

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 094**

51 Int. Cl.:

B05D 3/10 (2006.01)
B05D 1/18 (2006.01)
B05D 5/12 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
C25D 5/22 (2006.01)
C25D 5/02 (2006.01)
C25D 3/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2005** **PCT/US2005/005702**
87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2006** **WO06022835**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2005** **E 05713971 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017** **EP 1781421**

54 Título: **Metalizado en plata en la fabricación de componentes electrónicos**

30 Prioridad:

29.07.2004 US 902398

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
15.11.2017

73 Titular/es:

MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US

72 Inventor/es:

YAU, YUNG-HERNG;
RICHARDSON, THOMAS B.;
ABYS, JOSEPH A.;
WENGENROTH, KARL F.;
FIORE, ANTHONY;
XU, CHEN;
FAN, CHONGLUN y
FUDALA, JOHN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 642 094 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

Metalizado en plata en la fabricación de componentes electrónicos

5 Campo de la invención

En la producción de una placa de circuito impreso (PWB), en una primera fase (de múltiples etapas) se prepara una "placa desnuda" y en una segunda fase (de múltiples etapas) se montan varios componentes en la placa. La presente invención se refiere a las etapas finales en la fabricación de la tabla desnuda, en las cuales la placa desnuda se recubre con una capa protectora antes de pasar a la segunda fase de producción.

Antecedentes

Existen actualmente dos tipos de componentes para fijación a las placas desnudas en la segunda fase a la que se ha hecho referencia anteriormente; componentes con patas, por ejemplo, resistencias, transistores, etc., y, más recientemente, dispositivos de montaje en superficie. Los componentes con patas se fijan a la placa pasando cada una de las patas a través de un orificio en la tabla y asegurando posteriormente que el orificio alrededor de la pata esté lleno de soldadura. Los dispositivos de montaje en superficie se fijan a la superficie de la placa soldando con un área de contacto plana o por adhesión usando un adhesivo.

En la primera etapa mencionada anteriormente, se produce una placa que comprende una capa aislante, un patrón de circuito conductor y almohadillas conductoras y/u orificios pasantes. La placa puede ser una placa multicapa que tiene más de un patrón de circuito conductor posicionado entre capas aislantes o puede comprender una capa aislante y un patrón de circuito conductor.

Los orificios pasantes pueden ser metalizados de manera que sean eléctricamente conductores y las almohadillas que forman las áreas a las que los componentes de montaje en superficie se fijarán en la fase subsiguiente de fijación de componentes, también son eléctricamente conductoras.

Las áreas conductoras del patrón de circuito, almohadillas y orificios pasantes pueden estar formadas de cualquier material conductor o mezclas de diferentes materiales conductores. Sin embargo, generalmente son de cobre. Puesto que con el tiempo el cobre tiende a oxidarse para formar una capa de óxido de cobre con poca soldabilidad, antes de pasar a la segunda etapa de fijación de componentes, se recubre una capa protectora sobre las almohadillas y/o áreas de orificios pasantes donde se desea retener la soldabilidad para evitar la formación de una capa superficial pobremente soldable de óxido de cobre. Si bien hay más de una manera de preparar las placas desnudas, uno de los procesos más utilizados para fabricar las placas desnudas se conoce como la técnica de "máscara de soldadura sobre cobre" (SMOBC). Dicha placa comprende generalmente una capa de fibra de vidrio unida por epoxi revestida en uno o ambos lados con material conductor. Generalmente, la placa será una placa multicapa que tiene capas conductoras alternantes que comprenden un patrón de circuito y capas aislantes. El material conductor es generalmente lámina metálica y más habitualmente lámina de cobre. En la técnica SMOBC, se obtiene una placa de este tipo y se perforan orificios en el material de la placa utilizando una plantilla o una máquina de perforación automatizada. Los orificios son "metalizados" a continuación usando un proceso de metalizado de cobre no electrolítico que deposita una capa de cobre sobre la totalidad de la placa: tanto en las superficies superiores de lámina como en las superficies de orificios pasantes.

El material de la placa se reviste a continuación con una película sensible a la luz (foto-resistente), se expone a la luz en áreas preseleccionadas y se desarrolla químicamente para eliminar las áreas no expuestas que revelan las áreas conductoras que son los orificios pasantes y las almohadillas. Generalmente, en la siguiente etapa, el espesor de la hoja de metal en las áreas expuestas se construye mediante una etapa adicional de galvanoplastia de cobre. Se aplica una capa protectora de un protector contra corrosivos que normalmente es una aleación de estaño o estaño-plomo sobre las áreas de cobre expuestas y espesadas.

El fotoprotector se elimina a continuación exponiendo el cobre para su eliminación y la superficie de cobre expuesta se decapa mediante una composición decapante de cobre para dejar el cobre en el patrón de circuito finalmente requerido. En la siguiente etapa, el protector de aleación de estaño o estaño-plomo se elimina.

Puesto que los componentes no se fijarán a las trazas del circuito de cobre, generalmente solo es necesario recubrir la soldadura para unir los componentes sobre las áreas del orificio pasante y de la almohadilla, pero no las trazas. Por lo tanto, se aplica una máscara de soldadura a la placa para proteger las áreas en las que no se requiere el recubrimiento de soldadura, por ejemplo utilizando un proceso de impresión por serigrafía o una técnica de fotoimagen seguida de desarrollo y opcionalmente curado. El cobre expuesto en los orificios y almohadillas se limpia y se prepara para el recubrimiento de soldadura y el recubrimiento protector de soldadura aplicado posteriormente, por ejemplo, por inmersión en un baño de soldadura, seguido por nivelación de aire caliente (HAL) para formar un recubrimiento protector de soldadura sobre las áreas de cobre no recubiertas con máscara de soldadura. La soldadura no moja la máscara de soldadura de modo que no se forme recubrimiento encima de las áreas protegidas por la máscara de soldadura. En esta fase, la placa comprende al menos una capa aislante y al menos una capa

conductora. La capa o capas conductoras comprenden una traza de circuito. La placa también comprende una almohadilla o almohadillas y/u un orificios u orificios pasantes protegidos contra el deslustre por una capa de soldadura. Una única capa conductora puede comprender una traza de circuito o almohadilla(s), o ambas. Cualquier almohadilla formará parte de una capa conductora que es una capa exterior de una placa multicapa. Las trazas del circuito en la placa se recubren con la máscara de la soldadura.

Dicha placa está lista para pasar a la segunda etapa para la unión de los componentes. En esta segunda fase, generalmente se consigue la unión de los componentes mediante soldadura: en primer lugar se aplica una capa de pasta de soldadura (que comprende soldadura y fundente) sobre las placas, generalmente por impresión y los componentes se colocan en las placas impresas. La placa se calienta a continuación en un horno para producir la fusión de la soldadura en la pasta de soldadura, que forma un contacto entre los componentes y la placa. Este proceso se conoce como soldadura por reflujo. Alternativamente, se utiliza un proceso de soldadura por ola en el que la placa se pasa sobre un baño de soldadura fundida. En cualquier caso, se utiliza soldadura adicional por encima de cualquier recubrimiento protector de soldadura.

Las complicaciones adicionales de la fijación de ambos componentes con patas y los dispositivos de montaje en superficie y los requisitos especiales para el montaje de muchos componentes pequeños y estrechamente espaciados han dado lugar a mayores demandas sobre el recubrimiento de protección de superficie para el metal conductor al cual se unirán los componentes en las PWB. Es esencial que el acabado aplicado por el fabricante de la placa desnuda no deje una almohadilla con una superficie irregular, ya que esto aumenta el riesgo de fallo eléctrico. También es esencial que el recubrimiento protector no interfiera con la etapa de soldadura subsiguiente, evitando de este modo la formación de una buena unión conductora entre la placa desnuda y los componentes. Una etapa adicional en la que se retira el recubrimiento protector sería indeseable.

Como se ha explicado anteriormente, las superficies metálicas conductoras están formadas generalmente de cobre y la superficie protectora debe aplicarse al final de la primera fase para evitar la formación de óxido de cobre no soldable sobre las superficies de cobre antes de la fijación del componente. Esto es particularmente importante porque, en términos generales, la primera y la segunda fase de fijación de componentes se llevarán a cabo en sitios completamente diferentes. Por lo tanto, puede haber un retardo de tiempo considerable entre la formación de almohadillas conductoras y/u orificios pasantes y la etapa de fijación de componentes, durante las cuales puede ocurrir oxidación. Por lo tanto, se requiere un recubrimiento protector que retenga la soldabilidad del material conductor y que permita que se forme una unión soldada cuando los componentes se fijan a las placas desnudas.

El recubrimiento de protección más común actualmente utilizado es la soldadura de estaño/plomo, aplicada generalmente mediante el proceso de "HASL" (nivelación de soldadura de aire caliente), un ejemplo del cual se ha descrito con detalle anteriormente. Los procesos HASL son limitados debido a que es difícil aplicar uniformemente la soldadura y la distribución del espesor producida por el uso de procesos HASL dificulta la fijación fiable de los componentes muy pequeños y poco espaciados que se utilizan actualmente.

Se están introduciendo varios tratamientos de sustitución para el recubrimiento HASL de una capa de soldadura. Los recubrimientos deben permitir la formación de un contacto eléctrico fiable con el componente. También deben ser capaces de soportar varios pasos de soldadura. Por ejemplo, como se ha descrito anteriormente, ahora hay dos componentes de montaje con patas y de superficie para fijación a las placas desnudas y éstas se fijarán generalmente en al menos dos operaciones de soldadura. Por lo tanto, los recubrimientos protectores también deben ser capaces de resistir al menos dos operaciones de soldadura, de manera que las áreas a soldar en una segunda operación permanecen protegidas después de la primera operación.

Las alternativas a la soldadura de aleación de estaño/plomo utilizadas en el proceso HASL, que se han propuesto, incluyen protección orgánica, metalizado de estaño o estaño/plomo por inmersión y metalizado de níquel/oro. En el proceso de níquel/oro, se lleva a cabo el metalizado no electrolítico de las superficies de cobre en el que se aplica una capa de imprimación de níquel sobre el cobre seguida por una capa de oro. Este proceso es inconveniente porque hay muchas etapas del proceso y, además, el uso de oro resulta en un proceso costoso.

La protección orgánica de las almohadillas de cobre durante el almacenamiento y el montaje antes de la soldadura también se han efectuado usando laca de flujo. Su uso se limita generalmente a placas de un solo lado (es decir, placas que tienen almohadillas conductoras en un solo lado). El recubrimiento se aplica generalmente mediante metalizado por inmersión, pulverización o rodillo. Por desgracia, resulta difícil proporcionar un recubrimiento uniforme a las superficies de la placa, con lo que se obtiene una vida útil tan limitada, debido a la porosidad del recubrimiento y a su espesor de recubrimiento no uniforme. También se ha observado que las lacas de flujo tienen una vida útil relativamente corta. Un problema adicional es que en la etapa de fijación de componentes, si se va a usar soldadura por reflujo para unir los componentes, los componentes se mantienen en su lugar en la parte inferior de las placas con adhesivo. En los casos en que la laca de flujo es gruesa, el adhesivo no une el componente directamente a la placa impresa, sino que en su lugar forma un enlace entre el adhesivo y el recubrimiento de laca. La resistencia de este enlace puede disminuir durante la etapa de fundente y soldadura, causando la pérdida de componentes durante el contacto con los baños de soldadura. Otra alternativa actualmente utilizada es el tratamiento de pasivación/protección basado en el uso de imidazoles o triazoles en el cual se forman compuestos de

complejo de cobre sobre la superficie de cobre. Por lo tanto, estos recubrimientos se unen químicamente a la superficie e impiden la reacción entre el cobre y el oxígeno. Sin embargo, este proceso es desventajoso porque tiende a ser inadecuado para soportar sucesivas etapas de soldadura de modo que las altas temperaturas alcanzadas en una primera etapa de soldadura tienden a destruir la capa que no puede soportar una operación de soldadura subsiguiente necesaria para montar componentes adicionales. Un ejemplo de tal proceso se da en el documento EP-A-0428383, donde se describe un proceso para el tratamiento superficial de cobre o aleaciones de cobre que comprende sumergir la superficie de cobre o aleación de cobre en una solución acuosa que contiene un compuesto de bencimidazol que tiene un grupo subsiguiente de al menos 3 átomos de carbono en la posición 2 y un ácido orgánico. También se conocen procesos que proporcionan recubrimientos que utilizan composiciones que comprenden plata. Entre los sistemas formadores de complejos para procesos de metalizado en plata no electrolíticos están los basados en amoníaco, los basados en tiosulfato y los basados en cianuro. Los sistemas de amoníaco tienen desventajas debido a que las soluciones de plata que contienen amoníaco son inestables y pueden tender a formar azidas explosivas. Los sistemas de tiosulfato tienen desventajas para su uso en la industria electrónica debido a que los compuestos de azufre en los recubrimientos de plata formados dan lugar a una soldabilidad pobre, de modo que en la etapa subsiguiente de fijación de componentes puede formarse un contacto eléctrico defectuoso entre la placa desnuda y el componente. Los sistemas basados en cianuro tienen desventajas debido a la toxicidad de las soluciones de metalizado.

En la patente US-5.318.621 se describe una solución de metalizado no electrolítica que contiene aminoácidos como mejoradores de la velocidad para depositar plata u oro en un recubrimiento de níquel que recubre el cobre de una placa de circuito. Se describe que los baños de metalizado de oro y plata no electrolíticos basados en tiosulfato/sulfato no se aplicarán directamente sobre cobre debido a que el cobre se disuelve rápidamente sin permitir que se forme un recubrimiento de plata u oro. En la introducción de la referencia, "Metal Finishing Guidebook & Directory" (edición de 1993), se mencionan soluciones de metalizado en plata que comprenden nitrato de plata, amoníaco y un agente reductor tal como formaldehído.

La patente US-4.863.766 también describe el metalizado en plata no electrolítico, usando una solución de metalizado a base de cianuro. En Metal Finishing (1983) 81(i), pp 27-30 Russev describió el metalizado en plata por inmersión de polvo de cobre a partir de una solución de metalizado que contenía nitrato de plata y un agente formador de complejos de nitrógeno. En Metal Finishing (1960) Agosto, p 53 Geld describió un proceso de recubrimiento de plata que implicaba una inmersión inicial brillante del sustrato de latón o cobre, seguido de una etapa de metalizado en plata en la que se metalizó un recubrimiento grueso de plata a partir de una solución de nitrato de plata y yoduro de potasio. El proceso está destinado al metalizado de contactos eléctricos para aumentar la conductividad.

En el documento JP-A-04-110474 un material base se metaliza con plata, se seca y posteriormente se trata con un compuesto de mercaptano para evitar el deslustre.

En el documento DE-C-4316679, metales básicos tales como cobre se recubren con paladio en un proceso de dos etapas que incluye una primera etapa en la cual la superficie se pone en contacto con un baño que contiene una sal de paladio y un agente oxidante y en la segunda etapa con un baño que contiene una sal de paladio, un agente formador de complejos y ácido fórmico o derivado de ácido fórmico. Este último baño también puede contener estabilizantes para el baño propiamente dicho, los cuales estabilizan el baño frente a la descomposición o "pérdida del metalizado". Se sugiere que el sustrato de cobre debe ser previamente decapado usando un baño de decapado no brillante incluyendo persulfato. Sin embargo, tales etapas de pretratamiento tienden a producir recubrimientos relativamente porosos. Los inventores minimizan la porosidad del recubrimiento usando el proceso de dos etapas en la primera de las cuales se forma un recubrimiento muy fino. Esta referencia advierte contra el uso de plata como protección contra la corrosión debido a la migración.

Se describe en por ejemplo "Modern Electroplating" de F. A. Lowenheim, publicado por J. Wiley & Sons (1963) que la plata se deposita por desplazamiento en la mayoría de los metales básicos, pero que la plata depositada por inmersión es poco adherente. F. A. Lowenheim sugiere que cuando se galvanizan los metales base con plata, es necesario depositar primero una fina película de plata sobre la pieza de trabajo de un baño con un alto contenido de cianuro para asegurar una buena adhesión de la subsiguiente capa de plata galvanizada.

La patente US-6.395.329 divulga un proceso de metalizado por inmersión para depositar plata sobre cobre que funciona a un intervalo de pH preferido de 4 a 7. La patente US-6.200.451 también divulga un proceso de metalizado en plata por inmersión.

Sumario de la invención

Brevemente, por lo tanto, la invención se refiere a un proceso y una composición para el metalizado de Ag de una superficie metálica que comprende poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende una fuente de iones de Ag y agua para formar de este modo un recubrimiento a base de Ag sobre la superficie metálica, en el que la composición es tal que tiene una conductividad a temperatura ambiente por debajo de aproximadamente 25 mS/cm.

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso y una composición para el metalizado en Ag de una superficie metálica que comprende poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende una fuente de iones de Ag, un compuesto ácido alquilen poliamina poliacético y agua, en el que la composición tiene un pH entre 1 y aproximadamente 3, para formar de este modo un recubrimiento basado en Ag sobre la superficie metálica.

La invención también abarca un proceso y una composición para el metalizado en Ag de una superficie metálica que comprende poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende una fuente de iones de Ag, un inhibidor de aminoácidos de la deposición de Ag que reduce la velocidad de deposición de Ag y agua, para formar de este modo un recubrimiento a base de plata sobre la superficie metálica mediante metalizado por desplazamiento en condiciones de metalizado en las que el metal de la superficie metálica funciona como un agente reductor para los iones de Ag.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un proceso y una composición para el metalizado en Ag de una superficie metálica que comprende poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende una fuente de iones de Ag, un aminoácido seleccionado del grupo que consiste en isómeros quirales y mezclas racémicas de alanina y agua, para formar así un recubrimiento basado en Ag sobre la superficie metálica.

