

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 614**

51 Int. Cl.:

C25D 5/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2005 PCT/US2005/002828**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2005 WO05094409**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2005 E 05706145 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 1759039**

54 Título: **Proceso para la preparación de un sustrato no conductor para electrodeposición**

30 Prioridad:

11.03.2004 US 798522

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

20.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, HYUNJUNG

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 625 614 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de un sustrato no conductor para electrodeposición

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un sustrato no conductor para electrodeposición utilizando una dispersión de negro de humo. La nueva dispersión de negro de humo de la invención contiene una mezcla de partículas de negro de humo convencional y partículas de negro de humo altamente conductor dispersadas en un medio acuoso.

Antecedentes de la invención

Las placas de circuitos impresos (también conocidas por PCB por sus siglas en inglés) consisten por lo general en materiales estratificados compuestos por dos o más placas o láminas de cobre que están separadas entre sí por una capa de un material no conductor. Aunque generalmente se utiliza el cobre como metal de electrodeposición en las placas de circuito impreso, las personas especializadas en la técnica reconocerán que es posible electrodepositar también otros metales, como níquel, oro, paladio, plata y similares. La capa o capas no conductoras consisten preferentemente en un material orgánico como una resina epoxídica impregnada con fibras de vidrio, pero también puede comprender resinas termoestables, resinas termoplásticas y mezclas de ellas, con o sin materiales reforzantes, como fibra de vidrio y cargas.

En muchos diseños de placas de circuitos impresos, la trayectoria eléctrica, o el diseño, requiere una conexión entre las capas de cobre separadas en determinados puntos del diseño. Se forman orificios transversales en las placas de circuitos impresos para establecer una conexión entre las capas del circuito en determinados puntos de la placa para producir el diseño eléctrico deseado. Esto se lleva a cabo normalmente perforando agujeros en los emplazamientos deseados a través de las capas de cobre y las capas no conductoras y conectando después las capas del circuito separadas metalizando los orificios (es decir, recubriendo la superficie interior del orificio perforado o punzado con un metal conductor). Los diámetros de orificio de la PCB oscilan generalmente entre aproximadamente 0,15 mm y aproximadamente 10,0 mm, más normalmente entre aproximadamente 0,3 mm y aproximadamente 1,0 mm.

Si bien la electrodeposición es un método deseable para depositar cobre y otros metales conductores sobre una superficie, no se puede utilizar la electrodeposición para recubrir una superficie no conductora, como pueda ser un orificio sin tratar. Por tanto, ha sido necesario tratar el orificio con un material conductor para hacerlo susceptible de electrodeposición. Un proceso para hacer que la pared interior del orificio sea eléctricamente conductora consiste en recubrirlos físicamente con una película conductora. Los orificios recubiertos son lo suficientemente conductores para la electrodeposición pero, por lo general, no son conductores y lo bastante robustos como para formar la conexión eléctrica permanente entre las capas de circuitos en cualquiera de los extremos del orificio. Los orificios recubiertos se electrodepositan pues para proporcionar una conexión permanente. La electrodeposición reduce la resistencia de la pared interior del orificio a un nivel insignificante, que no consumirá una cantidad apreciable de energía ni alterará las características del circuito. Una manera ventajosa de preparar las paredes del orificio para electrodeposición es utilizar una dispersión de carbono líquida. A continuación, se explican brevemente las etapas de dicho proceso.

En primer lugar, se perfora y se desbarban las superficies de los orificios. En el caso de una placa de circuito impreso de varias capas, también puede ser deseable someter la placa de circuito impreso a una operación de grabado de retracción o "desmearing" para limpiar las superficies de interfaz de cobre interiores de los orificios. Dichos métodos son muy conocidos entre las personas especializadas en la técnica.

A continuación, preferentemente, se somete a un proceso de limpieza previa la placa de circuito impreso para dejarla en condiciones de recibir la dispersión de negro de humo líquida. Después de aplicar el producto de limpieza, se aclara con agua la PCB para eliminar el exceso de producto de limpieza de la placa y después se pone en contacto con una solución acondicionadora. La solución acondicionadora se utiliza para asegurar que esencialmente toda la superficie de vidrio/epoxi de la pared del orificio queda preparada apropiadamente para aceptar una capa continua de las partículas de negro de humo posteriores. Véase por ejemplo, la patente estadounidense No. 4.634.691, para Lindsey, en la que se describe una solución acondicionadora adecuada.

