



(11) *Número de Publicação:* PT 616053 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C25D005/54 A C25D005/56 B

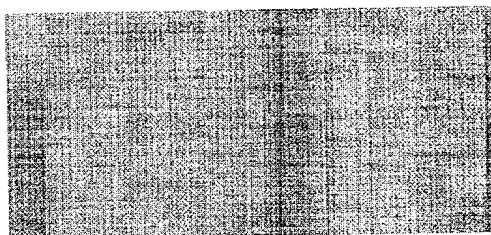
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1994.03.15</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1993.03.18 US 34485 1993.09.16 US 121455</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1994.09.21</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.02.28</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH ERASMUSSTRASSE 20 D-10553 BERLIN DE</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> NAYAN HARSUKHRAI JOSHI US JOHN EDWARD MCCASKIE US MICHAEL THOMAS BOYLE US</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> LUÍS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO PT RUA VITOR CORDON, Nº 14 - 3º 1200 LISBOA</p>
--	---

(54) *Epígrafe:* MÉTEDO E COMPOSIÇÃO PARA REVESTIMENTO POR IMERSÃO SEM FORMALDEIRO COM AUTO ACELARAÇÃO E REABASTECIMENTO

(57) *Resumo:*

MÁTEDO E COMPOSIÇÃO PARA REVESTIMENTO POR IMERSÃO SEM FORMALDEIRO COM AUTO ACELARAÇÃO E REABASTECIMENTO



DESCRIÇÃO

"MÉTODO E COMPOSIÇÃO PARA REVESTIMENTO POR IMERSÃO SEM FORMALDEÍDO COM AUTO ACELERAÇÃO E REABASTECIMENTO"

FUNDAMENTOS DO INVENTO

Campo do Invento

O campo do invento consiste na electrometalização de substratos não metálicos sem a utilização de revestimento metálico não eléctrico. Numa execução, o invento relaciona-se com placas de circuito e com um método para aperfeiçoar o fabrico dessas placas de circuito ao eliminar revestimento não eléctrico das placas e efectuando revestimento com furo que atravessa e/ou nele formando directamente circuitos por meio de um revestimento metálico depositado electroliticamente. É apresentado para este processo um novo método de revestimento.

Discussão da Técnica Afim

São conhecidos muitos processos para a formação de revestimentos metálicos sobre substratos não metálicos para fins quer decorativos quer funcionais. Uma das utilizações comercialmente mais importantes desses revestimentos consiste no fabrico de placas de circuito impresso. Placas de circuito impresso (PCB's) compreendem, por exemplo, uma base rígida não condutora ou dieléctrica formada por um material fibroso tal como fibras de

vidro, papel, etc., em combinação com um polímero tal como uma resina epoxi, e uma camada metálica condutiva tal como cobre em cada uma ou em ambas as superfícies. Placas com múltiplas camadas (MLB's) compreendem várias PCB's laminadas entre si por meio de um adesivo. Para além de placas rígidas (tal como foi acima descrito), placas flexíveis podem ser produzidas utilizando camadas dieléctricas termoplásticas tais como polímeros de fluorocarbono, polímeros de Nylon, poliimidas, polímeros reforçados Kevlar™, ácidos poliparabânicos e poliésteres. Placas flexíveis são fabricadas sem reforço de fibra. A produção de ambos estes tipos de placas de circuito impresso é descrita em Printed Circuits Handbook, Segunda Edição, editado por C. F. Coombs, Jr., McGraw-Hill, 1979.

Combinações laminadas de placas flexíveis e rígidas também são úteis nalgumas aplicações para MLB's.

No fabrico de PCB's, uma folha metálica condutiva tal como cobre é ligada à placa de circuito, embora possa ser aplicado qualquer metal a uma placa de circuito dieléctrica não condutiva sob a forma de uma folha metálica por electrolítico deposição ou por deposição não eléctrica.

Antes da laminação de camadas internas para formar a MLB, a superfície do metal é tratada por meio de uma técnica conhecida para produzir linhas (circuitos) electricamente condutores para a transferência de corrente entre componentes de um circuito eléctrico, compreendendo os componentes, a título exemplificativo, díodos, transístores, resistores, capacitores, etc. Os circuitos podem ser formados por um processo de foto-protecção actuando de um modo positivo ou negativo, de protecção por serigrafia ou de protecção por pintura manual seguindo-se gravação e nalguns casos, electrodeposição de um metal ou metais, sendo todas estes processos conhecidos nesta técnica.

Ao formar MLB's por laminação, um adesivo sob a forma de um pré-impregnado é inserido entre as superfícies dos PCB's que se pretenda laminar, e em seguida as múltiplas camadas são ainda tratadas por aplicação de calor e pressão. O pré-impregnado compreende geralmente uma camada tecida ou uma camada não tecida ou camadas de fibras tais como vidro, celulose (por exemplo, papel), etc., sendo preferido o vidro. O pré-impregnado é também impregnado com uma resina chamada "B-stage" tal como uma resina epoxi que tenha sido parcialmente curada. Equivalentes de resinas epoxi conhecidos nesta técnica são também utilizados como adesivos tais como resinas acrílicas (usadas com placas de circuito de poliimida) ou resinas de poliéster.

Nas MLB's, o circuito de uma placa é ligado ao circuito de uma ou mais outras placas nas múltiplas camadas. Isto é realizado formando camadas ou áreas circulares de metal num ponto ou em pontos na linha ou linhas condutivas da placa. As camadas podem também ser isoladas das linhas condutivas. A outra placa ou outras placas que devam ser ligadas são fornecidas com camadas e no processo de laminação as camadas das diferentes placas são alinhadas umas por cima das outras.

A MLB é então prensada e curada e em seguida as camadas dos estratos internos são perfuradas para formar furos que as atravessam. O diâmetro da perfuração é consideravelmente inferior ao diâmetro da camada, sendo o razão entre os diâmetros da camada e os da perfuração de cerca de 2:1 ou superior, de modo a que a estrutura global compreenda no mínimo, uma camada de uma placa alinhada sobre uma camada de outra placa, com um furo que a atravessa passando através delas. Como o furo que atravessa no corte transversal apresenta idealmente uma superfície de estratos que alternam de camadas das PCB's individuais separadas pela base não condutiva, terá que ser utilizado um elemento electricamente condutor no orifício para formar uma ligação eléctrica entre as

camadas. Isto é realizado por um processo conhecido nesta técnica como revestimento por meio de furo que atravessa (PTH).

Os processos PTH são também utilizados para ligar duas superfícies condutivas metálicas tendo uma única placa não condutiva ou dieléctrica interposta entre elas para a formação de uma PCB. Placas com duas faces deste tipo e a formação de furos que atravessam nessas placas deverão ser consideradas como pertencendo ao âmbito do presente invento e pretende-se que sejam incluídas na definição ampla de uma PCB visto que este termo é usado ao longo da descrição escrita da presente especificação.

Antes de se poder realizar o processo PTH, qualquer "smear" ("detrito") deverá ser removido. Os detritos são encontrados quando a broca de perfuração utilizada para formar o orifício através das camadas alinhadas numa MLB apanha material resinoso do orifício e deposita este material na parede do orifício durante o processo de perfuração. Visto que a parede do orifício contém camadas alternadas de material resinoso e camadas de metal, a superfície das camadas de metal que fazem parte da parede do orifício irá ser revestida com o material resinoso desse modo evitando que qualquer material de revestimento metálico aplicado à superfície da parede do orifício contacte com as camadas de metal e forme com ela uma ligação electricamente condutiva. Pensa-se que o material resinoso tal como a resina epoxi do estágio-B usada no pré-impregnado compreenda o material de base envolvido na deposição de detritos no orifício. Assim, a deposição de detritos, torna o processo PTH ineficaz.

O problema dos detritos é ultrapassado por meio de limpeza química em que um ácido mineral forte tal como o ácido sulfúrico (facultativamente seguido por ácido fluorídrico) é usado num processo "contra ataque" para gravar remover por ataque químico os detritos da parede do orifício.

É usado ácido fluorídrico para remover quaisquer extremidades de fibra de vidro que possam ser projectadas para o interior do orifício. As extremidades das fibras de vidro provêm da fibra de vidro utilizada no fabrico das placas de circuito ou pré-impregnado e são removidas visto causarem imperfeições na superfície do revestimento metálico aplicado pelo processo PTH e podem causar falhas de condutibilidade no orifício.

