

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 309**

51 Int. Cl.:

H05K 3/34 (2006.01)

H01L 23/00 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2008 PCT/GB2008/000552**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2008 WO08102113**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2008 E 08709439 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2130417**

54 Título: **Placas de circuito impreso**

30 Prioridad:

19.02.2007 GB 0703172

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

23.10.2019

73 Titular/es:

**SEMBLANT LIMITED (100.0%)
Riverbank House 2 Swan Lane, c/o Fieldfisher LLP
London EC4R 3TT, GB**

72 Inventor/es:

**FERDINANDI, FRANK;
SMITH, RODNEY, EDWARD y
HUMPHRIES, MARK, ROBSON**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 728 309 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

Placas de circuito impreso

- 5 La presente invención se refiere a artículos tales como los que comprenden placas de circuito impreso recubiertas con un polímero de halo-hidrocarburo.

10 Las placas de circuito impreso (PCI) se usan en la industria electrónica para soportar mecánicamente y conectar eléctricamente componentes eléctricos y electrónicos. Una PCI comprende una placa u otro sustrato hecho de un material aislante sobre la que descansan pistas conductoras, normalmente hechas de cobre. Estas pistas conductoras funcionan como cables entre los componentes eléctricos que después se fijan a la placa, por ejemplo, mediante soldadura. Una gran proporción de PCI se fabrican depositando o adhiriendo de otro modo una capa de cobre a la placa de sustrato y después retirando el cobre no deseado mediante grabado químico para dejar las pistas de cobre en la configuración requerida. En esta etapa, las PCI en blanco con frecuencia pueden almacenarse durante periodos de tiempo variables, potencialmente hasta varios meses, antes de la fijación de los componentes electrónicos a la PCI mediante un método de soldadura.

20 Las pistas conductoras sobre la placa de circuito impreso pueden estar hechas de cualquier material conductor. El material preferido para las pistas es el cobre. El cobre es el material preferido para las pistas conductoras, principalmente debido a su alta conductividad eléctrica, pero desafortunadamente el cobre se oxida fácilmente en el aire y conduce a una capa de óxido de cobre, o deslustre, sobre la superficie del metal. Esta oxidación es particularmente evidente si ha transcurrido un largo período de tiempo entre la fabricación de la PCI en blanco y la fijación de los componentes eléctricos. Los componentes se fijan mediante soldadura, pero la presencia de una capa de óxido sobre las pistas de cobre puede reducir la eficacia de la soldadura. En particular, pueden formarse juntas secas, que tienen tendencia a fallar durante el funcionamiento del dispositivo, y juntas débiles con baja resistencia mecánica. Ocasionalmente, la junta no podrá hacer contacto eléctrico por completo. Surgen problemas similares cuando las pistas conductoras comprenden materiales conductores distintos del cobre.

30 Para minimizar estos problemas, los fabricantes de PCI aplican una gama de recubrimientos o acabados de superficie a las áreas donde se requerirá soldadura. Con frecuencia se usan metales tales como el estaño, la plata o una combinación de níquel/oro. Los procesos para la aplicación de estos acabados consumen mucho tiempo y requieren el uso de metales adicionales, con los consiguientes problemas medioambientales. Existen problemas de salud potenciales asociados a algunos de los procesos y materiales. Adicionalmente, algunos de los metales utilizados, tales como el oro, son caros. Un enfoque similar implica recubrir las pistas con un recubrimiento que comprende compuestos orgánicos tales como bencimidazoles y partículas de metales humectables por soldadura o soldaduras (véase, por ejemplo, el documento WO 97/39610), evitando de este modo la exposición de las pistas a condiciones oxidativas. Durante la soldadura, la capa orgánica simplemente se retira. Estos recubrimientos orgánicos normalmente no sobreviven a múltiples ciclos térmicos y tienen una vida de almacenamiento relativamente corta antes del procesamiento.

40 Es evidente que las técnicas adoptadas por los fabricantes hasta ahora son caras o consumen mucho tiempo (implican etapas adicionales en el proceso de fabricación), o ambos, y agotan los recursos no renovables, incluyendo los metales preciosos. Existe la necesidad de un método más económico y/o de mayor rendimiento de prevención de la oxidación de las pistas conductoras antes de la unión de los componentes eléctricos mediante soldadura.

50 Un problema aparte es que las PCI con frecuencia se requieren en dispositivos que se usan en entornos muy duros y corrosivos. En dichas condiciones, las pistas conductoras sobre la PCI pueden corroerse y conducir a una vida útil mucho más corta de la placa de circuito de lo que normalmente se esperaría. Dichas condiciones pueden surgir, por ejemplo, cuando un dispositivo se usa en ambientes muy húmedos, especialmente cuando gotitas microscópicas de agua que contiene gases disueltos tales como dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, dióxido de nitrógeno, cloruro de hidrógeno, cloro y vapor de agua, forman una solución corrosiva. Adicionalmente, las gotitas de humedad pueden formar una película delgada o depósitos de corrosión entre las pistas conductoras de la PCI que pueden provocar potencialmente cortocircuitos. En circunstancias en las que los fabricantes de PCI prevén que los dispositivos se utilizarán en condiciones hostiles, han tendido a recubrir la PCI ensamblada con un recubrimiento de conformación de un polímero que forma una barrera con el entorno. Sin embargo, dichos recubrimientos son caros de aplicar y requieren una etapa adicional en el proceso de fabricación para aplicar el recubrimiento después de que se haya ensamblado la PCI y, generalmente, una etapa adicional más tarde para retirarlo. Esto también puede provocar problemas al reelaborar una PCI dañada o fallida, o durante el ensayo para determinar su rendimiento y solucionar un problema. Un método más barato y/o de alto rendimiento para proteger ambientalmente la PCI completada sería de gran interés para los fabricantes.

65 Otro problema que puede surgir después de soldar componentes electrónicos a una PCI es la formación de dendritas de compuestos metálicos en la junta de soldadura. Estas dendritas pueden provocar el fallo de la PCI ensamblada debido a cortocircuitos entre los contactos. Las dendritas son crecimientos metálicos muy delgados a lo largo de una superficie, resultantes de la electromigración, que forman patrones similares a helechos. El mecanismo

de crecimiento para las dendritas es bien conocido, a diferencia de los "bigotes de estaño", y requiere la presencia de humedad que genera iones metálicos que después se redistribuyen por electromigración en presencia de un campo electromagnético. El recubrimiento de la invención protege contra la formación de dendritas evitando que la humedad alcance la superficie de la PCI, que es donde normalmente crecen las dendritas. El recubrimiento proporciona protección adicional, ya que los materiales de las dendritas tienen una baja adherencia al recubrimiento de la superficie, reduciendo la formación de dendritas entre los contactos y los componentes.

El documento US 2006/0001700 describe un circuito flexible que tiene resistencia a la corrosión y un método para ello. El documento WO 97/39610 describe un recubrimiento compuesto orgánico-metálico para la protección de la superficie de cobre. El documento US 2006/0292354 describe un sustrato de cableado que tiene un patrón de cableado metálico y una película orgánica que contiene silano. Deltshew: "*Plasma treatment for fluxless soldering*" *Surface & Coatings Technology Elsevier Switzerland*, vol. 142-144, julio de 2001, página 803-807 describe el uso de procesos de tratamiento con plasma en soldadura por reflujo sin fundente.

El documento US2002/0134580 describe una placa de circuito impreso con una capa de polímero polimerizado por plasma. La presente memoria descriptiva proporciona una placa de circuito impreso a la que se le ha de hacer una conexión de soldadura, donde la superficie de dicha placa de circuito impreso tiene un recubrimiento de una composición que comprende uno o más polímeros de halo-hidrocarburo, con un espesor de 1 nm a 10 µm, en la que no hay soldadura o esencialmente no hay soldadura, entre dicha composición de recubrimiento y las pistas conductoras de dicha placa de circuito impreso.

Dicha conexión de soldadura normalmente se ubica de forma general. Dicho recubrimiento es normalmente en capas simples o múltiples.

Por polímero los inventores incluyen polímeros formados in situ a partir de monómeros simples o múltiples, copolímeros lineales, ramificados, injertados y reticulados, oligómeros, multipolímeros, polímeros multimonoméricos, mezclas de polímeros, copolímeros injertados, mezclas y aleaciones de polímeros, así como redes interpenetrantes de polímeros. (RIP).

El espesor del recubrimiento suele ser de 1 nm a 2 µm, más normalmente de 1 nm a 500 nm, aún más normalmente de 3 nm a 500 nm, aún más normalmente de 10 nm a 500 nm y mucho más normalmente de 10 nm a 250 nm. El recubrimiento tiene preferentemente un espesor de 10 nm a 100 nm, en diversos gradientes, siendo 100 nm un espesor preferido. En otra realización, el espesor del recubrimiento es de 10 nm a 30 nm. Sin embargo, el espesor óptimo del recubrimiento dependerá de las propiedades que se requieren de la PCI. Por ejemplo, si se requiere una dureza ambiental muy alta (alta resistencia a la corrosión y la abrasión), puede usarse un recubrimiento más grueso. Adicionalmente, el espesor del recubrimiento puede optimizarse con diferentes espesores en diferentes ubicaciones a través de la PCI, dependiendo de qué característica se esté optimizando (por ejemplo, protección del entorno frente a la conductividad del eje Z). El espesor del recubrimiento y la composición del fundente pueden variar para optimizar las características de protección frente al entorno y proporcionar uniones de soldadura particularmente fuertes.

