

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 398**

51 Int. Cl.:

**C23F 1/02** (2006.01)  
**C23F 1/44** (2006.01)  
**H05K 3/18** (2006.01)  
**H05K 3/24** (2006.01)  
**H05K 3/26** (2006.01)  
**C23C 18/18** (2006.01)  
**C23C 18/32** (2006.01)  
**C23C 18/50** (2006.01)  
**C23F 1/30** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2015 PCT/EP2015/050612**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15124331**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2015 E 15700572 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3108032**

54 Título: **Procedimiento de pretratamiento para recubrimientos no electrolíticos**

30 Prioridad:

**21.02.2014 EP 14156103**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.05.2019**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Erasmusstraße 20  
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**JANSSEN, BORIS ALEXANDER y  
LAUTAN, DONNY**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 712 398 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

Procedimiento de pretratamiento para recubrimientos no electrolíticos

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de acabado de superficies en la fabricación de placas de circuitos impresos (PCB), sustratos IC, microchips y dispositivos electrónicos relacionados. El procedimiento de acuerdo con la presente invención se usa para suprimir el revestimiento extraño o salteado metálico o de aleación metálica sobre un sustrato que tiene una superficie modelada de cobre después de activar con iones de metales nobles cuando se deposita una capa de metal o de aleación metálica mediante un recubrimiento no electrolítico (autocatalítico) sobre el mismo.

**10 Antecedentes de la invención**

Los procedimientos de acabado de superficies para la deposición de metales en la fabricación de placas de circuitos impresos, sustratos IC, microchips y dispositivos electrónicos relacionados se emplean para proporcionar áreas de superficie ligables y/o soldables en las que los componentes activos y pasivos pueden ponerse en contacto mecánica y eléctricamente con dispositivos electrónicos. Los procedimientos de acabado de superficies aplicados con frecuencia son los procedimientos ENIG (del inglés "Electroless Nickel Immersion Gold", Niquelado-Dorado Químico por Inmersión) y los procedimientos Ni/Pd(/Au). En ambos tipos de procedimientos, se activa una superficie de cobre de un dispositivo electrónico con una composición de activación que contiene iones de metales nobles, seguido de una deposición química (autocatalítica) de una capa de metal o aleación metálica sobre la misma.

20 Antes del recubrimiento no electrolítico del, p. ej., níquel se requiere la activación de una superficie de cobre porque el cobre está clasificado como un metal no catalítico para la deposición química de, por ejemplo, el níquel depositado a partir de electrolitos que contienen hipofosfito (W. Riedel, Electroless Nickel Plating, ASM International, reimpresión 1998, p.189). El propósito de la etapa de activación es depositar por inmersión un revestimiento de un catalizador sobre la superficie de cobre. El catalizador reduce la energía de activación y permite que un metal, tal como el níquel, o una aleación metálica, tal como una aleación de níquel-fósforo, se deposite en la superficie de cobre mediante recubrimiento no electrolítico. Ejemplos de catalizadores adecuados son paladio y rutenio (Printed Circuits Handbook, Ed.: C. F. Coombs, Jr., McGraw-Hill, 2001, p. 32.3). Usualmente, sobre la superficie de cobre se reviste por inmersión una capa semilla de paladio, en la que los iones de paladio se depositan sobre la superficie de cobre, son reducidos por el cobre a paladio en estado metálico, y los iones de cobre se liberan en el baño de revestimiento por inmersión. La superficie de cobre se reviste a continuación con paladio metálico que sirve como semilla/catalizador para el siguiente recubrimiento no electrolítico de un metal o aleación metálica.

35 Es importante enjuagar cuidadosamente el sustrato entre la activación de la superficie de cobre con iones de metales nobles y el recubrimiento no electrolítico con un metal o aleación metálica para eliminar todos los iones de metales nobles en exceso. De lo contrario, los precipitados formados de, por ej., hidróxidos de metales nobles pueden conducir a la deposición extraña (no controlada) de metales o aleaciones metálicas alrededor de elementos de cobre individuales en la superficie del sustrato, superficies hechas de materiales plásticos y otros materiales dieléctricos.

40 La frase "materiales plásticos" comprende laminados de PCB descubiertos, máscaras antisoldantes y resistencias fotosensibles, tales como las resistencias de película seca. Otros materiales que pueden verse afectados por dicha deposición incontrolada de iones de metales nobles o sus precipitados comprenden dióxido de silicio, silicio y vidrios no metálicos.

45 Los precipitados de iones de metales nobles actúan como semillas/catalizadores para la deposición incontrolada y no deseada de un metal o aleación metálica durante el recubrimiento no electrolítico. Los fenómenos típicos de revestimiento extraño de metales o aleaciones metálicas son, por ejemplo, puentes de níquel y pies de níquel formados durante el recubrimiento no electrolítico de níquel. El revestimiento extraño conduce, por ejemplo, a cortocircuitos, especialmente en circuitos de alta densidad con anchos de línea y espacio de 50  $\mu\text{m}$  o menos. Los depósitos extraños de metales o aleaciones metálicas tienen una adherencia débil en las superficies de los laminados y las máscaras antisoldantes y pueden fracturar el PCB y, luego, causar también cortocircuitos en otras ubicaciones del PCB. Los puentes de metales y aleaciones de metales entre las almohadillas de contacto de cobre individuales o las zanjas de cobre pueden dar como resultado directamente cortocircuitos. Los pies de metales y aleaciones de metales alrededor de las almohadillas de contacto de cobre en los circuitos de líneas finas también pueden causar cortocircuitos al unir por puenteo las almohadillas de contacto de cobre individuales.