O processo para causticar requer um controlo muito cuidadoso a fim de evitar uma acção cáustica excessiva da parede do orifício. A concentração e temperatura da solução cáustica tem que ser monitorizada assim como o período de tempo ao longo do qual é conduzido o processo de ataque químico.

Após remoção dos detritos, o furo que atravessa é revestido. Métodos de técnicas anteriores compreendem a aplicação de cobre não electrolítico como um material de revestimento PTH. Soluções de revestimento com cobre não electrolítico padronizadas conhecidas nesta técnica são utilizadas com esta finalidade. Antes da aplicação de cobre não electrolítico, e afim de promover a sua deposição sobre a superfície não condutiva, a superfície não condutiva é tratada com uma solução sensibilizadora de cloreto de paládio divalente de acordo com o processo de Bergstrom et al., Patente dos E.U.A. No. 2.702.253. O cloreto de estanho é oxidado dando origem a cloreto estânico e o cloreto de paládio é reduzido originando metal paládio sobre as porções não revestidas da placa. Contudo, a placa, quando em contacto com o revestimento de cobre da placa de circuito, forma um revestimento de imersão de paládio sobre o cobre visto que o paládio é mais nobre que o cobre e assim desloca-o. Isto pode dar origem a um consumo excessivo de paládio no processo.

Um método mais preferido para a preparação do activador é descrito por Shipley, Jr., Patente dos E.U.A. No. 3.011.920 que utiliza um

activador compreendendo uma dispersão de metal nobre, por exemplo, uma dispersão de paládio coloidal, contendo estanho estânico. Estanho estânico e/ou estanhoso forma um coloide protector em volta do paládio metálico, e a dispersão implanta um sítio de metal precioso sobre a superfície não condutiva tendo como finalidade iniciar a deposição do cobre por meio de redução química. Este processo elimina, de um modo substancial, os problemas de formação de revestimentos por imersão de paládio sobre a superfície de cobre das placas revestidas com cobre. Um pó activador é então utilizado, geralmente um ácido, para solubilizar o coloide protector e expor o metal nobre, isto é, o paládio.

A solução de revestimento de cobre não electrolítico aplicada subsequentemente contem iões cúpricos e um agente de redução tal como formaldeído, o qual reduz os iões cúpricos na solução para dar origem a metal cobre quando na presença de paládio, que actua como um catalisador para a redução. O metal cobre reveste a superfície do orifício que atravessa, fazendo contacto eléctrico com as paredes das camadas de metal através das quais o orifício é perfurado assim como a superfície de cobre na(s) camada(s) externa(s) e interna(s) da MLB. O cobre não electrolítico pode ter subsequentes revestimentos de cobre a ele aplicados por meios electrolíticos.

As características de estabilidade e de revestimento de cobre não electrolítico são controladas num grau elevado por aditivos conhecidos colectivamente com o estabilizadores ou controladores de velocidade. Porque estes aditivos requerem um equilíbrio fino no banho de revestimento em várias condições de produção, o processo de cobre não electrolítico é de difícil controlo para que sejam obtidos resultados consistentes. Este equilíbrio é obtido realizando análises regulares dos componentes do banho não electrolítico assim como adição contínua ou periódica de vários aditivos. O controlo da temperatura do banho é também requerido assim como filtração contínua e arejamento. O

tanque de revestimento e filtro de banho têm que ser limpos de um modo regular e as determinações da taxa de revestimento regular têm também que ser feitas.

De um modo significativo, têm que ser encarados problemas ambientais quando se utiliza cobre não electrolítico, tal como remoção dos agentes complexados utilizados no banho a partir de correntes água-água, remoção do metal do banho antes de descartar o banho gasto, monitorização dos níveis de COD em água de purga, redução desses níveis e por último, exposição dos operadores e do ambiente a formaldeído que é um agente carcinogénico. Este último constitui um problema especialmente significativo.

Vários processos e composições foram desenvolvidos para evitar a utilização de revestimento com cobre não electrolítico devido a muitas das razões acima referidas. A eliminação do revestimento com cobre não electrolítico poderá também contribuir para significativas poupanças nos custos na produção de materiais não condutores metalizados tais como placas de circuito.

Um dos sistemas usados para evitar revestimentos não electrolítico baseou-se em tecnologia de tinta condutiva que se baseia na deposição física de uma camada delgada de carbono nos furos que atravessam e sobre a totalidade da superfície da placa.

Contudo, depósitos de carbono sobre a superfície do metal de uma placa de circuito interferem com a adesão de cobre ou de outros metais que são subsequentemente electrevestidos para a base de cobre e consequentemente, o carbono tem que ser removido por meio de um processo cáustico antes do electrevestimento. Foi difícil de controlar este passo de ataque químico e o carbono nos furos que atravessam também teve que ser protegido. Por estas razões, o processo com carbono teve apenas uma aceitação comercial limitada.

Outra solução para o problema consistiu na utilização de polímeros condutores, em que a placa de circuito ou outro substrato não metálico é imersa numa solução de permanganato quente forte a fim de produzir dióxido de manganésio sobre o substrato, tal como as superfícies epoxi de uma MLB. Quando a placa assim tratada é feita contactar com um monómero apropriado, o polímero condutor é formado sobre as áreas em que se forma o dióxido de manganésio. Uma das vantagens da utilização deste processo consiste no facto de existir uma pequena quantidade de polímero condutor depositado sobre a superfície de cobre da placa de circuito. Contudo, são apresentadas algumas dificuldades, pelo facto do vidro ou outras resinas tais como poliimidas e politetrafluoroetileno não serem rapidamente revestidos por este processo. Além disso, existem problemas encontrados no controlo da espessura da camada de polímero e na instabilidade do monómero, assim como alguns problemas ambientais. Os monómeros são geralmente substâncias perigosas e, devido à sua volatilidade, irão libertar-se para a atmosfera e polimerizar-se para formar uma película preta sobre outras áreas da placa de circuito e sobre o equipamento de revestimento.

Radovsky et al., Patente dos E.U.A. No. 3.099.608, atribuído à IBM, apresenta um processo no princípio dos anos 60 para a metalização directa de substratos não metálicos não condutores por um sistema usando um metal "conductivador" tal como paládio em forma coloidal ou semi-coloidal. Por meio de controlo cuidadoso do processo, Radovsky et al. verificaram que era possível construir suficiente potencial através da porção furo que atravessa de uma placa com duas faces a fim de induzir deposição de cobre. Embora o processo tenha provado ter pouco valor comercial, vários processos subsequentes basearam-se na descoberta de Radovsky et al.

Very Satisfactory

Por exemplo, Holtzman et al., Patente dos E.U.A. No. 4.891.069 descobriu que se o colóide de paládio for estabilizado com um sal solúvel na água tal como cloreto de alumínio, o paládio irá actuar para se combinar com hidrogénio que se gerou electroliticamente e este hidrogénio poderá ser utilizado para reduzir uma solução aquosa de um sal de cobre aplicada subsequentemente ou simultaneamente desse modo eliminando cobre não electrolítico.

Mais ou menos ao mesmo tempo, Morrissev et al., Patente dos E.U.A. No. 4.683.036 desenvolveu o sistema "EE-1" em que o processo de revestimento não electrolítico foi também eliminado. No sistema EE-1, "ilhas" de paládio são formadas nos furos que atravessam e revestidas por um banho de cobre especial que contem um inibidor o qual geralmente pode ser descrito como um surfactante, agente quelante, agente de polimento ou agente de nivelamento

Embora o processo EE-1 seja prometedor como um método comercialmente viável, ele não é especialmente apropriado em aplicações de placa decorativa visto que o revestimento do painel é requerido enquanto os painéis estão ainda húmidos a partir do passo de catalisação. Adicionalmente, o processo EE-1 não é especialmente apropriado para revestir de maneira eficaz placas com múltiplas camadas com uma relação de aspecto elevado.

