

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 240**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2006 PCT/US2006/049016**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2007 WO07111671**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2006 E 06848028 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2007931**

54 Título: **Sustrato de poliimida y método de fabricación de la placa de circuito impreso usando el mismo**

30 Prioridad:

**22.03.2006 US 386631**

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

**07.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WOJTASZEK, MARK;  
WATKOWSKI, JAMES;  
LARSON, GARY, B. y  
KUKANSKIS, PETER**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 703 240 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**

Sustrato de poliimida y método de fabricación de la placa de circuito impreso usando el mismo

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método mejorado para metalizar sustratos de polímeros, en particular sustratos de polímeros aromáticos, tales como poliimidadas.

**10 Antecedentes de la invención**

Los sustratos fabricados o que contienen polímeros aromáticos se usan a menudo en la construcción de determinados conjuntos electrónicos, como los envases microelectrónicos. Se ha descubierto que un gran número de polímeros son satisfactorios para su uso como dichos sustratos. Se ha descubierto que las poliimidadas son particularmente adecuadas a este respecto, en parte debido a su excelente estabilidad térmica y resistencia al disolvente. Una poliimida ampliamente usada y disponible en el mercado se comercializa con el nombre comercial Kapton®, disponible en DuPont, Wilmington, Delaware. Otras poliimidadas se comercializan con los nombres comerciales Apical®, disponibles en Kaneka High-Tech Materials y Upilex® y Upimol®, disponibles en Uniglobe Kisco, Inc. y también son ampliamente usadas.

Las poliimidadas se usan ampliamente en aplicaciones de envasado microelectrónico, tales como circuitos flexibles (Flex), circuitos rígidos-flexibles, placas de circuitos impresos (PCB) y circuitos flexibles de múltiples capas, y como capas de pasivación en chips de silicio. Sin embargo, los polímeros aromáticos, como las poliimidadas, por sí mismos tienden a tener una mala adhesión con los metales (como el cobre, el níquel y el oro), que posteriormente se colocan sobre ellos. Además, cuando se usa un metal depositado no electrolíticamente como capa conductora para la deposición adicional de un metal, tal como por deposición electrolítica, la adhesión entre el sustrato de polímero (poliimida), el metal depositado no electrolíticamente y el metal depositado electrolíticamente deben ser suficientemente fuertes. Por lo tanto, ha sido necesario desarrollar determinadas técnicas para mejorar la adhesión entre dichos metales y estos sustratos, y se han adoptado varios métodos para superar este problema de la mala adhesión.

Por ejemplo, se puede usar un adhesivo para unir las capas metálicas a la película de poliimida y, por lo tanto, fabricar películas de polímero revestidas de metal. A continuación, se usa la litografía para estampar la capa de metal. Sin embargo, con estas películas revestidas de metal es difícil lograr una circuitería de línea fina porque el grabado de la capa de metal conduce a cortes (debido al grabado debajo de la máscara) en las líneas del circuito y la capa de metal debe ser relativamente espesa (al menos 15 micrómetros) para tener suficiente resistencia mecánica para el manejo por separado. Además, los adhesivos usados pueden causar dificultades en la perforación con láser de micro-vías.

Otro método usado para mejorar la adhesión entre las capas cubre una poliimida líquida (o su ácido poliámico precursor) sobre una lámina de metal rugosa (por ejemplo, una lámina de cobre), seguida de curado. Sin embargo, la circuitería de línea fina también es difícil de lograr debido al espesor de la lámina metálica.

Otro método más usado para mejorar la adhesión es la pulverización de una capa delgada de níquel y cromo sobre la superficie de poliimida, seguida de la pulverización de una capa delgada de cobre sobre la capa de cromo, que se espesa con electrorecubrimiento. Aunque este método es capaz de producir circuitería de línea fina (mediante el uso de una fotoprotección antes de la etapa de electrorecubrimiento), las etapas de pulverización son costosas y requieren mucho tiempo. El método de pulverización también tiene los problemas del gran tamaño de su aparato, los altos costos y la menor productividad en comparación con otros métodos comúnmente usados.