A continuación, se aplica la dispersión de carbono líquida o se pone en contacto con la PCB acondicionada. Esta dispersión contiene tres ingredientes críticos, en concreto, negro de humo, uno o más tensioactivos capaces de dispersar el carbono y un medio de dispersión líquido, como agua. Los métodos preferentes de aplicación de la dispersión sobre la PCB incluyen inmersión, pulverización u otros métodos de aplicación de productos químicos utilizados normalmente en la industria de las placas de circuitos impresos. Por lo general es suficiente una sola operación de baño para aplicar esta dispersión de carbono; sin embargo, se pueden utilizar uno o más baños para repasar o para otros propósitos.

A continuación, se somete la placa recubierta con carbono a una etapa en la que se elimina esencialmente toda el agua (es decir más de aproximadamente 95 % en peso) de la dispersión aplicada y se deja una deposición seca que contiene carbono en los orificios y sobre otras superficies expuestas de la capa no conductora. Para asegurar un recubrimiento completo de las paredes del orificio, se puede repetir el procedimiento de inmersión de la placa en la dispersión de carbono líquida y secarla a continuación.

A continuación, opcionalmente, se somete la placa recubierta con (negro) de carbono a un tratamiento con grafito adicional para producir una deposición de una capa de grafito encima de la capa de carbono. En este caso, la placa de circuito impreso recubierta con (negro) de carbono, preferentemente, se pone en contacto primero con una solución acondicionadora, que se utiliza para promover una posterior absorción de las partículas de grafito dispersadas sobre la capa de (negro) de carbono. Después de aplicar dicha solución acondicionadora, se aclara la PCB con agua para eliminar el exceso de solución acondicionadora de la placa. A continuación, se puede poner en contacto la placa con la dispersión o suspensión de grafito líquida. Después, se somete la placa a una etapa en la que se elimina esencialmente toda el agua (es decir, más de aproximadamente 95 % en peso) en la dispersión aplicada y queda la deposición de grafito seco en los orificios sobre la deposición de (negro) de carbono y sobre otras superficies expuestas de la capa no conductora.

Las etapas de este proceso se describen con más detalle, por ejemplo, en la patente estadounidense No. 4.619.741. Varias modificaciones y refinamientos de este proceso se exponen en las patentes estadounidense Nos. 4.622.107, 4.622.108, 4.631.117, 4.684.560, 4.718.993, 4.724.005, 4.874.477, 4.897.164, 4.964.959, 4.994.153, 5.015.339, 5.106.537, 5.110.355, 5.139.642, y 5.143.592.

Un reto permanente en la técnica de la metalización directa a base de carbono es aumentar la conductividad del recubrimiento de carbono que se deposita sobre la superficie no conductora para conseguir una electrodeposición más rápida, permitir una electrodeposición sobre superficies más grandes y proporcionar otros beneficios.

Se han propuesto varios métodos para aumentar la conductividad del recubrimiento de carbono que se deposita. Por ejemplo, en la patente estadounidense No. 5.476.580 para Thorn et al., se propone la modificación de carbono (grafito) añadiendo tensioactivos o aglutinantes a la dispersión. En la patente estadounidense No. 5.759.378 para Ferrier et al., se modifica el propio negro de humo para reducir la resistividad de la capa de carbono o mejorar la uniformidad de la capa de carbono sobre la superficie no conductora y/o la uniformidad de la dispersión que crea la capa de carbono, aumentar la actividad de la superficie de carbono para la deposición o combinaciones de los mismos.

Ferrier et al. describe varias modificaciones del negro de humo, incluyendo el tratamiento del carbono con un colorante antes de incorporarlo en la composición de dispersión, el tratamiento del carbono con diversos metales, de manera que los metales son absorbidos en la superficie del carbono o se reducen en la superficie del carbono, y oxidación de la superficie del carbono, como por ejemplo por oxidación química del carbono, es decir, mezclando el carbono con una solución de ácido nítrico durante un período de tiempo y a una temperatura eficaz para oxidar apropiadamente la superficie del carbono. Ferrier et al., divulga que la dispersión de carbono formada con el carbono modificado es más uniforme o que el carbono forma un recubrimiento más uniforme, más adherente, más activo o menos resistivo sobre la superficie no conductora. Estos cambios en la dispersión y/o recubrimiento de carbono derivados de la modificación del propio carbono se manifiestan en una mejor cobertura de la superficie no conductora con el metal depositado, una mejor adhesión del metal depositado a la superficie no conductora, una mejor velocidad de propagación de la deposición, menor resistencia de la superficie no conductora recubierta con carbono, o un período de tiempo necesario para la deposición más reducido para conseguir una completa cobertura de la superficie no conductora con el metal depositado.

La patente estadounidense US 6440331B1 divulga una composición y un método para fabricar una superficie inicialmente eléctricamente no conductora aplicando un recubrimiento eléctricamente conductor desde una dispersión acuosa de carbono. La patente estadounidense US 6235182B1 se refiere a una solución para el pretratamiento de superficies no conductoras eléctricamente y un método para recubrir partículas de materia sólida, por ejemplo, negro de humo, grafito, dióxido de silicio, óxidos de aluminio, calcogénidos de metal de transición y dióxido de titanio. La patente estadounidense US 6325182B1 se refiere también a un método de producción para la solución.