La invención se refiere también a un proceso y una composición para el recubrimiento con AG de una superficie metálica que comprende poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende una fuente de iones de Ag, un derivado de hidantoína, agua para formar un recubrimiento basado en Ag sobre la superficie metálica.

Entre otros aspectos se encuentran un proceso y una composición para el metalizado en Ag de una superficie metálica que comprende poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende una fuente de iones de Ag, un aditivo copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno y agua, para formar de este modo un recubrimiento a base de Ag sobre la superficie del metal.

La invención se refiere además a un proceso y una composición para el metalizado en Ag de una superficie metálica que comprende poner en contacto la superficie metálica con una composición que comprende una fuente de iones de Ag, una fuente exenta de metal alcalinotérreo/alcalino del compuesto ácido alquilen poliamina poliacético y agua, para formar de este modo un recubrimiento a base de Ag sobre la superficie metálica.

En otro aspecto, la invención es un proceso para metalizar en Ag una superficie de Cu de un sustrato de placa de circuito impreso que tiene rebajes de interconexión eléctrica que comprende secuencialmente a) aplicar una composición de metalizado en Ag que comprende una fuente de iones de Ag a la superficie de Cu y b) asistir mecánicamente la composición de metalizado en Ag en los rebajes de interconexión eléctrica.

La invención se refiere también a una placa de circuito impreso que tiene interconexiones de Cu en la misma que tienen un recubrimiento superficial sobre las interconexiones de Cu que comprende al menos aproximadamente 80 % de átomos de Ag.

Otros objetivos y aspectos de la invención serán en parte evidentes y en parte señalados a continuación.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 y 2 son gráficos del espesor del recubrimiento frente al tiempo de recubrimiento.

Las Figuras 3 y 4 son microfotografías 2000X de recubrimientos de Ag.

Las Figuras 5-8 son fotografías de la prueba de empañamiento del recubrimiento de Ag.

Las Figuras 9 y 10 son perfiles de Auger.

La Figura 11 es un gráfico de los datos de soldabilidad con balanza de mojado.

Las Figuras 12 y 13 son parcelas de caja-bigotes de la resistencia del aislamiento superficial y la resistencia de electromigración.

Las Figuras 14-23 son fotografías de recubrimientos de Ag.

Las Figuras 24 y 25 son gráficos de datos de soldabilidad con balanza de mojado.

La Figura 26 representa soluciones de recubrimiento de Ag y la Figura 27 es una representación gráfica del contenido de Ag de tales soluciones en el tiempo.

La Figura 28 es una fotografía de una PWB después de una prueba de cocción en seco.

Las Figuras 29 y 30 son microfotografías SEM de depósitos de Ag.

La Figura 31 es una gráfica de datos de Auger.

La Figura 32 es una gráfica de datos XPS.

Las Figuras 33 y 34 son gráficos de datos de resistencia de contacto.

La Figura 35 presenta microfotografías de depósitos de Ag.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La invención está dirigida a un proceso de recubrimiento metálico de desplazamiento en el que un metal de base

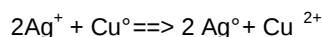
relativamente menos electropositivo está metalizado en un metal de recubrimiento relativamente más electropositivo por contacto con una composición de recubrimiento acuosa que contiene iones del metal más electropositivo y otros aditivos como se describe aquí para Forman un recubrimiento del metal más electropositivo. Los iones del metal más electropositivo oxidan el sustrato metálico. Un proceso de recubrimiento de desplazamiento difiere de un proceso sin corriente porque el recubrimiento forma sobre la superficie de un metal mediante una simple reacción de desplazamiento debido a los potenciales de electrodo relativos del metal oxidable de la superficie a proteger y de los iones de deposición, respectivamente.

La capa aislante y la capa conductora de un sustrato de una PWB al que se aplica la invención son como se ha descrito anteriormente. Pueden comprender la capa aislante y el patrón de circuito conductor de cualquier PWB convencional, respectivamente. Las almohadillas y/u orificios pasantes para metalizado son aquellas áreas de la PWB para las que se debe mantener la soldabilidad para la fijación de los componentes en las etapas subsiguientes de soldadura para la fijación del componente.

Opcionalmente se lleva a cabo una etapa de decapado brillante que comprende poner en contacto las almohadillas y/u orificios pasantes con una composición de decapado brillante. Dichas composiciones son ya conocidas en la industria y producen una superficie limpia lisa y brillante sobre el metal conductor a partir del cual se forman las almohadillas y/u orificios pasantes. Por el contrario, las composiciones de decapado no brillante, tales como las que están basadas en persulfato proporcionan superficies limpias microrrugosas. El uso de la etapa de decapado brillante permite la formación de un recubrimiento metálico denso, no poroso, que es particularmente adecuado para una etapa de soldadura posterior.

Las composiciones de decapado brillante adecuadas son generalmente acuosas y pueden ser a base de, por ejemplo, una o mezclas de más de uno de peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico. Las composiciones de decapado brillante incluyen generalmente al menos un componente que tenderá a modificar la disolución del cobre en composiciones de decapado brillante. Las composiciones de decapado brillante particularmente preferidas, si se elige utilizar una, donde la superficie metálica de las almohadillas y/u orificios pasantes comprende cobre o una aleación de cobre son, por ejemplo, peróxido de hidrógeno/ácido sulfúrico con un estabilizador que retarda la descomposición del peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, se puede usar cualquier composición de decapado que proporcione una superficie limpia y brillante. En la etapa de decapado brillante, el contacto con la composición de decapado brillante puede ser por inmersión, pulverización u otra técnica de recubrimiento, durante un tiempo suficiente y a una temperatura adecuada para permitir que se forme una superficie brillante sobre el material conductor de las almohadillas y/u orificios pasantes. Generalmente, la temperatura para el contacto con la composición de decapado brillante será la temperatura ambiente y el tiempo de contacto será de 5 segundos a 10 minutos, preferiblemente al menos 30 segundos, o incluso al menos 2 minutos y preferiblemente durante no más de 5 minutos. Generalmente después de la etapa de decapado, habrá una etapa posterior de lavado que comprende lavar con agua desionizada y generalmente sin secado las placas desnudas que a continuación pasan directamente a la etapa de metalizado. En otra alternativa, puede incluirse una etapa de lavado con ácido antes del lavado acuoso.

El proceso de metalizado de la invención es un proceso de desplazamiento en inmersión, en contraste con un proceso de metalizado no electrolítico. En el metalizado por inmersión, también conocido como metalizado de desplazamiento, un metal sobre una superficie es desplazado por un ion metálico en una solución de inmersión. La fuerza motriz es un potencial de oxidación menor del ion metálico en la solución. En el metalizado por inmersión, el metal base de la superficie funciona como el agente reductor. La reacción del metalizado en Ag por inmersión sobre Cu es como sigue:



Por lo tanto, el metalizado por inmersión difiere del metalizado no electrolítico por el hecho de que no se requiere un agente reductor adicional. Otra distinción es que en el metalizado por inmersión el metalizado se detiene una vez que la superficie se cubre con el metal que se está depositando. A este respecto, es autolimitante porque cuando el metal metalizado cubre todos los sitios superficiales del metal oxidable por el metal de metalizado, no se produce ninguna reacción adicional y, por lo tanto, no se produce ninguna deposición adicional. Por el contrario, el metalizado no electrolítico es autocatalítico, y continúa mientras exista agente reductor en abundancia en la solución.

En las composiciones de metalizado preferidas de la presente invención, los átomos metálicos sobre la superficie del metal son oxidados por los iones de metalizado metálico en la solución, de manera que una capa de metal metalizado se deposita sobre las pastillas y/u orificios pasantes. La composición de metalizado comprende iones metálicos de un metal que es más electropositivo que el material conductor. En esta realización de la invención, el metal depositado es plata.

La composición de metalizado de la invención comprende una fuente de iones de plata, un inhibidor del empañamiento y un agente modulador de la deposición. Los componentes opcionales adicionales incluyen un refinador de grano, un tensioactivo y un ácido.

Como fuentes de iones de plata, se puede usar cualquier sal de plata soluble en agua. Preferiblemente se utiliza nitrato de plata. Los iones están en la composición de metalizado a una concentración de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2 g/l (basado en iones metálicos), preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 g/l, más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,8 g/l.

Los inhibidores del empañamiento actualmente preferidos son benzimidazoles, especialmente alquilarilbenzimidazoles en los que el grupo alquilo tiene hasta 22 átomos de carbono, preferiblemente no más de 10 átomos de carbono y en los que los grupos alquilo o bencilo están opcionalmente sustituidos, por ejemplo 2-(p-clorobencil)benzimidazol. Otros inhibidores del deslustre se enumeran en la patente US-6.395.329:

(a) aminas de ácidos grasos, que tienen preferiblemente al menos 6 átomos de carbono, lo más preferiblemente al menos 10 átomos de carbono y generalmente no más de 30 átomos de carbono, estas pueden ser sales amina primaria, secundaria, terciaria, diaminas, amidas, aminas etoxiladas, diaminas etoxiladas, sales de amonio cuaternario, sales de diamonio cuaternario, sales de amonio cuaternario etoxiladas, amidas etoxiladas y óxidos de amina. Ejemplos de los inhibidores de la corrosión de tipo amina primaria, secundaria y terciaria son ARMEENTM (TM significa marca registrada). Ejemplos de inhibidores de la corrosión de tipo amina son respectivamente DUOMEENJ, ARMACJ/DUOMAC, ARMIDJ, ETHOMEENJ, ETHODUONEENJ, ARQUADJ, DUOQUADJ, ETHOQUADJ, ETHOMIDJ, AROMOXJ, suministrados por Akzo Chemie.

(b) purinas y purinas sustituidas.

(c) derivados N-acilo de sarcosina, tales como la gama SARKOSY de productos suministrados por Ciba-Geigy.

(d) ácidos policarboxílicos orgánicos tales como Reocor 190 suministrado por Ciba-Geigy.

(e) imidazolina sustituida en la que los sustituyentes son, por ejemplo, grupos que contienen hidroxialquil C₁₋₄ amino o carbonilo. Los ejemplos incluyen AMINE O, producido por Ciba-Geigy, especialmente en combinación con una N-acil sarcosina de la categoría (c).

(f) alquil o alquil benzimidazoles, por ejemplo, undecil imidazol en el que el grupo alquilo tiene hasta 22 átomos de carbono, preferiblemente no más de 11 átomos de carbono y en el que los grupos alquilo o bencilo están opcionalmente sustituidos.

(g) ésteres de fosfato tales como EKKOL PS-413, suministrado por Witco.

(h) derivados triazol opcionalmente sustituidos tales como REOMET 42, suministrado por Ciba-Geigy. Ejemplos son benzo triazol, tolil triazol y derivados triazol sustituidos con alquilo que tienen un número de carbonos en el grupo alquilo de 1 a 22, preferiblemente de 1 a 10.

(i) tetrazoles sustituidos, tales como 5(3(trifluorometilfenil))tetrazol, que es también un ejemplo preferido.

El inhibidor del empañamiento es preferiblemente soluble en agua de modo que la solución es una solución acuosa. Sin embargo, se pueden usar inhibidores inmiscibles del empañamiento con el agua, aunque puede ser necesario incluir un tensioactivo/codisolvente en la solución.

Esta invención incorpora un agente modulador de la deposición en la composición con el fin de regular la deposición de la plata. Se ha descubierto que mediante la regulación de la deposición de acuerdo con la invención, se pueden obtener recubrimientos que son del orden de más de aproximadamente 80 % de átomos de Ag, incluso más de aproximadamente 90 % de átomos de Ag, e incluso más que aproximadamente 95 % de átomos de Ag. Esto es en comparación con recubrimientos anteriores que eran del orden de 70 % de átomos de Ag y de 30 % de aditivos orgánicos. Sin estar ligado a una teoría particular, se piensa que el recubrimiento es menos poroso y el arrastre de compuestos orgánicos desde el baño al recubrimiento se minimiza porque el proceso de deposición es menos agresivo. La naturaleza modulada de la deposición le permite proceder de una manera más ordenada, teniendo en teoría cada átomo de plata depositado la oportunidad de encontrar, razonablemente, su lugar de deposición de mayor equilibrio. Se especula que el componente modulador se desorbe y absorbe cíclicamente en el Cu mediante fuerzas débiles (iónicas o de van der Waals). Esto interfiere con la deposición de Ag, modulándola de este modo.

Se ha descubierto que el componente HEDTA (ácido N-(2-hidroxietil)etilendiamino triacético) funciona como un modulador en las concentraciones y al pH operativo de la invención. Se ha descubierto que con los parámetros de la invención, el HEDTA no funciona como quelante para los iones de Ag, ni funciona simplemente como un ácido para ayudar a mantener la Ag en solución. La invención implica mantener el pH de la composición de inmersión por debajo de aproximadamente 3. El pH inicial es de aproximadamente 2 y disminuye durante el recubrimiento a un pH entre 1 y 2, dado que el HEDTA forma complejos con una cantidad de los iones Cu que entran en la solución desde el sustrato tras el desplazamiento por Ag, liberándose iones H. A este pH, el HEDTA parece desorber y absorber cíclicamente sobre el sustrato de Cu por fuerzas débiles, lo que interfiere con la deposición de Ag, modulándola de este modo. El HEDTA está en la composición de metalizado a una concentración de aproximadamente 1 a aproximadamente 35 g/l, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 g/l, lo más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 g/l. Se espera que otros compuestos de ácido alquilen poliamina poliacético tales como EDTA y DTPA tengan una función similar a diferentes pH, en el sentido de que no funcionan en su sentido tradicional como quelante de la Ag, sino que funcionan formando complejos con el Cu y modulando la deposición de Ag. Como fuente del HEDTA u otro agente modulador, se prefiere emplear, por ejemplo, HEDTA puro, en lugar de una sal de Na de HEDTA o una sal de metal alcalinotérreo de cualquiera de los agentes moduladores, con el fin de evitar un aumento adicional del contenido iónico de la composición.

Un proceso alternativo de la invención emplea como agente modulador ciertos aminoácidos que se ha demostrado que actúan como un supresor e inhibidor de la deposición de Ag. En una realización, se trata de compuestos seleccionados entre isómeros quirales y mezclas racémicas de alanina. Un ejemplo preferido es DL-alanina, que se ha demostrado que funciona con la supresión y la inhibición deseadas a un pH más alto, entre aproximadamente 4 y aproximadamente 5. La DL-alanina modula la deposición de Ag como supresor/inhibidor. Esto produce un depósito mejorado con un mayor contenido de Ag. Un proceso preferido emplea AgNO_3 en una concentración entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1 g/l, DL-alanina en una concentración entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 g/l, un derivado de hidantoína tal como 5,5-dimetilhidantoína en una concentración entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10 g/l como quelante para Cu y para el refinamiento de grano y Pluronic P103 en una concentración entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 3 g/l como tensioactivo y estabilizante. En una realización preferida, se emplea Pluronic P103 en una concentración de 0,5 g/l.

En una realización preferida de la invención, la composición de metalizado también comprende un refinador de grano (o abrillantador). Ejemplos adecuados de refinadores de grano incluyen alcoholes inferiores tales como los que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo isopropanol y polietilenglicoles, por ejemplo PEG 1450 (Carbowax de Union Carbide). Se pueden incorporar refinadores de grano en la composición en cantidades de 0,02 a 200 g/l. Más preferiblemente, si se incluye un refinador de grano, estará en concentraciones de 0,05 a 100 g/l y lo más preferiblemente de 0,1 a 10 g/l. Cualquier disolvente no acuoso debe estar presente en cantidades por debajo del 50 % en peso de la composición, preferiblemente por debajo del 30 % en peso o incluso por debajo del 10 % o 5 % en peso de la composición de metalizado. Un refinador de grano actualmente preferido es el ácido 3,5-dinitrohidroxi-benzoico (ácido 3,5-dinitro salicílico). Este refinador de grano está en la composición de metalizado a una concentración de al menos aproximadamente 80 ppm. En una realización preferida, está presente en una concentración entre aproximadamente 100 y aproximadamente 200 ppm. Se ha descubierto que este refinador de grano desempeña una función adicional importante como supresor e inhibidor para la deposición de Ag. En particular, el pH al que opera la invención corresponde generalmente a una deposición de Ag muy rápida, lo cual, en algunas circunstancias, puede producir un depósito de Ag indeseablemente negro y esponjoso. Se ha descubierto que este compuesto dinitro suprime e inhibe esta deposición, de modo que la misma procede más ordenadamente para producir un depósito de Ag uniforme y brillante. Los ejemplos 8-15 a continuación emplean aproximadamente 150 ppm de este refinador de grano. Demasiado refinador de grano en el sistema puede presentar un riesgo de que precipite en una reacción con benzimidazol. Otro refinador de grano adecuado es polietilenglicol.

La composición incluye opcionalmente un tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo no iónico, para reducir la tensión superficial. Uno de los tensioactivos no iónicos actualmente preferido es un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno. Uno de tales compuestos tiene aproximadamente 30 unidades de OP y aproximadamente 40 unidades OE, de manera que la relación unitaria de OP:OE (polioxiopropileno a polioxi-etileno) es de aproximadamente 3:4, +/- 10 %. La relación en peso de OP:OE es aproximadamente 1:1. Una fuente de este compuesto es BASF Corporation con el nombre comercial Pluronic P65. Otro compuesto de este tipo tiene aproximadamente 50 unidades de OP y aproximadamente 30 unidades de OE, de manera que la relación unitaria de OP:OE es de aproximadamente 5:3, +/- 10 %. La relación en peso de OP:OE es de aproximadamente 7:3. Una fuente de este compuesto es BASF Corporation con el nombre comercial Pluronic P103. El tensioactivo está en la composición de metalizado a una concentración de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 g/l, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 g/l, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 g/l. Cuando se incluyen tensioactivos, preferiblemente se introducen en la composición en una cantidad tal que en el baño de metalizado, estarán presentes a una concentración de 0,02 a 100 g/l. Preferiblemente, se incorporarán a una concentración de 0,1 a 25 g/l, y lo más preferiblemente a una concentración de 1 a 15 g/l. Otros tensioactivos preferidos son alquilfenol etoxilatos, alcohol etoxilatos y fenol etoxilatos de fenol tales como Synperonic NP9, Synperonic A14 y Ethylan HB4 (nombres comerciales).

