

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 750**

51 Int. Cl.:

C23C 18/54	(2006.01)
B23K 35/30	(2006.01)
B23K 35/36	(2006.01)
C23C 18/12	(2006.01)
C23C 18/18	(2006.01)
C23C 18/42	(2006.01)
C23C 18/16	(2006.01)
H05K 3/24	(2006.01)
H05K 3/28	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2009 PCT/US2009/050942**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.04.2010 WO10039324**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2009 E 09818156 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2342372**

54 Título: **Método para mejorar la soldabilidad de una superficie**

30 Prioridad:

02.10.2008 US 244136

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

24.07.2018

73 Titular/es:

**MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**LONG, ERNEST;
TOSCANO, LENORA M.;
MCKIRRYHER, COLLEEN;
ROMAINE, PAUL;
KOLOGE, DONNA;
CASTALDI, STEVEN A. y
STEINECKER, CARL P.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 676 750 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

Método para mejorar la soldabilidad de una superficie

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere de forma general a un método para tratar una superficie, mejorando dicho tratamiento la soldabilidad de la superficie. El método es particularmente útil en la fabricación y ensamblaje de tarjetas de circuitos impresos.

10

Antecedentes de la invención

La soldadura se utiliza generalmente para hacer conexiones mecánicas, electromecánicas o electrónicas en diversos artículos. La distinción entre las funciones esperadas de las juntas es importante ya que cada aplicación presenta sus propios requerimientos específicos en cuanto a la preparación de la superficie. Dentro de las tres aplicaciones de soldadura, la fabricación de conexiones electrónicas es la más exigente.

En la fabricación de un equipo electrónico en el que se utilizan circuitos impresos, las conexiones de los componentes electrónicos para los circuitos impresos se hacen soldando las patillas de los componentes a los agujeros pasantes, rodeando las almohadillas (pad), huellas (land) y otros puntos de conexión (colectivamente, "áreas de conexión"). Normalmente, la conexión tiene lugar a través de diversas técnicas de soldadura.

Para facilitar dicha operación de soldadura, es necesario que el fabricante de circuitos impresos disponga los agujeros pasantes, almohadillas, huellas y otros puntos de conexión para que sean receptivos a los posteriores procesos de soldadura. Por tanto, estas superficies deben ser fácilmente humedecibles con la soldadura y permitir una conexión conductora integrada con las patillas o las superficies de los componentes electrónicos. Dados estos requisitos, los fabricantes de circuitos impresos han diseñado diversos métodos para preservar o potenciar la soldabilidad de las superficies.

Un medio para disponer una buena soldabilidad de las superficies en cuestión es proporcionar a las superficies un revestimiento previo de soldadura. Esto se lleva a cabo normalmente a través de un proceso denominado nivelación de soldadura por aire caliente o a través de algún tipo de proceso de metalizado. En la fabricación de circuitos impresos, sin embargo, este método presenta varios inconvenientes. El uso de nivelación de soldadura por aire caliente puede causar un índice de defectos inaceptablemente alto como consecuencia de los cortocircuitos, en particular, cuando se trata de circuitos pequeños. Si se emplea metalizado, dado que no es fácil proporcionar la soldadura en estas áreas selectivamente, deben metalizarse todas las áreas conductoras de la tarjeta con soldadura provocando problemas graves con la posterior aplicación de la máscara de soldadura. Por otra parte, los procesos mencionados son ineficientes y relativamente caros.

Otro medio para disponer una buena soldabilidad de estas superficies es metalizarlas con un revestimiento de acabado final de un metal precioso, como oro, paladio o rodio. La patente estadounidense No. 5.235.139 (Bengston, et. al.) propone un método para conseguir este acabado final de metal precioso. Bengston, et. al., proponen el metalizado de las áreas de cobre que se van a soldar con un baño de níquel-boro químico, seguido de un revestimiento con metal precioso, como oro. Véase también la patente estadounidense No. 4.940.181 para Juskey, Jr. et al., en cuanto a un proceso similar con directrices sobre el metalizado de cobre químico, seguido de cobre electrolítico, seguido de níquel, seguido de oro como superficie soldable. Dichos procesos funcionan bien pero requieren mucho tiempo y son caros.