Por lo tanto, se necesitan esfuerzos adicionales para proporcionar un método mejorado de preparación de un sustrato no conductor para su posterior recubrimiento que supere los inconvenientes de la técnica anterior.

El documento US-A-2004/0069649 divulga un método de producción de placa impresa flexible en el que un sustrato polimérico de resina de poliimida se trata con plasma o radiación ultravioleta de onda corta, el sustrato se acciona con un hidróxido de metal alcalino, luego se imprime níquel no electrolítico sobre la superficie accionada y el cobre se electrorecubre sobre el níquel.

**60 Sumario de la invención**

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método mejorado para preparar un sustrato no conductor para su posterior recubrimiento.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que sea eficiente de usar y que logre la producción de una capa conductora fuerte y adherente sobre el sustrato no conductor.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un procedimiento que produzca circuitos impresos y circuitería plana flexible que sean duraderos y económicos.

5 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una composición mejorada de baño de acondicionamiento y grabado para el sustrato no conductor.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un baño mejorado de recubrimiento de níquel no electrolítico para el recubrimiento sobre sustratos no conductores.

10 Estos y otros objetivos de la invención se logran en el método de la invención, en el que se prepara un sustrato de polímero para el posterior electrorecubrimiento en un procedimiento que comprende las etapas de:

- a) tratar al menos una superficie de un sustrato de polímero con un chorro de plasma o un tratamiento de superficie de descarga corona;
- 15 b) acondicionar y grabar el sustrato de polímero con una solución de grabado que comprende un hidróxido de metal alcalino y paladio iónico;
- c) activar el sustrato de polímero con paladio iónico;
- d) reducir el paladio sobre el sustrato de polímero;
- e) colocar una capa de níquel no electrolítico sobre el sustrato de polímero preparado; y
- 20 f) colocar una capa de cobre no electrolítico sobre la capa de níquel no electrolítico.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferentes

25 En particular, la presente invención se refiere a un método para preparar un sustrato de polímero para el posterior recubrimiento que comprende las etapas de:

- a) tratar al menos una superficie de un sustrato de polímero con un chorro de plasma o un tratamiento de superficie de descarga corona;
- 30 b) acondicionar y grabar el sustrato de polímero con una solución de grabado que comprende un hidróxido de metal alcalino y paladio iónico;
- c) activar el sustrato de polímero con paladio iónico;
- d) reducir el paladio sobre el sustrato de polímero;
- e) colocar una capa de níquel no electrolítico sobre el sustrato de polímero preparado; y
- 35 f) colocar una capa de cobre no electrolítico sobre la capa de níquel no electrolítico.

En una realización preferente, el sustrato de polímero es una película de poliimida.

Una vez que la capa de cobre no electrolítico se ha colocado sobre el sustrato polimérico preparado, el sustrato polimérico preparado puede recubrirse con una capa de cobre electrolítico.

40 Las etapas y procedimientos anteriores se llevan a cabo preferentemente con una o más etapas de lavado (es decir, enjuague), preferentemente con agua desionizada, después de cada etapa, donde se desea eliminar de la superficie del sustrato cualquier contaminante o cualquiera de los materiales o composiciones que han estado en contacto con la superficie del sustrato durante la etapa anterior. La etapa de enjuague asegura que ninguno de estos materiales o composiciones interferirá con los procedimientos o aplicaciones de la etapa siguiente.

50 El procedimiento anterior es especialmente útil para el recubrimiento no electrolítico de una capa metálica conductora a la superficie del sustrato de polímero no conductor, como las placas de circuitos impresos, particularmente las placas de dos lados o de múltiples capas que contienen varios orificios pasantes que se van a recubrir.

Una secuencia de procesamiento típica es la siguiente:

#### (1) Tratamiento de superficie

55 La superficie de poliimida se somete primero a un tratamiento de superficie con plasma o descarga corona para introducir grupos de intercambio iónico en la superficie de la poliimida, que también actúa para aumentar la tensión superficial de la película de poliimida. El uso del chorro de plasma o tratamiento de superficie de descarga corona aumenta la tensión superficial de la película de poliimida desde un intervalo aproximado de 0,05-0,052 N/m (50-52 dinas/cm) a aproximadamente 0,072 N/m (72 dinas/cm).