Otro componente opcional de la composición es un ácido, preferiblemente ácido nítrico HNO_3 , para aumentar la flexibilidad en servicio de la composición. El ácido puede estar en la composición de metalizado a una concentración de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1 g/l, por ejemplo. El objetivo del ácido es impartir un pH de aproximadamente 2 al inicio del proceso y facilitar la iniciación del proceso. Una realización alternativa emplea una pequeña cantidad (hasta aproximadamente 0,2 o 0,3 g/l) de nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ para facilitar la iniciación del proceso. Otra alternativa emplea una mezcla de ácido nítrico y nitrato de cobre. Una vez que el proceso comienza, los iones Cu que entran en el sistema desde el sustrato tras el desplazamiento por la Ag están formando complejos con HEDTA. El HEDTA libera H^+ , lo que provoca otro descenso del pH por debajo de 2 a entre 2 y 1. Por ejemplo, el pH desciende a 1,1 con 2,47 g/l de cobre, que es la capacidad de 10 g/l de HEDTA. Aunque actualmente se prefiere el ácido nítrico, puede incluirse cualquier ácido compatible. Un ácido compatible es uno con el cual, en las cantidades requeridas en la composición, no da lugar a la precipitación de la solución de los iones de plata y/o del agente formador de complejos. Por ejemplo, el cloruro de hidrógeno no es adecuado para una composición de metalizado en plata ya que forma un precipitado de cloruro de plata insoluble. Ejemplos adecuados incluyen ácido cítrico, ácido nítrico o ácido acético.

Pueden incluirse otros componentes no activos, que no interfieren, tales como antiespumantes especialmente para aplicaciones de pulverización (por ejemplo, A100 suministrado por Dow), colorantes, etc.

El resto de la composición es agua. El agua desionizada u otro agua purificada de la que se han eliminado iones de interferencia, se usa en la composición de metalizado en el proceso de la invención.

Como se demuestra en los Ejemplos de trabajo 12 y 16, esta invención logra un contenido de Ag sustancialmente mayor en el depósito - más del 80 % de átomos, incluso más del 90 % de átomos, e incluso más del 95 % de átomos - que el aproximadamente 70 a 75 % de átomos alcanzado por los procesos de la técnica anterior. Para evitar la interferencia de la superficie y de la interfaz Cu-Ag, el contenido de Ag de la composición se evalúa preferiblemente por XPS como un promedio de volumen entre la superficie y el comienzo de la interfaz Cu-Ag. El depósito de la invención es por lo tanto mucho más bajo en contenido orgánico. Aunque en el pasado se ha pensado que se requería un contenido orgánico relativamente mayor para conservar la soldabilidad del depósito de Ag, se ha descubierto ahora que incluso con el alto contenido de Ag (más del 90 % de átomos y más de aproximadamente 95 % de átomos) y el bajo contenido orgánico del depósito de la invención (menos del 10 % de átomos y menos del 5 % de átomos), se conserva la soldabilidad. De acuerdo con esto, esta invención proporciona positivamente un depósito que es más del 90 % de átomos e incluso más de aproximadamente 95 % de átomos de Ag.

En un aspecto, el depósito de Ag de alta pureza de la invención se logra manteniendo afirmativamente un bajo contenido iónico (medido por la conductividad) en la solución de deposición. El contenido iónico, determinado como una medida de la conductividad de la composición fresca a aproximadamente la temperatura ambiente, no utilizado todavía para metalizar sustratos, en una realización es preferiblemente inferior a aproximadamente 25 mS/cm cuando se mide, por ejemplo, con un instrumento medidor de la conductividad YSI 3200 y una sonda YSI 3253 con una constante celular de $K = 1,0/\text{cm}$. En una realización preferida está por debajo de aproximadamente 10 mS/cm. Otra realización tiene una conductividad por debajo de aproximadamente 5 mS/cm. Un factor para conseguir esto es evitar o al menos minimizar el empleo de Na u otras sales de metales alcalinotérreos como fuentes de aditivos. Otro factor es que el contenido total de aditivos orgánicos (modulador acumulativo, supresor/inhibidor, tensioactivo e inhibidor del empañamiento) se mantiene a niveles moderados a bajos.

Con el fin de formar la composición de metalizado para su uso en los procesos de la presente invención, se prepara primero preferentemente una solución que comprende agua desionizada, un agente formador de complejos como se ha definido anteriormente y cualquier agente tampón, opcionalmente con los otros ingredientes opcionales y se añade una sal del metal más electropositivo como una solución acuosa a los otros componentes que se han formado en una premezcla. Se ha encontrado que esta es la forma más ventajosa de preparar la solución porque tratar de disolver la sal metálica directamente en la composición de recubrimiento es relativamente lento y cuando el metal es plata, tiende a ser más vulnerable a la fotorreacción, lo que da lugar a la precipitación de los iones de plata fuera de la solución, en forma de un precipitado oscuro.

El contacto de la superficie metálica con la solución de metalizado estará generalmente a temperaturas de 10 a 90 °C, preferiblemente de 15 a 75 °C, más preferiblemente de 30 a 60 °C. Por ejemplo, la temperatura de contacto con la solución de metalizado será de 15 a 75 °C, lo más habitualmente de 40 a 60 °C.

El contacto puede ser por cualquier método, generalmente inmersión, o recubrimiento de inmersión horizontal. Tal contacto puede formar parte de un proceso de recubrimiento sustancialmente continuo. El tiempo de contacto de la solución de metalizado en la superficie metálica es suficiente para formar superficies metálicas metalizadas sobre el metal. Generalmente el tiempo de contacto será de 10 segundos a 10 minutos. Generalmente se ha encontrado que un tiempo de contacto de menos de 10 segundos produce generalmente una cobertura insuficiente del recubrimiento de plata y aunque el tiempo de contacto puede ser mayor de 10 minutos, no se ha encontrado ningún beneficio adicional de un tiempo de contacto de más de 10 minutos.

En un método de recubrimiento alternativo dentro del alcance de la invención, el sustrato PWB se mueve horizontalmente por rodillos u otro mecanismo de transporte y la solución de recubrimiento se pulveriza sobre ambos lados del sustrato. También hay uno o más cepillos que entran en contacto con el sustrato después de la pulverización de la solución sobre el sustrato. Los cepillos ayudan a lograr el mojado total de pequeñas características tales como microvías y otros rebajes de interconexión eléctrica. Debido a que el mojado total se consigue mediante la acción mecánica de los cepillos, los tensioactivos pueden eliminarse o reducirse opcionalmente y los problemas de formación de espuma que pueden presentar los tensioactivos pueden eliminarse o reducirse. Pueden usarse dispositivos alternativos tales como esponjas o rascadores que ayudan mecánicamente al mojado. Por consiguiente, esta realización implica aplicar secuencialmente una solución de metalizado en Ag que comprende una fuente de iones de Ag y asistir mecánicamente a la composición de metalizado en Ag en los rebajes de interconexión eléctrica, por ejemplo poniendo en contacto la superficie con un cepillo para cepillar el metalizado en Ag en rebajes de interconexión eléctrica.

Después del contacto de la placa desnuda con la solución, la placa se lava con agua DI y se seca. El secado puede ser por cualquier medio, pero generalmente se usa aire caliente, por ejemplo el metal tratado puede pasar a través de un horno de secado.

El recubrimiento obtenido usando el método de la presente invención produce una superficie que es

considerablemente más uniforme e igual que la obtenida en los procesos HASL convencionales. Además, el proceso de esta invención es menos costoso y más simple que el uso del proceso de níquel/oro.

En la fase subsiguiente de fijación de componentes, los componentes se sueldan sobre las almohadillas y/u orificios pasantes metalizados de la placa desnuda. El metal de la(s) almohadilla(s) y/u orificios pasantes (generalmente de cobre) y metal de metalizado, habitualmente plata, y soldadura pueden tender a mezclarse. El enlace formado con los componentes tiene buena conductividad eléctrica y buena resistencia de unión.

Después de la fijación de componentes, las placas acabadas que tienen componentes unidos sobre la capa metalizada de la presente invención, no tienen problemas de confiabilidad de las juntas como sucede en las placas formadas usando una etapa de níquel/oro. Se ha encontrado que esta invención proporciona ventajas considerables para evitar el empañamiento y conferir resistencia a la humedad sobre las placas desnudas producidas de modo que se proporcione protección adicional entre la fase de fabricación de la placa desnuda y la fase de fijación de componentes. La soldabilidad se ha mejorado.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Se prepararon paneles de Cu laminado (3 cm x 5 cm) mediante limpieza, decapado y pre-inmersión según los procesos recomendados por los fabricantes. Los paneles se metalizaron de acuerdo con un proceso de la invención, empleando una composición de metalizado en los siguientes componentes:

AgNO ₃	0,79 g/l
HEDTA	10 g/l
benzimidazol	1 g/l
3,5 dinitrohidroxi	
ácido benzoico	0 g/l
tensioactivo no iónico	
copolímero de bloques OE/OP	1 g/l
polietilenglicol	0 g/l
HNO ₃	0,98 g/l
agua D.I.	equilibrio

El pH de funcionamiento comenzó aproximadamente a 2 °C.

Se metalizaron paneles adicionales con Ag mediante un proceso no de la invención empleando una composición de metalizado comercializada. El pH de funcionamiento comenzó en menos de 1.

Para abarcar las diversas condiciones hidrodinámicas de las líneas de producción, el metalizado se llevó a cabo en tres condiciones de agitación: estancamiento, agitación suave y agitación regular (velocidades lineales estimadas de 0, 1,6 y 3,2 cm/s, respectivamente). Se metalizaron muestras durante diferentes longitudes de tiempo para generar una amplia gama de espesor de plata. Se metalizaron paneles de cobre laminado (3 cm x 5 cm) para determinar el espesor de la plata, la uniformidad del recubrimiento y la resistencia al empañamiento. El espesor del recubrimiento de plata se midió usando un sistema de fluorescencia de rayos X CMI 900 de Oxford Instruments, con los resultados presentados en la Fig. 1 (proceso de la invención) y la Fig. 2 (proceso no de la invención). Las Figuras 1 y 2 muestran el espesor del recubrimiento de Ag en función del tiempo de metalizado y las condiciones de agitación. En las condiciones de metalizado empleadas, el proceso no de la invención (Fig. 2) es aproximadamente 50 % más rápido que el proceso de la invención (Fig. 1). En ambos procesos, el espesor aumenta linealmente con el tiempo en una condición de agitación dada dentro de las diversas duraciones del metalizado. Estos datos también muestran que el espesor de la plata y la velocidad de deposición aumentan con la agitación.

La dependencia de la agitación es consistente con una conclusión de que la reacción está controlada por la reacción catódica, por ejemplo, la reducción de iones de Ag.

Ejemplo 2

Los paneles del Ejemplo 1 se examinaron al microscopio electrónico de barrido (SEM) y se tomaron microfotografías. La Figura 3 (3A, 3B, 3C) muestra recubrimientos de Ag no de la invención tomados con un aumento de 2000 X de los paneles que representan los siguientes tres puntos de datos de la Figura 1:

Fig. 3A: 0,08 µm de espesor; 3 minutos; estancado

Fig. 3B: 0,33 μm de espesor; 1,5 minutos; agitación

Fig. 3C: 0,53 μm de espesor; 2 minutos.; agitación

La Figura 4 (4A, 4B, 4C) muestra recubrimientos de Ag de la invención tomados con un aumento de 2000 X de los paneles que representan los tres puntos de datos siguientes de la Figura 2:

Fig. 4A: 0,10 μm de espesor; 6 minutos; estancado

Fig. 4B: 0,15 μm de espesor; 2 minutos; agitación leve

Fig. 4C: 0,10 μm de espesor; 2 minutos; agitación

Estas cifras muestran que la morfología del recubrimiento permanece inalterada a medida que el espesor aumenta y las condiciones cambian de para ambos procesos. La Ag del proceso de la invención (Fig. 4) parece tener una estructura de grano más fino, lo que se confirmó por difracción de rayos X.

Ejemplo 3

La resistencia al empañamiento se evaluó mediante inspección visual después de una exposición a condiciones de 85 °C y 85 % HR (humedad relativa) durante 24 horas. La Figura 5 muestra recubrimientos de Ag de la invención en paneles de prueba que representan las siguientes condiciones de proceso:

Fig. 5A: 0,10 μm de espesor; 6 minutos; estancado

Fig. 5B: 0,13 μm de espesor; 2 minutos.; agitación leve

Fig. 5C: 0,30 μm de espesor; 3 minutos; agitación

La Figura 6 muestra recubrimientos de Ag no de la invención que representan las siguientes condiciones:

Fig. 6A: 0,08 μm de espesor; 3 minutos; estancado

Fig. 6B: 0,15 μm de espesor; 3 minutos; agitación leve

Fig. 6C: 0,53 μm de espesor; 3 minutos; agitación

Estas fotos muestran que el recubrimiento de Ag está fuertemente empañado a espesores de 0,08 y 0,15 μm aplicados mediante el proceso comparativo, mientras que el recubrimiento de Ag está ligeramente empañado en todos los espesores de 0,10, 0,13 y 0,30 μm aplicados mediante el proceso de la invención.

Ejemplo 4

La resistencia al empañamiento se evaluó mediante una prueba de sulfuro de hidrógeno diseñada especialmente para revelar la porosidad mediante la modificación de la prueba de corrosión Western Electric (Norma de fabricación 17000, Sección 1310, Número 1, junio de 1982). En este trabajo, se añadieron 1 ml de sulfuro de amonio (grado de reactivo 20 % en peso de sulfuro de amonio) a 100 ml de agua desionizada en un desecador limpio de 2 litros y la solución se agitó suavemente para obtener una mezcla uniforme. Las muestras se colocaron en un soporte y luego se pusieron en un soporte de porcelana limpio y seco en un desecador por encima de la solución de sulfuro amónico a 24 °C (+/- 4 °C). El desecador se tapó durante 2 minutos. Después de la prueba, las muestras se retiraron del desecador para su examen visual y microscópico.

La Figura 7 muestra los paneles de prueba después de la prueba de sulfuro de hidrógeno que representa los recubrimientos de Ag de la invención depositados en las siguientes condiciones de proceso:

Fig. 7A: 0,10 μm de espesor; 6 minutos; estancado

Fig. 7B: 0,13 μm de espesor; 3 minutos; agitación leve

Fig. 7C: 0,30 μm de espesor; 3 minutos; agitación

La Figura 8 muestra recubrimientos de Ag comparativos no de la invención que representan las siguientes condiciones:

Fig. 8A: 0,08 μm de espesor; 3 minutos; estancado

Fig. 8B: 0,15 μm de espesor; 1,5 minutos; agitación

Fig. 8C: 0,53 μm de espesor; 3 minutos; agitación

Estos muestran que el grado de empañamiento disminuye a medida que aumenta el espesor de Ag y los recubrimientos de Ag de la invención superan a los del proceso comparativo de espesor comparable. En ambos procesos, las zonas con arañazos son más propensas a empañarse.

Ejemplo 5

Para el análisis superficial, se realizaron mediciones electrónicas con una microsonda Auger de Barrido Physical Electronics Modelo 600, equipada con un filamento LaB6 y un analizador de espejo de cilindro (CMA) de paso simple. La energía del haz utilizada fue de 3 KeV y el tamaño del haz era de aproximadamente 5 μm en la abertura del objetivo más grande utilizada en los experimentos. La profundidad de muestreo fue de aproximadamente 40 Å

para un sustrato metálico a una energía electrónica de 400 eV. El sistema también estaba equipado con una pistola de iones con bombeo diferencial para la limpieza de muestras y el análisis del perfil de profundidad. La velocidad de pulverización catódica fue de aproximadamente 5,4 nm/min, calibrada usando una película de SiO₂ sobre Si.

La Figura 9 muestra el análisis de superficie electrónica de Auger para la plata depositada mediante el proceso comparativo. El gráfico superior se toma después de la prueba de humedad y corresponde a la Ag depositada a razón de 0,086 µm. El segundo gráfico se registra después de la prueba de H₂S y corresponde a la Ag depositada a razón de 0,33 µm. En ambos casos, la superficie está cubierta con C, O y Cu y una cantidad muy pequeña de Ag. La Figura 10 muestra el perfil de profundidad de Auger de la muestra de 0,086 µm después de la prueba de humedad. En la superficie, hay aproximadamente 63 % de átomos de Cu, 34 % de O y 2-3 % de Ag. Las cantidades relativas de Cu y O sugieren que el cobre existe como Cu₂O en la superficie. El perfil también muestra la interdifusión entre el Cu y la Ag. Debido a la baja solubilidad del Cu en la Ag, la difusión del Cu es improbable a través del volumen de los granos de Ag, pero sí a través de los bordes de grano y/o los poros en la Ag. Cuando una PWB se expone a una atmósfera corrosiva tanto para el sustrato de Cu como para el depósito de Ag, la atmósfera penetra a través de los defectos, tales como poros y bordes de grano en el recubrimiento de Ag y ataca al Cu por debajo. Por lo tanto, la resistencia al empañamiento depende no solo del espesor de la Ag, sino también de la porosidad y la estructura del depósito de la Ag.