El recubrimiento de halo-hidrocarburo puede ser continuo, sustancialmente continuo (en particular sobre superficies que se han de soldar y superficies no soldadas entre ellas o adyacentes a ellas y, más en particular, sobre sustancialmente todas las superficies expuestas y vulnerables de la PCI) o no continuo. Para un nivel muy alto de protección frente al entorno, puede requerirse un recubrimiento sustancialmente continuo. Sin embargo, un recubrimiento no continuo puede ser suficiente para otros propósitos.

Por polímero de halo-hidrocarburo se entiende un polímero con una estructura de carbono de cadena lineal o ramificada o de anillo con 0, 1, 2 o 3 átomos de halógeno unidos a cada átomo de carbono en la estructura. Los átomos de halógeno podrían ser los mismos halógenos (por ejemplo, flúor) o una mezcla de halógenos (por ejemplo, flúor y cloro). La expresión "polímero de halo-hidrocarburo" como se usa en el presente documento incluye polímeros que contienen uno o más grupos insaturados, tales como enlaces carbono-carbono dobles y triples, y el polímero que contiene uno o más heteroátomos (átomos que no son de C, H o halógeno), por ejemplo, N, S u O. Actualmente los inventores prefieren, sin embargo, que el polímero no contenga sustancialmente ninguna insaturación (porque la insaturación con frecuencia da como resultado una estabilidad reducida) y sustancialmente ningún heteroátomo de este tipo. Preferentemente, el polímero contiene menos del 5 % de heteroátomos como proporción del número total de átomos en el polímero. Preferentemente, el polímero contiene menos del 5 % de enlaces carbono-carbono dobles o triples como proporción del número total de enlaces carbono-carbono. El peso molecular del polímero es preferentemente superior a 1000 uma.

Las cadenas poliméricas pueden ser rectas o ramificadas y puede haber reticulación entre las cadenas poliméricas. El halógeno puede ser flúor, cloro, bromo o yodo. Preferentemente, el polímero es un polímero de fluoro-hidrocarburo, un polímero de cloro-hidrocarburo o un polímero de fluoro-cloro-hidrocarburo en el que 0, 1, 2 o 3 átomos de flúor o cloro están unidos a cada átomo de carbono en la cadena.

Los ejemplos de polímeros preferidos incluyen:

- 5 - PTFE, material de tipo PTFE, hidrocarburos fluorados, hidrocarburos fluorados clorados, hidrocarburos halogenados, halo-hidrocarburos o copolímeros, oligómeros, multipolímeros, polímeros multimonoméricos, mezclas de polímeros, combinaciones, aleaciones, cadena ramificada, copolímeros injertados, variantes reticuladas de estos materiales y también redes interpenetrantes de polímeros (RIP).
- 10 - PCTFE (policlorotrifluoroetileno) y copolímeros, oligómeros, multipolímeros, polímeros multimonoméricos, mezclas de polímeros, combinaciones, aleaciones, cadenas ramificadas, copolímeros injertados, variantes reticuladas de este material y también redes interpenetrantes de polímeros (RIP).
- 15 - EPCTFE (copolímero de etileno de policlorotrifluoroetileno) y copolímeros, oligómeros, multipolímeros, polímeros multimonoméricos, mezclas de polímeros, combinaciones, aleaciones, cadenas ramificadas, copolímeros injertados, variantes reticuladas de este material y también redes interpenetrantes de polímeros (RIP).
- 20 - Otros fluoroplásticos, incluyendo los materiales a continuación y copolímeros, oligómeros, multipolímeros, polímeros multimonoméricos, mezclas de polímeros, combinaciones, aleaciones, cadenas ramificadas, copolímeros injertados, variantes reticuladas de estos materiales así como redes interpenetrantes de polímeros (RIP): ETFE (copolímero de etileno y tetrafluoroetileno), FEP (copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno), PFA (copolímero de tetrafluoroetileno y perfluorovinil éter), PVDF (polímero de fluoruro de vinilideno), THV (copolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno), PVDFHFP (copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno), MFA (copolímero de tetrafluoroetileno y perfluorometilviniléter), EFEP (copolímero de etileno, tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno), HTE (copolímero de hexafluoropropileno, tetrafluoroetileno y etileno) o copolímero de fluoruro de vinilideno y clorotrifluoroetileno y otros fluoroplásticos.
- 25

Mucho más preferentemente, el polímero es un material de tipo politetrafluoroetileno (PTFE) y en particular politetrafluoroetileno (PTFE).

- 30 Se puede conseguir una humectabilidad menor usando un recubrimiento en el que el halo-hidrocarburo sea un polímero altamente ramificado, un copolímero, una combinación de polímeros o una mezcla de polímeros.

Es deseable que la composición de recubrimiento tenga una o más de las siguientes propiedades, y preferentemente sustancialmente todas: la capacidad de depositarse en forma de películas continuas, sin grietas, agujeros o defectos; permeabilidad gaseosa relativamente baja que proporcione una barrera significativa a la permeación gaseosa y evite la corrosión y oxidación gaseosas a través del recubrimiento; la capacidad de soldar a través de forma selectiva sin la necesidad de retirada previa y de conseguir buenas juntas de soldadura comparables a otros acabados de superficie disponibles actualmente; la capacidad de soportar múltiples ciclos térmicos; resistencia química a gases corrosivos, líquidos y soluciones salinas, en particular contaminantes ambientales; que presente baja energía superficial y 'humectabilidad'; que sea material inerte estable a temperaturas de PCI normales; que tenga buenas propiedades mecánicas, incluyendo una buena adherencia a los materiales de PCI y una buena resistencia a la abrasión mecánica; protección electrostática mejorada; permeabilidad relativamente baja al líquido y la solución salina, para evitar la corrosión del líquido "a través" del recubrimiento; y, en general, que sea beneficioso para el medio ambiente en comparación con los procesos existentes cuando se usa en la presente solicitud.

La invención también puede proporcionar otros dispositivos eléctricos y/o electrónicos, u otros artículos (tales como tuberías u otros aparatos de fontanería) a los que se les ha de hacer conexiones de soldadura, que tengan un recubrimiento de este tipo. Por ejemplo, la invención podría usarse para recubrir los cables pelados (especialmente cables de cobre) utilizados en técnicas de unión de cables. La unión de cables es un método de realización de interconexiones entre un circuito integrado en forma de troquel desnudo y el bastidor de conductores dentro del circuito integrado o entre el troquel desnudo y una PCI. El cable utilizado tradicionalmente ha sido el oro o el aluminio, pero más recientemente ha habido un interés considerable en el uso del cable de cobre por varias razones, incluyendo el importante coste diferencial con el oro. En la unión de cables, habitualmente se usan dos métodos de unión, la unión en cuña y la unión en bola, ambas usan diferentes combinaciones de calor, presión y energía ultrasónica para hacer una soldadura en uno o ambos extremos del cable. Para conseguir una buena unión, tanto el cable como la zona a la que se une deben estar libres de contaminantes, incluyendo la oxidación. Es una práctica convencional aplicar un acabado de oro a la zona de unión para evitar la oxidación. El recubrimiento de la presente invención en una zona de unión de cobre también proporcionará una superficie sin oxidación, permitiendo que las juntas de unión de alambre se realicen usando alambre de oro, aluminio o cobre, ya sea mediante unión de cuña o de bola, pero a un coste significativamente más bajo que el acabado de oro convencional en la zona de unión. Cuando se usa alambre de cobre, también es beneficioso aplicar el recubrimiento de halo-hidrocarburo al alambre para evitar la oxidación después de que se haya fabricado el alambre y antes del almacenamiento. Además, el recubrimiento de halo-hidrocarburo proporciona protección adicional contra la oxidación durante el proceso de unión. Como alternativa, en otra realización de la invención, los electrodos de componentes electrónicos podrían recubrirse. El recubrimiento de polímero proporciona preferentemente una buena barrera contra la permeación de líquidos y

gases atmosféricos, de forma más importante el oxígeno, que normalmente reaccionaría con las pistas conductoras, normalmente pistas de cobre, para formar una capa de deslustre, normalmente óxido de cobre, sobre la superficie de la pista. Como resultado, la placa de circuito recubierta puede almacenarse durante largos períodos de tiempo, hasta varios meses o años, sin que se produzcan oxidación dañina de las pistas conductoras. Se han usado

5 microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y formación de imágenes de electrones por retrodispersión para investigar la naturaleza, la continuidad y el espesor del recubrimiento. Se ha usado análisis dispersivo de energía por rayos X para cartografiar los niveles y la distribución de halógenos en el recubrimiento. Las mediciones de la activación de la superficie y la humectabilidad de la superficie usando soluciones de disolventes químicos proporcionan una indicación del potencial para actuar como un recubrimiento protector.