Vários revestimentos chamados de conversão de sulfureto podem também ser utilizados para electrevestir substratos não condutores sem a aplicação de um revestimento metálico não electrolítico tais como os descritos por Bladon, Patentes dos E.U.A. Nos. 4.895.739 e 4.919.768, em que um calcogeneto de metal catalítico é formado sobre um substrato não metálico aplicando um catalisador não electrolítico de metal nobre-estanho ao substrato e subsequentemente tratando o substrato com uma solução contendo um sulfureto

dissolvido para formar um sulfureto de metal nobre. É então aplicado ao substrato um revestimento de metal electrolítico.

Gulla et al., Patente dos E.U.A. No. 4.810.333 também descreve a aplicação de um sulfureto de metal de transição a um substrato não metálico adjacente a e em contacto com áreas condutivas sobre o substrato podendo em seguida revestimento electrolítico ser conduzido sobre o sulfureto formado. É fornecida uma solução de permanganato como um exemplo de um dos compostos de metal de transição que pode ser utilizado no processo e é usado para formar um revestimento de óxido de manganésio sobre o substrato. Este revestimento de manganésio é subsequentemente convertido num sulfureto por meio de uma solução de tiocarbamato de metal.

A condutibilidade do revestimento de conversão sulfureto, assim como os polímeros condutores previamente descritos é geralmente baixa. Consequentemente, é difícil evitar o que é conhecido nesta técnica como "dog-boning" visto que o revestimento se forma próximo das entradas do furo que atravessa e no caso de furos pequenos, pode haver encerramento do furo antes do revestimento atingir o centro do furo. Tempos de revestimento longos são também encontrados utilizando qualquer um destes sistemas e isto pode contribuir para excessiva formação de "pink-ring".

Okabavashi, Patente dos E.U.A. No. 5.071.517, atribuída à Solution Technology Systems, descreve um método para o electrorevestimento directo de um substrato não condutor onde o substrato é primeiro tratado com uma solução salina aquosa não acídica contendo uma dispersão coloidal micro-fina de um metal nobre ou precioso e estanho para formar uma camada condutora uniforme, fortemente adsorvida sobre pelo menos uma porção do substrato. A camada de condução é então electrorevestida directamente. Okabavashi descreve a utilização

de um aldeído tal como lignina vanilina e nota que é utilizado para formar o catalisador paládio/estanho micro-fino. De acordo com o invento, são evitados sistemas de revestimento não electrolítico, revestimentos de conversão ou aditivos de solução de revestimento preferenciais.

Harnden, num artigo apresentado em Northeast Circuits Association Technical Conference, Março 19, 1992, descreve ainda o catalisador de Solution Technology Systems como sendo mais fácil para processar o controlo do que cobre não electrolítico, notando que a uniformidade e a fineza dos catalisadores são aumentadas pela utilização de um aldeído de grau alimentar. Harnden continua e afirma que com um processamento normal, o catalisador adsorvido não proporciona suficiente condutibilidade para permitir processamento de pequenos furos ou de relações de aspecto elevado, mas ao usar um acelerador alcalino especial, é produzido um catalisador contínuo e altamente condutor o qual é facilmente removido das superfícies do cobre de uma placa de circuito por micro ataque químico. É ainda notado pelo autor que afim de se conseguir condutibilidade óptima depois das placas serem submergidas numa solução quente de um catalisador colóide de estanho-paládio, elas são submergidas num banho alcalino suave o qual também contem uma pequena quantidade de iões de cobre que se depositam sobre e entre as partículas de estanho-paládio.

Harnden et al., Pedido de Patente Internacional WO 93/00456, descreve soluções e métodos aquosos aceleradores para sua utilização em ligação com electrorevestimento de materiais de base dieléctricos. As soluções aceleradoras são soluções aquosas moderadamente básicas incluindo concentrações diluídas de iões de cobre.

Kitacy et al., Patente dos E.U.A. No. 3.984.290 descreve um processo PTH em que é formada uma película submergindo uma MLB numa solução contendo iões de um metal que seja mais electropositivo que o metal das camadas de metal. A película obtida apresenta uma estrutura monolítica nas zonas dieléctricas do furo que atravessa e uma estrutura porosa nas zonas de metal. Exemplos de soluções contendo iões de um metal que sejam mais electropositivos do que o metal das camadas de metal da MLB incluem soluções de sal de prata/hidróxido de amónio; soluções de sal de paládio cobre/ácido sulfúrico e soluções de sal de paládio/ácido clorídrico. Antes da imersão da MLB numa destas soluções, a estrutura é, de preferência, tratada com um agente de sensibilização convencional tal como os que contêm iões de estanho divalente ou de titânio trivalente.

Conrod et al., Pedido de Patente Europeia EP-A-538 006, publicado em 21-04-93, descreve um processo de metalização directo em que substratos plásticos podem ser revestidos electroliticamente sem necessidade de qualquer anterior revestimento não electrolítico. O processo utiliza uma composição pós-activadora especialmente formulada a uma temperatura elevada para tratar o substrato activado compreendendo quer uma solução alcalina contendo uma quantidade eficaz de iões de metal que é submetida a uma reacção de dismutação quer uma solução alcalina contendo um ião metálico tal como Cu^{+2} .

SUMÁRIO DO INVENTO

Consequentemente, uma vantagem do presente invento consiste em proporcionar um processo para o revestimento electrolítico de um substrato não metálico sem a aplicação de um revestimento não electrolítico ao substrato e um que evite de um modo substancial uma ou mais das limitações e desvantagens da técnica afim.

Constitui uma outra vantagem do presente invento proporcionar um novo processo de revestimento de metal com imersão sem formaldeído auto acelerador e reabastecedor para subsequentemente revestir electroliticamente um substrato não metálico sem utilização de um revestimento de metal não electrolítico.

Uma outra vantagem do invento consiste no facto de não utilizar uma composição de revestimento contendo formaldeído e desse modo evitar os vários problemas de saúde e ambientais associados à utilização de formaldeído.

As vantagens específicas e outras vantagens do invento serão realizadas e atingidas pelo processo e composição de matéria particularmente indicada na descrição escrita e reivindicações afins.

Para conseguir estes e outros objectivos e vantagens e de acordo com a finalidade do invento, tal como é aqui apresentado e amplamente descrito, o invento compreende um processo para aplicação de um revestimento metálico a um substrato não condutor sem utilização de um revestimento não electrolítico compreendendo:

- a. fazer contactar o referido substrato com um activador compreendendo um sol de metal nobre/metal Grupo IVA para se obter um substrato tratado;
- b. Fazer contactar o referido substrato tratado com uma composição de metal submergida auto aceleradora e reabastecedora tendo um pH superior a 11 e até pH 13 compreendendo uma solução de:
 - (i) um sal de metal solúvel Cu (II), Ag, Au, ou Ni ou suas misturas,
 - (ii) um hidróxido de metal do Grupo IA,

- (iii) um agente para formar complexo compreendendo um material orgânico apresentando uma constante de formação cumulativa $\log K$ de 0,73 a 21,95 para um íão do metal do referido sal de metal.

para se obter um substrato revestido.

Um activador especialmente preferido compreende uma sol de paládio-estanho onde o metal do Grupo 13 compreende cobre. Agentes para formação de complexos que são especialmente apropriados para a finalidade do invento compreendem aminas alifáticas e aromáticas e amino ácidos, ácido glucónico, ácido láctico, ou ácido acético, ácido tartárico e seus sais e especialmente monoetanolamina. Um hidróxido de metal alcalino preferido compreende hidróxido de lítio.

Depois da composição de metal com imersão auto aceleradora e reabastecedora ter sido aplicada ao substrato, uma composição de revestimento de metal electrolítico poderá ser aplicada ao substrato tal como uma composição de cobre electrolítica. Verificou-se também que antes da aplicação do revestimento electrolítico, a composição de metal com imersão auto aceleradora e reabastecedora sobre o substrato era preparada vantajosamente para o revestimento de metal electrolítico por micro ataque químico com uma composição de micro ataque químico do tipo ácido convencional. Antes da micro ataque químico, contudo, o substrato tratado com a composição submergida auto aceleradora e reabastecedora é feito contactar com uma composição de neutralização e de redução compreendendo um ácido e um sal de uma amina inorgânica ou orgânica, compreendendo os sais numa apresentação sais de hidroxilamina ou hidrazina e compreendendo o ácido um ácido mineral. O substrato uma vez tratado com a solução de neutralização e redução é então submetido a micro ataque químico e é revestido electroliticamente. Pode ser



Deverá ser tomado em consideração que tanto a descrição geral anterior como a descrição detalhada que se segue são exemplificativas e explanatórias pretendendo proporcionar posterior explicação do invento tal como é reivindicado.