Ejemplo 6

La soldabilidad se evaluó mediante una prueba de la balanza de mojado. Los testigos metalizados con Ag como en el Ejemplo 1 se envejecieron ambientalmente a 85 °C/85 % de HR durante 24 horas antes de la prueba de la balanza de mojado. Algunos testigos se trataron con hasta cinco ciclos de reflujo antes de la prueba. El reflujo se llevó a cabo en aire utilizando un horno de reflujo IR/convección forzada combinado BTU TRS con un perfil de temperatura sin Pb, es decir, T_{pico} = 262 °C. La prueba de la balanza de mojado se realizó de acuerdo con la sección 4.3.1 de la IPC/EIA J-STD-003A [Joint Industry Standard: Solderability Tests for Printed Boards, IPC/EIA J-STD-003A, febrero de 2003] usando un analizador automático de balanza de mojado de Robotic Process Systems con flujo de SLS 65 C (basado en alcohol, 2,2 % de sólidos, sin limpieza) y soldadura de SnPb (63 % de Sn).

Los resultados de las pruebas de la balanza de mojado de nueve recubrimientos de Ag depositados de acuerdo con la invención en el intervalo de espesor de 0,071 a 0,31 µm producidos a partir de diversas condiciones operativas se resumen en la Tabla 1. Los resultados incluyen los parámetros de "tiempo hasta la flotabilidad cero" (T₀), "fuerza de mojado a los dos segundos desde el comienzo de la prueba" (F₂), "fuerza de mojado a los cinco segundos desde el comienzo de la prueba" (F₅), "fuerza máxima de mojado" (F_{max}) y "tiempo hasta 2/3 de la fuerza máxima de mojado" (T_{2/3max}).

Tabla 1. Resultados de las pruebas de la balanza de mojado para muestras del Proceso B acondicionadas durante 24 horas a 85 °C/85 % HR y seguido de cinco veces de tratamiento de reflujo sin Pb (5X).

Platino g	Agitación	N.º			Leve			Regular		
	Tiempo (min)	3	6	9	1,5	3	4,5	1	2	3
	Ag (µm)	0,07	0,13	0,20	0,09	0,16	0,26	0,13	0,24	0,31
24 horas 85/85	T ₀ (seg)	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0,41	0,47
	F ₂ (µN/mm)	248	243	229	244	248	253	204	247	235
	F ₅ (µN/mm)	252	243	247	254	242	255	208	272	240
	F _{max} (µN/mm)	254	253	256	260	252	256	229	285	250
	T _{2/3max} (seg)	0,82	0,85	0,90	0,80	0,84	0,91	1,00	0,90	0,84
24 horas 85/85 + 5X	T ₀ (seg)	0,88	0,81	0,91	0,77	0,69	0,73	1,2	0,62	0,84
	F ₂ (µN/mm)	151	178	168	170	199	218	69	244	154
	F ₅ (µN/mm)	173	193	200	198	210	225	100	230	237
	F _{max} (µN/mm)	182	202	200	211	212	225	119	249	237
	T _{2/3max} (seg)	1,60	1,40	1,60	1,60	1,30	1,20	2,60	1,10	1,10

Después de haber sido acondicionados a 85 °C/85 % de HR durante 24 horas, los nueve recubrimientos, independientemente del espesor y las condiciones de metalizado, permanecen sin empañamiento y demuestran una excelente soldabilidad, es decir, T₀ <1 segundo y F₂ > 200 µN/mm. La soldabilidad es relativamente independiente del espesor y de las condiciones de metalizado en el intervalo estudiado. El mojado se produce instantáneamente (T₀ = 0) para recubrimientos más delgados, pero tarda aproximadamente 0,5 segundos en recubrimientos más gruesos.

Los resultados "5X" de la Tabla 1 muestran que después de cinco tratamientos de reflujo, excepto para una muestra metalizada durante un minuto con agitación regular, las otras ocho muestras todavía demuestran buena soldabilidad, $T_0 < 1$. El efecto de múltiples desviaciones térmicas de reflujo libres de Pb se ilustra en la Figura 11. En general, a medida que aumenta el número de reflujos, T_0 aumenta gradualmente y las fuerzas de mojado (F_2 , F_5 y F_{max}) disminuyen ligeramente. La buena soldabilidad exhibida por las muestras de 0,07 y 0,09 μm de Ag indica la conservación de la soldabilidad incluso a espesores bajos.

Ejemplo 7

Se realizaron pruebas de resistencia del aislamiento superficial (SIR) y de electromigración en testigos metalizados con Ag de acuerdo con la invención como en el Ejemplo 1 usando un patrón de peine IPC-25-B (espacio de 0,31 mm). Para acentuar la posibilidad de electromigración de un acabado de Ag grueso, se ensayaron tres espesores de 0,15, 0,30 y 0,51 μm (medidos en la superficie grande del peine). Se tomaron 12 mediciones (cuatro en cada uno de los tres peines) para cada material ensayado. Los testigos se expusieron a 85 °C/85 % HR sin sesgo durante 96 horas para la prueba SIR. Al final de la prueba SIR, se aplicó un sesgo de 10 voltios durante 500 horas para la prueba de electromigración. La resistencia se midió bajo un sesgo de 100 voltios.

La Figura 12 muestra las gráficas de caja-bigotes de la resistencia del aislamiento de superficie medida después de una exposición de 96 horas a 85 °C/85 % HR. Para los tres espesores de plata (0,15, 0,30 y 0,51 μm) ensayados, la resistencia individual está en el intervalo de 4×10^9 a 2×10^{10} ohmios (4-20 Gohms), independiente del espesor de Ag y es comparable a la del Cu. Estos resultados muestran que los recubrimientos de acuerdo con la invención son iónicamente limpios.

La Figura 13 muestra las gráficas de caja-bigotes de resistencia a la electromigración después de una exposición de 500 horas a 85 °C/85 % HR con un sesgo de 10 voltios. La resistencia medida en los tres espesores de Ag es aproximadamente 10 Gohms (10^{10} ohmios), mayor que los valores medidos al comienzo de la prueba como se muestra en la Figura 12. No se encontró ninguna evidencia de electromigración (o bigote) al examinar las muestras, como se muestra en la Fig. 14 (14A, 14B, 14C).

Ejemplo 8

Se metalizaron varios sustratos con varias configuraciones de almohadillas de Cu y vías ($< 0,1$ mm) mediante el proceso de inmersión en plata de la invención que implicaba agitación e inmersión durante tres minutos en un baño de metalizado de la misma composición que en el Ejemplo 1, con la adición de 150 ppm de ácido 3,5-dinitrohidroxi-benzoico.

Las microfotografías (Figuras 15-23) ilustran la cobertura uniforme de Ag de las almohadillas y vías.

Ejemplo 9

La soldabilidad se evaluó mediante la prueba de la balanza de mojado. Los testigos metalizados con Ag (0,43 micrómetros) como en el Ejemplo 1 con la composición del Ejemplo 8 se envejecieron ambientalmente a 85 °C/HR al 85 % durante 24 horas antes de la prueba de la balanza de mojado. Algunos testigos se trataron con hasta seis ciclos de reflujo antes de la prueba. El reflujo se llevó a cabo en aire utilizando un horno de reflujo IR/convección forzada combinado BTU TRS con un perfil de temperatura sin Pb, es decir, $T_{pico} = 262$ °C. La prueba de la balanza de mojado se realizó de acuerdo con la sección 4.3.1 de la IPC/EIA J-STD-003A [Joint Industry Standard: Solderability Tests for Printed Boards, IPC/EIA J-STD-003A, febrero de 2003] usando un analizador automático de balanza de mojado de Robotic Process Systems con flujo de SLS 65 C (basado en alcohol, 2,2 % de sólidos, sin limpieza) y soldadura de SnPb (63 % de Sn) ($T = 232$ °C), así como soldaduras SAC (Sn-Ag-Cu) ($T = 260$ °C).

El efecto de múltiples desviaciones térmicas de reflujo libres de Pb sobre la soldadura SnPb se ilustra en la Figura 24. El efecto de múltiples desviaciones térmicas de reflujo libres de Pb en la soldadura SAC se ilustra en la Figura 25. La soldabilidad es excelente en ambas soldaduras, con humectación instantánea y alta fuerza de mojado. La plata es resistente al acondicionamiento y muestra poco cambio en la soldabilidad. La buena soldabilidad exhibida por las muestras indica la preservación de la soldabilidad.

Ejemplo 10

Para determinar la estabilidad de las composiciones de la invención, se prepararon dos baños en matraces volumétricos de 100 ml. Uno sin Cu añadido (es decir, virgen) y un segundo con 0,75 g/l de Cu añadido (es decir, envejecido por simulación). Los baños se calentaron a 50 °C durante 7 días (142 horas). El contenido de Ag se midió mediante espectrometría de ICP (plasma acoplado inductivamente). Las fotografías de la Fig. 26 (fotografía izquierda - virgen, fotografía derecha - envejecido) tomadas después del período de calentamiento revelan que los baños permanecieron estables, ya que no hubo precipitación ni separación. Las gráficas de la composición de Ag en la Fig. 27 ilustran que el contenido de Ag permaneció estable en ambos baños, sin pérdida de Ag, durante el período de 7 días. Por lo tanto, los baños de Ag de la invención permanecen estables a una temperatura de funcionamiento

de 50 °C.

Ejemplo 11

- 5 Se llevaron a cabo pruebas para determinar la resistencia del depósito de Ag de la invención al empañamiento y la decoloración tras la cocción en seco. Los testigos de PWB metalizados con la composición de la invención se hornearon a 160 °C durante 2 horas. La fotografía de la Fig. 28 muestra que no hubo cambio en la apariencia del PWB después de la cocción en seco.

10 Ejemplo 12

Las composiciones se analizaron para determinar la eficacia del baño tras 18 recambios del metal, es decir, después de la reposición de un contenido de Ag de 0,5 g/l del baño 18 veces. Los testigos de PWB se metalizaron continuamente durante 18 recambios del metal (9 g/l), los depósitos se examinaron mediante SEM (microscopía electrónica de barrido) y XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X) y la porosidad se evaluó mediante análisis de H₂S. Las microfotografías SEM de la Fig. 29 (29A, 29B, 29C) muestran que durante la reposición continua, el depósito de Ag parece ser más grueso, pero mantiene una alta integridad. Las microfotografías ópticas de la Fig. 30 (30A, 30B, 30C) muestran que durante la reposición continua, no hay un aumento significativo de la porosidad en la prueba del H₂S. El análisis de XPS reveló que después de 0,6 MTO, el recubrimiento era 93,6 % de Ag, 3,2 % de C y 3,2 % de O. Después de 18 MTO, el recubrimiento era 91,8 % de Ag, 2,3 % de C y 5,9 % de O. Se demuestra por tanto que el baño es capaz de procesar 28,7 m² de PWB por litro, con un espesor de 0,2 micrómetros de Ag, una cobertura de 15 % de Cu del PWB y suponiendo que no hay arrastre de la solución (aunque en la producción no se puede evitar el arrastre).

25 Ejemplo 13

Se empleó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar el contenido de carbono en Ag depositado de acuerdo con la invención en comparación con un proceso y una composición comercializados. La muestra 1 de acuerdo con la invención con Ag depositada empleando una composición con 375 ppm de Ag a 49 °C y sin agitación para producir un depósito con un espesor de 0,165 micrómetros en tres minutos mostró un recubrimiento con 93 % en peso de Ag, 5,9 % de C y 1,1 % de O. La muestra 2 de acuerdo con la invención con Ag depositada empleando una composición con 650 ppm de Ag, a 54 °C y agitación, para producir un depósito con un espesor de 0,36 micrómetros mostró un recubrimiento con > 97,5 % de Ag, <1,5 % de C y <1 % de O (O y C por debajo del límite de detección). Una muestra comparativa con Ag depositada mediante una composición comercializada mostró un recubrimiento con 73 % de Ag, 22,5 % de C y 4,6 % de O. Esto demuestra que el proceso y la composición de la invención producen una composición para el depósito de Ag mejorada que contiene más de 90 % de Ag. En la Fig. 31 se presentan los datos Auger de apoyo para las muestras 1 y 2. En la Fig. 32 se presentan los datos XPS de apoyo para las muestras 1 y 2.

40 Ejemplo 14

La resistencia de contacto de los recubrimientos de Ag depositados de acuerdo con la invención se determinó según el ensayo ASTM B667-92. Se ensayó una muestra metalizada con un recubrimiento de 0,18 micrómetros de espesor y una muestra con un recubrimiento de 0,09 micrómetros de espesor acondicionada durante 24 horas a 85 °C/85 % de HR. La resistencia de contacto se midió usando un analizador de múltiples muestras CETR UMT-2. El contacto se realizó en una esfera de Cu (diámetro = 4 mm) metalizada en plata. La fuerza era de 20 a 100 gramos. La Fig. 33 ilustra la resistencia de contacto de las mediciones de 25 pruebas de la muestra después del metalizado en plata con 100 +/- 1 g de fuerza. La Fig. 34 muestra la distribución acumulativa de frecuencia para ilustrar el efecto del acondicionamiento sobre la resistencia de contacto. Estos resultados muestran que la resistencia de contacto del depósito de Ag es muy baja ($R_{\text{promedio}} < 5$ mohm con 100 g de fuerza) y permanece baja después del acondicionamiento durante 24 horas a 85 °C/85 % HR.

55 Ejemplo 15

Se realizó una prueba de conductividad del extracto de disolvente para determinar la limpieza iónica a granel de las PWB que recibían el recubrimiento de Ag de la invención. Las muestras probadas fueron PWB de Cu desnudas, PWB recubiertas verticalmente usando el baño de la invención y PWB recubiertas horizontalmente usando el baño de la invención. El protocolo de prueba empleó un Alpha 600-SMD Omega Meter, una solución al 75 % de alcohol isopropílico y 25 % de agua, una temperatura de inmersión de la solución de 38 °C y un período de 4 minutos de estabilización. Los resultados fueron los siguientes:

Muestra	Microgramo/cm ² equiv. NaCl
PWB desnuda 1	0,12
PWB desnuda 2	0,09

Ag Vertical 1	0,16
Ag Vertical 2	0,31
Ag Horiz. 1	0,48
Ag Horiz. 2	0,56

Estos resultados muestran que los depósitos de Ag cumplen los requisitos de limpieza de 1 microgramo/cm² de equivalente de NaCl mediante la prueba de conductividad del extracto de disolvente. La mayor conductividad de las PWB procesadas horizontalmente puede atribuirse al lavado final requerido.

Ejemplo 16

Se prepararon paneles de Cu laminado (3 cm x 5 cm) mediante los procedimientos de limpieza, decapado y pre-inmersión recomendados por los fabricantes. Los paneles se metalizaron en soluciones que emplean DL-alanina como agente modulador y 5,5-dimetilhidantoína como quelante para los iones de Cu. Se prepararon soluciones que contenían AgNO₃ (0,5 - 1 g/l), DL-alanina (20-40 g/l), 5,5-dimetilhidantoína (5-10 g/l), Pluronic P103 (0,5 g/l) y el resto agua. El pH era aproximadamente 5. Los tiempos de metalizado de 3 minutos produjeron un recubrimiento de Ag mate, de aspecto blanco, de entre 0,33 y 0,51 micrómetros de espesor. Dos de los recubrimientos depositados en el Ejemplo 16 se analizaron por análisis XPS para la composición:

		% de átomos			
		Ag	C	O	Cl
I	superficie	62,3	23,4	11,3	3,1
I	a granel	98,4	1,4	<0,1	
II	superficie	45,4	34,3	17,8	2,5
II	a granel	97,9	1,6	0,5	

Se tomaron microfotografías de uno de los depósitos de Ag y se presentan en las Figuras 35A - D. Se realizaron varias pruebas de los Ejemplos anteriores, incluyendo pruebas de corrosión en H₂S, evaluación del empañamiento a 85 °C/85 HR, pruebas de la balanza de mojado y pruebas SIR. Los recubrimientos depositados usando esta composición eran depósitos uniformes que exhibían una excelente adherencia, resistencia al empañamiento, soldabilidad y resistencia a la electromigración. Presentaban baja porosidad, buena resistencia de contacto, buena resistencia al desgaste y buena unión de alambre.

Ejemplo 17

La conductividad de cuatro baños de deposición se determinó con un analizador de la conductividad YSI 3200 y una sonda YSI 3253 con una constante celular de K = 1,0/cm. Los baños de la invención del Ejemplo 8 (Muestra 1) y 16 (Muestra 2), el baño no de la invención del Ejemplo 1 (Muestra 3) y un baño comercializado de la invención descrita en la patente US-6.395.329 (Muestra 4):

N.º Muestra	Conductividad	
	mS/cm	pH
1	5,827	1,895 a 22,8 °C
2	0,519	4,795 a 22,8 °C
3	92	0,698 a 23,1 °C
4	30,8	6,723 a 23 °C

La presente invención no está limitada a las realizaciones anteriores y puede modificarse de diversas maneras. La descripción anterior de las realizaciones preferidas solo tiene por objeto familiarizar a otros expertos en la materia con la invención, sus principios y su aplicación práctica para que otros expertos en la materia puedan adaptar y aplicar la invención en sus numerosas formas, según se adapte mejor a los requisitos de un uso particular.