El problema del revestimiento extraño, particularmente de níquel, se conoce en la técnica anterior y se describen diferentes enfoques para este problema:

55 El documento US 2001/0040047 enseña un método que reduce los puentes que pueden ocurrir durante el revestimiento. Dicho método comprende las siguientes etapas: poner en contacto un sustrato en el que se ha trazado un circuito con un agente de hinchamiento, tratar el sustrato con una composición de un permanganato

alcalino, una sal de cromato o clorito, seguido por la aplicación de una capa de metal sobre la parte tratada del sustrato en el que se ha trazado un circuito. El método es una alternativa al procedimiento de acuerdo con la presente invención ya que no se aplica ninguna activación con iones de un metal noble.

5 El documento US 2008/0073614 A1 describe un decapante ácido del paladio metálico que comprende al menos 500 mg/L de tiourea. Tal decapante no es adecuado para eliminar selectivamente los iones de paladio o sus precipitados y da como resultado un revestimiento salteado no deseado (Ejemplo 5).

El documento de patente EP 0707093 describe un agente activante que activará selectivamente las superficies de cobre para el niquelado químico y, por lo tanto, minimizará o eliminará el revestimiento extraño. Dicha composición activante comprende un compuesto de imidazol y puede contener además iones de paladio.

10 El exceso de iones de metales nobles durante la activación de una superficie de cobre tiende a hidrolizarse en la o las etapas de enjuague aplicadas antes del recubrimiento no electrolítico de níquel y forma precipitados que contienen metales nobles. Dichos precipitados se pueden adsorber en áreas superficiales del sustrato que están hechas de plástico u otros materiales dieléctricos o pueden ser atrapados en cavidades formadas entre características estructurales hechas de cobre y plástico u otros materiales dieléctricos, por ej., laminados,  
15 fotorresistencias y/o máscaras antisoldantes en la superficie del sustrato. Dichos precipitados se pueden reducir a metal noble en estado metálico mediante el agente reductor presente en el baño de revestimiento de metal o aleación metálica utilizado para depositar la capa de metal o aleación metálica sobre el sustrato (paso iv del procedimiento de acuerdo con la presente invención). En tales precipitados de metales nobles reducidos se producirá el revestimiento de metal o aleación metálica. Si el metal noble reducido está presente en las áreas de  
20 superficie del sustrato diferentes de la superficie de cobre, se puede producir un revestimiento extraño no deseado de metal o de aleación metálica y provocar cortocircuitos no deseados.

Después de la activación con iones de metales nobles se aplica una etapa de enjuague con el fin de eliminar todo el exceso de iones de metales nobles antes de poner en contacto el sustrato con la composición de recubrimiento no electrolítico de metal o aleación metálica. Por otro lado, la hidrólisis y la precipitación de iones de metales nobles se  
25 producen preferiblemente durante tales etapas de enjuague. Por lo tanto, usualmente al menos se realiza una etapa de enjuague en una disolución de enjuague que consiste en ácido sulfúrico diluido. Pero en el caso de circuitos de alta densidad, el enjuague con ácido sulfúrico no es suficiente para suprimir el revestimiento extraño de metal o aleación metálica.

30 En el documento EP 2233608 A1 se describe otro método para suprimir el revestimiento extraño de metal o aleación metálica. Después de la activación del sustrato con iones de metales nobles y antes del niquelado químico, el sustrato se pone en contacto con una composición acuosa que comprende un ácido aminocarboxílico orgánico.

35 En el documento US 5.843.538 A se describe un método para depositar una aleación de níquel sobre un sustrato metálico mediante recubrimiento no electrolítico. El sustrato se pone en contacto, en este orden, con una disolución acuosa que contiene un ácido orgánico y un fluoro-tensioactivo, luego con una disolución activante que comprende iones paladio y luego con un baño de niquelado químico que comprende tiourea como aditivo estabilizante.

40 En el documento US 2013/0058062 A1 se describe un tratamiento para la separación de paladio. Después de la activación con iones de paladio, se pone en contacto una superficie de cobre con una disolución alcalina que comprende un compuesto de azufre. Tales disoluciones alcalinas suprimen el revestimiento extraño, pero dan lugar a un revestimiento salteado no deseado de la superficie de cobre, es decir, el paladio también se elimina de la superficie de cobre donde debería permanecer para iniciar el niquelado químico (Ejemplos 9 y 10).

En el documento US 2005/0109734 A1 se describe un decapante para metales tales como paladio que comprende ácido clorhídrico y tiourea. Este decapante se aplica para eliminar los óxidos de la superficie de metales tales como el paladio antes del decapado del paladio metálico. Por consiguiente, dicho agente decapante no es adecuado para eliminar selectivamente paladio metálico de un sustrato sin provocar un revestimiento salteado no deseado.

45 Además, los iones de paladio o los precipitados formados de los mismos se adsorben en las almohadillas de contacto de cobre y no deben eliminarse antes del recubrimiento no electrolítico con el fin de evitar el revestimiento salteado. El revestimiento salteado es un fenómeno no deseado en el que se produce un revestimiento metálico incompleto en las almohadillas de contacto de cobre. En consecuencia, tal revestimiento salteado da como resultado una capa de metal o aleación metálica interrumpida en la parte superior de las almohadillas de contacto de cobre y  
50 conduce a fallos durante la unión y la soldadura.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una vista superior de una almohadilla de unión de cobre recubierta con un metal (o aleación metálica) 2 depositado por revestimiento autocatalítico en un sustrato de PCB 1 con un revestimiento extraño no deseado 3 (Ejemplos 1 y 2).