10 Una vez que el fabricante está listo para instalar componentes sobre la PCI en blanco, no es necesario limpiar la PCI o retirar la capa de recubrimiento antes del proceso de soldadura. Esto se debe a que, sorprendentemente, el polímero de halo-hidrocarburo utilizado proporciona un recubrimiento que tiene la propiedad inusual de que puede soldarse a través para formar una junta de soldadura entre la pista conductora sobre la placa y el componente

15 eléctrico. Generalmente se requiere fundente en esta técnica de soldadura. En el extremo, podría usarse un proceso de soldadura que usa calor solo para "retirar" selectivamente el recubrimiento, por ejemplo, soldadura con láser. Son alternativas adicionales la soldadura, la soldadura potenciada con láser, la soldadura ultrasónica o el uso de adhesivos conductores. Otra técnica posible es la soldadura por onda; esta técnica puede requerir fundente selectivo. La soldadura utilizada puede ser soldadura con plomo o soldadura sin plomo. En general, no hay ninguna

20 reducción en la resistencia de la junta de soldadura como podría esperarse y, de hecho, en determinadas circunstancias, la junta de soldadura puede ser más fuerte que una junta de soldadura convencional. Además, en determinadas circunstancias, la presente invención puede evitar la formación de dendritas sobre las uniones de soldadura, en particular cuando se usa soldadura sin plomo.

25 Por tanto, la presente invención proporciona una técnica alternativa para aplicar recubrimientos superficiales de metales (tales como estaño, plata, níquel y oro) a las pistas conductoras de PCI para evitar la oxidación de las pistas conductoras antes de la soldadura. La presente invención tiene la ventaja de que se basa en un proceso de bajo

30 coste, no usa metales tóxicos tales como el níquel, es respetuoso con el medio ambiente y es más seguro que los procesos actuales de chapado de metales industriales. También simplifica el proceso de fabricación de PCI y es compatible con los procesos actuales de soldadura industrial. Además, tiene el beneficio adicional de propiedades de "soldadura a través", por lo que se evita la necesidad de retirar el recubrimiento antes de soldar.

Una característica adicional del recubrimiento de polímero de halo-hidrocarburo es que solo se retira en las áreas donde se aplica soldadura y/o fundente. Por tanto, en las áreas de la PCI donde los componentes no se fijan

35 mediante soldadura selectiva, el recubrimiento permanece intacto, manteniendo una capa protectora sobre la placa y pistas conductoras, lo que proporciona una barrera frente a la corrosión por gases atmosféricos tales como el dióxido de azufre, el sulfuro de hidrógeno, el dióxido de nitrógeno, el cloruro de hidrógeno, el cloro y el vapor de agua y otros materiales corrosivos, evitando de este modo la corrosión por contaminantes ambientales. El recubrimiento de polímero de halo-hidro-carbono también es sustancialmente impermeable a líquidos y líquidos

40 corrosivos. En consecuencia, es posible fijar componentes a la placa de circuito en una serie de etapas con períodos significativos de tiempo que transcurren entre cada etapa; esto podría proporcionar una serie de ventajas al fabricante. Este recubrimiento no se destruye por el proceso de soldadura en zonas distintas de las áreas de soldadura seleccionadas, por tanto, en las áreas no soldadas, la PCI puede reprocesarse y/o reelaborarse mediante soldadura en una etapa posterior. Además, una vez que se completa el ensamblaje de la PCI, las áreas sin soldar

45 de la PCI permanecen recubiertas con el polímero de halo-hidrocarburo que forma una barrera permanente contra la corrosión ambiental. No hay necesidad de caras etapas de sobre recubrimiento adicionales, tales como el recubrimiento de conformación.

Las pistas conductoras sobre la placa de circuito impreso pueden comprender cualquier material conductor. Los

50 materiales posibles a partir de los cuales pueden hacerse las pistas conductoras son metales tales como cobre, plata, aluminio o estaño o polímeros conductores o tintas conductoras. El material preferido para las pistas es el cobre. Los polímeros conductores tienden a absorber agua e hincharse y, por tanto, recubrir los polímeros conductores con una capa de polímero de halo-hidrocarburo puede evitar la absorción de agua.

55 Otra característica de la PCI recubierta de la invención es que la impedancia del eje z es muy baja en comparación con la impedancia en los ejes x e y. Por eje z se entiende el eje que apunta al plano de la PCI. El recubrimiento presenta una alta impedancia en los ejes x e y, lo que demuestra buenas propiedades de aislamiento. Sin embargo, la impedancia es relativamente baja en el eje z. Esto permite el contacto eléctrico a través del recubrimiento sin tener que retirarlo. Esto es particularmente ventajoso para aplicaciones tales como teclados, contactos de conmutador, puntos de ensayo y similares. Esta característica puede optimizarse adicionalmente controlando las

60 propiedades del recubrimiento, por ejemplo, controlando el espesor de la capa, su composición y las condiciones del proceso en el proceso de recubrimiento y la naturaleza del proceso de recubrimiento.

En resumen, la invención evita la oxidación y/u otros daños ambientales, por ejemplo, la modulación de la

65 estabilidad térmica, el rayado, la corrosión y la resistencia química y el alto efecto de barrera para las pistas conductoras de la PCI en blanco y proporciona protección ambiental de la PCI ensamblada, por lo general con una

etapa inicial de recubrimiento de la PCI en blanco con un polímero de halo-hidrocarburo.

La presente memoria descriptiva también proporciona un método de protección de una placa de circuito impreso a la que se ha de realizar una conexión de soldadura, método que comprende proporcionar una placa de circuito impreso, que preferentemente está en blanco, que tiene una superficie expuesta al entorno y que no tiene ninguna soldadura, o esencialmente ninguna soldadura, en dicha superficie expuesta al entorno, y aplicar a esa superficie en un espesor de 1 nm a 10 μm de una composición que comprende un polímero de halo-hidrocarburo mediante una técnica de deposición de película delgada, preferentemente por deposición por plasma, deposición química de vapor (DQV), epitaxia de haz molecular (EHM), creación de redes interpenetrantes de polímeros (RIP), absorción superficial de monocapas (ASM) de polímeros de monómeros para formar polímeros in situ, aleaciones de polímeros o pulverización catódica. Son técnicas de deposición alternativas la deposición química de vapor potenciada por plasma (DQV-PP), la deposición por plasma a presión alta/atmosférica, la deposición metalo-orgánico-química de vapor (DMOQV) y la deposición química de vapor potenciada por láser (DQV-PL). Son alternativas adicionales las técnicas de recubrimiento líquido, tales como la inmersión en líquido, el recubrimiento por pulverización, el recubrimiento por rotación y técnicas de sol/gel.

El método puede depender del espesor de recubrimiento requerido. Las técnicas de recubrimiento líquido pueden preferirse para recubrimientos más gruesos, mientras que las técnicas de deposición por plasma pueden preferirse para recubrimientos más delgados. El espesor del recubrimiento es normalmente de 1 nm a 2 μm , más normalmente de 1 nm a 500 nm, aún más normalmente de 3 nm a 500 nm, aún más normalmente de 10 nm a 500 nm y mucho más normalmente de 10 nm a 250 nm. El recubrimiento tiene preferentemente un espesor de 10 nm a 100 nm, siendo 100 nm un espesor preferido. El polímero de halo-hidrocarburo es preferentemente un polímero de fluoro-hidrocarburo, un polímero de cloro-hidrocarburo o un polímero de fluoro-cloro-hidrocarburo, que también puede contener micropigmentos y pequeñas cantidades de otros aditivos de rendimiento (siendo una práctica común en la industria de polímeros) y pueden ser, por ejemplo, materiales de tipo politetrafluoroetileno (PTFE). El método de aplicación del polímero de halo-hidrocarburo al PCI en blanco es la deposición por plasma, aunque todas las otras técnicas mencionadas anteriormente también serían aplicables.

Las técnicas de deposición por plasma se usan ampliamente para la deposición de recubrimientos en una amplia gama de aplicaciones industriales. El método es una forma eficaz de depositar recubrimientos de película delgada continuos usando una técnica seca y ecológica. Las PCI se recubren en una cámara de vacío que genera un plasma gaseoso que comprende iones gaseosos ionizados, electrones, átomos y especies neutras. En este método, la PCI se introduce en la cámara de vacío que se bombea en primer lugar a presiones normalmente en el intervalo de 10^{-3} a 10 mbar (10^{-3} a 10 hPa). Después se introduce un gas en la cámara de vacío para generar un plasma de gas estable y después se introducen uno o más compuestos precursores en el plasma ya sea como gas o líquido para permitir el proceso de deposición.

Los compuestos precursores son normalmente materiales hidrocarbonados que contienen halógeno, que se seleccionan para proporcionar las propiedades de recubrimiento deseadas. Cuando se introducen en el plasma gaseoso, los compuestos precursores también se ionizan/descomponen para generar una gama de especies activas que reaccionarán en la superficie de la PCI, normalmente mediante un proceso de polimerización, para generar un recubrimiento delgado de halo-hidrocarburo. Son compuestos precursores preferidos perfluoroalcanos, perfluoroalquenos, perfluoroalquinos, fluoroalcanos, fluoroalquenos, fluoroalquinos, fluorocloroalcanos, fluorocloroalquenos, fluorocloroalquinos o cualquier otro material orgánico fluorado y/o clorado (tal como fluorohidrocarburos, fluorocarbonos, clorofluorohidrocarburos y clorofluorocarbonos).

En otro aspecto de la invención, la superficie de dicha placa de circuito impreso tiene un recubrimiento de un fluoruro metálico con un espesor de 5 nm o menos y un recubrimiento de una composición que comprende uno o más polímeros de halo-hidrocarburo con un espesor de 1 a 10 μm sobre el recubrimiento de fluoruro metálico.