Con referencia a la utilización de la palabra o palabras "comprender" o "comprende" o "que comprende" en esta memoria descriptiva completa (incluyendo las reivindicaciones más adelante), se observa que a menos que el contexto requiera lo contrario, dichas palabras se usan sobre la base y una comprensión clara de que deben interpretarse de manera inclusiva, y no exclusivamente, y que se pretende que cada una de esas palabras se interprete de tal modo en la interpretación de toda esta memoria descriptiva.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de metalizado para el metalizado por desplazamiento en inmersión de un recubrimiento a base de Ag sobre una superficie metálica, comprendiendo la composición una fuente de iones de Ag, un compuesto ácido alquilen poliamina poliacético y agua y que tiene un contenido iónico tal que la composición tiene una conductividad a temperatura ambiente por debajo de 25 mS/cm, en donde la composición tiene un pH entre 1 y 3.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto ácido alquilen poliamina poliacético procede de una fuente exenta de metal alcalinotérreo/alcalino del compuesto ácido alquilen poliamina poliacético.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto ácido alquilen poliamina poliacético comprende ácido N-(2-hidroxietil)etilendiamino triacético procedente de una fuente exenta de metal alcalinotérreo/alcalino de ácido N-(2-hidroxietil)etilendiamino triacético.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende además un aditivo copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno.
5. La composición de la reivindicación 4, en la que el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno tiene una relación unitaria de OP:OE de 3:4.
6. La composición de la reivindicación 4, en la que el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno tiene una relación unitaria de OP:OE de 3:4 +/- 10 %.
7. La composición de la reivindicación 4, en la que el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno tiene una relación unitaria de OP:OE de 5:3.
8. La composición de la reivindicación 4, en la que el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno tiene una relación unitaria de OP:OE de 5:3 +/- 10 %.
9. La composición de la reivindicación 1, en la que el contenido iónico de la composición es tal que tiene una conductividad a temperatura ambiente por debajo de 10 mS/cm.
10. La composición de la reivindicación 9, en la que el compuesto ácido alquilen poliamina poliacético procede de una fuente exenta de metal alcalinotérreo/alcalino del compuesto ácido alquilen poliamina poliacético.
11. El proceso de la composición de la reivindicación 9, en el que el compuesto ácido alquilen poliamina poliacético comprende ácido N-(2-hidroxietil)etilendiamino triacético.
12. La composición de la reivindicación 9, en la que el compuesto ácido alquilen poliamina poliacético comprende ácido N-(2-hidroxietil)etilendiamino triacético procedente de una fuente exenta de metal alcalinotérreo/alcalino de ácido N-(2-hidroxietil)etilendiamino triacético.
13. La composición de la reivindicación 9, en donde la composición comprende además un aditivo copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno.
14. La composición de la reivindicación 13, en la que el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno tiene una relación unitaria de OP:OE de 3:4.
15. La composición de la reivindicación 13, en la que el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno tiene una relación unitaria de OP:OE de 3:4 +/- 10 %.
16. La composición de la reivindicación 13, en la que el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno tiene una relación unitaria de OP:OE de 5:3.
17. La composición de la reivindicación 13, en la que el copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno tiene una relación unitaria de OP:OE de 5:3 +/- 10 %.
18. Un proceso para el metalizado en Ag de una superficie metálica que comprende:
poner en contacto la superficie metálica con la composición de una de las reivindicaciones 1 a 17 y formar por desplazamiento en inmersión un recubrimiento a base de Ag sobre la superficie metálica.
19. El proceso de la reivindicación 18, en el que el recubrimiento a base de Ag comprende al menos aproximadamente un 80 % de átomos de Ag (promedio en volumen).

20. El proceso de la reivindicación 18, en el que el recubrimiento a base de Ag comprende al menos aproximadamente un 90 % de átomos de Ag (promedio en masa).

5 21. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto ácido alquilen poliamina poliacético comprende ácido N-(2-hidroxietil)etilendiamino triacético y la composición comprende además un aditivo copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno y un inhibidor del empañamiento.

22. El proceso de la reivindicación 18, en el que la superficie metálica comprende una superficie de Cu de un sustrato de placa de circuito impreso.