Sin embargo, en la especialidad, siguen necesitándose más mejoras en la conductividad del carbono depositado sobre el sustrato no conductor.

Sumario de la invención

Los autores del presente documento han descubierto una composición y un proceso mejorados para la electrodeposición de superficies de metal conductoras sobre superficies no conductoras. En dicha composición y dichos procesos se utiliza una mezcla de negro de humo tradicional (es decir negros de humo que no satisfacen al menos uno de los criterios para negros de humo altamente conductores que se indican a continuación) y un negro de humo altamente conductores (es decir, negros de humo que tienen (i) un área superficial de al menos

aproximadamente 150 m²/g o (ii) un índice de absorción de aceite de al menos aproximadamente 150 cm³/100 g como un índice de absorción DBP (ftalato de dibutilo) o (iii) menos de un 5 % de volátiles). La mezcla optimiza las propiedades de dispersión de la composición y las propiedades de electrodeposición del proceso. Por tanto, se propone el siguiente proceso:

5 Un proceso de electrodeposición de una capa de metal conductor sobre la superficie de un material no conductor que comprende las etapas de:

a. contacto de dicha superficie no conductora con una dispersión de negro de humo líquida que comprende:

- 10 (i) partículas de negro de humo;
 (ii) partículas de negro de humo seleccionadas del grupo que consiste en:
- 15 (i) partículas de negro de humo que tienen un área superficial de al menos 150 m²/g, (ii) partículas de negro de humo que tienen un índice de absorción de aceite de al menos aproximadamente 150 cm³/100g como un índice de absorción DBP (ftalato de dibutilo) y (iii) partículas de negro de humo que tienen un % de contenido en volátiles de menos de 5 %.
- 20 (iii) uno o más agentes de dispersión;
 (iv) un hidróxido de metal alcalino; y
 (v) agua;

b. separación de esencialmente toda el agua de las partículas de negro de humo convencional y altamente conductor, de manera que se depositan las partículas de negro de humo convencional y altamente conductor sobre la superficie no conductora en una capa esencialmente continua; y a continuación

25 c. electrodeposición de una capa metálica conductora sobre la capa de carbono depositada y dicha superficie no conductora.

30 Descripción detallada de los modos de realización preferentes de la invención

Los autores de la invención han descubierto de manera sorprendente que reemplazando una porción del negro de humo convencional en una suspensión o dispersión de carbono por un negro de humo altamente conductor se produce una capa de carbono que tiene una mejor conductividad y que se adhiere con más fuerza a un sustrato no conductor. Las dispersiones de carbono mejoradas de la invención se pueden utilizar en procesos para tecnología de metalización directa a base de carbono.

Los autores de la invención han descubierto que utilizando la dispersión de negro de humo de la invención, es decir una mezcla de negros de humo convencionales y negros de humo altamente conductores, se produce una adhesión superior de la dispersión de carbono a los sustratos no conductores, lo que elimina la necesidad de una etapa de tratamiento térmico después del recubrimiento con carbono. La eliminación de la etapa de tratamiento térmico proporciona un proceso más sencillo, es decir, con menos etapas de tratamiento, así como una mejor eliminación de los residuos de carbono desde las superficies de la hoja de cobre.

45 Se ha desarrollado una serie de negros de humo altamente conductores, que están disponibles en el mercado. Entre los ejemplos de negros de humo altamente conductores disponibles en el mercado se incluyen Conductex SC ultra y Conductex SC (distribuido por la empresa Columbian Carbon), Vulcan XC 72R (distribuido por Cabot Corporation), y Printex XE2 (distribuido por Degussa-Huls AG).

50 Las características de estos negros de humo altamente conductores incluyen una estructura superior, porosidad superior, superficie no oxidada y un tamaño del nódulo reducido en comparación con los negros de humo convencionales. Generalmente, los negros de humo altamente conductores tienen un área superficial relativamente superior de al menos aproximadamente 150 m²/g, preferentemente por encima de aproximadamente 250 m²/g. Además, los negros de humo altamente conductores tienen un índice de absorción de aceite relativamente alto, tal como se mide según ASTM D-2414. Los negros de humo útiles en la presente invención como negros de humo altamente conductores tienen preferentemente índices de absorción de aceite de al menos aproximadamente 115 cm³/100 g y preferentemente por encima de 150 cm³/100 g como índice de absorción de aceite. Las otras características de los negros de humo altamente conductores consisten en una superficie de partículas químicamente limpia con pocas especies oxidadas. Los negros de humo útiles en la presente invención como negros de humo altamente conductores también incluyen negros de humo que tienen menos de un 5 % de volátiles, preferentemente menos de 3 % de contenido en volátiles.