En una realización, la capa de haluro metálico puede ser una monocapa, o sustancialmente una monocapa, o unas pocas monocapas, o comprender una zona de haluro metálico de capas en la superficie. Una capa de haluro metálico de este tipo puede ser muy robusta e inerte y evita la formación de capas de óxido u otros deslustres que impiden una soldadura eficaz. La capa de haluro metálico puede formarse cuando especies activas en el plasma gaseoso reaccionan con la superficie metálica o pueden potenciarse usando una mayor concentración de especies de flúor. Después, la capa de halo-hidrocarburo puede depositarse en combinación con la capa de haluro metálico. Las dos capas pueden ser diferenciadas, axial o espacialmente o, como alternativa, puede haber una transición gradual del haluro metálico al halo-hidrocarburo. Es posible que la capa de haluro metálico proteja el metal de la oxidación, mientras que la capa de halo-hidrocarburo proporcione protección ambiental contra gases y/o líquidos corrosivos, así como protección contra la oxidación. Además, si el recubrimiento se desgasta con el tiempo debido a la abrasión mecánica, la capa de fluoruro metálico subyacente evitará la acumulación de oxidación, lo que permitirá que todavía se haga contacto. La naturaleza y la composición del recubrimiento depositado por plasma depende de una serie de condiciones: el gas de plasma seleccionado; el compuesto precursor utilizado; la presión del plasma; el tiempo de recubrimiento; la potencia del plasma; la disposición de los electrodos de la cámara; la preparación de la PCI entrante; y el tamaño y geometría de la cámara. Normalmente, la técnica de deposición por plasma puede usarse para depositar películas delgadas de una monocapa (por lo general de unos pocos angstroms (Å)) a 10

micrómetros (preferentemente a 5 micrómetros), dependiendo de las configuraciones y condiciones anteriores. La técnica de plasma en sí solo afecta la superficie superior de la PCI y, por lo general, es totalmente compatible con la PCI en sí misma, sin provocar daños ni otros efectos no deseados. Una ventaja de las técnicas de recubrimiento por plasma es que el recubrimiento depositado accede a todas las superficies de la PCI y, por tanto, también se cubrirán las superficies verticales, tales como las que solo son accesibles a través de los orificios de la PCI y cualquier saliente. Si un área particular de la PCI no debe recubrirse con polímero, por ejemplo, los contactos de oro en el borde de la PCI, entonces estas áreas pueden enmascarse durante el proceso de deposición por plasma.

En una variante del proceso de plasma, es posible usar el método de plasma para la limpieza *in situ* de la superficie de la PCI antes de la deposición por plasma usando un plasma de gas activo. En esta variante, un plasma de gas activo se usa normalmente en la misma cámara para la limpieza de las PCI antes de la introducción del compuesto precursor para la etapa de deposición por plasma. El plasma de gas activo se basa en un gas estable, tal como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, argón, metano, etano, otros hidrocarburos, tetrafluorometano (CF₄), hexafluoroetano (C₂F₆), tetraclorometano (CCl₄), otros hidrocarburos fluorados o clorados, otros gases raros o una mezcla de los mismos. En una realización particular, la PCI podría limpiarse con el mismo material que se ha de depositar. Por ejemplo, podría usarse un hidrocarburo fluorado o clorado tal como tetrafluorometano (CF₄) o hexafluoroetano (C₂F₆) o hexafluoropropileno (C₃F₆) o octafluoropropano (C₃F₈) en el método de plasma para limpiar la superficie de la PCI y colocar una capa de un polímero de halo-hidrocarburo y/o una capa de fluoruro (o cloruro) metálico.

La presente invención se refiere a un método de realización de una conexión de soldadura a una placa de circuito impreso que se cita en la reivindicación 1. Se desvela una placa de circuito impreso a la que se le ha hecho una conexión de soldadura de acuerdo con dicho método en la reivindicación 9.

La invención proporciona un método de realización de una conexión a una placa de circuito impreso recubierta con una composición que comprende un polímero de halo-hidrocarburo, método que comprende aplicar soldadura y fundente a la placa de circuito impreso a una temperatura y durante un tiempo de manera que la soldadura se una al metal y la composición se disperse y/o se absorba y/o se vaporice y/o se disuelva y/o reaccione localmente. La acción del fundente y el aumento de la temperatura por sí solos generalmente interactuarán con el polímero de halo-hidrocarburo para retirar el recubrimiento localmente del área de la PCI a la que se aplica el fundente. La temperatura es normalmente de 200 °C a 300 °C, preferentemente de 240 °C a 280 °C y mucho más preferentemente de 260 °C. En una realización, el polímero de halo-hidrocarburo puede disolverse y/o absorberse por el fundente. Los inventores han descubierto que con frecuencia hay un equilibrio entre la temperatura requerida y la acidez u otra agresividad del fundente. Por tanto, fundentes más leves pueden ser suficientes si se usan temperaturas más altas y viceversa. En otra realización, se puede aprovechar la acción auto fundente del fluoruro de cobre en la superficie de cobre y cualquier descomposición del recubrimiento de polímero para liberar flúor y/o HF para iniciar la aplicación del fundente (auto aplicación de fundente). En el extremo, los inventores han descubierto que, en determinados casos, un método de realización de la conexión de soldadura puede prescindir de un fundente si se usa una temperatura suficientemente alta y, por tanto, se podría aplicar calentamiento localizado. Sorprendentemente, la composición generalmente solo se retira específicamente del área donde se aplica la soldadura y/o el fundente y, por tanto, la composición permanece fijada a la superficie de la PCI hasta la junta de soldadura. Esto proporciona una protección frente al entorno ventajosa de las pistas conductoras de la PCI hasta la junta de soldadura.

El fundente utilizado en la invención podría ser un fundente de resina/colofonia, un fundente orgánico, un fundente inorgánico, un fundente sin haluros, un fundente no limpio, un fundente sin residuos o un fundente de bajo contenido de sólidos. Un fundente de resina/colofonia podría ser, por ejemplo, una resina sintética o una colofonia natural. Un fundente orgánico podría ser, por ejemplo, un ácido orgánico tal como ácido láctico o un ácido acrílico; una sal orgánica tal como cloruro de dimetilamonio (DMA HCl); o una amina orgánica tal como urea. Un fundente inorgánico podría ser, por ejemplo: una sal inorgánica tal como cloruro de cinc, cloruro de sodio, cloruro de potasio o fluoruro de sodio; o un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico o ácido nítrico. Un ejemplo de un fundente no limpio es un fundente de colofonia. También podrían usarse en la presente invención otros fundentes utilizados más ampliamente para aplicaciones industriales tales como soldadura general, soldadura fuerte y soldadura autógena, o para limpiar o grabar una superficie metálica (por ejemplo, bórax). El fundente utilizado en este método es normalmente un fundente suave, tal como un fundente "no limpio" que no requiere una etapa posterior de limpieza de la PCI. El fundente puede ser opcionalmente parte de una pasta de soldadura. La elección del fundente puede depender de la naturaleza del recubrimiento, en particular del espesor y la composición del recubrimiento. Un recubrimiento más grueso y resistente puede requerir el uso de un fundente más agresivo. También podría usarse en la presente invención, en lugar de fundente, una composición que comprende el ingrediente activo o ingredientes de fundente que retiran la composición de halo-hidrocarburo de la placa.

También es posible usar una composición que comprenda un polímero de halo-hidrocarburo para proteger del entorno una placa de circuito impreso a la que se le ha de realizar una conexión de soldadura a través de la composición, sin su retirada previa, por dispersión y/o absorción y/o vaporización de la composición opcionalmente en presencia de un fundente.

El entorno puede contener agentes gaseosos tales como dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, dióxido de nitrógeno, cloruro de hidrógeno, cloro, ozono o vapor de agua, o líquidos tales como agua, agua en la que se disuelven los gases corrosivos anteriores, soluciones salinas u otros vertidos. Estos gases suelen estar presentes en entornos altamente contaminados, tales como las ciudades con problemas de contaminación atmosférica. Un peligro ambiental particular frente al cual la presente invención protege las PCI es la humedad atmosférica en la que se disuelven uno o más de los gases corrosivos enumerados anteriormente. Los inventores han descubierto que la invención es capaz de proteger las PCI frente a dichos entornos hostiles.

También es posible usar una composición que comprenda un polímero de halo-hidrocarburo para proporcionar estabilidad de almacenamiento, preferentemente estabilidad de almacenamiento a largo plazo, para una placa de circuito impreso, que está preferentemente en blanco, a la que está preferentemente en blanco, a la que se le ha de realizar una conexión de soldadura. Como se ha mencionado anteriormente, las pistas conductoras en las PCI tienden a oxidarse si se dejan expuestas a la atmósfera. Las reacciones de oxidación son normalmente la formación de óxidos metálicos por reacción con la oxidación atmosférica, pero también incluyen otras reacciones de oxidación, por ejemplo, cuando el cobre metálico se oxida a, por ejemplo, Cu^+ o Cu^{2+} . La composición evita estas reacciones de oxidación, de manera que una PCI en blanco puede almacenarse durante largos períodos de tiempo, sin que se produzca la oxidación de las pistas conductoras. Por tanto, después de un largo período de almacenamiento, pueden realizarse buenas conexiones de soldadura a la PCI mediante técnicas de soldadura convencionales, en presencia de fundente, sin etapas previas a la limpieza.

También es posible usar una composición que comprenda un polímero de halo-hidrocarburo para evitar la oxidación y/o corrosión de las pistas conductoras de una placa de circuito impreso en blanco antes de la aplicación de soldadura a dichas pistas conductoras y/o la formación de una conexión de soldadura.