Se han realizado varias tentativas para aplicar selectivamente soldadura únicamente en las áreas necesarias. Dichos métodos implican el uso de resistencia al grabado sobre las áreas de conexión metalizadas con soldadura seguida de la separación selectiva de patillas de estaño desde las trazas de cobre antes de aplicar la máscara de soldadura. Véase la patente estadounidense No. 4.978.423 para Durnwith et. al. Véase también la patente estadounidense. No. 5.160.579 para Larson en cuanto a otros procesos de soldadura selectivos.

Soldar directamente superficies de cobre ha resultado difícil e inconsistente. Estos problemas se deben principalmente a la incapacidad para mantener las superficies de cobre limpias y sin oxidación a lo largo de la operación de soldadura. Se han desarrollado diversos tratamientos orgánicos para preservar las superficies de cobre en un estado listo para soldar. Por ejemplo, véase la patente estadounidense No. 5.173.130 (Kinoshita) en la que se ofrecen directrices sobre el uso de ciertos 2-alkylbencimidazoles como preflujos de cobre para preservar la soldabilidad de las superficies de cobre. Se ha demostrado el éxito de tratamientos como los indicados en Kinoshita, sin embargo, existe todavía la necesidad de mejorar la fiabilidad del proceso.

En la patente europea EP-A-1878812 se divulga un método de tratamiento de superficie del cobre. En la patente europea EP-A-1037511 se divulga un tratamiento superficial de cobre para evitar la microfisuración en circuitos flexibles. En la patente internacional WO-A-02/29135 se divulga un método para potenciar la soldabilidad de una superficie.

65

El método para preservar la soldabilidad propuesto en el presente documento es el revestimiento de las superficies de cobre que se van a soldar con una placa de plata antes de soldar. Se ha observado, sin embargo, que cuando se utiliza el método mencionado el revestimiento de plata tiende a corroerse, sobre todo si se expone a entornos que contienen compuestos de azufre. Dicha corrosión puede continuar en las interfaces incluso después de completar la soldadura por lo cual se debilita la conexión de soldadura.

Un objeto de la presente invención es proponer un método para preservar y mejorar la soldabilidad de superficies de cobre metalizando dicha superficie de cobre con una placa de plata por inmersión seguido de un tratamiento posterior, gracias a lo cual la placa de plata es más resistente a la corrosión que los depósitos de plata por inmersión de la técnica anterior y se asegura una unión de soldadura más fuerte y duradera.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para mejorar la soldabilidad de una superficie de metal. Las características preferentes se definen en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención propone el uso de un revestimiento de plata químico o por inmersión como una mejor preservación de la soldabilidad para diversas superficies, en particular superficies de cobre. Se divulgan asimismo composiciones preferentes para depositar el revestimiento de plata. Los procesos de metalizado de plata propuestos producen una placa de plata que es más resistente a la corrosión y la degradación que los depósitos de plata convencionales. El proceso propuesto es un método versátil y económico para preservar eficazmente la soldabilidad de superficie, en particular, superficies de cobre y áreas de conexión de placas de circuitos impresos.

Descripción detallada de la invención

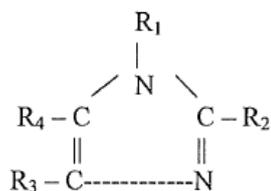
La presente invención propone un proceso para preservar y mejorar la soldabilidad de una superficie metálica, en particular, superficies de cobre. El proceso propuesto comprende las siguientes etapas:

- a) limpieza de las superficies metálicas;
- b) opcionalmente, grabado al aguafuerte de las superficies metálicas;
- c) tratamiento de la superficie metálica con una solución de metalizado de plata química o de inmersión;
- d) tratamiento de la superficie metalizada con plata con una solución que comprende un compuesto mercapto o tio silano.

