ppm de P-400, pH = 0,80

Figura 11B



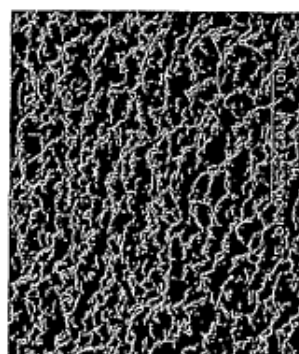
600 ppm de P-400, pH = 1,0

Figura 11C



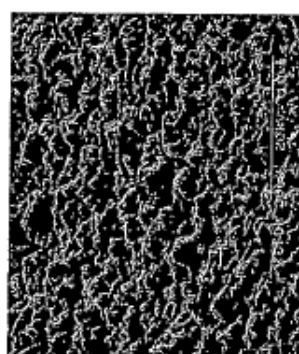
MEB, 75 ml/l de picolina,
700 ppm de P-400

Figura 11D



800 ppm de P-400

Figura 11E



1000 ppm de P-400

Figura 11F

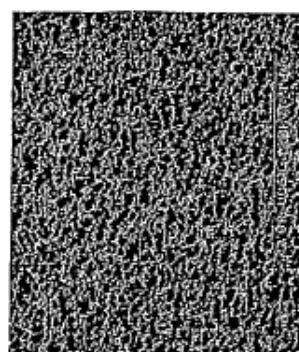


Figura 12A

MEB



Figura 12B

Niquelado



Figura 12C

Estañado

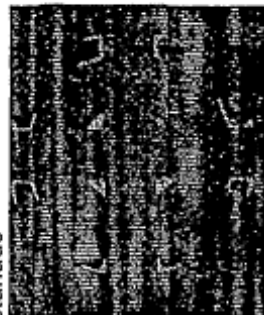


Figura 13A

MEB

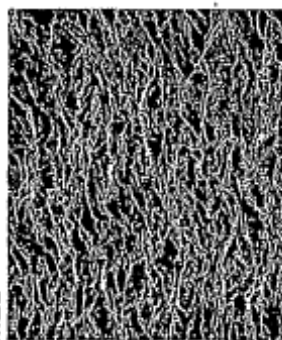


Figura 13B

Niquelado



Figura 13C

Estañado



Figura 14A

MEB

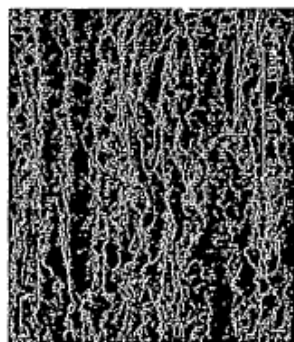


Figura 14B

Niquelado

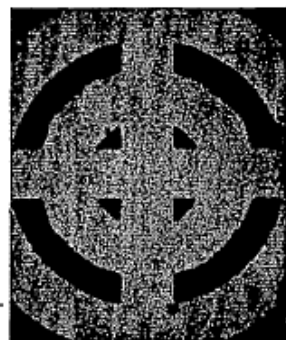


Figura 14C

Estañado

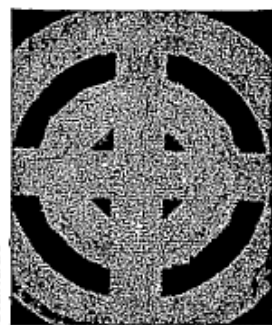


Figura 15A

MEB

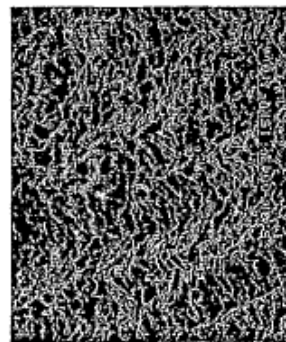


Figura 15B

Niquelado

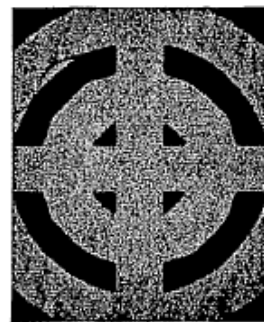


Figura 15C

Estañado