25 Descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un perfil de soldadura de un horno de reflujo utilizado con una pasta de soldadura comercial que contiene plomo.

La Figura 2 muestra un perfil de soldadura de un horno de reflujo utilizado con una pasta de soldadura comercial sin plomo.

La Figura 3 es una imagen de una PCI recubierta de la invención con una gotita de agua sobre la superficie, lo que demuestra la baja energía de la superficie, la baja humectabilidad, la naturaleza impermeable al líquido del recubrimiento de la superficie.

La Figura 4 es una imagen en sección transversal de una junta de soldadura fuerte realizada mediante soldadura a través del recubrimiento en una PCI de la invención.

La Figura 5 es una imagen en sección transversal de una junta de soldadura fuerte formada sobre una PCI de la invención, lo que demuestra la formación de productos intermetálicos de cobre-estaño de buena calidad en el lado superior de la superficie de cobre inferior.

La Figura 6 es una imagen de MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) del borde de un polímero de recubrimiento de 1 μm de espesor sobre una PCI de la invención, que se muestra con un aumento de x30.000.

La Figura 7 es una Imagen de IER (imagen de electrones por retrodispersión) que muestra un área de ejemplo de una PCI recubierta de la invención, lo que demuestra la continuidad del recubrimiento en exceso de la cobertura del 99,8 %.

La Figura 8 es una imagen de MEB/XDE que muestra una región de recubrimiento retirada selectivamente de una PCI de la invención por la acción del fundente a una temperatura, para un recubrimiento de 1 micrómetro de espesor nominal. La imagen de la izquierda muestra dónde se ha aplicado el fundente de forma selectiva. La imagen de la derecha muestra que el recubrimiento se ha retirado selectivamente en el área a la que se aplicó el fundente.

La Figura 9 es un espectro de XDE que muestra la composición de carbono/flúor del recubrimiento sobre el cobre de una PCI de la invención.

La Figura 10 es una imagen de patas de componentes de CI arrancadas de una PCI soldada de la invención, que muestra fuertes juntas de soldadura. En ensayos estrictos, las juntas finalmente fallan por fractura del adaptador de contacto de cobre para unirse al sustrato de placa, en lugar de en la junta de soldadura.

La Figura 11 es una imagen de adaptadores de contacto soldadas arrancados de la PCI soldada de la invención, que muestra juntas de soldadura fuertes. En ensayos estrictos, las juntas finalmente fallan por fractura del adaptador de contacto de cobre para unirse al sustrato de placa, en lugar de en la junta de soldadura.

La Figura 12 es una imagen de MEB y una imagen de XDE que muestra la presencia de recubrimiento de polímero hasta un borde de junta de soldadura formada sobre una PCI de la invención.

5 La Figura 13 es una imagen de microscopía óptica que muestra una serie de juntas de soldadura de buena calidad formadas sobre una PCI de la invención.

La Figura 14a es un espectro de EFX de un conjunto de recubrimientos delgados de la invención que muestra diversas contribuciones de los materiales de C-F y Cu-F.

10 La Figura 14b es un espectro de EFX que muestra material que contiene C-F para un recubrimiento grueso.

Ejemplos

Preparación de placas de circuito impreso recubiertas

15 Se obtuvieron de un fabricante placas de circuito impreso que se habían grabado y limpiado, pero a las que no se había aplicado el acabado de superficie. Estas placas se trataron después por deposición por plasma para generar el recubrimiento que contiene halógeno. La PCI se introdujo en la cámara de vacío que se bombeó en primer lugar a presiones en el intervalo de 10^{-3} a 10 mbar (de 10^{-3} a 10 hPa). Después se introdujo un gas en la cámara de vacío para generar un plasma de gas estable y después se introdujo un compuesto de hidrocarburo precursor que contenía halógeno en el plasma para permitir el proceso de deposición. Cuando se introdujo en el plasma de gas, el compuesto precursor también se descompuso/ionizó para generar una gama de especies activas que reaccionaron en la superficie de la PCI para generar un recubrimiento delgado que contenía halógeno. Se realizó una serie de experimentos en estas placas tratadas.

25

Ejemplo 1

30 Se aplicó una pasta de soldadura comercial que contenía plomo mediante dosificación manual de una jeringa en varios adaptadores de componentes en un lado de la PCI. Se colocaron varios circuitos integrados sobre los adaptadores que tenían pasta de soldadura sobre ellos. Después se colocó la PCI en un horno de reflujo donde se había configurado el perfil de soldadura como se muestra en la Figura 1. Posteriormente, las juntas se examinaron visualmente con un microscopio, donde se descubrió que tenían buenas características de humectación. Algunas de las juntas se separaron después tirando del componente con una herramienta. En cada caso, la pata del circuito integrado se retiró de la soldadura, dejando la unión al adaptador de contacto de PCI intacta.

35

Ejemplo 2

Los ensayos anteriores se repitieron usando una pasta de soldadura sin plomo con un perfil de reflujo modificado como se muestra en la Figura 2, con resultados similares.

40

Ejemplo 3

45 El fundente solo se aplicó a regiones de dos PCI y se calentaron hasta 260 °C durante diez segundos y cinco minutos. El examen mostró que el recubrimiento ya no estaba presente en las áreas donde se había aplicado fundente en cualquiera de las PCI. Sin embargo, el recubrimiento permaneció intacto en las áreas donde no se había aplicado fundente.

Ejemplo 4

Ensayo de resistencia a la cizalla

50 Se prepararon ocho conjuntos con cuatro acabados de PCI para el ensayo de cizalla. Hubo dos ensamblajes para cada acabado de PCI. Cada ensamblaje tenía siete resistencias de chip 1206 y cuatro condensadores de chip 0805 ensamblados. Se sometieron catorce resistencias 1206 y ocho condensadores 0805 de cada acabado de ensamblaje a ensayo de cizalla para determinar la resistencia máxima a la cizalla (RMC) de las juntas de soldadura para cada ensamblaje de acabado.

Condiciones de ensayo

60 La placa se montó en un dispositivo de ensayo de cizalla. La altura de separación de la herramienta de cincel sobre la superficie de la PCI era de 80 μm y el ancho de la herramienta de cincel era de 2 μm . Durante cada ensayo, la herramienta de cizallamiento se movió hacia adelante a una velocidad definida de 100 $\mu\text{m/s}$ contra el componente de ensayo y se controló la fuerza hasta que se rompió la fijación de junta de soldadura. El dispositivo de ensayo de cizalla utilizado es el Dage Serie 4000, con un cabezal de ensayo DS100.

65

ES 2 728 309 T3

Resultados de ensayos de resistencia a la cizalla iniciales

OSP	ENIG	PTFE
72,03	69,47	73,14
71,29	72,88	63,20
68,72	68,35	75,49
68,10	70,21	77,28
67,70	67,89	77,08
79,03	68,59	69,99
73,21	74,22	67,46
74,35	72,32	72,31
79,57	68,95	70,50
66,34	66,05	65,95
78,15	82,6	61,80
70,62	79,43	61,52
72,07	76,98	71,09
68,16	70,31	71,15
72,10 ± 4,34	72,01 ± 4,78	69,85 ± 5,25

Ejemplo 5

- 5 La tabla de energías superficiales de PCI a continuación muestra una mayor hidrofobia con el tiempo de proceso de recubrimiento:

Tiempo de proceso de recubrimiento (min)	0	1	5	7,5	10	15	20	30	50
Energía de superficie (mN/m)	50	46	<26	<26	<26	<26	<26	<26	<26
Nota - El límite de detección del método de medición de energía de superficie es de aproximadamente 26 mN/m.									

REIVINDICACIONES

1. Un método de realización de una conexión de soldadura a una placa de circuito impreso, en el que:
 - 5 una superficie de la placa de circuito impreso tiene un recubrimiento que comprende uno o más polímeros de halo-hidrocarburo con un espesor de 1 nm a 10 µm; y
el circuito impreso tiene pistas conductoras y no hay ninguna soldadura, o esencialmente ninguna soldadura, entre el recubrimiento y las pistas conductoras,
10 donde dicho método comprende aplicar soldadura y fundente al recubrimiento sin su retirada previa, a una temperatura y durante un tiempo de manera que la soldadura se adhiera a las pistas conductoras y el recubrimiento se disperse y/o se absorba y/o se vaporice localmente.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el recubrimiento tiene un espesor de 10 nm a 100 nm.
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero de halo-hidrocarburo es un fluorohidrocarburo.
 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de halo-hidrocarburo contiene menos del 5 % de heteroátomos como proporción del número total de átomos en el polímero,
20 y preferentemente el polímero tiene una estructura de cadena lineal o ramificada y contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, azufre y oxígeno.
 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie de dicha placa de circuito impreso tiene un recubrimiento de un fluoruro metálico con un espesor de 5 nm o menos y un
25 recubrimiento de una composición que comprende uno o más polímeros de halo-hidrocarburo en un espesor de 1 nm a 10 µm sobre el recubrimiento de fluoruro metálico.
 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el recubrimiento tiene espesores diferentes en ubicaciones diferentes.
 - 30 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las pistas conductoras comprenden cobre y el polímero de halo-hidrocarburo es un material de tipo PTFE.
 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente la
35 etapa inicial de depositar el recubrimiento por deposición por plasma de uno o más compuestos precursores seleccionados entre: un perfluoroalcano; un perfluoroalqueno; un perfluoroalquino; un fluoroalcano; un fluoroalqueno; un fluoroalquino; un fluorocloroalcano; un fluorocloroalqueno; y un fluorocloroalquino.
 9. Una placa de circuito impreso a la que se le ha realizado una conexión de soldadura, pudiéndose obtener dicha
40 placa de circuito impreso mediante un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