Preferentemente, la solución de metalizado de plata es una solución de metalizado de plata química o de inmersión. Se ha descubierto que los depósitos de plata por inmersión proporcionan unos excelentes agentes de preservación de la soldabilidad que son particularmente útiles en la fabricación de tarjetas de circuitos impresos. Se ha observado de forma inesperada que la soldabilidad que se puede conseguir con un simple depósito de plata químico o por inmersión en aplicaciones de circuitos impresos excede la que se puede conseguir con los procesos de metalizado con níquel-oro de la técnica anterior, como los descritos en la patente estadounidense No. 5.235.139 y que excede de forma inesperada la que se puede conseguir con otros depósitos por inmersión. Tal como se puede apreciar en los ejemplos que se exponen más adelante, los procesos de la presente invención producen superficies que son muy soldables en condiciones adversas. En las aplicaciones de circuitos impresos, las superficies preparadas de acuerdo con la presente invención son enlazables con hilos. El metalizado por inmersión es un proceso que es el resultado de una reacción de reemplazamiento mediante la cual se disuelve la superficie que se va a metalizar en solución y al mismo tiempo, se deposita el metal desde la solución de metalizado sobre la superficie. El metalizado por inmersión se inicia sin activación previa de las superficies. El metal que se va a depositar es generalmente más noble que el metal de la superficie. Por tanto, el metalizado por inmersión suele ser más fácil de controlar y más rentable que el metalizado químico, que puede requerir sofisticadas soluciones de metalizado auto-catalíticas y procesos de activación de las superficies antes del metalizado. Siendo así, el metalizado de plata por inmersión es preferente en el proceso de la presente invención.

La solución de metalizado de plata contiene generalmente una fuente soluble de iones de plata en una matriz acuosa ácida. La fuente soluble de iones de plata se puede derivar de diversos compuestos de plata. Los autores de la invención han observado que el nitrato de plata es preferente sobre todo. Generalmente, la concentración de plata en la solución de metalizado puede estar dentro del intervalo de 0,1 a 25 gramos por litro, si bien es sobre todo preferente que esté presente en una concentración de 0,5 a 2 gramos por litro. Si viene diversos ácidos son adecuados para su uso en esta formulación, los autores de la invención han observado que ácido metano sulfónico o ácido nítrico son preferentes sobre todo. La concentración del ácido en la solución de metalizado puede oscilar generalmente dentro del intervalo de 1 a 150 gramos por litro, pero se encuentra preferentemente en el intervalo de 5 a 50 gramos por litro.

Los autores de la invención han descubierto que la inclusión de un imidazol o un derivado de imidazol de la fórmula que se expone a continuación tiene un impacto positivo importante en la placa producida con las soluciones de metalizado por inmersión, en particular, las soluciones de metalizado de plata por inmersión utilizadas en los procesos de la presente invención:



donde R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo sustituidos o sin sustituir, grupos arilo sustituidos o sin sustituir, halógenos, grupos nitro e hidrógeno.

5 La inclusión de un imidazol, tal como se ha descrito, abriga el depósito metálico resultante y mejora la integridad y propiedades físicas del depósito metalizado resultante. Por otra parte, el imidazol extiende también la vida útil de la solución de metalizado por inmersión. Los autores de la invención han observado que histidina es un imidazol particularmente preferente para los fines de estos procesos.

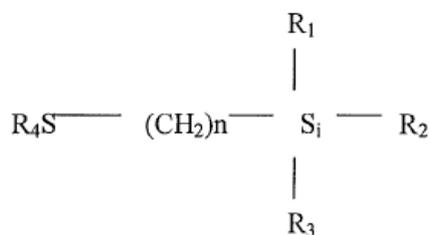
10 La inclusión de imidazoles proporciona significativas ventajas en las soluciones de metalizado por inmersión en general, pero resulta particularmente útil y ventajosa en el metalizado de plata por inmersión. Los autores de la invención han observado que los depósitos de plata derivados de baños de metalizado que contienen imidazoles son más brillantes, lisos y más cohesivos que los metalizados de plata por inmersión depositados a partir de baños que no tienen imidazoles. Por otra parte, los baños de metalizado por inmersión con imidazoles tienen vidas más prolongadas que los baños comparables sin imidazoles.