10

FIG. 1

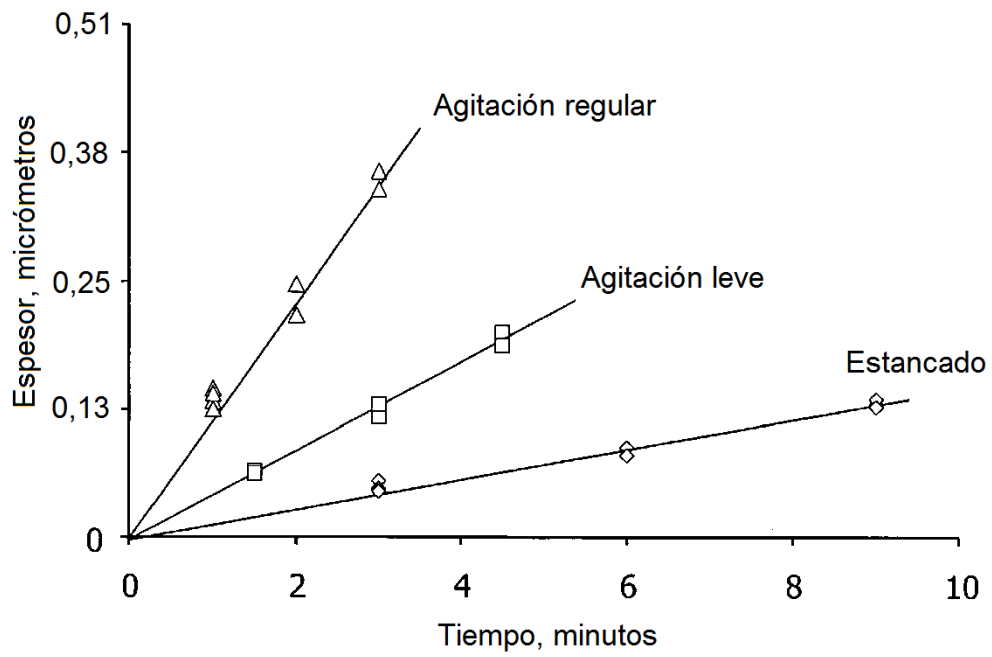


FIG. 2

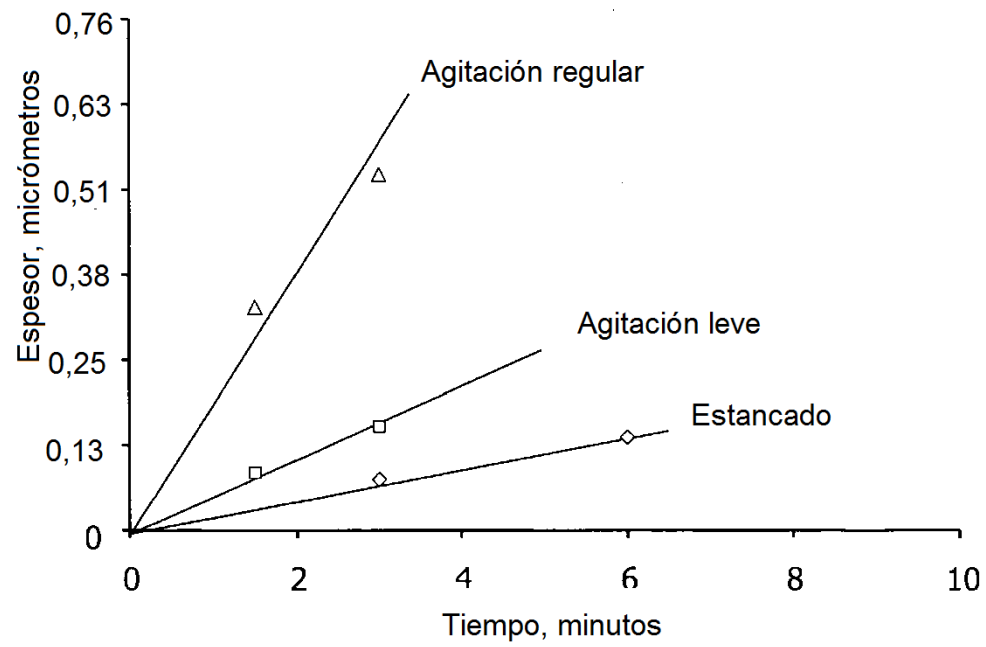


FIG. 3C

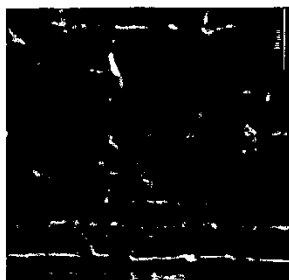


FIG. 4C



FIG. 3B

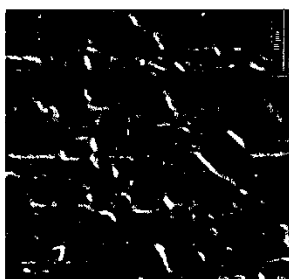


FIG. 4B

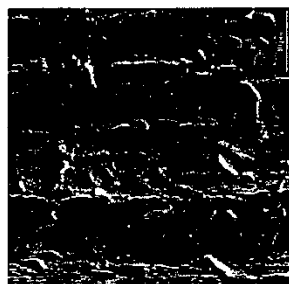


FIG. 3A

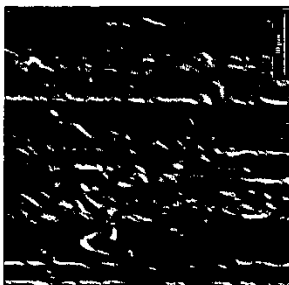


FIG. 4A

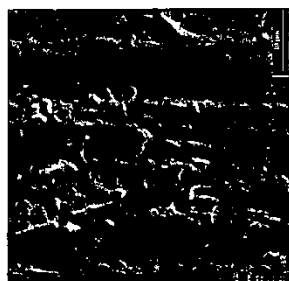


FIG. 5C

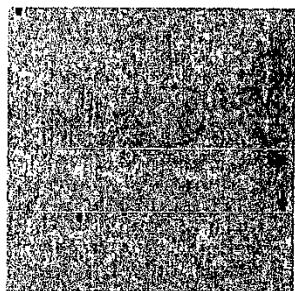


FIG. 6C

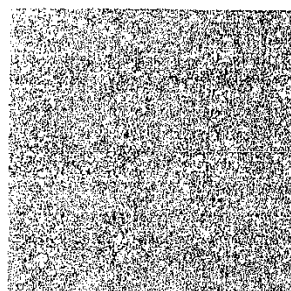


FIG. 5B

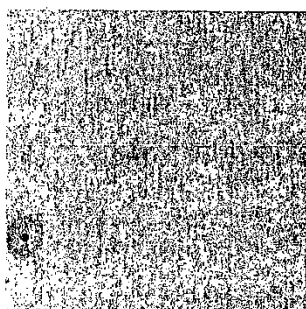


FIG. 6B

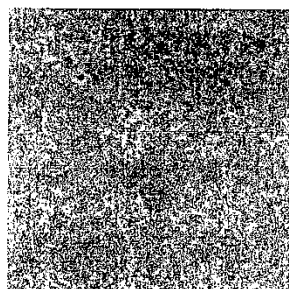


FIG. 5A

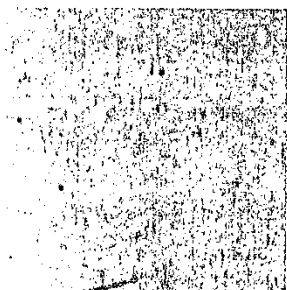


FIG. 6A

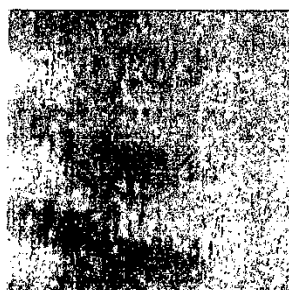


FIG. 7A

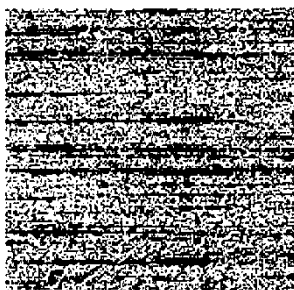


FIG. 7B

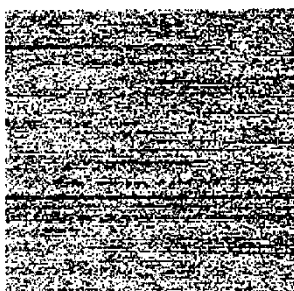


FIG. 7C



FIG. 8A

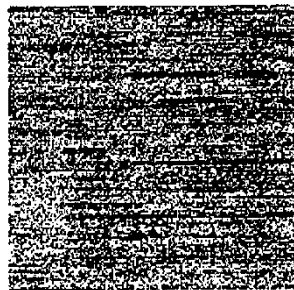


FIG. 8B

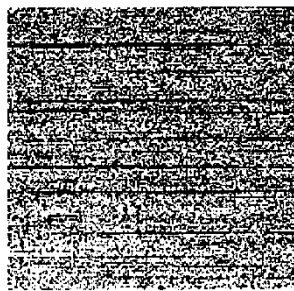


FIG. 8C

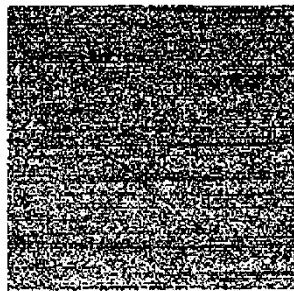


FIG. 9

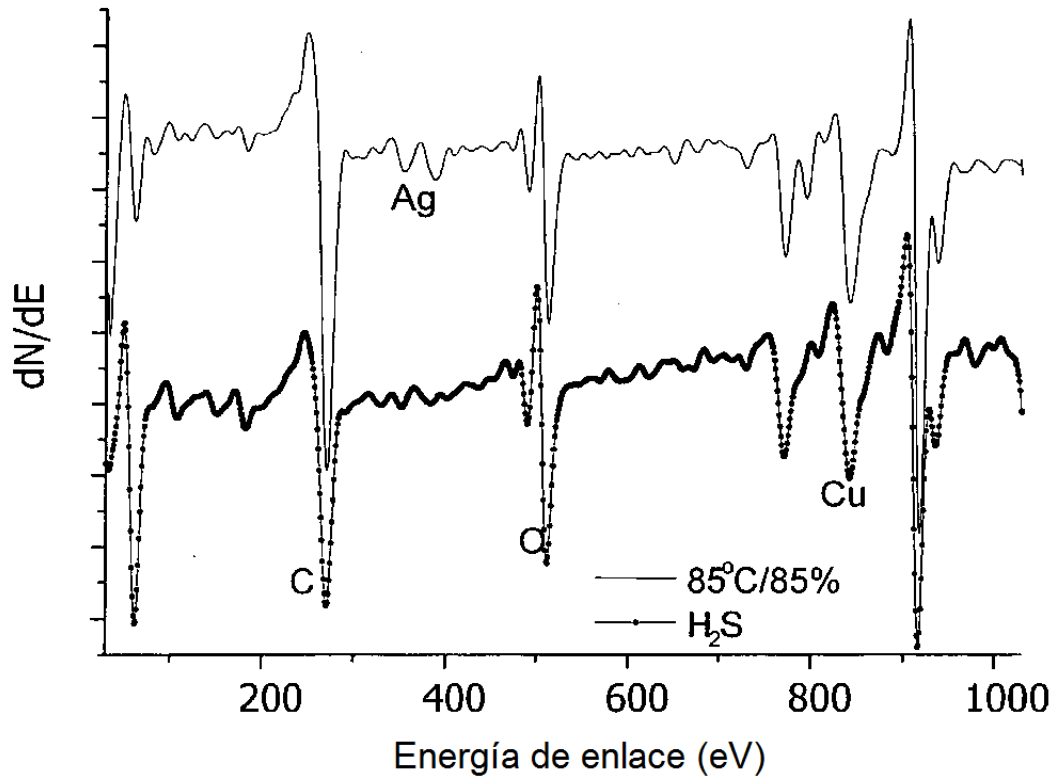


FIG. 10

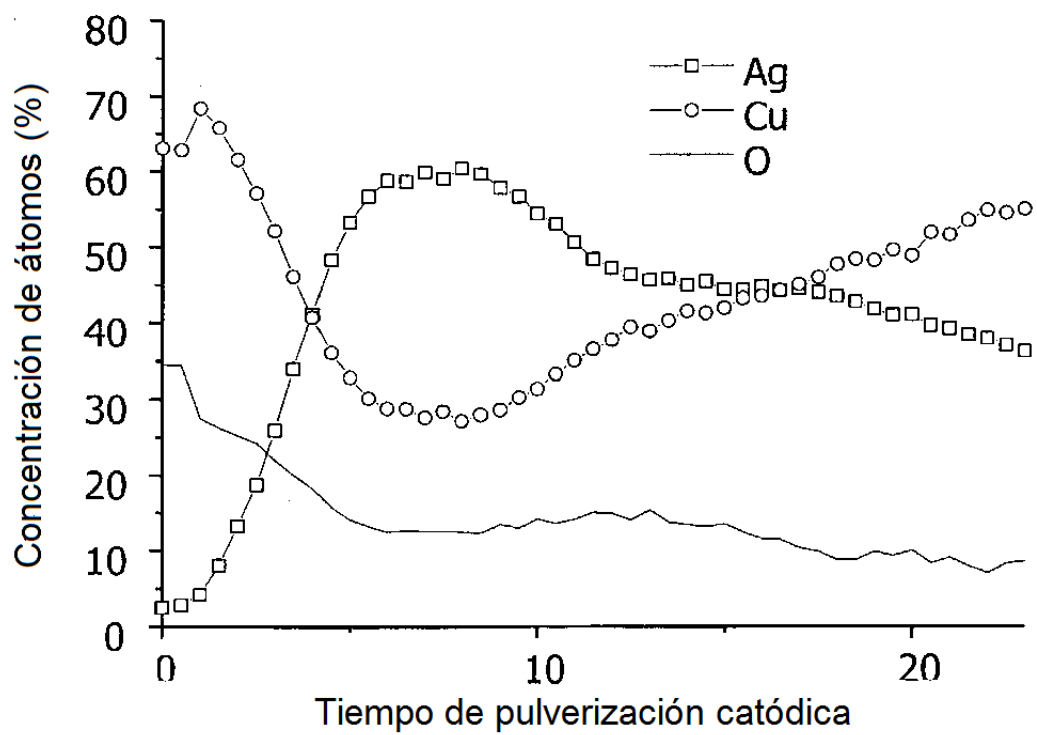


FIG. 11

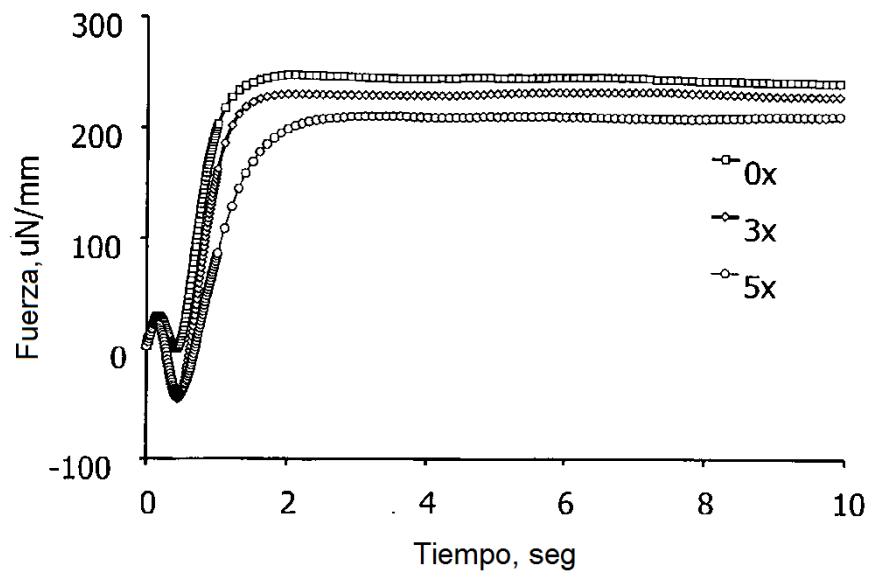


FIG. 12

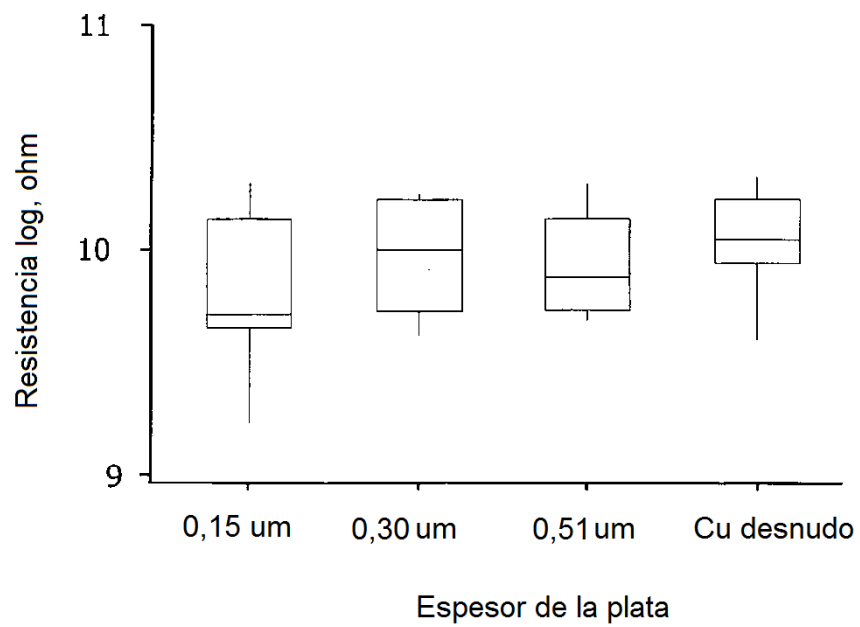


FIG. 13

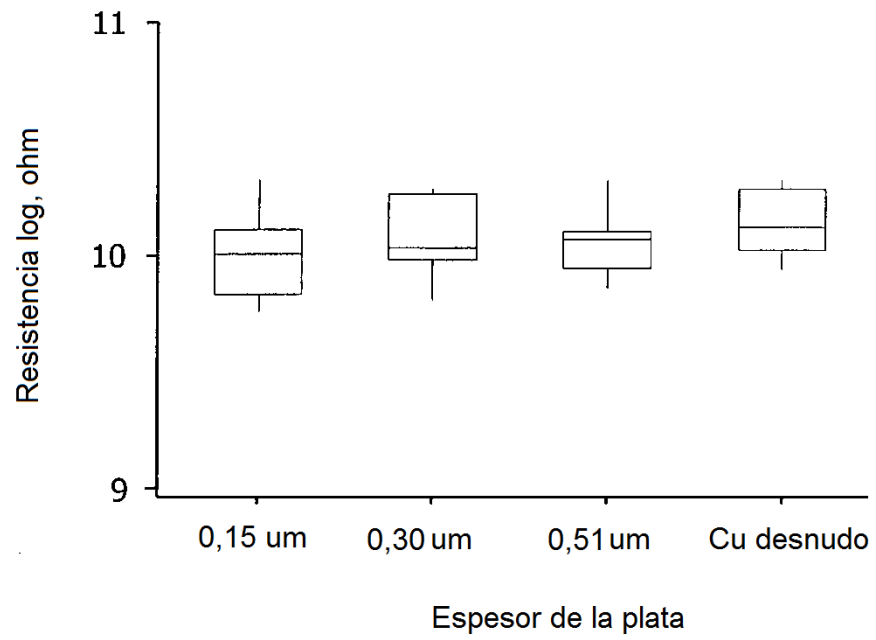
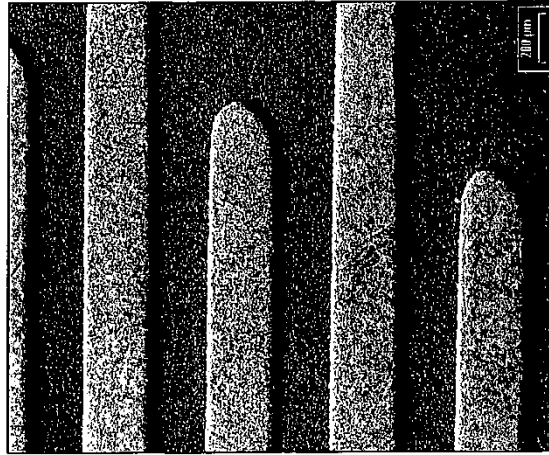
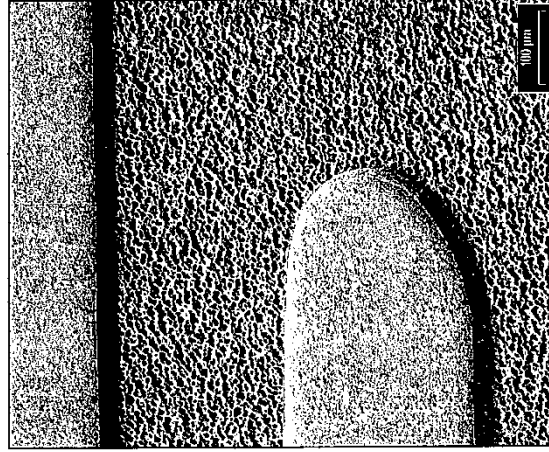


FIG. 14A



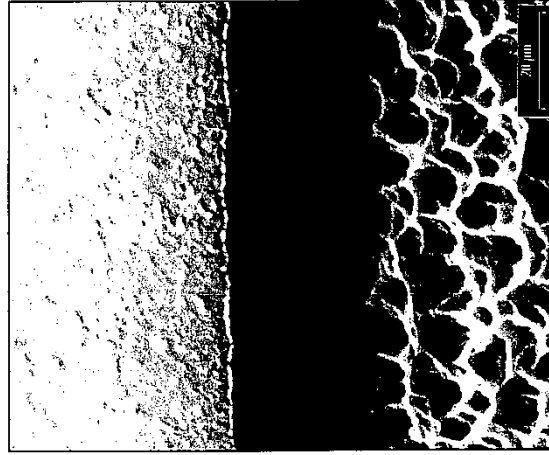
50X original

FIG. 14B



150X original

FIG. 14C



1000X original

FIG. 16

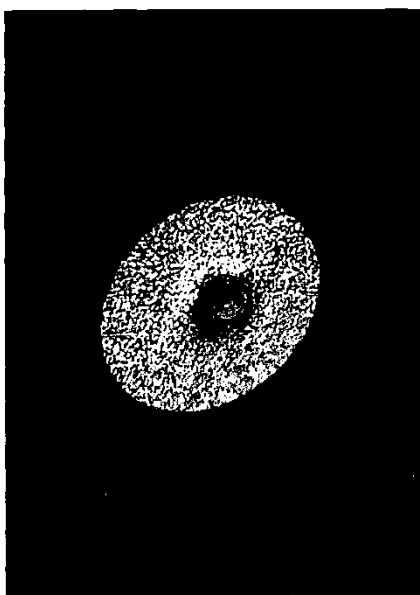


FIG. 18

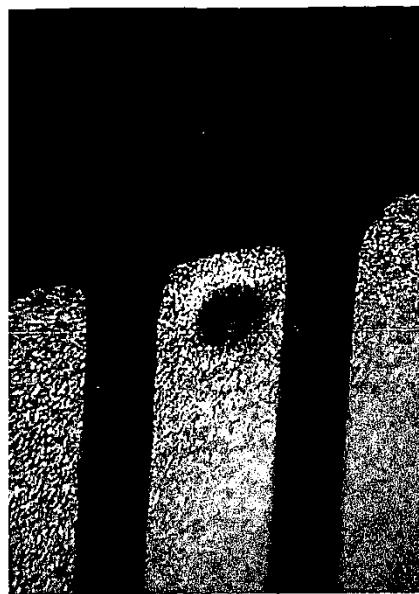


FIG. 15

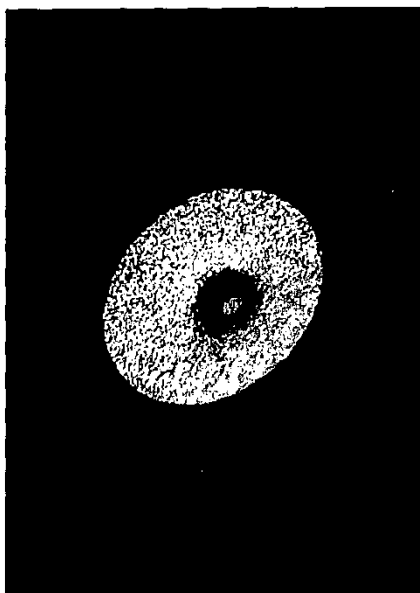
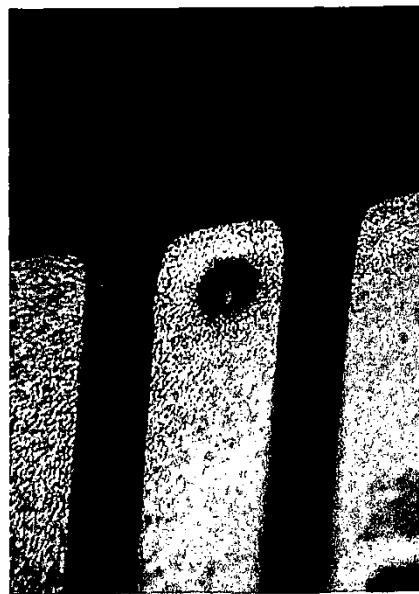


FIG. 17



0,1 mm

 A scale bar consisting of two parallel diagonal lines with arrows at both ends, indicating a length of 0,1 mm.

FIG. 20

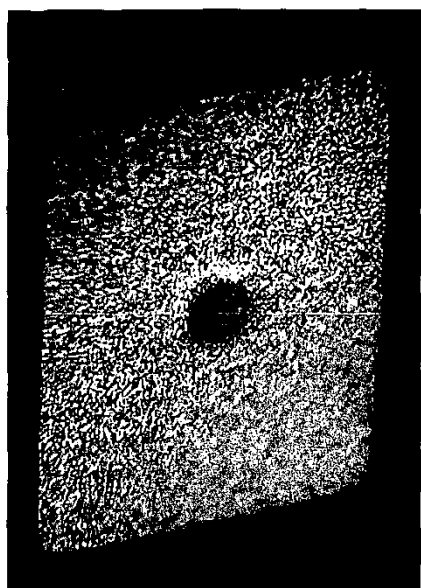


FIG. 22

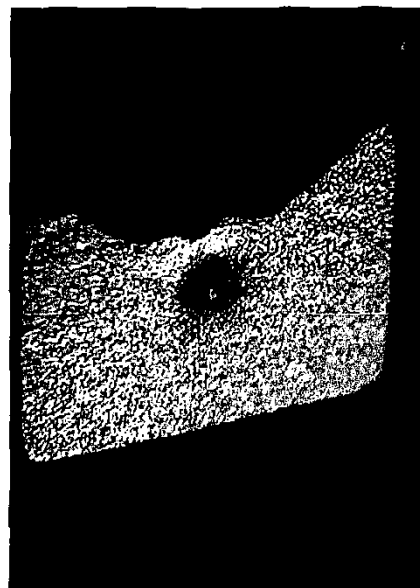


FIG. 19

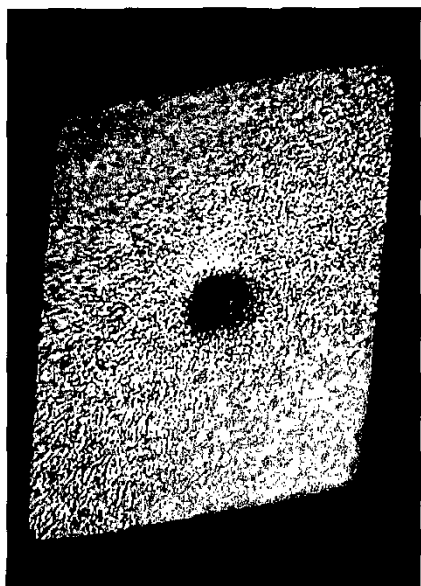


FIG. 21

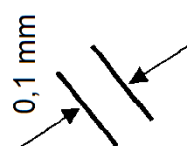
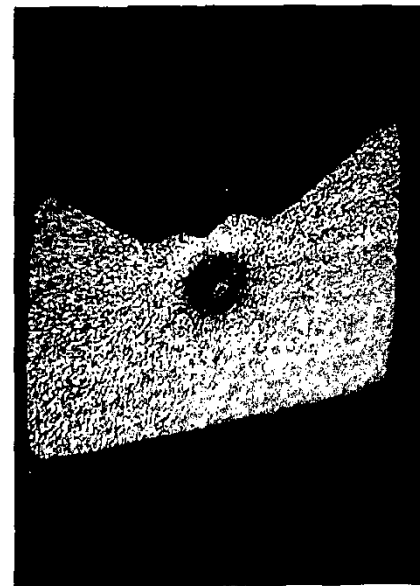
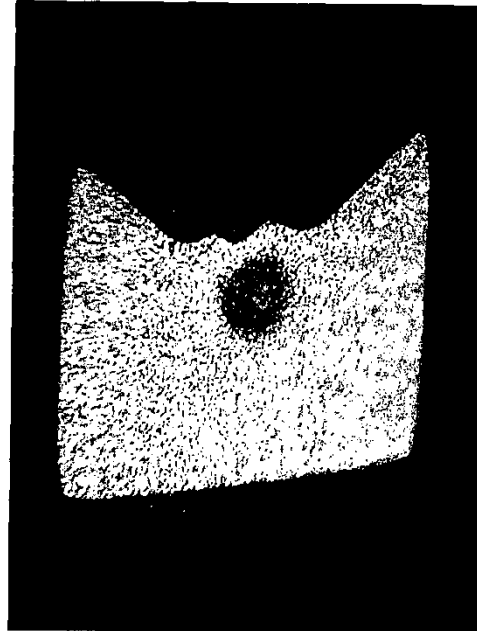
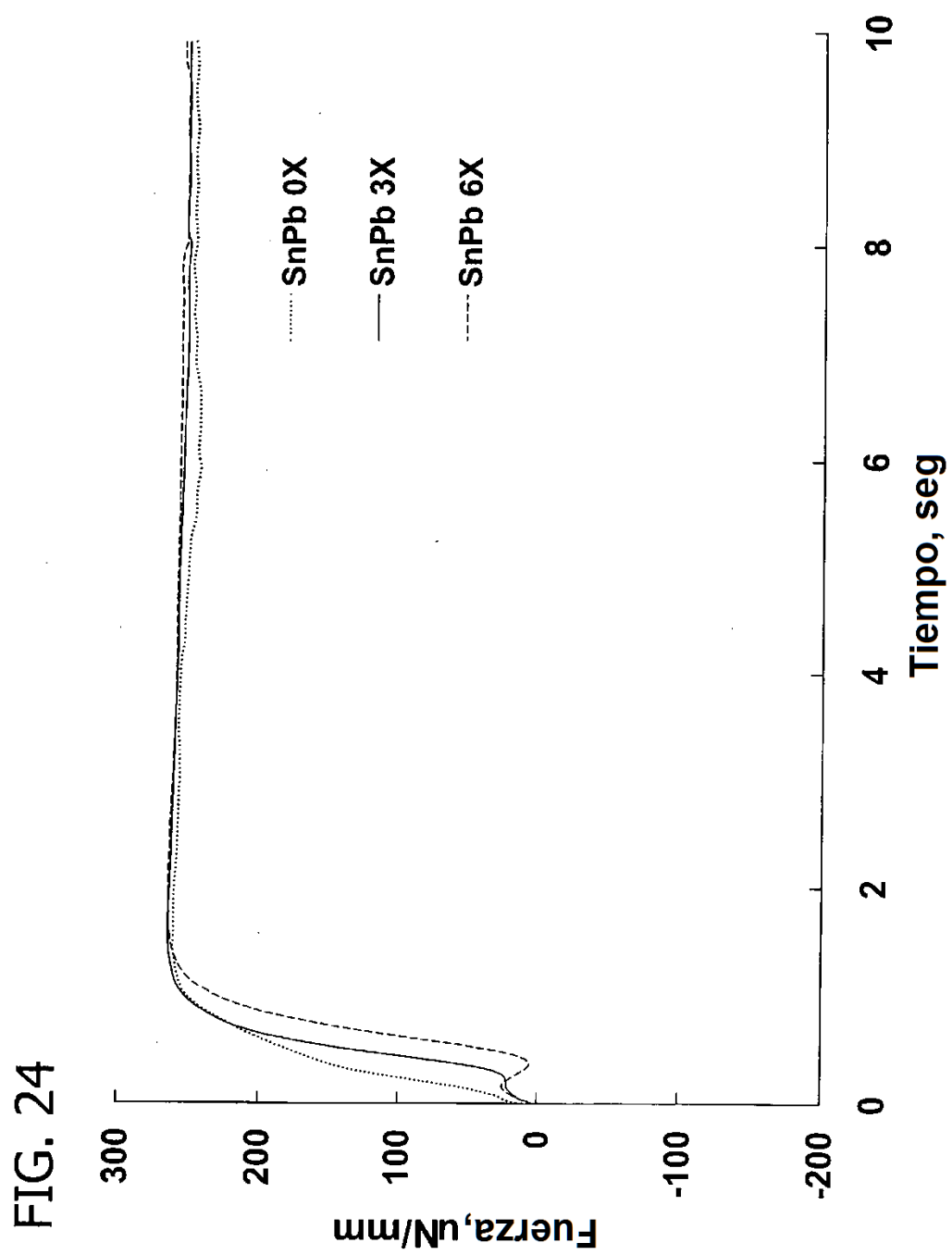