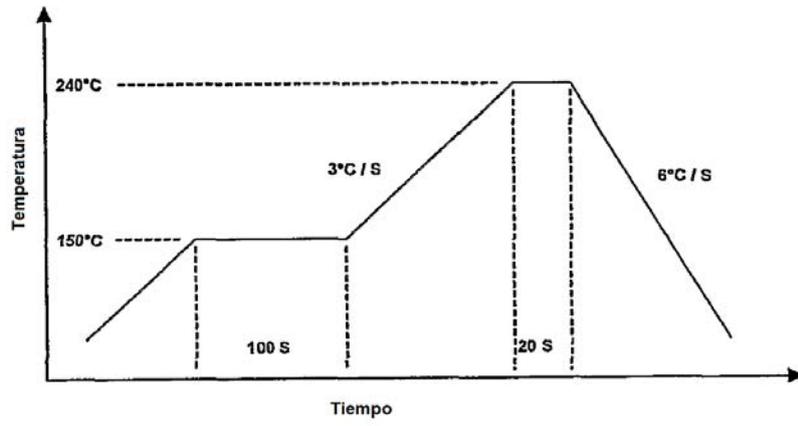


Figura 1

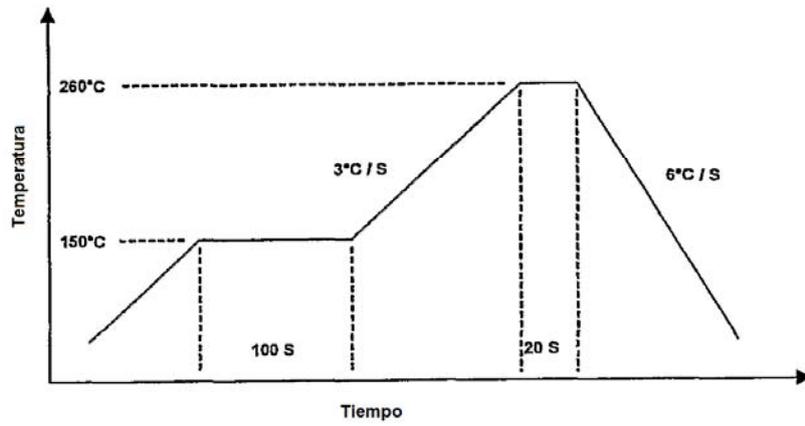


Figura 2

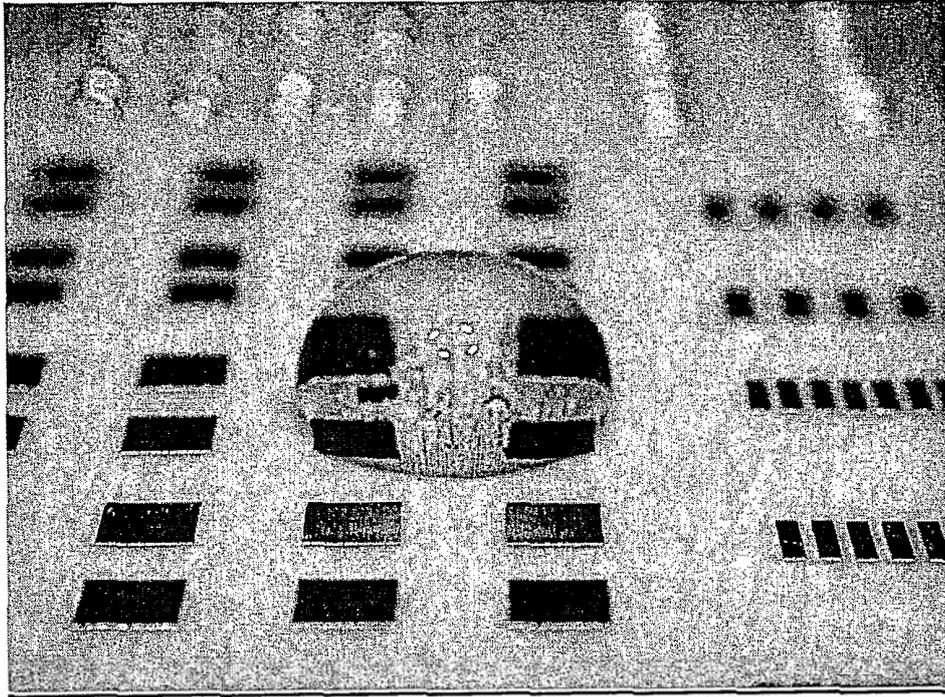


Figura 3

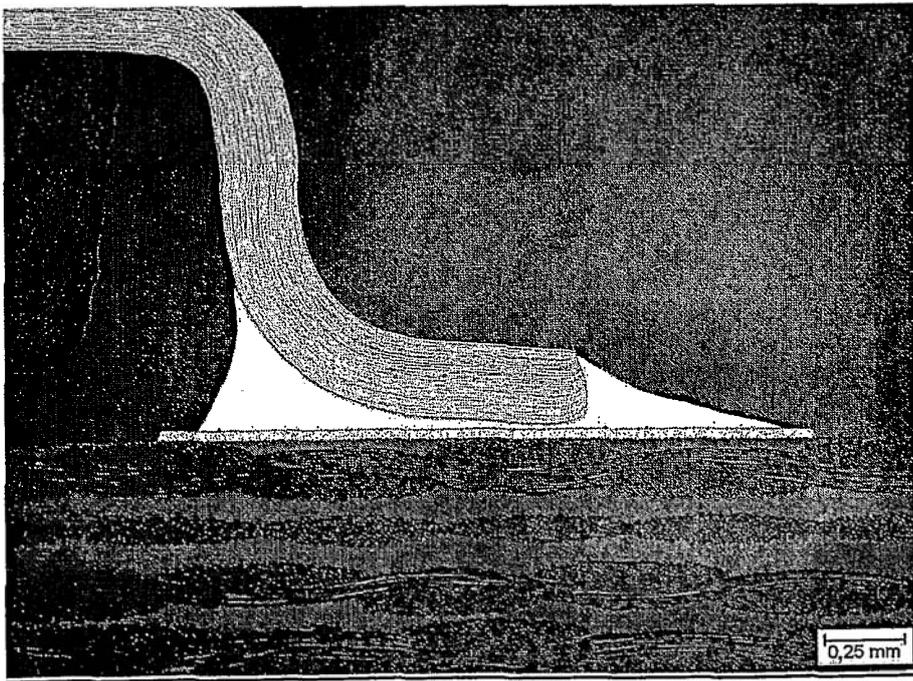


Figura 4

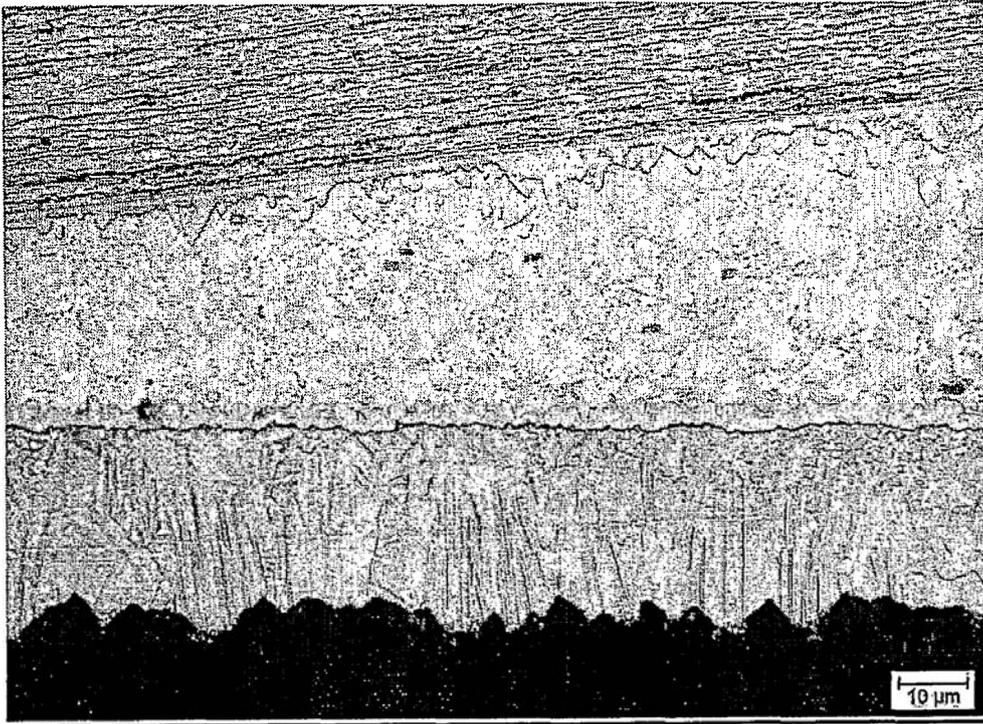


Figura 5