65 El término "corona" se refiere a las descargas eléctricas que se producen a una presión sustancialmente atmosférica, y se debe distinguir de las descargas eléctricas que se producen bajo el vacío, caracterizadas por un brillo intenso y difuso en el espacio entre el ánodo y el cátodo, a veces llamado descarga "luminosa". Si se usa la descarga corona, al menos una superficie de la película de poliimida se expone a una descarga corona en una atmósfera que contiene preferentemente nitrógeno.

5 El tratamiento con plasma también se puede usar para tratar la superficie de la película de poliimida. El tratamiento con plasma no está particularmente limitado, mientras pueda introducir un grupo de intercambio iónico adecuado en la superficie de la película de poliimida, y puede ser un tratamiento con plasma a presión reducida realizado en un recipiente de vacío a una presión reducida o un tratamiento con plasma a presión normal realizado en o alrededor de una presión atmosférica. Cuando se realiza el tratamiento con plasma a presión normal, el gas a usar no está particularmente limitado, pero los ejemplos de los mismos incluyen aire, argón y nitrógeno, que se emplean típicamente en la técnica. El tratamiento con plasma genera grupos funcionales hidrofílicos, tales como grupos hidroxilo, grupos carboxilo y grupos carbonilo en la superficie de la película de resina de poliimida.

10 En una realización preferente de la invención, el tratamiento con plasma se usa para tratar la superficie de la película de poliimida. Sin embargo, cualquiera de los dos procedimientos es efectivo para modificar, o cebar, una superficie de poliimida para mejorar las propiedades de adherencia y humectabilidad de la superficie.

15 Es preferente procesar la película dentro de las 24 horas posteriores a la aplicación del tratamiento de la superficie para lograr la máxima adhesión.

20 Una vez que se ha aplicado el tratamiento de la superficie, la superficie de poliimida tratada se somete preferentemente a un enjuague con agua para permitir la humectación de la superficie. El enjuague con agua se realiza normalmente durante 30 a 60 segundos a temperatura ambiente.

## (2) Acondicionamiento/grabado

25 El acondicionamiento y/o grabado de la película de poliimida se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 63-74 °C (145-165 °F).

La composición de acondicionamiento/grabado es una solución acuosa que típicamente comprende un hidróxido de metal alcalino en una concentración de 190 a 385 g/l. La composición de acondicionamiento/grabado también puede contener otros ingredientes tales como tensioactivos y disolventes orgánicos.

30 El hidróxido de sodio o hidróxido de potasio graba/suaviza levemente la superficie de poliimida y permite que el paladio se adhiera a la superficie. La presente invención realiza un escenario doble en el que la superficie de la película de poliimida está grabada y el paladio también se aplica a la superficie.

35 Por lo tanto, la solución de grabado y/o acondicionamiento también contiene paladio iónico de 1,0 a 10,0 ppm.

40 La solución de acondicionamiento/grabado puede aplicarse sumergiendo la película de poliimida en un baño de la solución. Como alternativa, la solución de acondicionamiento/grabado puede aplicarse pulverizando una capa de la solución sobre al menos una superficie de la película de poliimida. La superficie o las superficies, que se activarán posteriormente, deben mantenerse en contacto con la solución durante un período de tiempo adecuado, que suele ser un período de 1 a 6 minutos. Los niveles de paladio depositados en la película de poliimida de esta etapa se mostraron en un intervalo de 0,2 a 0,7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

45 Aunque los niveles de adhesión deseados pueden variar dependiendo del uso final de la película de poliimida, en general es preferente lograr niveles de adhesión de aproximadamente 686 N/m (0,7 kgf/cm) de placa a película.

Posteriormente, la superficie de poliimida acondicionada y grabada se somete a un enjuague con agua durante aproximadamente 3-5 minutos a temperatura ambiente para enjuagar la composición de acondicionamiento/grabado de la superficie de la película de poliimida.