65 Dado que los negros de humo altamente conductores tienen pocas especies oxidadas en la superficie de las partículas de carbono, son difíciles de dispersar en un medio acuoso y requieren más agente de dispersión. Sin embargo, la adición de un exceso de agente de dispersión disminuye la conductividad de los negros de humo aumentando la resistencia entre partículas. Los autores de la invención han descubierto sorprendentemente que es deseable mezclar negro de humo convencional y negro de humo altamente conductor en combinación en una

dispersión de carbono dada a la dificultad que entraña dispersar negro de humo altamente conductor en un medio acuoso.

5 Se reemplaza una porción del negro de humo en la dispersión por un negro de humo altamente conductor disponible en el mercado. La relación entre el negro de humo altamente conductor y el negro de humo convencional está comprendida generalmente en el intervalo de aproximadamente 1:10 a 10:1 en peso, preferentemente entre aproximadamente 1:5 y 1:1, en peso.

10 Un modo de realización preferente de la presente invención se refiere a la preparación de un orificio de una PCB para la deposición de una capa de cobre electrodepositada u otro metal conductor (como níquel, oro, plata, etc.), para formar una conexión entre capas de metal conductoras que se intercalan con capas no conductoras. Aunque la presente descripción se expone haciendo referencia a la electrodeposición (o metalizado) de orificios de placas de circuitos impresos, debe entenderse que se hace así únicamente para facilitar la descripción y que el proceso divulgado se puede aplicar igualmente a la preparación de diversas superficies no conductoras para la deposición de una capa de metal de electrodeposición sobre aplicaciones plásticas.

15 Al preparar la dispersión de carbono líquida, se mezclan los tres ingredientes principales, así como otros ingredientes preferentes, para formar una dispersión estable. Esto se puede llevar a cabo sometiendo una forma concentrada de la dispersión a molienda de bolas, molienda coloidal, molienda de alta cizalla, técnicas ultrasónicas y otros procedimientos similares para mezclar a fondo los ingredientes. Se puede diluir después la dispersión con más agua hasta la concentración deseada para el baño de aplicación. El método de mezclado preferente es molienda de 20 bolas de una forma concentrada de la dispersión en un recipiente que tiene perlas de mineral cristalizado o plástico dentro, durante al menos aproximadamente 1 hora. El mezclado puede continuar durante aproximadamente 24 horas. Esta mezcla a fondo permite que las partículas de carbono se recubran o se humedezcan profundamente con el tensioactivo. A continuación, se mezcla el concentrado mixto con agua u otro medio de dispersión líquido a la 25 concentración deseada. Preferentemente, se mantiene en agitación el baño de aplicación tanto en la etapa de dilución como en la de aplicación para ayudar a mantener la estabilidad de dispersión.

30 La patente estadounidense No. 5.476.580 para Thorn et al., propuso la modificación de carbono (grafito) por medio de adiciones de tensioactivos o aglutinantes a la dispersión. La patente estadounidense No. 5.759.378 para Ferrier et al., amplió con una etapa más este concepto y propuso la modificación del propio negro de humo para reducir la resistividad de la capa de carbono o mejorar la uniformidad de la capa de carbono sobre la superficie no conductora y/o la uniformidad de la dispersión que crea la capa de carbono, aumentar la actividad de la superficie de carbono para la deposición o combinaciones de ellos.

35 Además de agua y carbono, se emplea en la dispersión un tensioactivo capaz de dispersar el carbono en el medio de dispersión líquido. Se añaden uno o más tensioactivos a la dispersión 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 PCB.

40 Entre los tensioactivos adecuados se incluyen tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos (o combinaciones de ellos como por ejemplo tensioactivos anfóteros). El tensioactivo deberá ser soluble, estable y preferentemente no espumante en la dispersión de carbono líquida. En general, para la fase continua polar, como en agua, el tensioactivo deberá tener preferentemente un índice HLB alto (8-18).

45 El tipo de tensioactivo preferente dependerá principalmente del pH de la dispersión. Si la dispersión total es alcalina (es decir, tiene un pH global en el intervalo básico), es de preferencia emplear un tensioactivo aniónico o no iónico. Entre los tensioactivos aniónicos aceptables se incluyen sales de sodio o potasio de ácido naftalen sulfónico. Los tensioactivos aniónicos preferentes incluyen tensioactivos de tipo éster fosfato neutralizado. Entre los tensioactivos 50 no iónicos adecuados se incluyen nonil fenoles etoxilados o alcoholes lineales alcoxilados. En los documentos de patente estadounidense No. 4.622.108, 4.724.005, 4.879.164, 5.015.339 y 5.139.642 se enumeran ejemplos específicos de tensioactivos adecuados. Las personas especializadas en la técnica conocerán asimismo otros tensioactivos adecuados.