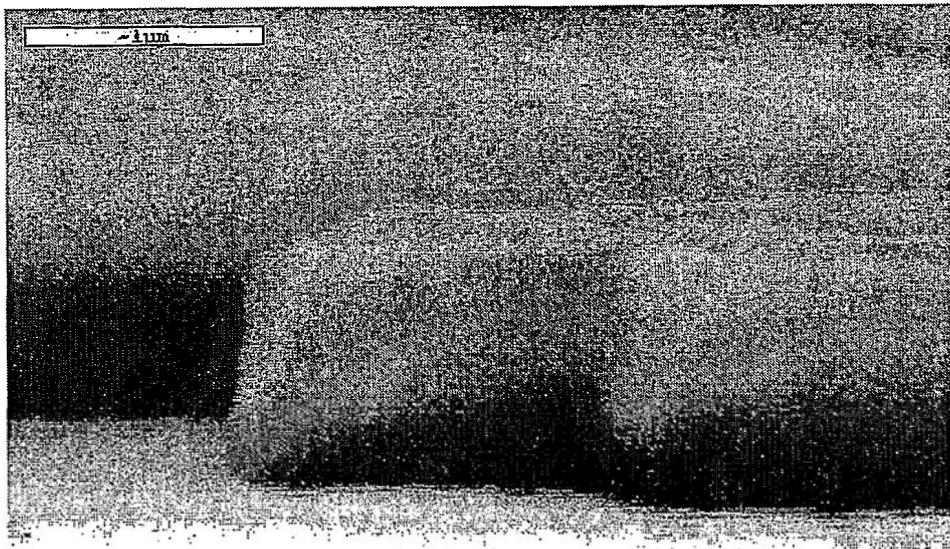


Figura 6

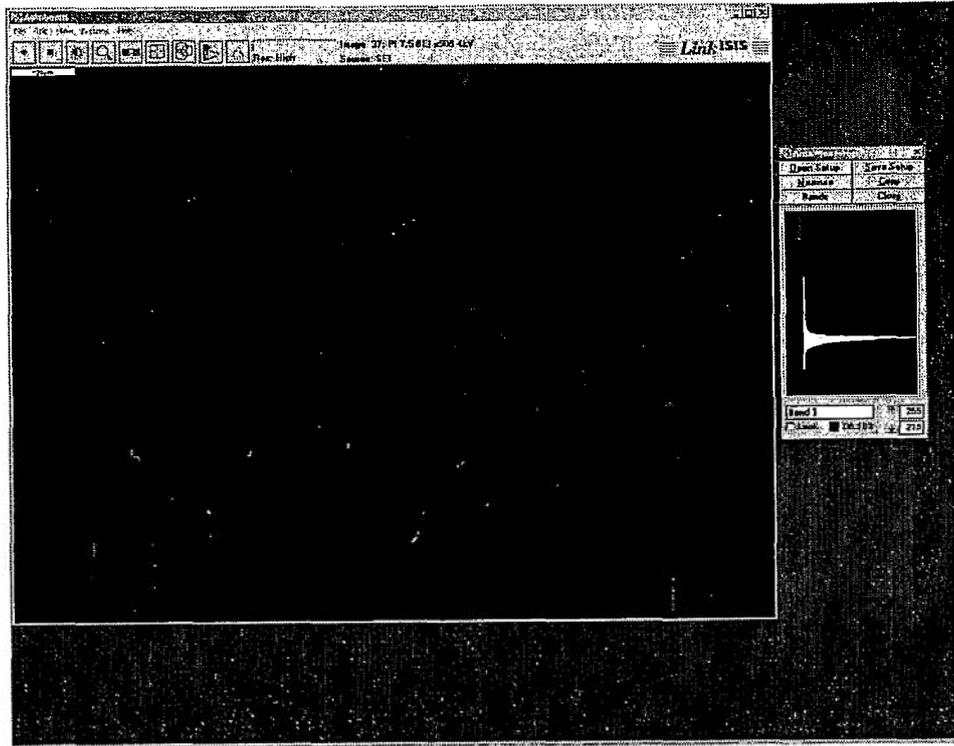


Figura 7

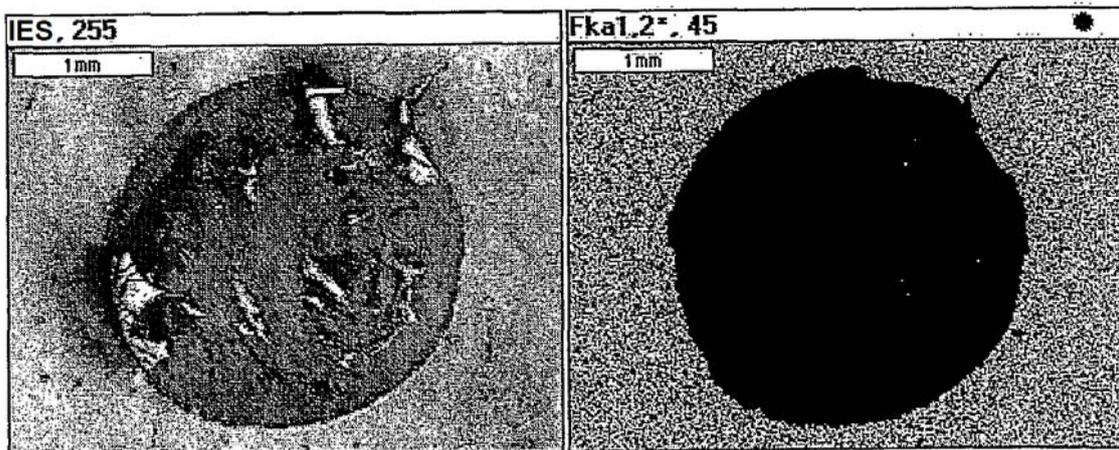


Figura 8

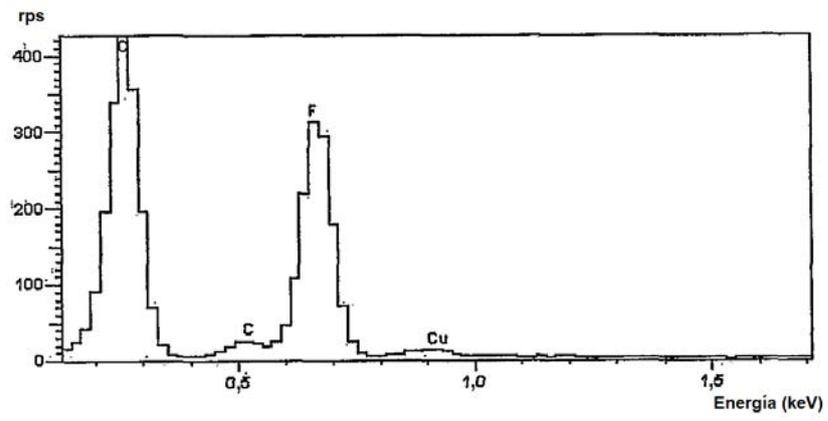


Figura 9

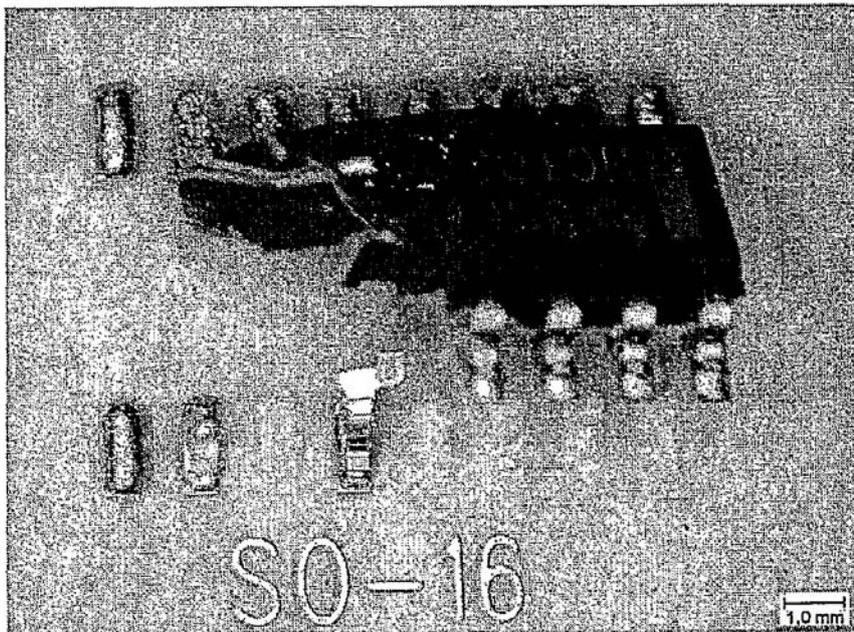


Figura 10