15 En lo que respecta a las composiciones de plata para inmersión útiles en la presente invención, la solución de metalizado puede contener también opcionalmente y de manera ventajosa un oxidante. Los autores de la invención han observado que los compuestos nitroaromáticos, siendo sobre todo preferentes los compuestos dinítricos, como por ejemplo ácido 3,5-dinitrohidroxibenzoico, son preferentes en este sentido. La concentración de dicho oxidante en la solución puede oscilar en el intervalo de 1,0 a 25 gramos por litro, pero se encuentra preferentemente entre 0,5 y 2 gramos por litro.

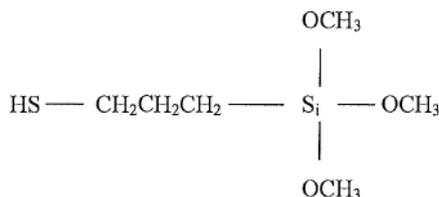
20 La solución de plata para inmersión puede utilizarse en los procesos de la presente invención a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 93 °C (200 °F), pero se emplea preferentemente a entre 27 y 49 °C (80 a 120 °F). El tiempo para la inversión en la solución de metalizado puede oscilar en el intervalo de 1 a 30 minutos, pero preferentemente es entre 1 y 5 minutos.

25 La solución de plata para inmersión de la presente invención se utiliza por tanto para metalizar con una capa fina de plata la superficie que se va a soldar. Se cree que el revestimiento de plata resultante debería tener un espesor de 25,4 nm a 2540 nm (de 1 a 100 micro pulgadas), preferentemente de 254 nm a 1524nm (de 10 a 60 micro pulgadas) de espesor para una mejora eficaz y preservación de la soldabilidad de la superficie. Si bien este proceso es eficaz para soldar muchas superficies, es particularmente útil para soldar superficies de cobre, como por ejemplo áreas de conexión de placas de circuitos impresos.

30 Una vez metalizadas con plata las áreas de conexión, se deberán tratar (poner en contacto) con una solución que comprende compuesto mercapto o tio silano. El mercapto o tio silano orgánico sustituido de la presente invención es preferentemente un mercapto o tio silano orgánico sustituido multifuncional que presenta la siguiente fórmula química:



35 donde R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alcoxi (p.ej., metoxi, etoxi o grupos alcoxi similares), grupos alquilo, grupos arilo y grupos hidrógeno y donde n es un número entero de 1 a 5, pero es preferentemente un número entero de 2 a 3. Un mercapto silano sustituido particularmente preferente es 3-mercapto propil trimetoxi silano;



Los autores de la invención han observado que 3-mercapto propil trimetoxisilano o 3-octanoíltio-1-propiltriatoxisilano son los mercapto o tio silanos sustituidos preferentes sobre todo para su uso en la presente invención. Dichos silanos están distribuidos por G.E. Silicones de Wilton, CT., con el nombre comercial SILQUEST® A-189 Silano y SIQUEST® A599 respectivamente. Otros mercapto o tio silanos sustituidos útiles incluyen (3-mercaptopropil)metil dimetoxi silano distribuido por Fluka Chemie AG de Buchs, Suiza. Los autores de la invención han descubierto de forma inesperada que el grupo mercapto de estos mercapto o tio silanos sustituidos proporciona una protección contra la corrosión significativamente mejor que la que proporcionan otros silanos que no tienen el grupo mercapto o tio sustituido. Por lo tanto, los autores de la invención creen que la sustitución mercapto o tio en el silano proporciona unas mejoras significativas e inesperadas en la protección contra la corrosión y la promoción de la adhesión en relación con los mercapto o tipo silanos no sustituidos.