Verificou-se de acordo com o presente invento que polímeros não condutores ou substratos dieléctricos revestidos com metal tais como substratos de revestimento de cobre podem ser directamente electrorevestidos por um processo sequencial que inclui fazer contactar o substrato com um condicionador, seguindo-se um activador e em seguida uma nova composição de metal submergida sem formaldeído auto aceleradora e reabastecedora tal como uma solução de revestimento de cobre seguindo-se um agente de neutralização. Este tratamento torna esses substratos não condutores suficientemente electricamente condutores para electrorevestimento directo.

Os vários substratos não condutores tais como as estruturas MLB previamente aqui descritas ou qualquer placa de circuito revestida ou não revestida poderão ser tratados de acordo com o processo do presente invento assim como outros substratos não condutores tais como substratos poliméricos, substratos cerâmicos ou outros substratos não condutores de óxido de metal e também os substratos geralmente e especificamente descritos por Lee na Patente dos E.U.A. No. 3.748.109.

Numa apresentação do invento, laminados revestidos com cobre com furos que atravessam são utilizados como substratos de placa de circuito gravada.

Os substratos são em primeiro lugar tratados com um condicionador que limpa tal como M & T Harshaw Connect Conditioner™ seguindo-se lavagens apropriadas. Este prétratamento da placa promove a adsorção do material de activação para o substrato.

O substrato é facultativamente submetido a micro ataque químico com um agente de ataque químico, em que o substrato compreende um material não condutor tendo uma camada de metal sobre ele tal como um substrato revestido com cobre o qual é utilizado no fabrico de placas de circuito. Exemplos de um tal agente de ataque químico inclui M & T Harshaw, B.D. Micro Etch™ e outros que se encontram comercialmente disponíveis para este fim. O passo de micro ataque químico é utilizado a fim de preparar a camada de metal tal como a porção da camada de cobre do substrato para subsequente electrorevestimento. Imersões ácidas e lavagens com água podem ser incluídas após ataque químico.

Antes do tratamento do substrato com um activador, ele poderá ser submetido a imersão numa pré-imersão comercial contendo NaCl, SnCl₂ e HCl, cujo pH se situa abaixo de cerca de 0,5.

O substrato é então tratado com um activador compreendendo um sol de metal nobre/metal do Grupo IVA. Metais nobres compreendem Ag ou Au ou metais nobres do Grupo VIII incluindo Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, ou várias misturas desses materiais nobres. Os metais nobres preferidos são os metais nobres do Grupo VIII e especialmente um metal compreendendo paládio.

O activador do presente invento é preparado de um modo tal que exista excesso de agente redutor composto de metal do Grupo IVA presente, isto é, um excesso estequiométrico de agente redutor (por exemplo, estanho divalente) em comparação com o composto de metal nobre (por exemplo, Pd divalente) a partir do qual é feito o activador. Deste modo o activador tal como a sol de Pd/Sn apresenta Sn divalente residual que poderá funcionar como um agente redutor.

O grupo de metais IVA que podem ser utilizados incluem, por exemplo, Ge, Sn e Pb, ou suas misturas sendo preferido Sn.

O activador de preferência irá conter um excesso estequiométrico do metal do grupo IVA em comparação com o metal nobre. O metal do Grupo IVA apresenta-se substancialmente no seu estado de oxidação mais baixo de modo a estar disponível para reduzir os sais de metal mais nobre que são utilizados na formação do activador. Porque é também utilizado num excesso estequiométrico tendo como base sais do metal nobre que são utilizados para formar o activador, o excesso do metal do Grupo IVA em combinação com o activador apresentar-se-á também substancialmente no seu estado de oxidação

mais baixo. O activador assim preparado com o excesso do metal do Grupo IVA no seu estado de oxidação mais baixo estará também disponível para reduzir os sais de metal do Grupo IB ou de metal mais nobre que são, subsequentemente, levados a contacto com o activador, tal como os sais de cobre tal como foi aqui descrito. O metal do Grupo IVA é, de preferência, utilizado sob a forma de um sal, tal como um haleto e especialmente um cloreto, mas em qualquer um dos casos, estará presente numa quantidade tal que o relação molar entre o metal do Grupo IVA e o metal nobre do activador varie entre 4:1 e 95:1, especialmente entre 10:1 e 55:1 e de preferência entre 15:1 e 50:1. Alguns sais de metal do Grupo IVA específicos que podem ser usados neste aspecto compreendem $PbCl_2$, $SnCl_2$ ou uma mistura de $GeCl_2$ e $GeCl_4$ dissolvida em ácido clorídrico diluído. O metal do Grupo IVA preferido compreende estanho e especialmente estanho sob a forma de cloreto de estanho.

A preparação do activador é convencional e é apresentada por Shipley, Patente dos E.U.A. No. 3.011.920 e Zeblisky, Patente dos E.U.A. No. 3.682.671.

O substrato tratado, depois da solução activadora ter sido aplicada, é lavado e em seguida tratado com um banho de metal submerso auto acelerador e abastecedor tendo um pH superior a 11 e até pH 13.

O banho de imersão auto acelerador e reabastecedor contém um sal de metal solúvel, cujo metal é Cu (II), Ag, Au ou Ni ou uma sua mistura. Exemplos destes sais são sais de níquel solúveis na água ou sais de metal do Grupo IB solúveis na água onde o metal do Grupo IB compreende Cu (II), Ag, Au ou suas misturas entre si ou sais de níquel. Numa execução, os sais de metal do Grupo IB preferidos compreendem sais de cobre (II).

Very Selen Chemistry

Concentrações variando entre 0,0002 e 0,2 mols/l e especialmente entre 0,004 e 0,01 mols/l do referido sal de metal poderão ser utilizadas no banho em que o solvente compreende, de preferência, água.

Embora os inventores não desejem ser limitados por qualquer teoria, pensa-se que o processo do invento se realize por meio de uma reacção de revestimento com imersão em que os referidos sais de metal isto é, sais de metal do grupo IB ou de níquel em solução (tendo um potencial de redução padronizado mais elevado na série electroquímica) deslocam o colóide protector da composição de metal do Grupo IVA pelo facto dos metais do Grupo IVA serem menos nobres (isto é, têm um potencial de redução padronizado relativamente mais baixo nas séries electroquímicas). Isto é originado em certo grau pelo aumento na concentração de compostos de metal do Grupo IVA no banho do processo. Assim, por exemplo, quando o activador compreende uma sol de paládio/estanho preparada por redução de uma solução de cloreto de paládio por cloreto de estanho, paládio coloidal é formado em combinação com um coloide protector de cloreto de estanho. Quando a composição de metal submergida auto aceleradora e reabastecedora compreende um sal de cobre tal como cloreto cúprico, estanho que é menos nobre que cobre será oxidado em solução enquanto que o cobre sob uma forma reduzida ir-se-á ligar aos vários sítios de paládio sobre o substrato não condutor. É esta formação do cobre reduzido sobre substratos não metálicos que proporciona condutibilidade sobre o substrato.

O banho inclui um hidróxido de metal do Grupo IA numa quantidade variando entre 0,1 e 3,5 mols/l e especialmente entre 0,3 e 1,5 mols/l. Os metais do Grupo IA neste aspecto compreendem Li, Na, K, Rb, Cs ou suas misturas, especialmente Li, Na, K e suas misturas e de preferência um metal compreendendo Li. O pH do banho é ajustado com o hidróxido de metal alcalino

do Grupo IA de modo a que o banho seja alcalino, especialmente acima de cerca de 11, tal como de 11,5 a 13,0.

Por último, a composição de metal submergida auto aceleradora e reabastecedora inclui um agente para formar complexos incluindo um material orgânico tendo uma constante de formação cumulativa $\log K$ variando entre 0,73 e 21,95 para um ião do referido metal do Grupo Ib ou níquel e está presente numa quantidade variando entre 0,05 e 1,0 mols/l e especialmente entre 0,2 e 0,5 mols/l. Os valores da constante $\log K$ de formação cumulativa são especialmente as constantes $\log K_1$, $\log K_3$, $\log K_4$, $\log K_f$ [ML] ou $\log K_f$ [MHL).