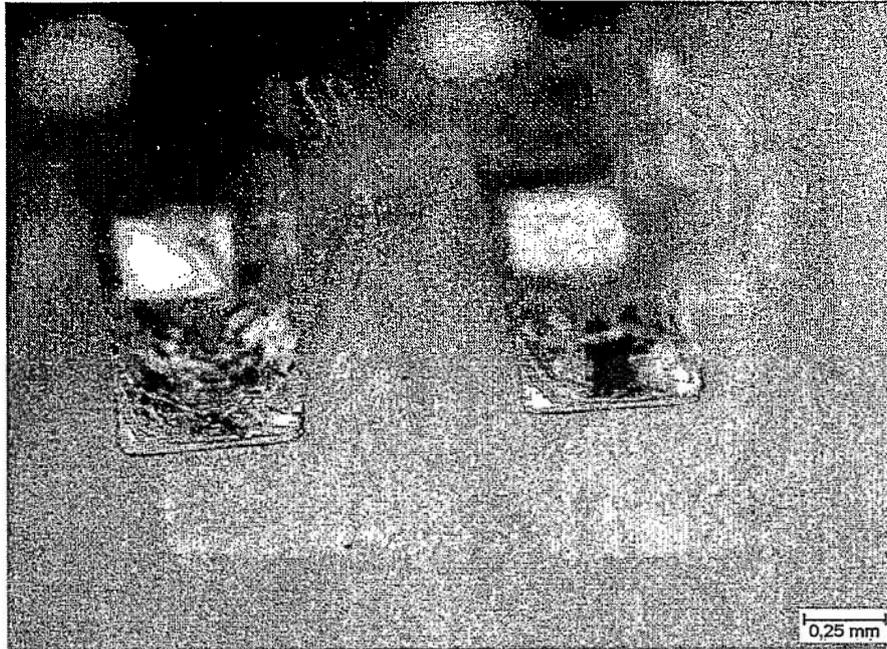


Figura 11

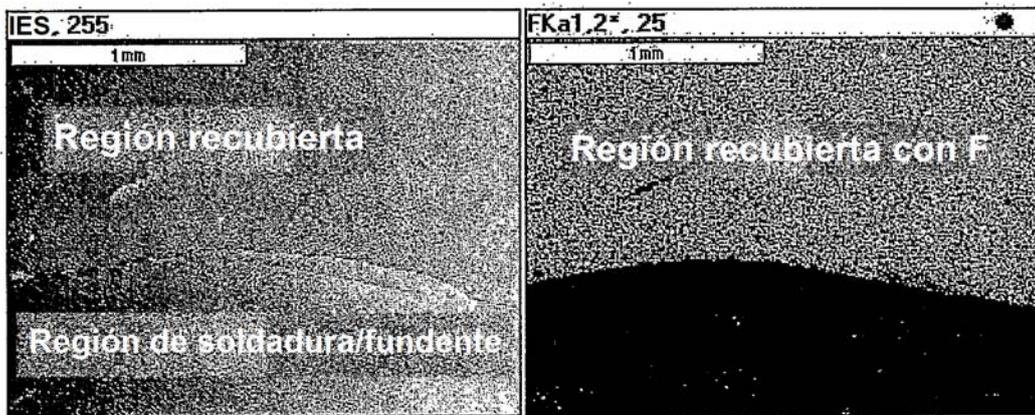


Figura 12

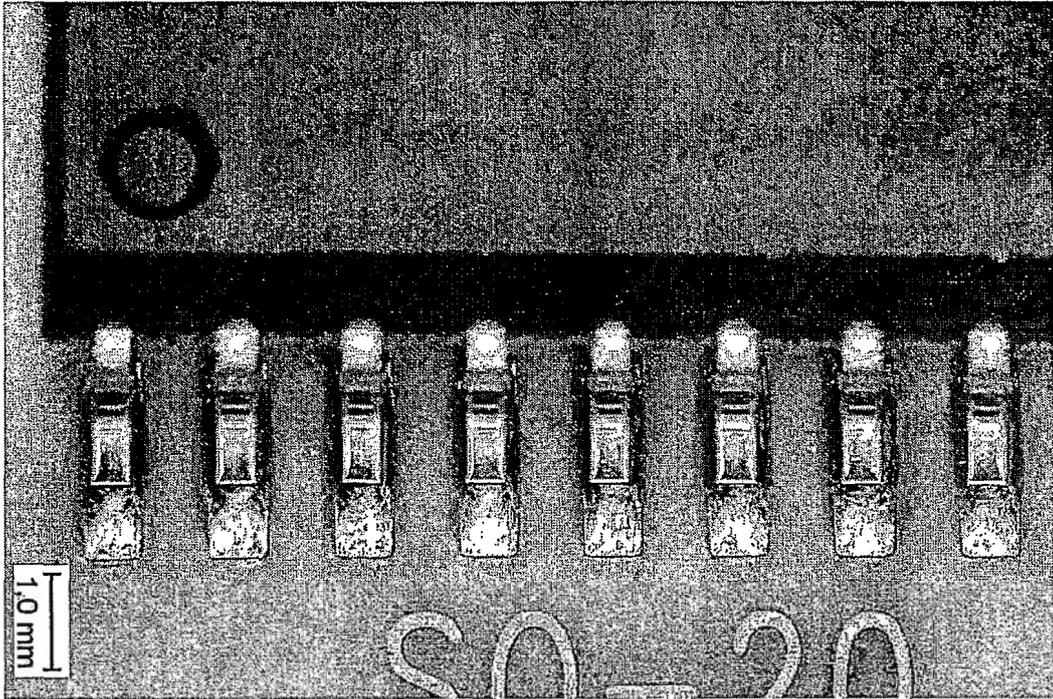


Figura 13

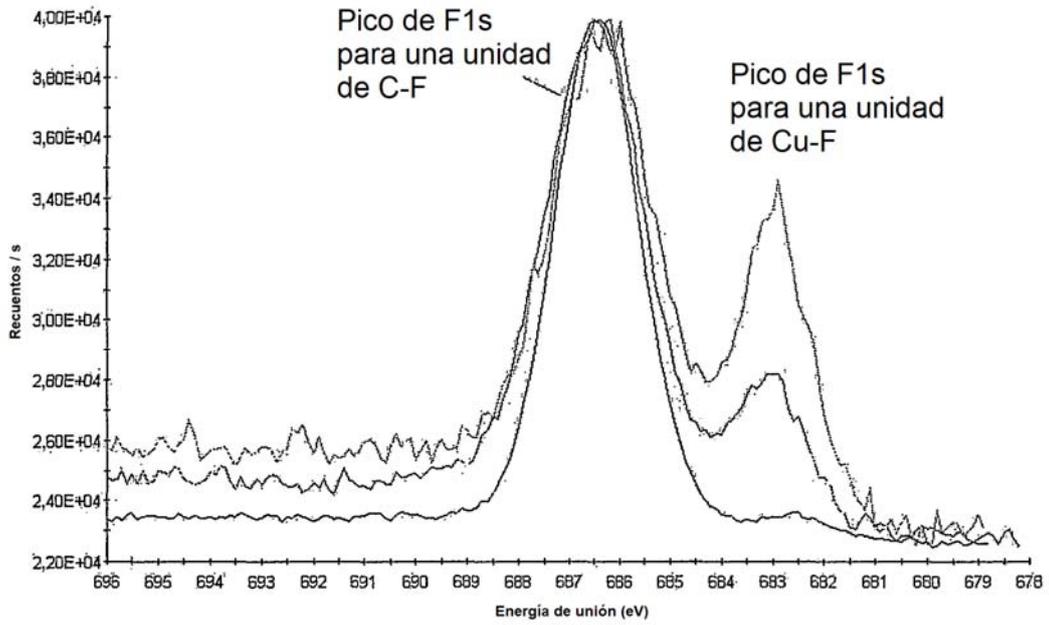


Figura 14a

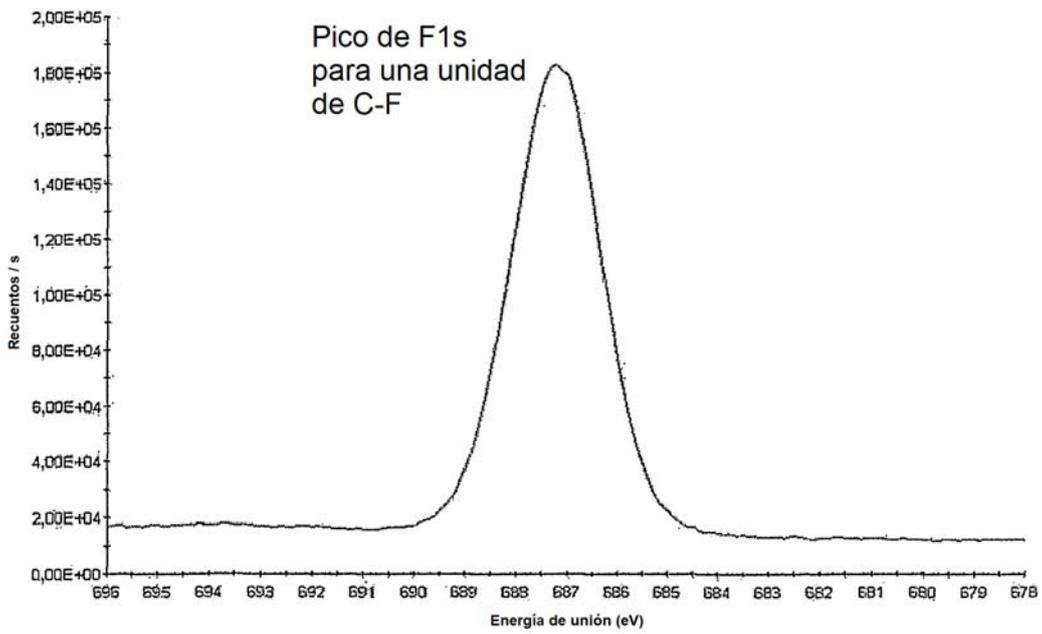


Figura 14b