El mercapto o tio silano sustituido está preferentemente solubilizado con un disolvente apropiado introducido en la solución de tratamiento. La concentración del mercapto o tio silano sustituido en la solución de tratamiento puede estar comprendida entre 0,5 y 10 % en peso, pero es preferentemente de 2 a 4 % en peso. Es posible que los mercapto silano sustituidos, como por ejemplo gamma-mercapto propil trimetoxi silano, no sean solubles en agua en solitario en el grado en que es necesario para la puesta en práctica de la presente invención eficazmente. Los autores de la invención han descubierto que puede ser necesaria una combinación de agua con un disolvente apropiado para solubilizar eficazmente estos mercapto silanos sustituidos en una matriz acuosa. Entre los disolventes apropiados para este fin se incluyen N-metil-2-pirrolidona, butirólactona, éter butílico de dietilén glicol, hexilén glicol, éter monobutílico de etilén glicol y alcoholes. Son preferentes sobre todos como matriz de solubilización para los mercapto silanos sustituidos éter monobutílico de etilén glicol y monoéter glicólico como DOWANOL® DPM distribuido por Dow Chemical Company, pudiéndose utilizar cada uno de ellos con agua o en solitario como matriz de disolvente. Preferentemente, se agrega el mercapto silano sustituido al disolvente (p.ej., éter monobutílico de etilén glicol) y después, si se desea agua, se agrega agua a la mezcla con agitación para formar la solución de tratamiento. Los autores de la invención han observado que una solución acuosa de éter monobutílico de etilén glicol cumple un papel excelente en la solubilización del mercapto silano sustituido y deja detrás un acabado sin manchas cuando se evapora desde la superficie tratada. Asimismo, es aceptable también preparar la solución de post-tratamiento sin agua disolviendo simplemente el silano en uno o más de los disolventes orgánicos enumerados. La concentración del disolvente en el agua, si se utiliza agua, debe ajustarse para solubilizar y/o mantener apropiadamente el mercapto silano sustituido en solución. Los autores de la invención han observado que las relaciones entre agua y la concentración de éter monobutílico de etilén glicol, sobre la base de los porcentajes de volumen de 65/35 to 94/6 son adecuadas para las concentraciones de mercapto silano sustituido de 5 a 0,5 por ciento en volumen. La solución acuosa del mercapto silano sustituido hidrolizará el silano y mejorará su eficacia en el tratamiento de superficies metálicas. El pH de la solución de tratamiento deberá ser menos de 7 y está comprendida preferentemente entre aproximadamente 3 y 5. Los autores de la invención han observado que utilizando una solución acuosa de los disolventes mencionados y el mercapto silano sustituido, la solución de tratamiento alcanzará naturalmente un pH de aproximadamente 4. Se puede utilizar ácido acético para ajustar según sea necesario el pH. La concentración del mercapto o tio silano sustituido puede oscilar entre 0,5 y 10 por ciento en volumen, pero preferentemente es de 2 a 5 por ciento en volumen de la solución de tratamiento. Es sobre todo preferente que el mercapto o tio silano sustituido se disuelva en uno o más de los disolventes orgánicos enumerados sin agua, y en este caso el pH no es un factor.

Una vez aplicado el post-tratamiento de silano de la presente invención, se aclaran preferentemente las superficies tratadas con agua y después se hornean para secarlas a entre aproximadamente 100 °C y 150 °C durante 1 a 30 minutos, preferentemente a entre 130 °C y 150 °C durante aproximadamente 10 minutos.