## 50 (3) Activación con paladio iónico

A continuación, la película de poliimida se somete a una activación con paladio iónico usando una composición que comprende:

- 55
- a) sulfato de paladio
  - b) preferentemente, un tampón alcalino tal como borato.
  - c) un quelante tal como aminopiridina o equivalente.
  - d) un hidróxido de metal alcalino

60 La concentración de paladio en la composición puede variar de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 ppm en el baño de trabajo. La película de poliimida se sumerge en el baño de paladio iónico durante aproximadamente 1-6 minutos a una temperatura de aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente 60 °C (140 °F). El pH del baño de activación de paladio iónico debe ser alcalino para obtener resultados óptimos y típicamente está en el intervalo de 9,5 a 12,0, preferentemente aproximadamente 11,2.

65

## ES 2 703 240 T3

Durante el tratamiento de activación con paladio iónico, la película de poliimida cambia de color de un amarillo canario ligeramente translúcido a marrón claro. Se encontró que el nivel de paladio en el depósito se encontraba en un intervalo de 0,6 a 6,2 ug/cm<sup>2</sup>.

5 El movimiento de la solución es necesario para lograr resultados óptimos.

Después de la activación con paladio, la superficie de poliimida se somete nuevamente a un enjuague con agua. El enjuague con agua se realiza a temperatura ambiente durante aproximadamente un minuto y es un enjuague suave para limpiar los residuos de la superficie de la película de poliimida.

10 (4) Aceleración o reducción

A continuación, se realiza una etapa de aceleración o reducción en la superficie activada de la película de poliimida. La composición del baño de aceleración o reducción típicamente comprende:

15 (a) un agente reductor tal como hipofosfito de sodio

La composición del baño tiene típicamente un pH de 5,0 a 5,5 y se aplica a una temperatura de aproximadamente 38-43 °C (100-110 °F) durante un período de 1-5 minutos. La etapa de reducción permite que se produzca la reducción de paladio en la superficie de la película.

25 Para eliminar las partículas de la solución de reducción, puede ser necesaria la filtración. Si se usa, esta etapa se realiza típicamente por recirculación a través de una unidad de tipo bote, aunque otros medios de filtración de solución también serían conocidos por los expertos en la técnica.

Una vez que se ha realizado la etapa de aceleración o reducción, se realiza nuevamente un enjuague con agua. El enjuague con agua se realiza típicamente a temperatura ambiente durante aproximadamente un minuto, y es un enjuague suave que limpia cualquier posible residuo de la superficie de la película de poliimida.

30 (5) níquel no electrolítico

A continuación, la película de poliimida preparada se recubre con una solución de níquel no electrolítico. Una solución de níquel no electrolítico adecuada está disponible en MacDermid, Inc. con el nombre comercial Macuplex® J64. Sin embargo, la mayoría de las soluciones de níquel no electrolítico disponibles en el mercado funcionarán.

35 La solución de níquel no electrolítico comprende típicamente:

- 40 a) sal de níquel
- b) amoníaco o un hidróxido de metal alcalino
- c) un agente reductor de hipofosfito
- d) quelantes como el ácido cítrico.

45 La solución de níquel no electrolítico preferente contiene 6,0 a 12,0 g/l de cloruro de amonio, más preferentemente aproximadamente 12 g/l de cloruro de amonio, lo que ayuda en la adhesión del níquel no electrolítico a la película de poliimida. El níquel no electrolítico se aplica típicamente a una temperatura de 29-32 °C (85-90 °F), y los inventores de la presente invención han descubierto que temperaturas más bajas también ayudan con la adhesión del níquel no electrolítico a la película de poliimida.

50 Se observa un color mate gris oscuro si la adhesión del níquel no electrolítico a la película de poliimida es buena. Cuando se observa una superficie brillante, la adhesión puede verse comprometida.

El níquel no electrolítico tiene preferentemente una química de tipo bajo en fósforo y típicamente contiene 3-5 por ciento de fósforo en el depósito. El espesor de la capa depositada es típicamente de  $12,7 \times 10^{-8}$  a  $25,4 \times 10^{-8}$  m (5-10 micropulgadas).