55 La Figura 2 muestra una vista superior de una almohadilla de unión de cobre recubierta con un metal (o aleación metálica) 2 depositada por revestimiento autocatalítico en un sustrato de PCB 1 con un revestimiento salteado no

deseado 4, es decir, una capa de metal (o aleación metálica) interrumpida en la parte superior de la almohadilla de contacto de cobre (Ejemplos 3 a 5 y 9 a 10).

La Figura 3 muestra una vista superior de una almohadilla de unión de cobre recubierta con un metal (o aleación metálica) 2 depositada por revestimiento autocatalítico en un sustrato de PCB 1. No se observa ni un revestimiento extraño no deseado ni un revestimiento salteado no deseado (Ejemplos 6 a 8).

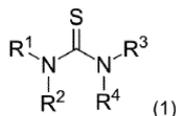
### Objetivo de la presente invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el recubrimiento no electrolítico (autocatalítico) de una capa de metal o aleación metálica sobre un sustrato que comprende una superficie de cobre que suprime la formación no deseada de metales o aleaciones metálicas extrañas entre características individuales de dicha superficie de cobre, tales como almohadillas de contacto de cobre, y al mismo tiempo da como resultado una capa de metal o aleación metálica sin interrupciones en la parte superior de dichas características individuales de la superficie de cobre.

### Sumario de la invención

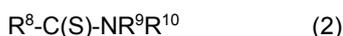
Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento para el recubrimiento no electrolítico (autocatalítico) de metales o aleaciones metálicas de acuerdo con la presente invención que comprende, en este orden, las etapas de

- i. Proporcionar un sustrato que comprende una superficie modelada de cobre,
- ii. Poner en contacto dicho sustrato con una composición que contiene iones de un metal noble; seguidamente
- iii. Poner en contacto dicho sustrato con una composición acuosa de pretratamiento que comprende un ácido, una fuente de iones haluro y un aditivo seleccionado del grupo que consiste en tiourea, compuestos de acuerdo con la fórmula (1)



en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido, y R<sup>4</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido y -N(R<sup>7</sup>)-C(S)-NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> en donde R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido,

compuestos de acuerdo con la fórmula (2)



en donde R<sup>8</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido y R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido y polímeros que comprenden grupos tiourea en los que la concentración de dicho aditivo varía de 1 a 200 mg/L; y en donde el valor de pH de la composición acuosa de pretratamiento es ≤ 3, y

- iv. Depositar una capa de metal o aleación metálica sobre dicho sustrato mediante recubrimiento no electrolítico (autocatalítico) utilizando un baño de revestimiento.

El revestimiento extraño no deseado y el revestimiento salteado de un metal o aleación metálica depositada por recubrimiento no electrolítico (autocatalítico) se pueden suprimir con éxito cuando se aplica el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

La deposición de iones de metales nobles o precipitados formados a partir de ellos sólo se producirá sobre las áreas de la superficie del sustrato que comprendan una superficie de cobre designada para el recubrimiento no electrolítico (autocatalítico) con un metal y una aleación metálica. Esto se puede lograr mediante la aplicación de la composición acuosa de pretratamiento para el recubrimiento no electrolítico con un metal y una aleación metálica de acuerdo con la presente invención. Dicha composición acuosa de pretratamiento comprende un ácido, una fuente de iones haluro y un aditivo seleccionado del grupo que consiste en tiourea, derivados de tiourea y polímeros que comprenden grupos tiourea en la que la concentración de dicho aditivo varía de 1 a 200 mg/L.

El sustrato que comprende una superficie modelada de cobre es, por ejemplo, un sustrato para placas de circuitos