FIG. 23



0,1 mm



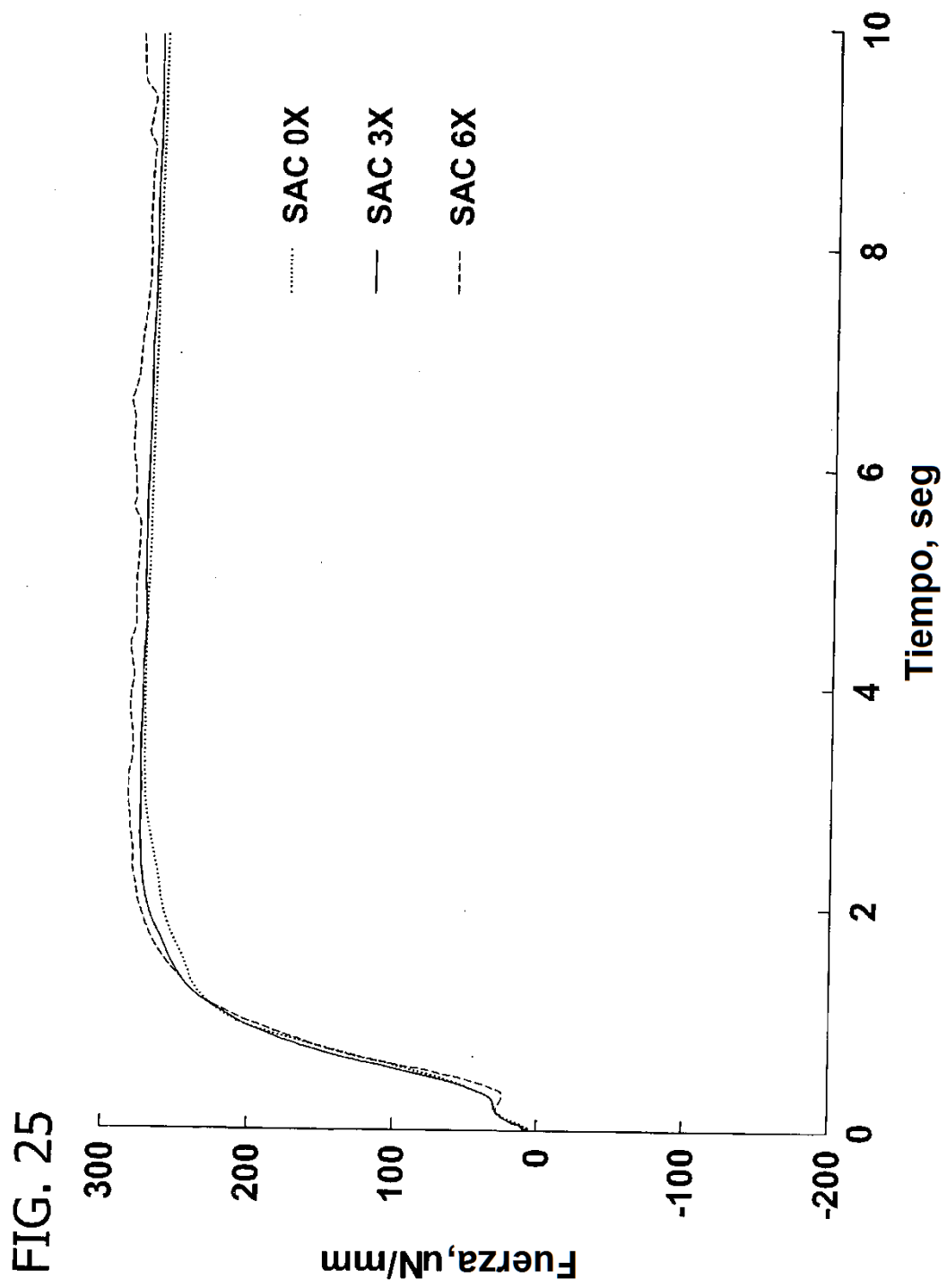


FIG. 26

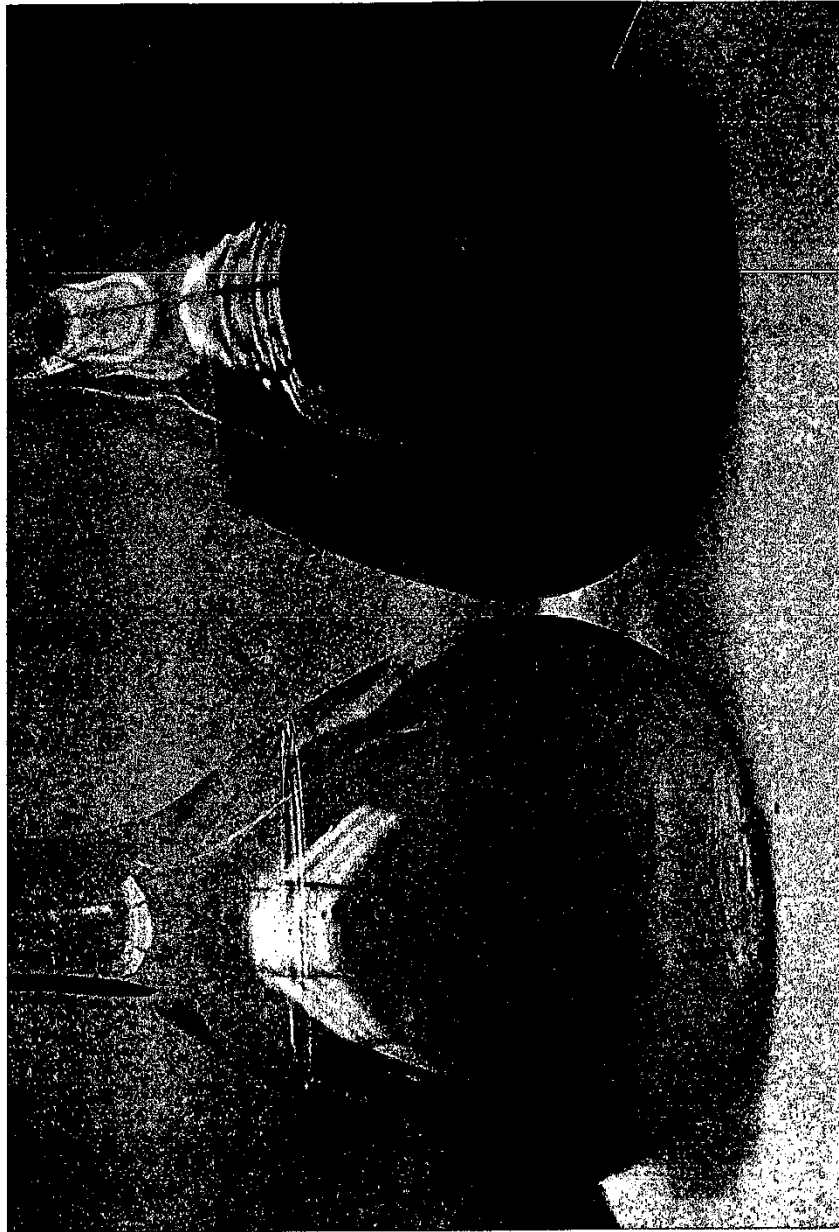


FIG. 27

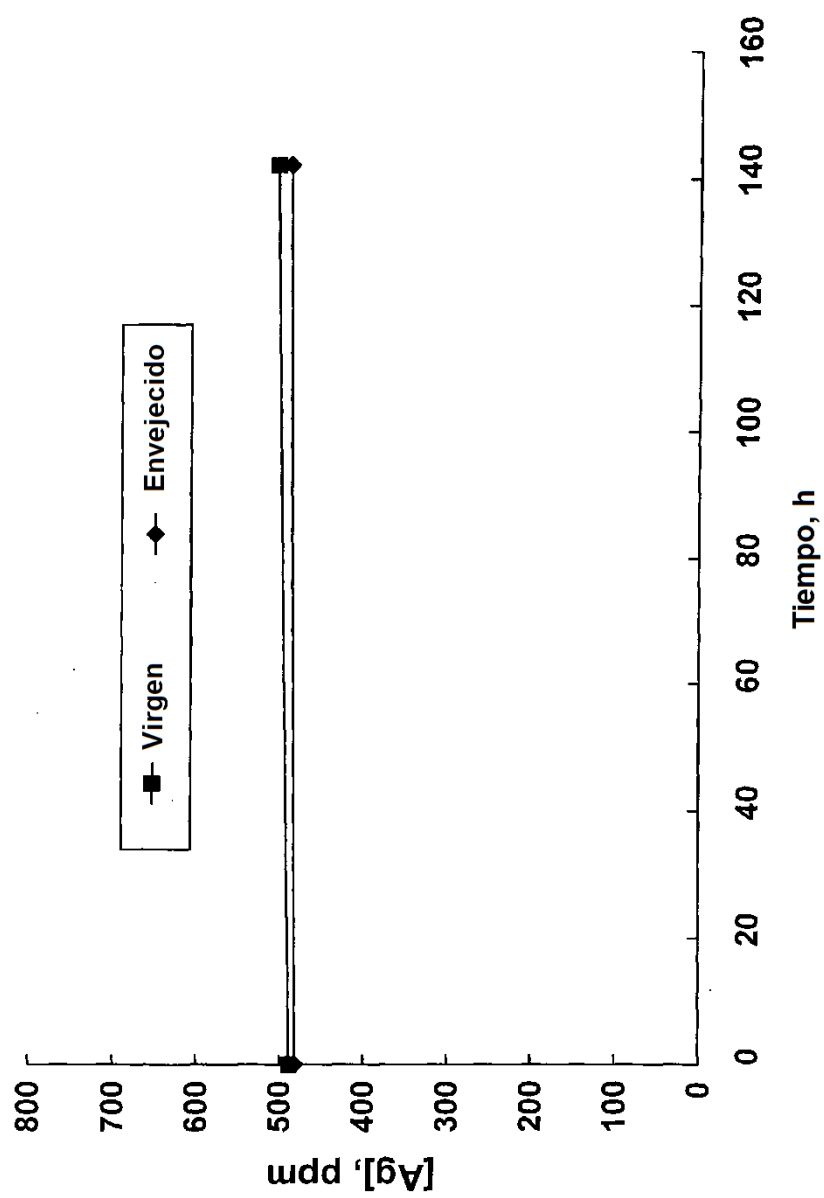


FIG. 28

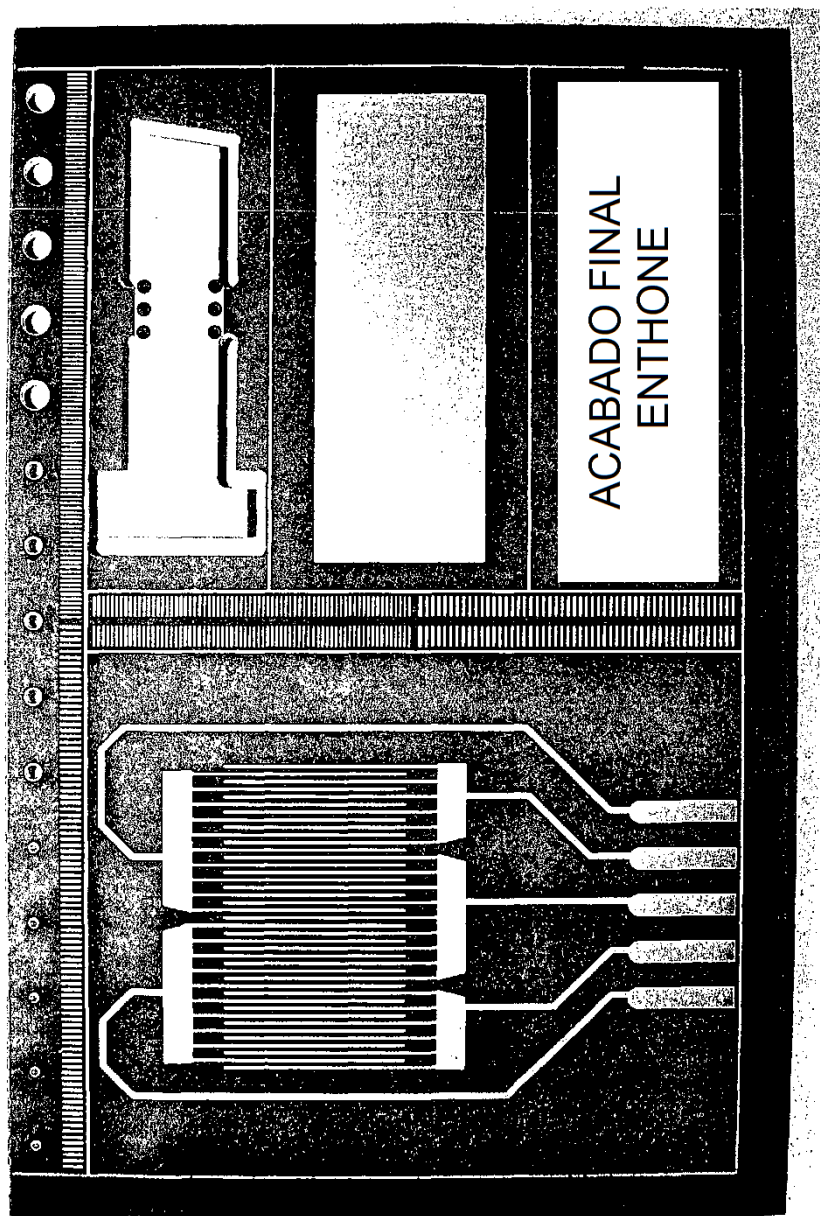
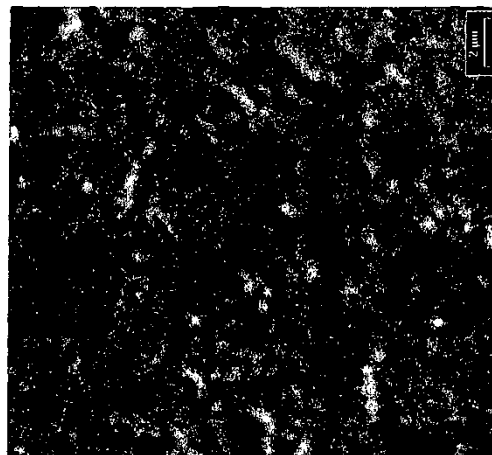
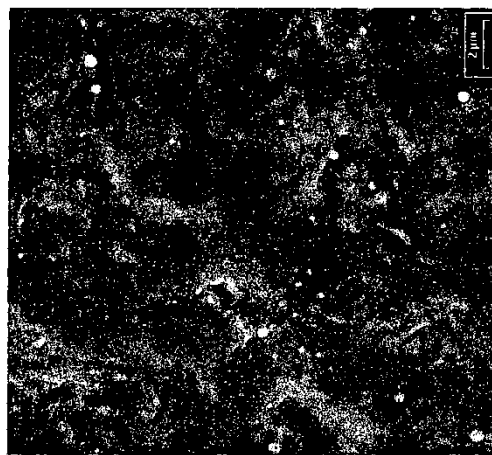