Aunque se puede aplicar esta técnica de manera ventajosa sobre prácticamente cualquier superficie, es sobre todo útil en la fabricación de tarjetas de circuitos impresos, en particular, máscaras de soldadura sobre tarjetas de cobre desnudo (SMOBC). Por tanto, al fabricar tarjetas SMOBC, se aplica la máscara de soldadura a las superficies de la tarjeta expuesta después y desarrollada para revelar las áreas de conexión. Dichas áreas de conexión son entonces esencialmente las únicas áreas de cobre expuestas sobre la tarjeta, quedando el resto cubierto esencialmente por la máscara de soldadura. Dichas áreas de conexión expuestas se destinan por tanto a ser puntos de unión, en la mayoría de los casos por soldadura, cuando se colocan más tarde los componentes electrónicos sobre la tarjeta más adelante en el ciclo de fabricación. Por lo tanto, la soldabilidad de estos puntos expuestos, generalmente, cobre, debe mejorarse y preservarse.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, estas áreas se limpian entonces preferentemente, utilizando un limpiador ácido y, a continuación, se micro-graban con aguafuerte para preparar la superficie para un metalizado por inmersión aceptable. Siguiendo esta preparación preferente, se sumerge la tarjeta en la solución de metalizado con plata por inmersión, de tal manera que se consigue el depósito de plata en el espesor apropiado y a continuación, se trata con el post-tratamiento explicado en la presente invención.

La invención se describe con mayor detalle, únicamente con fines ilustrativos, en los siguientes ejemplos, que no limitan la invención en sí.

10 EJEMPLO 1

Se procesaron tarjetas de circuito impreso a través de las siguientes etapas:

- a.) Limpiador ácido, 5 minutos, 49 °C (120 °F)
- b.) Aclarado con agua
- 15 c.) Micro-grabado con persulfato sódico/ácido sulfúrico, 1 minuto, 35 °C (95 °F).
- d.) Aclarado con agua
- e.) Metalizado con plata utilizando la siguiente composición:

20	ácido hidroxi etilendiamina tetraacético	1 g/l
	nitrate de plata	2,4 g/l
	IGEPAL® Co730	5,0 g/l
	imidazol	10 g/l
	ácido nítrico	32,0 ml/l

- 25 f.) Aclarado con agua

EJEMPLO II

30 Se trataron tarjetas de circuito impreso tal como se ha señalado en el Ejemplo 1 salvo que, en este caso, después de la etapa (f), se siguieron procesando las tarjetas de circuito impreso del siguiente modo:

g.) tratamiento con una solución acuosa que contenía:

Componente	Concentración (% en peso)
SILQUEST A599®	3 %
SILQUEST A189®	1 %
DOWANOL DPM®	85 %
Agua	11 %

- 35 h). aclarado con agua
- i). Horneado a 140 °C durante 10 minutos.

40 A continuación, se sometieron a prueba las tarjetas de circuito impreso de los Ejemplos I y II en cuanto a su soldabilidad y resistencia a la corrosión en una atmósfera sulfurosa. Las partes tratadas con el post-tratamiento del Ejemplo II presentaron aproximadamente un 80 % menos de corrosión que las del Ejemplo I. Las partes del Ejemplo II también presentaron una mejor soldabilidad en comparación con el Ejemplo I.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para mejorar la soldabilidad de una superficie de metal, comprendiendo dicho proceso:
 - 5 a) contacto de la superficie de metal con una solución de metalizado de plata produciendo así una placa de plata sobre la superficie de metal; y a continuación
 - b) tratamiento de la superficie de metal metalizada con plata con una solución que comprende un mercapto o tio silano sustituido.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la solución de metalizado de plata comprende un material seleccionado del grupo que consiste en imidazoles, bencimidazoles, derivados de imidazol y derivados de bencimidazol.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la solución de metalizado de plata comprende también un oxidante.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde la superficie de metal comprende cobre.
- 20 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde el mercapto o tio silano sustituido se selecciona del grupo que consiste en 3-mercapto propil trimetoxisilano y 3-octanóltio-1-propiltriethoxi silano.
- 25 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4 donde la solución de metalizado de plata comprende un material seleccionado del grupo que consiste en imidazoles, bencimidazoles, derivados de imidazol y derivados de bencimidazol.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 donde la solución de metalizado de plata comprende también un oxidante.
- 30 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7 donde el mercapto o tipo silano sustituido se selecciona del grupo que consiste en 3-mercapto propil trimetoxisilano y 3-octanoóltio-1-propiltriethoxi silano.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 donde la solución comprende un monoéter de glicol.