- 5 impresos (PCB) que comprende almohadillas de contacto de cobre que deben recubrirse con la capa de metal o de aleación metálica depositada sobre las mismas por medio de un recubrimiento no electrolítico, el material dieléctrico base (por ej., resinas epoxi) y una capa máscara antisoldante (p. ej., un material basado en un poliacrilato y/o polimetacrilato). Otros materiales sustrato que comprenden una superficie modelada de cobre son, por ejemplo, dispositivos hechos de un vidrio no metálico tales como materiales de interposición y semiconductores de vidrio tales como el silicio, que opcionalmente también comprenden materiales dieléctricos tales como capas dieléctricas hechas de dióxido de silicio y similares.
- 10 En todos los casos, la capa de metal o aleación metálica solo se debe depositar sobre áreas seleccionadas de la superficie de cobre que están expuestas al baño de recubrimiento no electrolítico utilizado en el paso iv del procedimiento según la presente invención.
- La expresión "recubrimiento no electrolítico" significa revestimiento autocatalítico, por lo tanto, los baños de revestimiento utilizados en el paso iv del procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende un agente reductor químico que reduce los iones metálicos al estado metálico en dicho baño de revestimiento y, por lo tanto, deposita una capa de metal o de aleación metálica sobre la superficie de cobre activado con un metal noble.
- 15 La superficie de cobre requiere una activación antes del recubrimiento no electrolítico del metal o de la aleación metálica. Las composiciones para la activación de superficies de cobre para el recubrimiento no electrolítico de metales o de aleaciones, particularmente para el niquelado químico, son bien conocidas en la técnica (K. Johal, SMTA International, Chicago, octubre de 2001, Proceedings of the Technical Program, 612-620). Para dicho propósito frecuentemente se aplican disoluciones ácidas de iones de metales nobles, tales como iones de paladio.
- 20 Tales disoluciones comprenden al menos un ácido, al menos una fuente de iones paladio y, opcionalmente, un tensioactivo.
- El al menos un ácido se selecciona preferiblemente del grupo que comprende ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido toluenosulfónico y ácido metanosulfónico. La concentración de al menos un ácido varía preferiblemente de 25 g/L a 150 g/L, más preferiblemente de 50 g/L a 100 g/L.
- 25 Los iones de metales nobles son preferiblemente iones de paladio.
- La al menos una fuente de iones de paladio se selecciona preferiblemente del grupo que comprende cloruro de paladio, sulfato de paladio y acetato de paladio. La concentración de la al menos una fuente de iones de paladio varía de 10 mg/L a 100 mg/L, más preferiblemente de 30 mg/L a 70 mg/L.
- 30 El sustrato que comprende una superficie modelada de cobre se pone en contacto con tal disolución activante a una temperatura en el intervalo de 10°C a 40°C, más preferiblemente de 20°C a 30°C durante 30 s a 300 s, más preferiblemente durante 60 s a 240 s.
- 35 A continuación, el activante de metal noble se elimina selectivamente del sustrato que comprende una superficie modelada de cobre. Es importante que el activante de metal noble solo permanezca en aquellas partes de la superficie de cobre en las que se tiene que depositar la capa de metal o aleación metálica mediante un recubrimiento no electrolítico. "Eliminado selectivamente" significa que solo se eliminan en el paso iii del procedimiento según la presente invención el activante de metal noble depositado entre esas porciones de la superficie de cobre, por ej., entre tal porción de la superficie de cobre y la capa de máscara antisoldante o aquellas porciones de la superficie de cobre y el material base de sustrato dieléctrico
- 40 El ácido presente en la composición acuosa de pretratamiento aplicada en la etapa iii del procedimiento según la presente invención, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácidos inorgánicos, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos orgánicos y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y mezclas de los mismos.
- El valor de pH de la composición acuosa de pretratamiento es  $\leq 3$ , preferiblemente  $\leq 2$  y más preferiblemente  $\leq 1$ .
- 45 La concentración del ácido se selecciona con el fin de obtener un valor de pH de la composición acuosa de pretratamiento  $\leq 3$ , preferiblemente  $\leq 2$  y más preferiblemente  $\leq 1$ . El valor de pH requerido puede determinarse con medidores de pH convencionales.
- El valor ácido de pH de la composición acuosa de pretratamiento se requiere para limpiar la superficie de cobre sobre el sustrato y, de este modo, proporcionar una superficie de cobre suficientemente limpia para el procedimiento de acuerdo con la presente invención.
- 50 La composición acuosa de pretratamiento comprende además una fuente de iones haluro, preferiblemente una fuente de iones cloruro y/o bromuro y más preferiblemente una fuente de iones cloruro. En el caso de que se seleccione ácido clorhídrico como el ácido, la cantidad requerida de iones haluro puede proporcionarse completamente mediante ácido clorhídrico. Otras fuentes adecuadas de iones haluro son, por ejemplo, haluros de metales alcalinos tales como cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de litio, bromuro de sodio
- 55

y bromuro de potasio, los correspondientes haluros de amonio y haluros de metales alcalinotérreos. En la composición acuosa de pretratamiento se pueden emplear mezclas de diferentes fuentes de iones haluro.

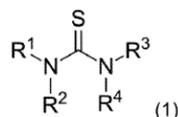
La concentración de iones haluro en la composición acuosa de pretratamiento varía preferiblemente de 0,01 a 100 g/L, más preferiblemente de 0,05 a 50 g/L y lo más preferiblemente de 0,1 a 25 g/L.

- 5 En la composición acuosa de pretratamiento se requieren iones haluro para obtener una capa de metal o aleación metálica sin interrupciones en la parte superior de la superficie de cobre, p. ej., en las almohadillas de contacto de cobre. Dicha capa de metal o aleación metálica no debe romperse con el fin de que, por ej., sirva como una capa barrera entre las almohadillas de contacto de cobre recubiertas y una o más capas adicionales de metal y/o aleación metálica revestidas en la parte superior de la capa de metal o aleación metálica depositada en el paso iv del procedimiento según la presente invención.

El revestimiento salteado, es decir, una capa interrumpida de metal o aleación metálica encima de una almohadilla de contacto de cobre se produce cuando faltan iones haluro en la composición acuosa de pretratamiento (Ejemplo 4, comparativo). No se desea tal capa interrumpida de metal o aleación metálica.

- 15 La composición acuosa de pretratamiento comprende además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en tiourea, derivados de tiourea y polímeros que comprenden grupos tiourea.

Los derivados de tiourea adecuados como aditivos en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son compuestos representados por la fórmula (1)



- 20 en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido, y R<sup>4</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido y -N(R<sup>7</sup>)-C(S)-NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> en donde R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido, preferiblemente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo, y R<sup>4</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo, y R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo,

y compuestos de acuerdo con la fórmula (2)



- 30 en donde R<sup>8</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido y R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido.