55 Ventajosamente, el carbono está presente en la dispersión en una cantidad de menos de aproximadamente 15 % en peso de la dispersión, preferentemente menos de aproximadamente 5 % en peso, siendo lo más preferente menos de 2 % en peso cuando la forma carbono es negro de humo, se ha descubierto que el uso de concentraciones más altas de negros de humo pueden proporcionar características de deposición no deseables. A este mismo respecto, el contenido en sólidos (es decir, todos los ingredientes que no son el medio de dispersión líquido) es 60 preferentemente menos de aproximadamente 10 % en peso de la dispersión, más preferentemente, menos de aproximadamente 6 % en peso.

65 Normalmente, se coloca la dispersión líquida de carbono en un recipiente y se sumerge la placa de circuito impreso en ella, se pulveriza con ella o se pone en contacto de otra forma con la dispersión líquida. La temperatura de la dispersión líquida en un baño de inmersión deberá mantenerse a entre aproximadamente 15 °C y aproximadamente 35 °C y preferentemente a entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 30 °C durante la inmersión. El período

de inmersión oscila ventajosamente entre aproximadamente 15 segundos y aproximadamente 10 minutos, más preferentemente entre aproximadamente 30 segundos y 5 minutos.

5 A continuación, se saca la placa sumergida del baño de la dispersión líquida con contenido en carbono y, preferentemente, se pone en contacto con aire comprimido para desatascar los posibles orificios que pudieran retener tapones de la dispersión. Asimismo, se elimina el exceso de dispersión líquida con contenido en carbono de la superficie de las placas de cobre.

10 A continuación, se elimina esencialmente todo el agua –u otro medio de dispersión líquido- (es decir, más de aproximadamente 90 % en peso) en la dispersión aplicada y queda una deposición que contiene carbono seco sobre la superficie del material no conductor. Esto se puede llevar a cabo a través de diversos métodos, tales como evaporación a temperatura ambiente, por vacío o por calentamiento de la placa durante un breve período de tiempo a una temperatura elevada. El calentamiento a una temperatura elevada es el método preferente. El calentamiento se realiza generalmente durante aproximadamente 5 a aproximadamente 45 minutos a una temperatura comprendida entre aproximadamente 75 °C y aproximadamente 120 °C, más preferentemente entre 15 aproximadamente 80 °C y 98 °C. Para asegurar un recubrimiento completo de las paredes del orificio, se puede repetir una o más veces el procedimiento de inmersión de la placa en la dispersión de carbono líquida secándola después.

20 La PCB resultante suele quedar completamente recubierta con la dispersión de carbono. La dispersión no solamente recubre las superficies del orificio perforado, tal como se desea, sino que también recubre las superficies de la lámina o placa de cobre, lo que es desventajoso. Por tanto, antes de continuar cualquier otro tratamiento, habrá que eliminar el carbono de la superficie de lámina o placa de cobre.

25 La eliminación del carbono se puede conseguir preferentemente aplicando una operación mecánica de limpiado o un micrograbado. El micrograbado es preferente por su facilidad de uso. En el caso de una placa de tipo multicapa, esta etapa de micro grabado es especialmente preferente. Ya que, tras la etapa de secado, no solamente la placa o lámina de cobre exterior estará recubierta con carbono, sino también las placas o láminas interiores de cobre expuestas dentro de los orificios.

30 A continuación se sumerge la placa de circuito impreso tratada de esta forma en un baño de electrodeposición adecuado para aplicar un recubrimiento de cobre sobre las paredes del orificio de la capa no conductora.

35 La presente invención contempla el uso de cualquiera y de todas las operaciones de electrodeposición empleadas convencionalmente en la aplicación de una capa de metal a las paredes de los orificios de una PCB. Por lo tanto, la invención que se reivindica no deberá limitarse a ningún parámetro de baño de electrodeposición en particular.

40 Un baño de electrodeposición de cobre típico se compone de cobre, sulfato de cobre, H_2SO_4 e ion cloruro en una solución acuosa. Normalmente, se agita el baño de electrodeposición y, preferentemente, se mantiene a una temperatura comprendida entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 25 °C. Se provee el baño de electrodeposición de ánodos, construidos generalmente de cobre y la placa de circuito impreso para deposición se conecta como cátodo para el circuito de electrodeposición. A continuación, se aplica una corriente a través del 45 circuito de electrodeposición durante un período comprendido entre aproximadamente 60 y aproximadamente 90 minutos con el fin de llevar a efecto la deposición de cobre sobre las paredes del orificio de la capa no conductora colocada entre las dos placas de cobre. Esta deposición de cobre de la pared del orificio proporciona una trayectoria de corriente entre las capas de cobre de la placa de circuito impreso. Si se desea, se pueden emplear otras condiciones de electrodeposición adecuadas. Si se desea, se pueden emplear otras composiciones de baño de electrodeposición que contengan otras sales de cobre y otras sales de metal, tales como sales de níquel, oro, plata y similares.