55 Una vez que se ha aplicado la capa de níquel no electrolítico, se realiza un enjuague con agua suave durante aproximadamente 1 minuto a temperatura ambiente.

60 (6) Cobre no electrolítico

Una vez que el níquel no electrolítico se ha colocado sobre el sustrato de poliimida preparado, el cobre no electrolítico se coloca sobre la parte superior del níquel no electrolítico.

65 La solución de cobre no electrolítico comprende típicamente

- a) sal de cobre
- b) hidróxido de metal alcalino
- c) formaldehído
- d) quelantes

5 Una solución de cobre no electrolítico adecuada está disponible en MacDermid, Inc. con el nombre comercial M-15. Sin embargo, la mayoría de las soluciones de cobre no electrolítico disponibles en el mercado funcionarán.

10 Se observa un aspecto de cobre opaco una vez que el cobre no electrolítico se ha colocado sobre la película de poliimida recubierta con níquel. Si se observa un aspecto de cobre brillante, se puede reducir la adhesión al sustrato.

15 Si bien la temperatura de la solución de cobre no electrolítico no es crítica, es preferente que esté dentro del intervalo de 29-46 °C (85-115 °F). El espesor del depósito de cobre no es crítico y depende de las necesidades específicas del cliente. Sin embargo, típicamente el espesor del depósito de cobre es menor que  $12,7 \times 10^{-8}$  m (5-10 micropulgadas). Después del recubrimiento del cobre no electrolítico, la superficie se enjuaga entonces con un enjuague con agua suave durante aproximadamente 1 minuto a temperatura ambiente.

20 Una vez que el cobre no electrolítico se ha colocado sobre la película de poliimida, la película de poliimida está lista entonces para el recubrimiento electrolítico de cobre. Las composiciones de baño de recubrimiento de cobre no electrolítico son conocidas en la técnica y serían utilizables en la práctica de la presente invención.

25 Los inventores de la presente invención han observado que la etapa de acondicionamiento realizada sin tratamiento con plasma alcanza el nivel deseado de adhesión, mientras que la etapa de tratamiento con plasma sola sin la etapa de acondicionamiento no alcanza el nivel deseado de adhesión. Sin embargo, se obtienen niveles de adhesión óptimos cuando se utilizan tanto el tratamiento con plasma como la etapa de acondicionamiento.

30 El uso del activador de paladio en la solución de acondicionamiento y grabado de la invención y la inclusión de cloruro de amonio en el baño de recubrimiento de níquel no electrolítico proporciona una mayor adhesión del sustrato de poliimida a las capas metálicas posteriormente recubiertas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para metalizar un sustrato de polímero que comprende las etapas de:
  - 5 a) tratamiento de superficie del sustrato de polímero con un tratamiento con plasma o de superficie de descarga corona;
  - b) acondicionar y grabar el sustrato de polímero con una solución de grabado que comprende un hidróxido y paladio iónico;
  - 10 c) activar el sustrato de polímero con paladio iónico;
  - d) reducir el paladio sobre el sustrato de polímero;
  - e) colocar una capa de níquel no electrolítico sobre el sustrato de polímero preparado; y
  - f) colocar una capa de cobre no electrolítico sobre la capa de níquel no electrolítico.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el sustrato de polímero es una película de poliimida.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la superficie se trata con plasma.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la etapa de acondicionamiento y grabado se realiza a una temperatura de 63-74 °C (145-165 °F).
- 20 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el hidróxido en la solución de grabado se selecciona de entre el grupo que consiste en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, hidróxido de litio o hidróxido de tetrametilamonio.
- 25 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución de grabado comprende 1,0 a 10 ppm en volumen del paladio.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución activadora comprende paladio.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el paladio está presente en la solución activadora a una concentración de 20 a 100 ppm.
- 30 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el pH de la solución activadora está entre 9,5 y 12,0.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución de níquel no electrolítico comprende 6,0 a 12,0 g/l de cloruro de amonio.
- 35 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, donde la solución de níquel no electrolítico comprende aproximadamente 6 g/l de cloruro de amonio.