En general, alquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido comprenden residuos alquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> ramificados y residuos alquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> no ramificados.

- 35 Grupos funcionales adecuados para alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido en compuestos según las fórmulas (1) y (2) son, por ejemplo, residuos hidroxí y amino unidos a grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>. Preferiblemente, R<sup>8</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo y R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo.

Los más preferidos son la tiourea y los derivados de tiourea simétricamente sustituidos de acuerdo con la fórmula (1) en donde los pares de residuos R<sup>1</sup>/R<sup>3</sup> y R<sup>2</sup>/R<sup>4</sup> tienen independientemente el mismo sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo.

- 40 Lo más preferiblemente, los residuos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en los derivados de tiourea de acuerdo con la fórmula (1) son todos iguales y se seleccionan del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo.

Más preferiblemente, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> de los derivados de tiourea de acuerdo con la fórmula (2) son los mismos y se seleccionan del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo.

Los residuos de propilo y butilo comprenden en general residuos de propilo y butilo ramificados y no ramificados.

- 45 Ejemplos de derivados de tiourea adecuados son derivados de tiourea N-alquil sustituidos tales como dimetiltiourea, dietiltiourea, tetrametiltiourea, tioacetamida y 2,5-ditiodiurea.

La concentración de dicho aditivo en la composición acuosa de pretratamiento varía de 1 a 200 mg/L, preferiblemente de 5 a 150 mg/L y más preferiblemente de 10 a 100 mg/L.

En caso de que la concentración de dicho aditivo sea inferior a 1 mg/L, no se suprime el revestimiento extraño no deseado.

5 En caso de que la concentración de dicho aditivo sea superior a 200 mg/L, se observa un revestimiento salteado no deseado, es decir, se obtiene una capa de metal o aleación metálica interrumpida encima de las almohadillas de contacto de cobre (Ejemplo 5).

La composición acuosa de pretratamiento de acuerdo con la presente invención puede contener además un tensioactivo, el cual puede seleccionarse mediante experimentos de rutina.

10 Dicho tensioactivo opcional mejora la humectabilidad del sustrato y también puede requerirse para proporcionar una solubilidad suficiente de tiourea, derivado de tiourea o polímero que comprende grupos tiourea en la composición acuosa de pretratamiento. Particularmente, los derivados de tiourea sustituidos con butilo tales como N,N'-dibutiltiourea y N,N,N',N'-tetrabutiltiourea pueden requerir un tensioactivo con el fin de disolver dichos derivados de tiourea en la composición acuosa de pretratamiento en una concentración de 1 a 200 mg/L.

15 La composición acuosa de pretratamiento opcionalmente comprende además al menos un agente complejante seleccionado del grupo que consiste en ácidos aminocarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos y mezclas de los mismos. Los ácidos aminocarboxílicos orgánicos preferidos se seleccionan de alanina, ácido aspártico, cisteína, ácido glutámico, glicina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, treonina, valina, N,N-dimetilglicina, β-alanina, β-leucina, β-isoleucina, β-glutamina, ácido β-glutámico, β-metionina, ácido β-asparágico. Los ácidos hidroxicarboxílicos se seleccionan preferiblemente de ácido láctico y ácido cítrico.

20 La concentración del agente complejante opcional varía preferiblemente de 0,1 a 100 g/L, más preferiblemente de 0,5 a 50 g/L y lo más preferiblemente de 1 a 15 g/L. Dicho agente complejante puede aumentar las propiedades deseadas de la composición acuosa de pretratamiento impidiendo que de los iones paladio que se disuelven en la etapa iii del procedimiento según la presente invención se reedepositen sobre el sustrato.

25 Cuando, en lugar de un aditivo seleccionado del grupo que consiste en tiourea, derivados de tiourea y polímeros que comprenden grupos tiourea (Ejemplo 2), se aplican otros compuestos de azufre tales como el ácido 3-mercaptopropan-1-sulfónico y el aducto correspondiente bis-(sodio-sulfopropil)-disulfuro no se suprime el revestimiento de extraño no deseado de metales o aleaciones metálicas.

30 Cuando se aplican compuestos de azufre tales como los iones tiosulfato y/o tiocianato en lugar de tiourea, derivados de tiourea y polímeros que comprenden grupos tiourea (Ejemplos 3 y 4) o tiourea en una concentración mayor que 200 mg/L (Ejemplo 5) se observa revestimiento salteado no deseado sobre la superficie de las almohadillas de contacto de cobre. Por lo tanto, en esos casos, se obtiene una capa de metal o aleación metálica interrumpida no deseada por recubrimiento no electrolítico sobre la superficie de cobre.

35 Al menos es opcional una etapa de enjuague adicional entre las etapas del procedimiento ii y iii usando esencialmente agua. Al menos es opcional una etapa de enjuague adicional entre las etapas del procedimiento iii y iv usando esencialmente agua, pero se prefiere porque entonces se minimizará el arrastre no deseado de, por ej., tiourea y/o un derivado de la misma desde la disolución acuosa utilizada en la etapa iii en el baño de revestimiento autocatalítico de metal o de aleación metálica utilizado en la etapa iv.

40 El sustrato que comprende una superficie de cobre activada se pone en contacto con la composición acuosa de pretratamiento preferiblemente a una temperatura de 20°C a 80°C, más preferiblemente de 25°C a 70°C y lo más preferiblemente de 30 a 60°C. El tiempo de contacto varía preferiblemente de 10 s a 20 min y más preferiblemente de 1 min a 6 min.