50 Se saca la placa de circuito impreso del baño de electrodeposición de cobre y después se lava y se seca para proporcionar una placa que se trata posteriormente con la aplicación de compuestos foto-resistentes y similares, tal como se conoce dentro de la técnica para la preparación de placas de circuitos impresos.

55 A continuación, se ilustra la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que no deberán interpretarse como exhaustivos.

60 Se midió la velocidad de propagación utilizando paneles en cadena de celda de Hull. Los paneles están compuestos de dos juegos de 8 orificios que están conectados por lámina de cobre en superficies alternas. De este modo, se establece una trayectoria conductora por deposición del orificio. Se examinan los orificios tras la electrodeposición y el número de orificios con deposición indica la velocidad de propagación. Un número mayor de orificios con deposición indica una propagación más rápida a través de los orificios.

65 Se preparó una dispersión de carbono que consistió en 385 gramos de agua desionizada, 60 gramos de solución de hidróxido alcalino, 17 gramos de agente de dispersión aniónico y 38 gramos de negro de humo, por mezclado durante 3 minutos. Se diluyó esta forma concentrada de la dispersión con agua desionizada para conseguir un

contenido en sólidos de 3 a 4 %. Se ajustó el pH a 10-11 por liberación de burbujas de dióxido de carbono en la dispersión.

La Tabla 1 proporciona la formulación de las cinco dispersiones que se utilizaron en los Ejemplos.

5

Tabla 1

| Dispersión | Tipo de negro de humo | | | |
|------------|---|--|--|---|
| | Convencional (Monarch 1300 ¹) | Altamente conductor (Printex XE-2 ²) | Altamente conductor (Conductex SC Ultra ³) | Altamente conductor (Vulcan XC72 ¹) |
| 1 | 38 gramos | | | |
| 2 | 26,6 gramos | 11,4 gramos | | |
| 3 | 26,6 gramos | | 11,4 gramos | |
| 4 | 26,6 gramos | | | 11,4 gramos |
| 5 | | 38 gramos | | |

1 Distribuido por Cabot Corporation
 2 Distribuido por Degussa-Huls AG
 3 Distribuido por Columbian Carbon Company

Ejemplo 1

10 Se trataron paneles en cadena de celda Hull con la siguiente secuencia durante los tiempos indicados

- 1) Acondicionador Blackhole® SP (30 segundos)
- 2) Aclarado, agua desionizada (30 segundos)
- 3) Dispersión de negro de humo (45 segundos)
- 15 4) Tratamiento térmico aire/seco a 40 °C (2 minutos)
- 5) Micro-limpieza Blackhole® (45 segundos)
- 6) Aclarado, agua desionizada (30 segundos)
- 7) Secado al aire
- 8) 10 % H₂SO₄ (30 segundos)
- 20 9) Electrodeposición con solución de cobre Macuspec® 9280/85 en una celda Hull (5 minutos)
- 10) Aclarado, agua desionizada (30 segundos)
- 11) Secado al aire

25 Después del tratamiento con esta secuencia de baños, se examinaron los orificios de cada panel. En la Tabla 2 se muestran los números de orificios electrodepositados.

Tabla 2. Número de orificios electrodepositados

| | Número de orificios electrodepositados |
|--------------|--|
| Dispersión 1 | 7,5 |
| Dispersión 2 | 12,5 |
| Dispersión 3 | 12 |
| Dispersión 4 | 11 |

30 El Ejemplo 1 demuestra que la presencia de negros de humo altamente conductores en la dispersión de carbono mejora la propagación de los orificios en la placa de circuito impreso.

Ejemplo 2

35 Se trataron paneles en cadena de celda Hull siguiendo la misma secuencia de procedimientos del Ejemplo 1, utilizando las dispersiones 1, 2 y 5 para el recubrimiento de carbono. En la Tabla 3 se muestra el número de orificios electrodepositados.