FIG. 29A



0,6 MTO

FIG. 29B



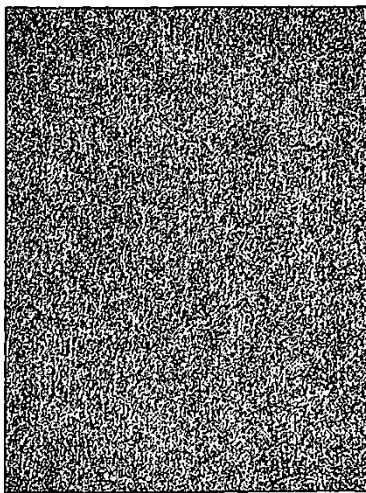
7 MTO

FIG. 29C



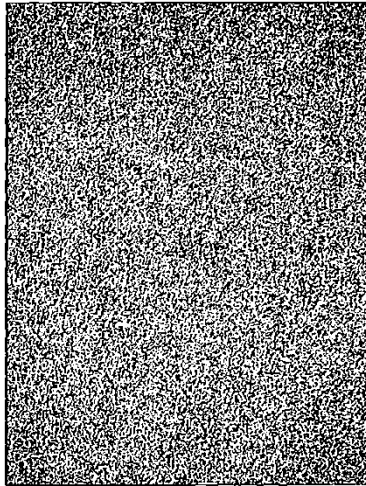
18 MTO

FIG. 30A



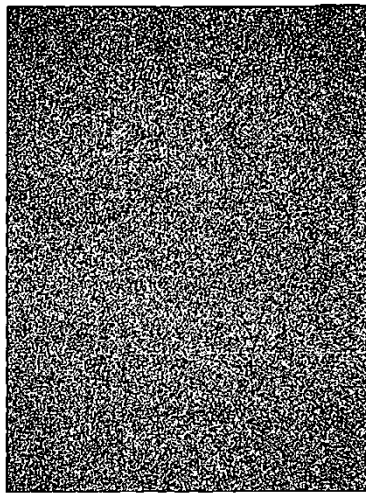
0,6 MTO

FIG. 30B



7 MTO

FIG. 30C



18 MTO

FIG. 31

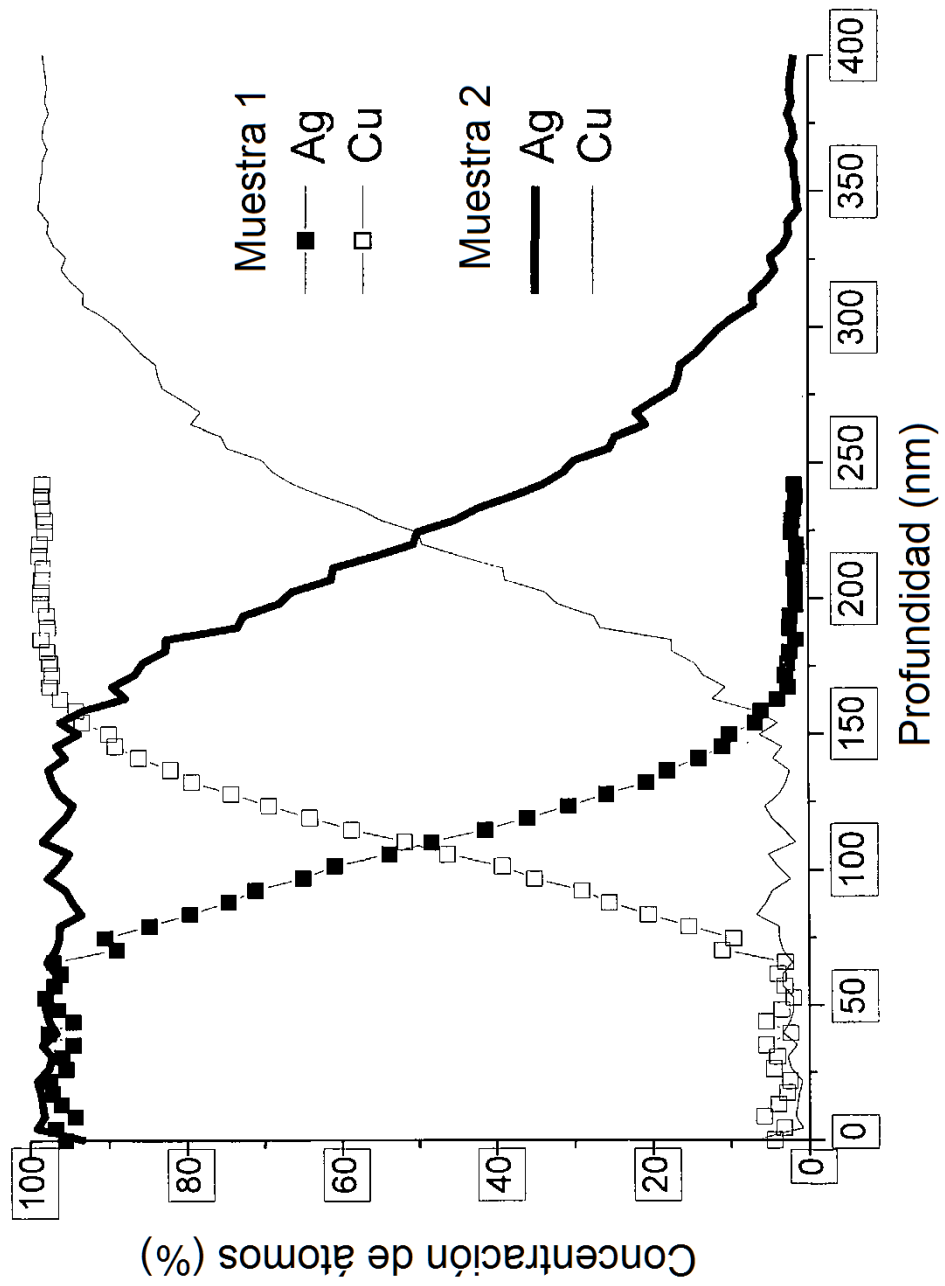
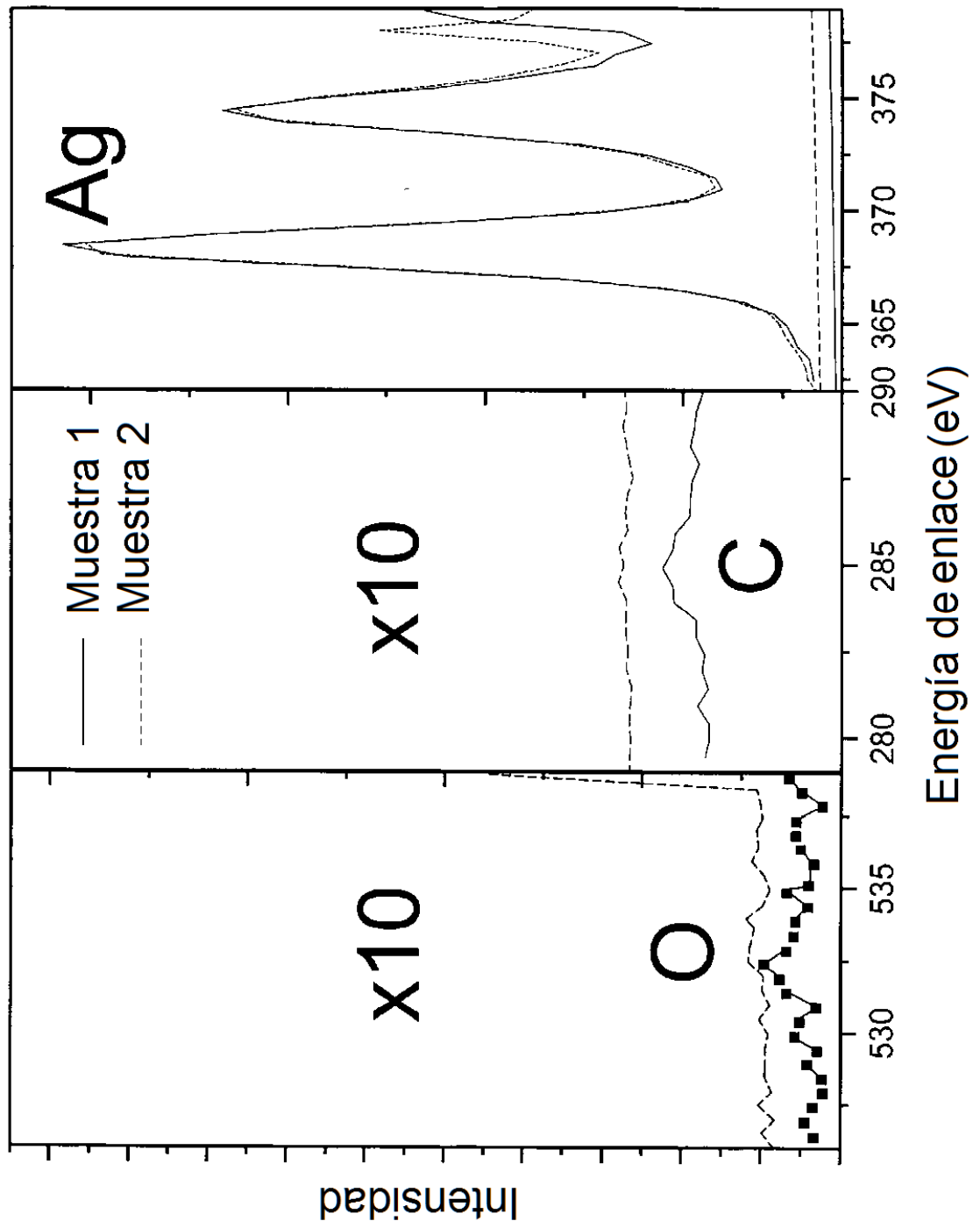


FIG. 32



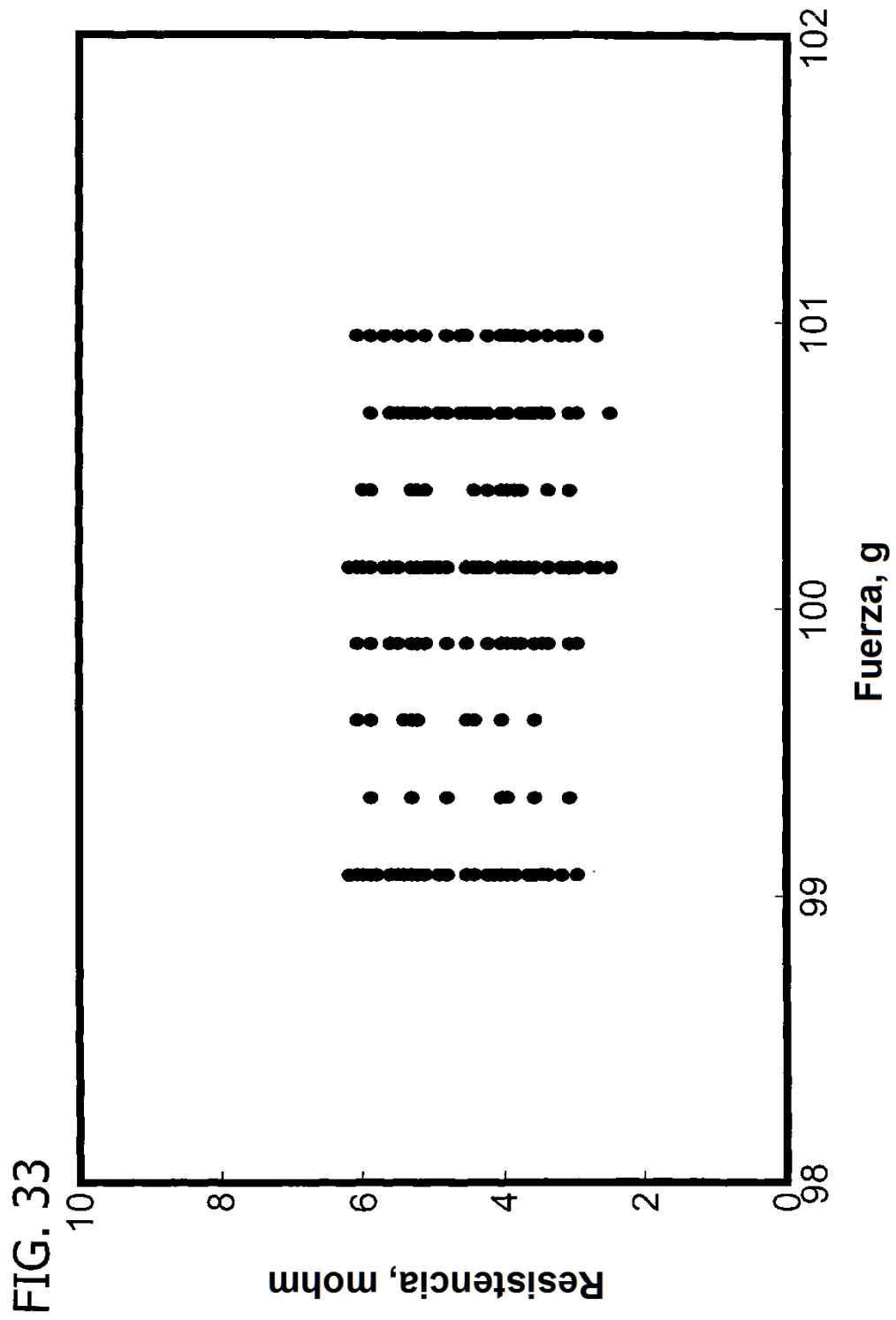


FIG. 34

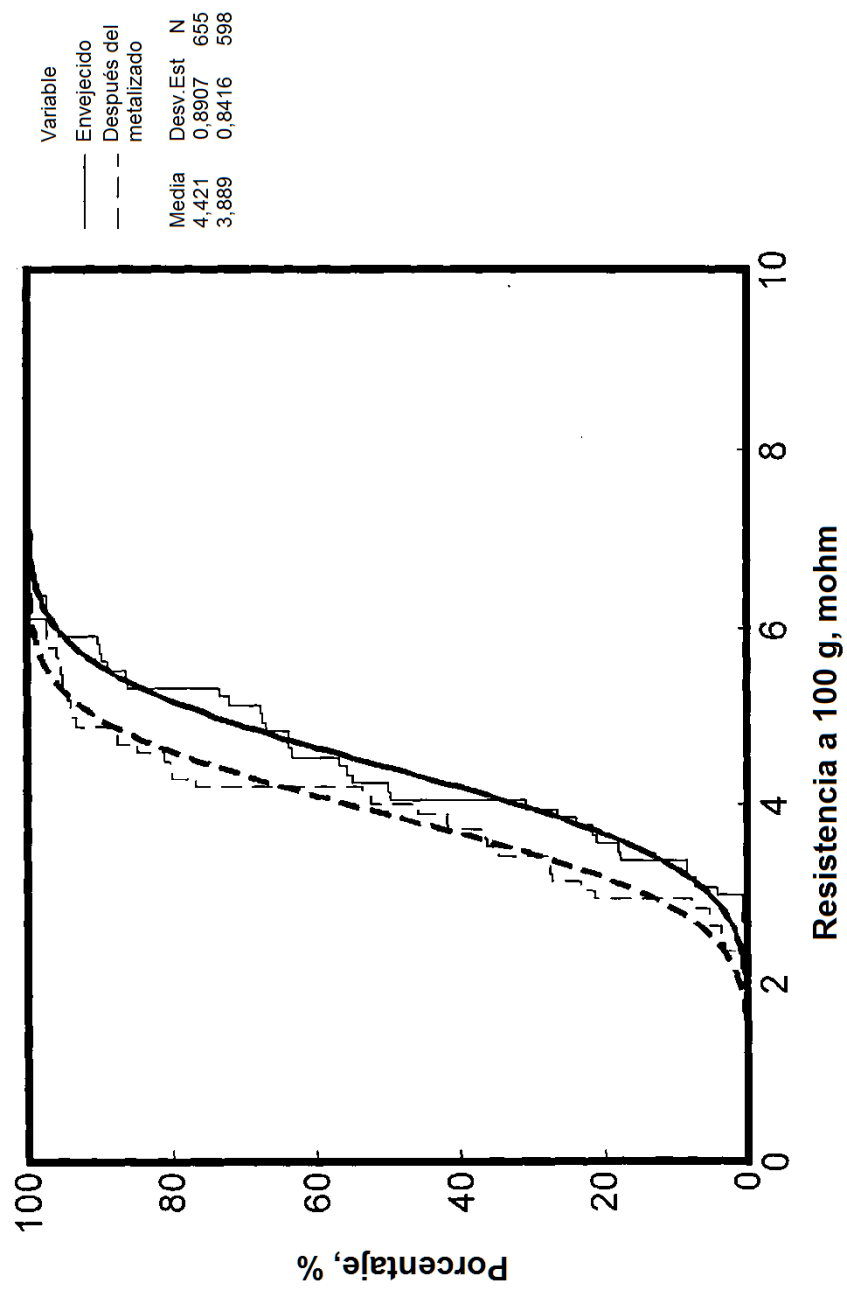


FIG. 35A

100X
original

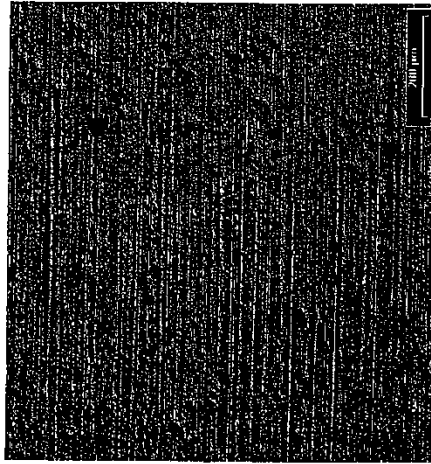


FIG. 35C

500X
original

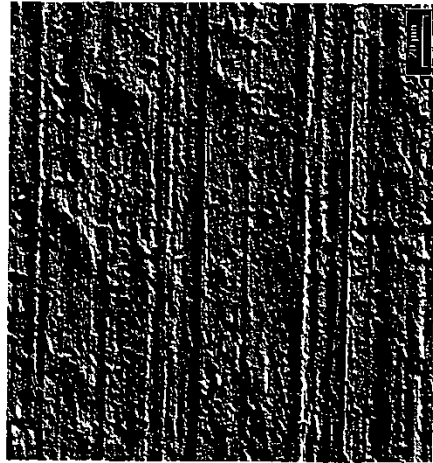


FIG. 35B

2KX
original



FIG. 35D

5KX
original