45 El sustrato que comprende una superficie modelada de cobre se adapta entonces al recubrimiento no electrolítico de metal o de aleación metálica sobre la superficie de cobre activada. El metal o la aleación metálica depositada en la etapa i. del procedimiento de acuerdo con la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en níquel, aleaciones de Ni-P, aleaciones de Ni-B, aleaciones de Ni-B-P, aleaciones de Ni-Mo-P, aleaciones de Ni-Mo-B, aleaciones de Ni-Mo-B-P, aleaciones de Ni-W-P, aleaciones de Ni-W-B, aleaciones de Ni-W-B-P, aleaciones de Ni-Mo-W-P, aleaciones de Ni-Mo-W-B, aleaciones de Ni-Mo-W-B-P, cobalto, aleaciones de Co-P, aleaciones de Co-B, aleaciones de Co-B-P, aleaciones de Co-Mo-P, aleaciones de Co-W-P, aleaciones de Co-W-B, aleaciones de Co-W-B-P, aleaciones de Co-Mo-W-P, aleaciones de Co-Mo-W-B y aleaciones Co-Mo-W-B-P, paladio, aleaciones de Pd-B, aleaciones de Pd-P y aleaciones de Pd-B-P.

50 Más preferiblemente, el metal o la aleación metálica se selecciona del grupo que consiste en níquel, aleaciones de Ni-P, aleaciones de Ni-B, paladio, aleaciones de Pd-B y aleaciones de Pd-P.

55 Las composiciones adecuadas del baño de revestimiento y los parámetros de revestimiento tales como la temperatura del baño durante el revestimiento y el tiempo de revestimiento para depositar los metales y las aleaciones metálicas mencionados anteriormente se conocen en la técnica y se pueden utilizar para la etapa iv del procedimiento de acuerdo con la presente invención.

5 El revestimiento extraño de un metal y una aleación metálica se suprime mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención. Además, no hay riesgo de revestimiento salteado no deseado del metal y la aleación metálica debido a que en el procedimiento de acuerdo con la presente invención no se produce la redisolución del activante metal noble de la superficie de cobre cuando se pone en contacto el sustrato que comprende una superficie modelada de cobre con la composición acuosa de pretratamiento. El revestimiento salteado significa una falta de metal o de aleación metálica no electrolítica en las áreas de la superficie de cobre en las que el cobre no está suficientemente activado.

### Ejemplos

La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

#### 10 Procedimiento general

En todos los ejemplos se usaron sustratos de PCB que comprendían almohadillas de contacto de cobre y una capa de máscara antisoldante alrededor de dichas almohadillas de cobre. En todos los sustratos de PCB mencionados estuvo presente un espacio de aproximadamente 10 a 20  $\mu\text{m}$  entre las almohadillas de contacto de cobre y la capa de máscara antisoldante que expone el material de sustrato dieléctrico desnudo (material de resina epoxi reforzada).

15 Los sustratos de PCB se pusieron en contacto con una composición activante de metal noble que comprendía 50 mg/L de iones  $\text{Pd}^{2+}$  y 90 g/L de ácido sulfúrico a una temperatura de 23°C durante 3 minutos (activación con metal noble, etapa ii).

20 A continuación, los sustratos de PCB con almohadillas de contacto de cobre activadas se pusieron en contacto con varias composiciones acuosas de pretratamiento (etapa iii) seguido por la deposición de una capa de aleación de níquel-fósforo mediante recubrimiento químico (Ejemplos 1 a 7) sobre las almohadillas de contacto de cobre activadas (Aurotech® HP, un producto de Atotech Deutschland GmbH, espesor de la capa de aleación de Ni-P = 5 a 6,5  $\mu\text{m}$ ). En el Ejemplo 8 se depositó una capa de paladio en la etapa iii por recubrimiento no electrolítico en lugar de una capa de aleación de níquel-fósforo. La capa de paladio se depositó en un baño de recubrimiento no electrolítico sin paladio de acuerdo con el documento US 5.882.736.

25 A continuación, se investigaron los sustratos de PCB con un microscopio electrónico de barrido (SEM), particularmente el espacio entre las almohadillas de contacto de cobre y la capa de máscara antisoldante con el fin de determinar si se había formado un revestimiento extraño no deseado de aleación de níquel-fósforo o un revestimiento salteado no deseado encima de las almohadillas de contacto de cobre.

#### Ejemplo 1 (comparativo)

30 El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución acuosa de pretratamiento que consistía en 60 g/L de ácido sulfúrico y 5 g/L de iones cloruro a 20°C durante 5 min (etapa iii de la presente invención) y luego se enjuagó con agua. La superficie del sustrato se investigó con SEM después de la deposición química de níquel.

Se produjo un revestimiento extraño no deseado 3 sobre el sustrato 1 (Fig. 1) alrededor de las almohadillas de contacto de cobre 2 revestidas con aleación de níquel-fósforo.

#### 35 Ejemplo 2 (comparativo)

El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución de pretratamiento que consistía en 20 g/L de ácido sulfúrico, 5 g/L de iones cloruro y 100 mg/L de bis(sodio-sulfopropil)-disulfuro a 45°C durante 3 min (etapa iii) y luego se enjuagó con agua. La superficie del sustrato de PCB se investigó con SEM después de la deposición química de níquel.