Tabla 3. Número de orificios electrodepositados

| | Número de orificios electrodepositados |
|--------------|--|
| Dispersión 1 | 6 |
| Dispersión 2 | 10 |
| Dispersión 5 | 4 |

40 El Ejemplo 2 demuestra la preferencia de una mezcla de negro de humo convencional y negro de humo altamente conductor para conseguir una propagación más rápida. Cuando se utiliza negro de humo altamente conductor en solitario como negro de humo en la dispersión (dispersión 5), la propagación es más lenta que con el recubrimiento de carbono convencional debido al exceso de la cantidad de agente de dispersión que se necesita para dispersar el negro de humo altamente conductor. Dado que el negro de humo altamente conductor tiene menos especies oxidadas en la superficie en comparación con el negro de humo convencional, es muy hidrófobo y requiere una

45

cantidad mayor de agente de dispersión. El agente de dispersión disminuye la conductividad aumentando la resistencia entre las partículas.

Ejemplo 3

Se trataron paneles en cadena de celda Hull siguiendo la misma secuencia de procedimientos del Ejemplo 1 con la excepción de que se utilizaron diferentes soluciones de cobre ácidas para la electrodeposición. Se utilizaron las dispersiones 1 y 2 para el recubrimiento de carbono. En la Tabla 4 se muestra el número de orificios electrodepositados.

Tabla 4

| | Número de orificios electrodepositados | | |
|--------------|--|---------------|---------|
| | Macuspec® 9280/85 | Macuspec® PPR | Hispec® |
| Dispersión 1 | 7,5 | 2,5 | 9 |
| Dispersión 2 | 12,5 | 6,5 | 14 |

El Ejemplo 3 demuestra que el uso de negro de humo altamente conductor mejora la propagación a través de los orificios cuando se electrodepositan con diversas soluciones ácidas de deposición de cobre.

Ejemplo 4

Se trataron paneles en cadena de celda Hull siguiendo la misma secuencia de procedimientos del Ejemplo 1, con la excepción de que se omitió la etapa de tratamiento térmico tras el recubrimiento con carbono (etapa 4). Se utilizaron las dispersiones 1 y 2 para el recubrimiento de carbono. En la Tabla 5 se muestra el número de orificios electrodepositados. Se utilizó la solución de cobre Macuspec® 9280/85 para la electrodeposición. También se depositaron los paneles térmicamente tratados como ejemplos comparativos.

Tabla 5

| | Número de orificios electrodepositados | Cobertura de cobre en los orificios depositados |
|--|--|---|
| Dispersión 1 (tratamiento térmico) | 8 | buena |
| Dispersión 1 (sin tratamiento térmico) | 6,5 | escasa |
| Dispersión 2 (tratamiento térmico) | 11 | buena |
| Dispersión 2 (sin tratamiento térmico) | 11,5 | buena |

En el Ejemplo 4 se demuestra que la etapa de tratamiento térmico se puede eliminar cuando se utiliza negro de humo altamente conductor en la dispersión para el recubrimiento de carbono gracias a la superior adhesión del negro de humo altamente conductor al sustrato de resina/vidrio no conductor. Cuando se utilizan negros de humo convencionales, es necesaria una etapa de tratamiento térmico para conseguir una cobertura aceptable y conductividad; el Ejemplo 4 demuestra asimismo que el uso de negro de humo altamente conductor mejora la propagación a través de los orificios cuando se electrodepositan.

Ejemplo 5

Se perforaron placas de doble cara (la lámina de cobre está estratificada por las dos caras de compuesto de resina epoxídica/fibra de vidrio; grosor total (1,5875 mm (0,0625 pulgadas)) con orificios de varios tamaños (0,508 a 5,08 mm (0,02 a 0,2 pulgadas) de diámetro). Se prepararon placas de doble cara para electrodeposición por limpieza mecánico de las superficies de cobre de la placa, seguido de grabado de retracción (desmearing).

Se trataron los paneles de doble cara acondicionados siguiendo la misma secuencia de procedimientos del Ejemplo 1, con la excepción de que se omitió la etapa de tratamiento térmico después del recubrimiento de carbono. Se utilizaron las dispersiones 1 y 2 para el recubrimiento de carbono. Se electrodepositaron los paneles en soluciones ácidas de deposición de cobre Hispec® durante 1,5 minutos y se cortaron los orificios para examinar la cobertura con cobre en la superficie de los orificios. Se depositaron también los paneles tratados térmicamente como ejemplo comparativo.

La electrodeposición tras el tratamiento de negro de humo empieza adyacente a la lámina de cobre en las superficies exteriores de las placas de circuito impreso y se extiende hacia dentro hacia el centro del orificio. Cuando el cobre electrodepositado desde ambos lados del orificio entra en contacto en el centro, se denomina puente.

Cuando se depositan los paneles de doble cara durante un período de tiempo determinado en las mismas condiciones, un mayor número de orificios con “puente” indica una velocidad de propagación superior. En la Tabla 6 se muestra el número de orificios con “puente”.