Geralmente o agente para formação de complexo é utilizado numa quantidade suficiente para que o banho possa actuar como um banho de metal submergido auto acelerador e reabastecedor e forma uma película catalítica rica em metal, densa, delgada, sobre o substrato com condutibilidade eléctrica suficiente para subsequente electrolitização e ao mesmo tempo produz superfícies de metal relativamente limpas. Isto é extremamente importante para o subsequente electrolitização da superfície.

O agente que forma complexo é também seleccionado de modo a que o banho de revestimento seja auto acelerador e reabastecedor quando o substrato é coberto ou revestido com um metal que seja também utilizado para revestir o substrato dieléctrico descoberto tal como cobre. O agente que forma complexo neste aspecto será capaz de reagir com o metal à medida que o sal é esvaziado do banho de modo a que o novo complexo de metal seja por seu lado utilizado para revestimento do substrato dieléctrico esvaziado que tinha sido tratado com o activador.

Estes agentes orgânicos para formar complexo que podem ser usados são geralmente descritos em Handbook of Chemistry de Lange, Edited by J. Dean, 12th Edition, e apresentados nos quadros com o título "Cumulative Formation Constants For Metal Complexes with Organic Ligands" como se segue:

A temperatura é de 25° C e as forças iônicas aproximam-se de zero a não ser que indicado de modo diferente: (a) a 20° C., (c) sal uni-univalente 0,1 M (d) sal uni-univalente 1,0 M.

	<u>Log K</u>
<u>Acetato</u>	
Ag(I)	0,73
Cu(II) a	2,16
Ni(II)	1,12
<u>Acetilacetona</u>	
Cu(II)	8,27
Ni(II) a	6,06
<u>Ácido Cítrico</u>	
Ag	7,1
Cu(II)	4,35
Ni	5,11
<u>Ácido 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetra-acético</u>	
Cu(II) c	21,95
Ni c	19,4
<u>Dimetilglioxima (50% de dioxano)</u>	

Wm. S. L. L. L.

Cu(II)	12,0
Ni	11,16
<u>2,2'-Dipiridilo</u>	
Ag	3,65
Cu(II)	8,0
Ni	6,80

Etanolamina

Ag 3,29

Cu(II) 6,68

Etilenodiamina

Cu(II) 10,67

Ni 7,52

Ácido N,N,N',N'-tetraacético etilenodiamina

Ag 7,32

Cu(II) 18,7

Ni 18,56

Glicina

Ag 3,41

Cu(II) 8,60

Ni 6,18

Ácido N'-(2-hidroxietil)etilenodiamina-N,N-N',N'-triacético

(Cu)II c 17,40

Ni c 17,0

8-Hidroxi-2-metilquinolina (50% de dioxano)

Cu(II) 12,48

Ni 9,41

Ácido 8-hidroxiquinolino-5-sulfónico

Cu(II) 11,92

Ni 9,57

Ácido láctico

Cu(II) 3,02

Ni 2,22

Ácido nitriloacético

Cu(II) c 13,10

Ni 11,26

Very Good Chemistry

1-Nitroso-2-naftol (75% de dioxano)

Ag	7,74
Cu(II)	12,52
Ni	10,75

Oxalato

Ag	2,41
Cu(II)	6,16
Ni	5,3

1,10-Fenantrolina

Ag	5,02
Cu(II)	9,08
Ni	8,80

Ácido ftálico

Cu(II)	3,46
Ni	2,14

Piperidina

Ag	3,30
----	------

Propileno-1,2-diamina

Cu(II) c	6,41
Ni d	7,43

Piridina

Ag	1,97
Cu(II)	2,59

Ácido piridino-2,6-dicarboxílico

Cu(II) a, d	9,14
Ni a, d	6,95

1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN)

Cu(II)	16
Ni	12,7

4-(2-Piridilazo)resorcinal (PAR)

Cu(II)	10,3
Ni	13,2

Pirocatecol-3,5-disulfonato

Cu(II)	16,47
Ni	9,35

8-Quinolinol

Cu(II)	12,2
Ni (50% de dioxano)	11,44

Ácido salicílico

Cu(II)	10,60
Ni	6,95

Ácido succínico

Cu(II)	3,33
Ni	2,36

Ácido 5-sulfosalicílico

Cu(II) c	9,52
Ni c	6,42

Ácido tartárico

Cu(II)	3,2
--------	-----

Ácido tioglicólico

Ni	6,98
----	------

Tiourea

Ag	7,4
Cu(I)	13

Very Satisfactory

Trietanolamina

Ag	2,30
Cu(II)	4,30
Ni	2,7

Trietilenotetramina (Trien)

Ag	7,7
Cu(II)	20,4
Ni	14,0

1,1,1-Trifluoro-3-2'-Tenoilacetona (TTA)

Ni	10,0
----	------

O agente para formar complexo preferido para iões de cobre é uma alcanolamina compreendendo por exemplo monoetanolamina. Alcanolaminas para além da monoetanolamina que podem ser utilizadas neste aspecto incluem as alcanolaminas inferiores que se seguem:

- dietanolamina;
- trietanolamina;
- monoisopropanolamina;
- diisopropanolamina;
- triisopropanolamina;
- mono-sec-butanolamina;
- di-sec-butanolamina;
- 2-amino-2-metil-1-propanodiol;
- 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol;
- 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol;
- tris(hidroximetil) aminometano; e

várias misturas das alcanolaminas.

Very Satisfactory

Podem ser usados outros agentes para formar complexos fracos tais como outras aminas, incluindo aminas alifáticas e cíclicas, por exemplo, aminas aromáticas tendo até 10 átomos de carbono sendo todas elas descritas em Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology com o nome "Amines"

Adicionalmente, ácidos mono e poli carboxílicos tendo até 8 átomos de carbono e seus sais podem ser usados e incluem amino ácidos. Estes ácidos são também definidos em Kirk-Othmer, Id, em "Carboxylic Acids" e "Amino Acids". Os ácidos preferidos neste aspecto incluem ácido glucónico, ácido láctico, ácido acético e ácido tartárico.

Os vários aniões do sal solúvel na água do Grupo IB incluem aniões de ácido inorgânico ou suas misturas tais como os aniões de halogénio, isto é, F^- , Cl^- , Br^- ou I^- , Cl^- sendo especialmente preferido, aniões sulfato ou carbonato, aniões ácido orgânico com peso molecular inferior tais como aniões formato ou acetato ou aniões salicilato, etc. Adicionalmente, podem ser utilizadas misturas dos aniões anteriores assim como aniões afins de sal tais como haleto do Grupo IB sais haleto de metal alcalino por exemplo $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2NaCl \cdot 2H_2O$ e os vários seus equivalentes conhecidos nesta técnica.

Um banho de cobre submergido auto acelerador e reabastecedor compreende 4 a 60 g/l de hidróxido de lítio, 10 a 30 g/l de monoetanolamina e 0,2 a 1,5 g/l de cloreto cúprico. Após contacto com o activador, os substratos são submetidos ao banho de metal submergido auto acelerador e reabastecedor, por exemplo, durante cerca de 10 minutos com a temperatura acima de $60^\circ C$ ($140^\circ F$). A temperatura do banho pode variar entre $49^\circ C$ ($120^\circ F$) e $82^\circ C$ ($180^\circ F$). O tempo de tratamento varia entre 4 e 12 minutos ou mais o que é típico para fins de produção podendo, contudo, variar para além destes valores dependendo da temperatura e da condição do banho. O tempo usado é realmente o tempo

necessário para proporcionar a melhor cobertura com metal para a formação da película condutiva ou para proporcionar a mínima cobertura requerida. A película condutiva é então revestida electroliticamente por métodos bem conhecidos nesta técnica.