40 Se produjo un revestimiento extraño no deseado 3 sobre el sustrato 1 de PCB alrededor de las almohadillas de contacto de cobre 2 (Fig. 1) revestidas con aleación de níquel-fósforo.

#### Ejemplo 3 (comparativo)

El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución de pretratamiento que consistía en 20 g/L de ácido sulfúrico y 10 mg/L de tiocianato a 45°C durante 3 min (etapa iii) y luego se enjuagó con agua. La superficie del sustrato de PCB se investigó con SEM después del níquelado químico.

45 Se produjo un revestimiento salteado no deseado 4 sobre el sustrato 1 de PCB encima de las almohadillas de contacto de cobre, es decir, se obtuvo una capa 2 interrumpida de aleación de níquel-fósforo encima de las almohadillas de contacto de cobre (Fig. 2).

#### Ejemplo 4 (comparativo)

50 El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución acuosa de pretratamiento que consistía en 15 g/L de ácido sulfúrico y 10 mg/L de tiourea a 45°C durante 3 min (etapa iii) y luego se enjuagó con agua. Por consiguiente, la disolución acuosa de pretratamiento utilizada estaba exenta de iones halogenuro. La superficie del sustrato se

investigó con SEM después de la deposición química de níquel.

Se observó un revestimiento salteado 4 no deseado, por tanto la capa de aleación de níquel-fósforo encima de las almohadillas de contacto de cobre 2 estaba interrumpida (Fig. 2).

Ejemplo 5 (comparativo)

5 El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución acuosa de pretratamiento que consistía en 20 g/L de ácido sulfúrico, 3 g/L de iones cloruro y 250 mg/L de tiourea a 45°C durante 3 min (etapa iii) y luego se enjuagó con agua. Por consiguiente, la concentración de tiourea en la disolución acuosa de pretratamiento utilizada era demasiado alta. La superficie del sustrato se investigó con SEM después de la deposición química de níquel.

10 Se observó un revestimiento salteado 4 no deseado, por tanto la capa de aleación de níquel-fósforo encima de las almohadillas de contacto de cobre 2 estaba interrumpida (Fig. 2).

Ejemplo 6

El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución acuosa de pretratamiento que consistía en 15 g/L de ácido sulfúrico, 10 g/L de iones cloruro y 10 mg/L de tiourea a 45°C durante 3 min (etapa iii) y luego se enjuagó con agua. La superficie del sustrato se investigó con SEM después de la deposición química de níquel.

15 No se observó ni un revestimiento extraño 3 ni un revestimiento salteado 4 de la capa de aleación de níquel-fósforo (Fig. 3).

Ejemplo 7

20 El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución acuosa de pretratamiento que consistía en 20 g/L de ácido sulfúrico, 3 g/L de iones cloruro y 50 mg/L de N,N,N',N'-tetrametilurea a 45°C durante 3 min (etapa iii) y luego se enjuagó con agua. La superficie del sustrato se investigó con SEM después de la deposición química de níquel.

No se observó ni un revestimiento extraño 3 ni un revestimiento salteado 4 de la capa de aleación de níquel-fósforo (Fig. 3).

Ejemplo 8

25 El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución acuosa de pretratamiento que consistía en 20 g/L de ácido sulfúrico, 3 g/L de iones cloruro y 50 mg/L de N,N,N',N'-tetrametilurea a 45°C durante 3 min (etapa iii) y luego se enjuagó con agua. La superficie del sustrato se investigó con SEM después de la deposición química de paladio.

No se observó ni un revestimiento extraño 3 ni un revestimiento salteado 4 de la capa de paladio (Fig. 3).

Ejemplo 9 (comparativo)

30 El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución acuosa de pretratamiento alcalina (pH = 9) que consistía en 2,2 g/L de iones de cloruro de sodio y 50 mg/L de N,N-dimetilurea a 45°C durante 3 min (etapa iii) y luego se enjuagó con agua. La superficie del sustrato se investigó con SEM después de la deposición química de paladio.

Se observó un revestimiento salteado 4 no deseado, por tanto la capa de aleación de níquel-fósforo encima de las almohadillas de contacto de cobre 2 estaba interrumpida (Fig. 2).

Ejemplo 10 (comparativo)

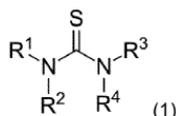
35 El sustrato de PCB se enjuagó con una disolución acuosa de pretratamiento alcalina (pH = 9) que consistía en 2,2 g/L de iones de cloruro de sodio y 50 mg/L de tiourea a 45°C durante 3 min (etapa iii) y luego se enjuagó con agua. La superficie del sustrato se investigó con SEM después de la deposición química de paladio.

Se observó un revestimiento salteado 4 no deseado, por tanto, la capa de aleación de níquel-fósforo encima de las almohadillas de contacto de cobre 2 estaba interrumpida (Fig. 2).