5

Tabla 6

| | No. de orificios con puente de los puentes (orificios 3,078 mm (0,120 pulgadas)) | No. orificios con puente de 15 orificios (orificios 0,889 mm (0,035 pulgadas)) |
|--|---|---|
| Dispersión 1 (tratada térmicamente) | 5 | 12 |
| Dispersión 1 (no tratada térmicamente) | 1 | 8 |
| Dispersión 2 (tratada térmicamente) | 7 | 15 |
| Dispersión 2 (no tratada térmicamente) | 7 | 15 |

El Ejemplo 5 demuestra que se puede eliminar la etapa de tratamiento térmico cuando se utiliza negro de humo altamente conductor para el recubrimiento de carbono. Cuando se utiliza carbono convencional, es necesaria la etapa de tratamiento térmico. Este ejemplo también demuestra que el uso de negro de humo altamente conductor mejora la propagación de los orificios cuando se electrodepositan.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición útil para la electrodeposición de una capa de metal conductora sobre la superficie de un material no conductor, comprendiendo dicha composición:
- 5
- (i) partículas de negro de humo convencional, donde dichas partículas de negro de humo convencional no tienen un índice de absorción de aceite de al menos aproximadamente $150 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ como un índice de absorción de ftalato de dibutilo (DBP), un área superficial de al menos aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$ o un contenido en volátiles de menos de 5 % en peso;
- 10
- (ii) partículas de negro de humo altamente conductoras seleccionadas del grupo que consiste en partículas de negro de humo que tienen un índice de absorción de aceite de al menos aproximadamente $150 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, partículas de negro de humo que tienen un área superficial de al menos aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y partículas de negro de humo que tienen un contenido en volátiles de menos de 5 % en peso;
- 15
- c. uno o más agentes de dispersión;
- d. un hidróxido de metal alcalino; y
- e. agua.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición comprende partículas de negro de humo que tienen un índice de absorción de aceite de al menos aproximadamente $150 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$.
- 20
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición comprende aproximadamente de 1 a 5 por ciento en peso total de negro de humo y de aproximadamente 0,1 a 2 por ciento en peso de negro de humo que tiene un área superficial de al menos aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 25
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, donde la composición comprende aproximadamente de 1 a 5 por ciento en peso total de negro de humo y de aproximadamente 0,1 a 2 por ciento en peso de negro de humo que tiene un índice de absorción de aceite de al menos aproximadamente $150 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$.
- 30
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición comprende de aproximadamente 1 a 5 por ciento en peso de negro de humo y de aproximadamente 0,1 a 2 por ciento en peso de negro de humo que tiene un contenido en volátiles de menos de 5 % en peso.
- 35
6. Un proceso de electrodeposición de una capa metálica conductora sobre la superficie de un material no conductor que comprende las etapas de:
- a. contacto de dicha superficie no conductora con una composición de acuerdo con la reivindicación 1;
- b. separación de esencialmente toda el agua de las partículas de negro de humo convencional y altamente conductor, de manera que las partículas de negro de humo convencional y altamente conductor se depositan sobre la superficie no conductora en una capa sustancialmente continua; y a continuación
- 40
- c. electrodeposición de una capa metálica conductora sobre la capa de carbono depositada y dichas superficies no conductoras.
- 45
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la composición es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 3-5.
- 50
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde las partículas de negro de humo altamente conductoras tienen un índice de absorción de aceite de al menos aproximadamente $150 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ como un índice de absorción de DBP y las partículas de negro de humo convencional tiene un índice de absorción de aceite de menos de aproximadamente $150 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ como un índice de absorción de DBP.
- 55
9. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde la dispersión de negro de humo comprende entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5 por ciento en peso de negro de humo en total y entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2 por ciento en peso de negro de humo que tiene un índice de absorción de aceite de al menos aproximadamente $150 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ como un índice de absorción de DBP.
- 60
10. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde dicho agente de dispersión se selecciona del grupo que consiste en ésteres fosfato, sulfonatos alcalinos, sulfonatos orgánicos, alcoholes etoxilados y polímeros etoxilados a base de ácido maléico o esteárico.
- 65
11. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el pH de la dispersión de carbono es aproximadamente 10-11.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde las partículas de negro de humo altamente conductor tienen un área superficial de al menos aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y un contenido en volátiles de menos de 5 % en peso; y

las partículas de negro de humo convencional tienen un área superficial de menos de aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$ o un contenido en volátiles de más de 5 % en peso.

- 5 13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, donde la dispersión de negro de humo comprende de aproximadamente 1 a 5 por ciento en peso total de negro de humo y de aproximadamente 0,1 a 2 por ciento en peso de negro de humo que tiene un área superficial de al menos aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$ o negro de humo que tiene un contenido en volátiles de menos de 5 % en peso.