Subsequente electrorevestimento do revestimento de metal submergido auto acelerador e abastecedor é conseguido da melhor forma se o revestimento for submetido a uma micro ataque químico num meio de oxidação ácido de modo a que a adesão e morfologia do revestimento de metal aplicado electroliticamente (por exemplo, cobre) sejam optimizadas. A micro ataque químico é efectuado por meio de um agente de oxidação ácido que é convencional nesta técnica, verificando-se, contudo, que mesmo curtas exposições (por exemplo, cerca de meio minuto) do revestimento de metal submergido auto acelerador e reabastecedor do presente invento à solução submetida a micro ataque químico causa uma perda na condutibilidade e que se a micro ataque químico for realizado durante um período de tempo de cerca de dois minutos o revestimento perderá substancialmente toda a sua condutibilidade o que indica que provavelmente será inteiramente removido a partir do substrato.

Consequentemente, depois do substrato ter sido tratado com o revestimento submergido por exemplo, o banho de cobre submergido, ele será então de preferência lavado com água e submetido a uma neutralização e banho de redução para eliminar este problema. A neutralização e banho de redução neutralizam o agente alcalino residual nas superfícies tratadas e também melhora a resistência da película condutiva a agentes de micro ataque químico química oxidante.

Os passos de neutralização e redução podem ser conduzidos separadamente, isto é, em passos separados utilizando um primeiro banho ácido de neutralização e um segundo banho de redução.

Agentes de redução que podem ser utilizados neste aspecto são geralmente apresentados na Patente dos E.U.A. No. 4.005.051, e incluem, por exemplo, boranos alquilamino inferiores tais como dimetilamino borano; borohidretos de metal alcalino tais como borohidreto de sódio, potássio ou lítio, e especialmente borohidreto de sódio; sulfitos de metal alcalino; hipofosfito de sódio, ácido ascórbico; ácido iso-ascórbico; ácido fórmico; sais desses ácidos; formaldeído; e hidrazina ou compostos de hidrazina tais como hidrato de hidrazina. Podem ser utilizados outros compostos de hidrazina tais como hidrazina de benzilo; 1,1-dimetilhidrazina; 1,2-dimetilhidrazina; dihidrocloreto de 1,2-dimetilhidrazina; etilhidrazina; metilhidrazina; (2-nitrofenil)hidrazina; hidrocloreto de fenilhidrazina; iso-propilhidrazina e ácido hidrazo difórmico.

Hidroxilaminas ou seus sais podem também ser usados como agentes redutores incluindo tanto α - como β -hidroxilaminas tais como hidroxilaminas α - ou β -alquilo inferior (em que alquilo inferior, inclui 1 a 5 átomos de carbono, alquilo incluindo tanto grupos alquilo de cadeia linear como seus isômeros), tais como α - ou β -metilhidroxilamina; α - ou β -etilhidroxilamina; ou α - ou β -arilhidroxilaminas em que arilo é fenilo, benzilo ou naftilo, e podem ser substituídas por um ou mais grupos alquilo inferior e incluem α - ou β -fenilhidroxilamina, etc.

Uma solução acídica neutralizadora e redutora é especialmente preferida neste aspecto e compreende um ácido em combinação com um sal de um composto de azoto orgânico ou inorgânico tal como o sulfato, acetato, brometo, fluogermanato, fluosilicato, formato, hidrocloreto, iodeto, nitrato ou

ortofosfato de hidroxilamina. Podem também ser usados sais de hidrazina tais como o sulfato, fluorogermanato, fluorosilicato, formato, dihidrocloreto, monohidrocloreto, hidroiódeto, dinitrato, mononitrato, oxalato, hipofosfato, ortofosfato, ortofosfito, selenato ou tartarato de hidrazina. Podem também ser usadas misturas dos sais anteriores. Compostos preferidos compreendem sulfato de hidroxilamina e sulfato de hidrazina. Podem também ser utilizados sais de amina orgânicos incluindo os sais de aminas alifáticas e heterocíclicas assim como aminas aromáticas, diarilaminas, diaminotoluenos, metilenodianilina, e fenilendiaminas e seus derivados sendo todos eles descritos em Kirk-Othmer, Concise Encyclopedia of Chemical Terminology, pp 82-87.

Os agentes de redução anteriores podem também ser utilizados separadamente quando o processo é conduzido como um processo em dois passos compreendendo um primeiro passo de neutralização acídica e um segundo passo de redução do revestimento sobre o substrato.

Os ácidos que podem ser utilizados podem compreender os ácidos minerais, isto é, os ácidos de enxofre, azoto, fósforo e halogênio assim como ácidos orgânicos de baixo peso molecular por exemplo os que têm até 8 átomos de carbono incluindo ácidos alifáticos e cíclicos monocarboxílicos e policarboxílicos e misturas de ácidos num solvente tal como a água. É preferido o ácido sulfúrico. Podem ser utilizados de 0,05 a 1,5 moles/l de ácido na solução de neutralização e de redução em que o sal irá ser utilizado numa quantidade variando entre 0,1 e 1,0 moles/l e especialmente entre 0,2 e 0,4 moles/l e são dissolvidos num solvente apropriado tal como a água. Uma solução de neutralização preferida compreende H_2SO_4 a 2% (0,2 molar) e sulfato de hidroxilamina a 5% (0,3 molar), sendo a água o agente de equilíbrio.

Very Satisfactory

O substrato reduzido assim obtido e tratado com uma solução de micro ataque químico oxidante acídica retém substancialmente a sua condutibilidade, isto é, a condutibilidade após tratamento com a solução de redução neutralizadora seguida por um tratamento de micro ataque químico revelou não mais do que cerca de 10% de perda na condutibilidade enquanto que o substrato que não foi submetido ao tratamento de redução nalguns casos perdeu aproximadamente 100% da condutibilidade medida antes do passo de micro ataque químico.

O substrato tratado é então lavado e seco ao ar para revestimento decorativo PCB para aplicação de película seca. Revestimento decorativo da placa de circuito pode ser efectuado aplicando uma protecção ou decoração ao substrato que é revestido com o revestimento de metal submergido auto acelerador e reabastecedor do presente invento antes ou após contacto com a composição redutora neutralizante ou depois do revestimento electrolítico ser aplicado, sendo tudo isto realizado de acordo com processos conhecidos nesta técnica usando técnicas de formação de decoração convencional tais como processos de decoração de foto-protecção, de "serigrafia" ou de feixe de iões. De um modo alternativo, a "serigrafia" ou foto-protecção pode ser aplicada ao substrato antes do revestimento de metal submergido auto acelerador e reabastecedor ser colocado sobre o substrato e a protecção removida antes ou após o revestimento é feita contactar pela composição neutralizadora-redutora e/ou o tratamento oxidante com micro ataque químico. O revestimento de metal submergido auto acelerador e reabastecedor decorativo pode então ser revestido electroliticamente com um revestimento de metal, de novo por métodos bem conhecidos nesta técnica.

Numa execução comercial, a protecção é aplicada depois do revestimento de metal electrolítico tal como um revestimento de cobre é aplicado

ao substrato, sendo então aplicada uma protecção sobre o cobre electrolítico e quando aplicável, os furos que atravessam tapados ou cobertos por um processo de mecha (isto é, a protecção é utilizada de um modo tal que se estenda sobre os topos e fundos dos furos que atravessam e não removida no processo de desenvolvimento) e em seguida a protecção é desenvolvida para formar uma decoração. Um metal, tal como cobre é electroliticamente aplicado para formar uma decoração e uma protecção de ataque químico tal como estanho colocado sobre o metal decorado. A foto-protecção é então removida e as áreas metálicas que não são revestidas com estanho são submetidas a ataque químico de modo a originar um circuito.

O substrato tratado pode também ser submetido a um banho de electrorevestimento no caso de revestimento de painel PCB ou revestimento sobre plásticos ou polímeros não condutores.

A aplicação de revestimento de imersão auto acelerador e reabastecedor do presente invento aos substratos tal como é aqui definido compreende por isso o primeiro passo num processo em dois passos para a aplicação de um revestimento de metal a um substrato não metálico. Neste primeiro passo, o revestimento de metal submergido auto acelerador e reabastecedor proporciona um revestimento sobre a superfície do substrato com resistências significativamente mais baixas, isto é, a resistividade do substrato é diminuída para 0,093 (0,1) a 11,8 k Ω /cm (30k Ω /in) e especialmente de 0,79 (2,0) a 5,9 k Ω /cm (15 k Ω /in.) em comparação com a condutibilidade do substrato para a aplicação do banho submergido auto acelerador e reabastecedor que tem um valor zero (sem condutibilidade). Depois da aplicação do banho de metal submergido auto acelerador e reabastecedor, o substrato é revestido electroliticamente com o revestimento de metal e a condutibilidade é aumentada de um modo significativo. Quando o substrato revestido electroliticamente deva

Very Satisfactory

ser aplicado em aplicações de circuito, a condutibilidade é suficientemente elevada para satisfazer os padrões industriais a este respeito.