40

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el recubrimiento no electrolítico (autocatalítico) de metales y aleaciones metálicas, en este orden, las etapas de
- i. Proporcionar un sustrato que comprende una superficie modelada de cobre,
  - 5 ii. Poner en contacto dicho sustrato con una composición que contiene iones de un metal noble,
  - iii. Poner en contacto dicho sustrato con una composición acuosa de pretratamiento que comprende un ácido, una fuente de iones haluro y un aditivo seleccionado del grupo que consiste en tiourea, compuestos de acuerdo con la fórmula (1)



- 10 en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido, y R<sup>4</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido y -N(R<sup>7</sup>)-C(S)-NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> en donde R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido,
- 15 compuestos de acuerdo con la fórmula (2)



en donde R<sup>8</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido y R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituido y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido

- 20 y polímeros que comprenden grupos tiourea,
- donde la concentración de dicho aditivo varía de 1 a 200 mg/L y en donde el valor de pH de la composición acuosa de pretratamiento es ≤ 3, y
- iv. Depositar una capa de metal o aleación metálica sobre dicho sustrato mediante recubrimiento no electrolítico (autocatalítico) utilizando un baño de revestimiento.

- 25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ion de metal noble es paladio.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácidos inorgánicos, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y mezclas de los mismos.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de iones haluro se selecciona del grupo que consiste en cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio y cloruro de amonio.
- 30 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración de iones haluro en la composición acuosa de pretratamiento varía de 0,01 a 100 g/L.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración del aditivo en la composición acuosa de pretratamiento varía de 5 a 150 mg/L.
- 35 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo, R<sup>4</sup> se selecciona del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo y R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo.
- 40 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el aditivo en la composición acuosa de pretratamiento se selecciona de compuestos según la fórmula (1) en donde los pares de residuos R<sup>1</sup>/R<sup>3</sup> y R<sup>2</sup>/R<sup>4</sup> tienen independientemente el mismo sustituyente seleccionado del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo.
- 45 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el aditivo en la composición acuosa de pretratamiento se selecciona de compuestos según la fórmula (1) en donde los residuos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son todos los mismos y se seleccionan del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo y butilo.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición acuosa de pretratamiento comprende además un agente complejante seleccionado del grupo que consiste en ácidos aminocarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos y mezclas de los mismos.
- 5 11. El procedimiento según con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición acuosa de pretratamiento se mantiene durante la etapa iii a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato que comprende una superficie modelada de cobre se pone en contacto con la composición acuosa de pretratamiento en la etapa iii durante 10 s a 20 min.
- 10 13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el metal o aleación metálica depositada en la etapa iv se selecciona del grupo que consiste en níquel, aleaciones de Ni-P, aleaciones de Ni-B, aleaciones de Ni-B-P, aleaciones de Ni-Mo-P, aleaciones de Ni-Mo-B, aleaciones de Ni-Mo-B-P, aleaciones de Ni-W-P, aleaciones de Ni-W-B, aleaciones de Ni-W-B-P, aleaciones de Ni-Mo-W-P, aleaciones de Ni-Mo-W-B, aleaciones de Ni-Mo-W-B-P, cobalto, aleaciones de Co-P, aleaciones de Co-B, aleaciones de Co-B-P, aleaciones de Co-Mo-P, aleaciones de Co-W-P, aleaciones de Co-W-B, aleaciones de Co-W-B-P, aleaciones de Co-Mo-W-P, aleaciones de Co-Mo-W-B y aleaciones Co-Mo-W-B-P, paladio, aleaciones de Pd-B, aleaciones de Pd-P y aleaciones de Pd-B-P.
- 15

Fig. 1

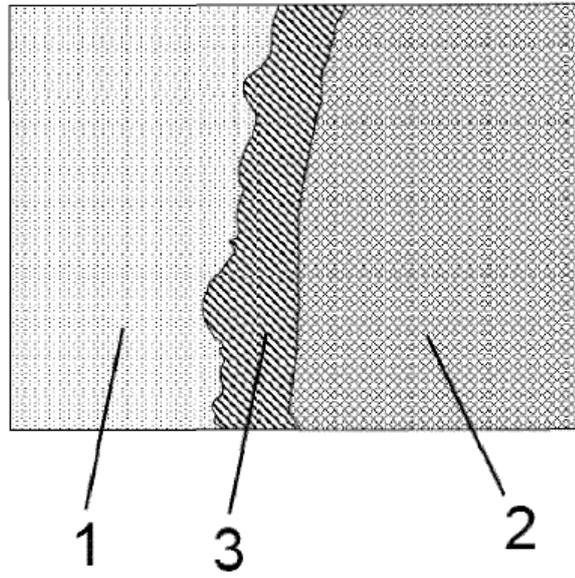


Fig. 2

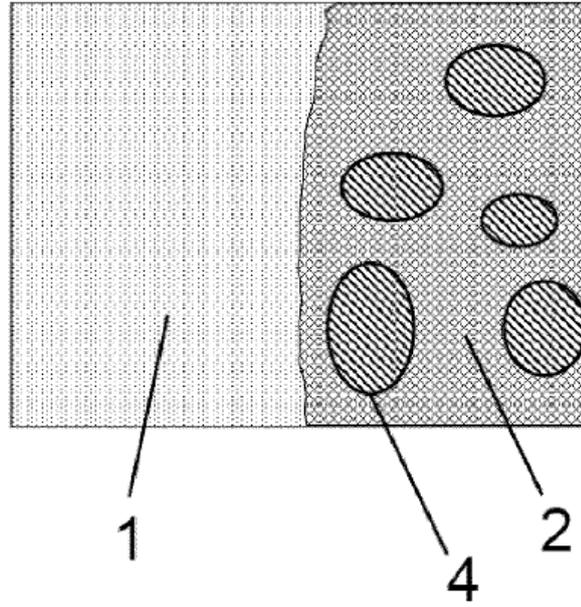


Fig. 3