O presente invento é diferente dos processos de electrorevestimento directo descritos por exemplo por Morrissey e Holtzman onde um activador colóide de paládio/estanho é aplicado ao substrato e subsequentemente electrorevestido directamente, usando banhos electrolíticos que foram modificados com esta finalidade. Pelo contrário, o presente invento é dirigido a um processo em dois passos em que a condutibilidade é aumentada inicialmente com o revestimento de metal imerso auto acelerador e reabastecedor após o que no segundo passo, o substrato assim tratado é revestido electroliticamente num banho que vá depositar um revestimento de metal sobre o substrato. O processo em dois passos do presente invento evita a utilização do revestimento de metal não electrolítico que contém formaldeído e ao eliminar formaldeído do processo, são também evitados problemas de saúde e ambientais.

O substrato pode ser qualquer substrato não condutor tal como é aqui definido, mas se o substrato compreender uma placa de circuito, poderá ser utilizada uma placa de circuito revestida com metal, por exemplo, uma placa de circuito revestida com cobre com ou sem furos que atravessam ou uma tal placa de circuito em que o metal tenha sido removido por meio de um processo de ataque químico de ácido conhecido nesta técnica. A remoção do revestimento de metal, por exemplo cobre deste modo origina sítios para aplicação subsequente de um revestimento de metal tal como o revestimento de decoração aqui descrito.

Quando o substrato compreende uma placa que tenha o revestimento de metal removido, ele poderá subsequentemente revestido para formar um circuito sobre a totalidade da superfície por métodos conhecidos nesta técnica a qual é por vezes referida como revestimento do painel. Em experimentações comparativas verificou-se que o processo e composições do

presente invento podem ser utilizados incluindo o banho neutralizador-redutor ácido e passos de micro ataque químico em operações de revestimento de painel para se obter cobertura completa da placa enquanto que como comparação, os processos de Okabavashi e Morrissey tal como são aqui descritos que não utilizam o banho de redução neutralizador não proporcionam um completo revestimento do painel.

Os exemplos que se seguem são ilustrativos.

Exemplo 1

Laminados de vidro epoxi (FR-4), habitualmente usados para placas de circuito impresso, são utilizados como o substrato e compreendem placas revestidas de cobre perfuradas com furos que as atravessam. Os painéis do teste são primeiro despojados da folha de revestimento de cobre por uma ataque químico com ácido, lavados e secos para se obter substratos de vidro-epoxi despidos.

Os painéis são então tratados com condicionador de limpeza M & T Harshaw CC-301, lavados e em seguida tratados com activador de paládio-estanho M & T Harshaw PTC, lavados e tratados com o banho de cobre submergido auto acelerador e reabastecedor do presente invento compreendendo 20 g/l de hidróxido de lítio, 15 g/l de monoetanolamina e 0,5 g/l de cloreto cúprico em água durante 10 minutos a 66° C (150° F). O pH do banho é de 12,9. O substrato é então lavado e tratado com neutralizador, por exemplo, uma solução redutora aquosa suave compreendendo 0,2 m/l H_2SO_4 , e 0,3 m/l de sulfato de hidroxilamina, lavado e seco ao ar. Substratos tratados são então examinados quanto a valores de resistividade superficial. Normalmente revelam uma resistividade superficial de cerca de 0,79 k Ω /cm (2 k Ω /polegada). A resistividade superficial depende também do grau de rugosidade superficial

produzida por algum pré-tratamento superficial físico ou químico. Nesses casos, com vários graus de rugosidade, os valores de resistividade variaram entre 39,4 (100) e 11,8 k Ω /cm (30k Ω /polegada) medidos. Foi também observada variação nos valores da resistividade quando foram usados diferentes materiais de substrato.

Exemplos 2-9

Laminado de vidro epoxi FR-4 são primeiro tratados do mesmo modo que foi descrito no Exemplo 1 até ao passo activador e lavados, sendo então processados durante 10 minutos em diferentes banhos de cobre submergidos com diferentes composições químicas tal como é indicado no Quadro 1 juntamente com os resultados obtidos. Destes, os Exemplos 2, 3, 6, 8 e 9 são comparativos.

Exemplo 10

Seguindo o processo dos Exemplos 2-9, laminados de vidro epoxi FR-4 são tratados do mesmo modo que foi descrito no Exemplo 1 até ao passo activador e lavados sendo então processados durante dez minutos num banho de cobre de imersão compreendendo 20 g/l de LiOH, 0,5 g/l de cloreto cúprico, 15 g/l de sal rochelle (tartarato de sódio e potássio) tendo o banho de cobre um pH de 12,0. A resistividade do revestimento aplicado usando esta composição foi de 1,4 k Ω cm (3,5k Ω /polegada) e a estabilidade foi superior a 100° C, como foi o caso, para Exemplos, 2-5, 8 e 9.

Exemplo 11

Painéis laminados FR-4 de vidro epoxi revestidos com cobre com furos que atravessam perfurados são tratados pelo processo descrito no Exemplo

1 sendo então electrorevestidos num banho de cobre com ácido convencional contendo 75 g/l de pentahidrato de sulfato de cobre, 10% em vol. de ácido sulfúrico concentrado e 70 ppm de iões Cl a 215 A/m² (20 ASF) e 21° C (70° F). Os painéis revestidos revelaram bom acabamento superficial, adesão cobre-cobre e cobertura sem vazios no interior dos furos que atravessam.

Exemplo 12

Os mesmos painéis de teste com pré-tratamento semelhante descritos no Exemplo 10 são electrorevestidos num banho de revestimento de pirofosfato de cobre a 49° C (120° F), pH 8,3. A composição do banho inclui pirofosfato de cobre 18-30 g/l; P₂O₇ : Cu 7,4-8,0:1; amoníaco sob a forma de NH₃, 0,38-2,25 g/l. Os painéis revestidos revelaram bom acabamento e cobertura sobre a superfície assim como no interior dos furos.

Exemplo 13

Painéis de plástico ABS são tratados por meio do processo descrito no Exemplo 1, sendo então electrorevestidos num banho de cobre ácido convencional descrito no Exemplo 10. Os painéis plásticos revestidos revelaram boa cobertura sem vazios com um acabamento lustroso liso.

Quadro 1

	Concentração g / l							
	2xxx	3xxx	4	5	6***	7	8***	9xxx
LiOH	20		20			30		
NaOH				20	100		100	
NaHCO ₃					200		150	
MEA	15		15	15				
Ácido glucónico						5		
Ácido láctico						20		
Ácido acético								
Metano								40
Ácido sulfônico								
Cloreto cúprico		10	0,5	0,5	0,5	0,2	1,0	0,5
Cloreto de lítio						40		
pH	12,9	3,5	12,9	12,9	12,0	11,5	12,0	<1,0
Resistividade kΩ/cm (kΩ/polegada)	alta*	alta*	0,79 (2,0)	1,8 (4,5)	5,08 (12,9)	1,4 (3,5)	8,46 (21,5)	339 (860)
Estabilidade	>100° C	>100° C	>100° C	>100° C	70°C	60°C* *	>100° C	>100° C

* Não condutor

** Estável durante cerca de 24 horas, solução tornando-se turva posteriormente.

*** Exemplos Comparativos

Exemplo 14

Um material substrato laminado de vidro epoxi (FR-4) é tratado do mesmo modo que foi descrito no Exemplo 1, até a aplicação do passo de revestimento de cobre submerso, lavado, tratado com uma formulação de redução compreendendo 0,1% de dimetilaminoborano (DMAB) e 0,5% de ácido bórico (pH de cerca de 6,0) durante 3 minutos a 30° C, lavado e seco ao ar. O substrato tratado é então medido quanto a resistividade superficial que é de cerca de 0,12 kΩ/cm (0,3 kΩ/polegada).

Exemplo 15

O Exemplo 14 é repetido, sendo contudo o substrato tratado com uma solução de borohidreto de sódio a 2% / hidróxido de sódio a 4% durante 3 minutos a 30° C em vez de DMAB. O substrato é então lavado e seco ao ar e examinado quanto a resistividade superficial. Os valores da resistividade situam-se entre 0,079-0,12 kΩ/cm (0,2-0,3 kΩ/polegada).

Exemplo 16

O processo do Exemplo 14 é repetido, sendo contudo o substrato tratado com solução de sulfito de sódio a 5% durante 3 minutos a 40° C em vez de DMAB, seguindo-se lavagem. O substrato é então seco ao ar e examinado quanto a resistividade. São obtidos valores da resistividade de cerca de 2,8 kΩ/cm (7 kΩ/polegada).

Exemplo 17

O processo do Exemplo 17 é repetido, sendo contudo o substrato tratado com uma solução de redução compreendendo uma solução aquosa de hidrazina a 1% (pH ~ 9,2) durante 3 minutos a 27° C (80° F) em vez de DMAB, lavado e seco ao ar. O substrato tratado é então examinado quanto a resistividade superficial, a qual apresenta um valor de cerca de 0,059 kΩ/cm (0,15 kΩ/polegada).

Exemplo 18

O processo do Exemplo 14 é repetido, sendo contudo o substrato tratado com uma composição redutora compreendendo solução de sulfato de hidrazina a 1,0% em água (pH 2,0) durante 3 minutos a 27° C (80° F) em vez de DMAB, lavado e seco. Os valores da resistividade do substrato assim obtidos apresentam uma variação de 0,24-0,28 kΩ/cm (0,6-0,7 kΩ/polegada).

Exemplo 19


O processo do Exemplo 14 é repetido, sendo contudo uma solução de redução compreendendo borohidreto de lítio a 1% em água (pH 11,2) utilizada em vez de DMAB e sendo o substrato tratado com esta solução de redução durante 3 minutos a 38° C (100° F), e sendo em seguida lavado e seco ao ar. O substrato apresenta valores de resistividade com uma variação de 0,079-0,12 kΩ/cm (0,2-0,3 kΩ/polegada).

Exemplo 20

Numa experimentação separada, substratos preparados de acordo com o Exemplo 1 a 19 com diferentes agentes de redução e em diferentes condições tal como são indicadas são então tratados com um agente de limpeza ácido, lavados e em seguida tratados com uma solução de micro ataque químico oxidante. O agente de limpeza ácido é ácido sulfúrico ou ácido clorídrico misturado com um surfactante não iónico. A solução de micro ataque químico oxidante é uma solução de présulfato ou uma mistura de peróxido de hidrogénio com ácido sulfúrico. Após micro ataque químico, os substratos são lavados, secos ao ar e examinados quanto a resistividade superficial, a qual é então comparada com a sua resistência inicial antes de um tratamento de micro ataque químico. Aumentos nos valores de resistividade (isto é, uma queda na condutibilidade) variam entre cerca de 2-10 vezes dependendo das condições de redução. Números de resistividade inicial mais elevados revelaram uma maior modificação pelo facto de se observarem valores de resistividade finais mais elevados.

Esses substratos sem qualquer tratamento de redução quando tratados com um agente de limpeza ácido seguindo-se micro ataque químico revelam uma perda de quase 100% na condutibilidade superficial (valores de resistividade medidos em mega-ohms).

Lisboa, 26 de Abril de 2001


LUIS SILVA CARVALHO
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Um processo para aplicação de um revestimento de metal a um substrato não condutor sem utilização de um revestimento não electrolítico compreendendo:

- a. fazer contactar o referido substrato com um activador compreendendo uma sol de metal nobre/metal Grupo IVA para se obter um substrato tratado;
- b. fazer contactar o referido substrato tratado com uma composição de metal submergida auto aceleradora e reabastecedora tendo um pH superior a 11 e até pH 13 compreendendo uma solução de:
 - (i) um sal de metal solúvel Cu (II), Ag, Au, ou Ni ou suas misturas,
 - (ii) um hidróxido de metal do Grupo IA,
 - (iii) um agente para formar complexo compreendendo um material orgânico apresentando uma constante de formação cumulativa log K de 0,73 a 21,95 para um íão do metal do referido sal de metal.

para se obter um substrato revestido.

2. O processo da reivindicação 1 em que o metal do Grupo IVA está presente em excesso estequiométrico em comparação com o referido metal nobre e se apresenta substancialmente no seu estado de oxidação mais baixo.

Very Solid Summary

3. O processo da reivindicação 2 em que o referido excesso estequiométrico do referido metal do Grupo IVA compreende o referido metal do Grupo IVA substancialmente no seu estado de oxidação mais baixo.
4. O processo da reivindicação 2 em que a relação molar entre o referido metal do Grupo IVA e o referido metal nobre varia entre 4:1 e 95:1.
5. O processo da reivindicação 3 em que a relação molar entre o referido metal do Grupo IVA e o referido metal nobre varia entre 10:1 e 55:1.
6. O processo da reivindicação 2 em que o referido activador compreende uma sol de paládio-estanho.
7. O processo da reivindicação 6 em que o referido agente para formação de complexos é uma amina alifática, amina cíclica, ácido carboxílico ou amino ácido tendo até cerca de 8 a cerca de 10 átomos de carbono.
8. O processo da reivindicação 6 em que o referido agente para formação de complexos é uma alcanolamina inferior, ácido glucónico, ácido láctico, ácido acético, e ácido tartárico ou seus sais.
9. O processo da reivindicação 8 em que o referido agente para formação de complexos é monoetanolamina ou ácido tartárico ou seus sais, sendo o referido hidróxido de metal do Grupo IA hidróxido de lítio e em que o referido metal é cobre.
10. O processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 9 em que o referido substrato tem uma camada de metal do Grupo IB numa das suas superfícies.

Um Selo Unimig

11. O processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 9 em que o referido substrato tem uma camada de cobre numa das suas superfícies.

12. O processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 11 em que o referido substrato é uma placa de circuito tendo furos que a atravessam, sendo o referido metal de revestimento aplicado pelo menos às paredes dos referidos furos que a atravessam.

13. O processo da reivindicação 12 em que a referida placa de circuito, antes da aplicação do referido revestimento de metal, tem um metal do Grupo IB numa das suas superfícies que não sejam as paredes dos referidos furos que a atravessam.

14. O processo da reivindicação 12 em que a referida placa de circuito, antes da aplicação do referido revestimento de metal, tem cobre numa das suas superfícies que não sejam as paredes dos referidos furos que a atravessam.

15. O processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 14 compreendendo o revestimento electrolítico com um metal no referido substrato revestido para se obter um substrato revestido electroliticamente.

16. O processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 14 compreendendo fazer contactar o referido substrato revestido com um agente de redução para se obter um revestimento de metal reduzido sobre o referido substrato, e revestindo electroliticamente um metal sobre o revestimento de metal reduzido para se obter um substrato revestido electroliticamente.

17. O processo da reivindicação 16 em que o referido substrato revestido é neutralizado antes de ou em simultâneo com o passo de fazer contactar o referido substrato revestido com uma solução redutora.

18. O processo da reivindicação 16 ou 17 em que o referido revestimento de metal reduzido é submetido a micro ataque químico antes do referido passo de revestimento electrolítico do referido metal reduzido.

19. O processo de qualquer uma das reivindicações 16 a 18 em que o referido agente de redução compreende um sal de um composto de azoto inorgânico ou orgânico.

20. O processo da reivindicação 19, em que o referido agente de redução é uma hidroxilamina ou um seu derivado, hidrazina ou um seu derivado, um borohidreto ou um alquil amino borano.

21. O processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 20 em que o referido substrato não condutor tem uma camada de metal do Grupo IB numa das suas superfícies que é removida por ataque químico antes de contacto do referido substrato com o referido activador.

22. O processo de qualquer uma das reivindicações 15 a 21 compreendendo ainda a formação de um padrão de circuito no substrato revestido electroliticamente.

Lisboa, 26 de Abril de 2001



LUIS SILVA CARVALHO
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA