



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 363**

51 Int. Cl.:
C23C 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02807595 .0**

86 Fecha de presentación : **06.09.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1521862**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2005**

54 Título: **Revestimiento de plata, por inmersión.**

30 Prioridad: **17.07.2002 EP 02090262**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es: **ATOTECH Deutschland GmbH**
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es: **Schreier, Hans-Jürgen y**
Mahlkow, Hartmut

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 287 363 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).

ES 2 287 363 T3

DESCRIPCIÓN

Revestimiento de plata, por inmersión.

5 La presente invención, se refiere a un procedimiento para el revestimiento de plata, a base de revestimiento por desplazamiento, mediante una reacción de desplazamiento, de una forma más específica, para la producción de substratos de circuitos impresos, de una forma preferible, para formar capas soldables y unibles, en las áreas terminales de soldadura y de unión.

10 En la producción de substratos de circuitos impresos y de otros soportes para circuitos, hasta ahora, se ha venido aplicando una capa de soldadura, consistente en metal de estaño/plomo, con líquido de soldadura, sobre las superficies de cobre desoxidadas, con objeto de unir componentes tales como los consistentes en resistores, condensadores y componentes semiconductores, procediéndose, a continuación, a eliminar el exceso líquido de soldadura, de las superficies y, de una forma más específica, de los hoyos, por mediación de chorro de aire caliente (cuchillo de aire). Este
15 procedimiento, se conoce bajo el nombre de "técnica de nivelación mediante aire caliente" (procedimiento HAL - del inglés, Hot -Air -Leveling technique). EN muchos casos, el procedimiento HAL, se realiza únicamente después de que se haya aplicado una máscara de soldadura del resistor, consistente en una película de polímero, sobre las superficies del substrato de circuitos impresos, con la excepción de las áreas en las cuales deben soldarse los componentes. Como resultado de ello, la soldadura líquida, únicamente alcanza a las posiciones de los substratos de circuitos impresos, en
20 donde, los componentes, deben ponerse eléctricamente en contacto.

Después de que se haya formado la capa de estaño/plomo, los componentes, pueden, o bien montarse procediendo a clavar las finas patas de los componentes a través de los hoyos, o bien montarse con su superficie sobre el substrato de circuitos impresos, en donde éstos se sueldan. Puesto que, sucede a menudo, el hecho de que, los componentes,
25 se montan y se sueldan, solamente después de un largo período de tiempo desde la producción de las estructuras del circuito, sobre los substratos de circuitos impresos, las superficies de cobre, se oxidan, de tal forma que, su capacidad para ser mojadas mediante un líquido de soldadura, se reduce de una forma extrema. Correspondientemente en concordancia, las estructuras del circuito, deben desoxidarse, previamente al soldado. En la formación de las capas de estaño/plomo, sobre las estructuras del circuito, éstas últimas, se previenen de la oxidación, de tal forma que, los
30 componentes, puedan montarse y soldarse en una etapa posterior, sin ningún problema. Correspondientemente en concordancia, las capas producidas con el procedimiento de HAL, sirven también para proteger a las superficies de cobre, de la oxidación progresiva. Como resultado de ello, las áreas preparadas con el procedimiento de HAL, son muy fáciles de mojar con la soldadura. Adicionalmente, además, las superficies de los substratos de circuitos impresos, resisten la oxidación y otros procesos deslustrantes.

35 Si bien debe lograrse una uniformidad esencial del espesor de la capa de estaño/plomo, al llevar a cabo el procedimiento HAL, por medición de un cuchillo o cortina de aire, permanecen aún, no obstante, considerables diferencias de espesor, sobre la superficie de los substratos de circuitos impresos. A medida que se incrementa la densidad del circuito, y que se introduce un montaje automático de los componentes, las estructuras de los circuitos, deben conformarse con unas superficies tan planas como sea posible, lo cual no es posible con el procedimiento HAL. También, a medida que disminuyen las distancias de las áreas terminales de conexión, la formación de un puente de soldadura entre éstas, acontece de una forma más frecuente. Así, por lo tanto, se han venido buscando procedimientos alternativos para reemplazar los procedimientos HAL sobre las superficies de cobre. Un objetivo principal, es el de prevenir la oxidación de las superficies de cobre y, simultáneamente, cumplir con las demandas resultantes de la siempre creciente miniaturización y automatización de los procedimientos de montaje de
45 componentes.

Una propuesta para mitigar este problema, consiste en formar una capa combinada de níquel y oro. Puesto que, las estructuras del circuito a ser recubiertas, se encuentran generalmente eléctricamente aisladas la una con respecto a la otra, las dos capas de metal, se revisten mediante un revestimiento no eléctrico, sobre las superficies de cobre. Al utilizar un revestimiento no eléctrico, no es necesario el proceder a conectar eléctricamente, las superficies de cobre a ser revestidas, a una fuente exterior de corriente.

55 La capa final de níquel/cobre, es particularmente apropiada para aplicaciones que tienen los más altos requerimientos de calidad. Ésta es tanto soldable como unible, y proporciona una excelente protección anti-deslustrado. Ésta puede utilizarse adicionalmente para producir áreas de contacto eléctrico, en contactos de interruptores y de clavijas de enchufe, por ejemplo. Esta técnica, es muy cara, de tal forma que, su aplicación, se limita a circuitos de alta calidad. Ésta no es apropiada para aplicaciones de gran volumen.

60 Otra superficie final de alta calidad, es la que se forma mediante el revestimiento no eléctrico de superficies de cobre, con paladio. La mejor capacidad de soldadura, puede lograrse con una capa de paladio, de 0,2 μm de capacidad, depositada sobre cobre. Adicionalmente, además, las superficies de paladio, son también apropiadas para producir áreas de contacto sobre los substratos de circuitos impresos, debido a su reducida resistencia al contacto. Debido al alto precio del paladio, su uso, en las producciones de gran volumen, debe excluirse completamente.

65 La formación de una capa protectora orgánica consistente en imidazoles alcalinos o bencimidazoles alcalinos, sobre las áreas de cobre, es mucho más barata que la correspondiente a un recubrimiento realizado a base de la capa

ES 2 287 363 T3

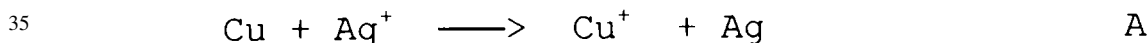
combinada de níquel y oro o de paladio. Estas capas protectoras, proporcionan una resistencia efectiva al deslustrado, evitando, de este modo, el que las superficies de cobre, se oxiden. Éstas son, además, muy finas, de tal forma que se evitan las desventajas debidas a una distribución irregular del espesor, como sucede con las capas HAL.

5 Una desventaja, no obstante, reside en el hecho de que, las capas protectoras orgánicas mencionadas, no son completamente apropiadas para unir componentes semiconductores no alojados o encajados, los cuales se emplazan directamente sobre los sustratos de circuitos impresos. Adicionalmente, además, no es posible el proceder a soldar otra vez un sustrato de circuito impreso, el cual se haya sometido ya a un proceso de soldadura, debido al hecho de que, la capa orgánica protectora, se destruye, durante la primera operación de soldadura. También, además, la
10 desventaja de la capa combinada de níquel/oro y de la capa de paladio, que permite el formar áreas de contacto eléctrico sobre los sustratos de circuitos impresos, no puede realizarse con las capas protectoras orgánicas.

Otro procedimiento alternativo, es el consistente en revestir con estaño, las superficies de cobre de las estructuras del circuito, con una reacción de desplazamiento mediante transferencia de carga con el cobre. Pero, de la misma forma
15 que sucede con las capas orgánicas protectoras, las capas de estaño, proporcionan, no obstante, una reducida resistencia al deslustrado. Adicionalmente, además, éstas no permiten producir superficies multifuncionales, debido al hecho de que no es posible el realizar contactos eléctricos con superficies de estaño. La capacidad de soldadura de las capas de estaño, se proporciona, debido al hecho de que, la capa de estaño, proporciona también resistencia al deslustrado. Las etapas múltiples de soldadura, no obstante, son únicamente posibles bajo ciertas condiciones. Adicionalmente,
20 además, no es posible producir capas de contacto para contactos de interruptores y de clavijas de enchufe.

El revestimiento con plata, involucra costes que pueden compararse a los del revestimiento con estaño. Con un espesor, aunque sin embargo, reducido, una capa final de plata, sobre cobre, logra ya el cumplir con muchas condiciones de una capa final moderna. De una forma más específica, las capas de plata, pueden no únicamente utilizarse para
25 aplicaciones de soldadura, sino también, asimismo, para aplicaciones de unión. Adicionalmente, además, estas capas de plata, tienen también una resistencia al contacto muy baja, de tal forma que, éstas, pueden también utilizarse para formar contactos de enchufe en sustratos de circuitos impresos, así como también como interruptores.

Los procedimientos conocidos para depositar plata sobre cobre, se basan en el procedimiento denominado procedimiento de revestimiento por inmersión, el cual utiliza una reacción de revestimiento por desplazamiento, en concordancia con la ecuación A:



La capa de plata, puede ser de un espesor de aproximadamente 0,2 μm . Ésta protege al cobre, de la oxidación.
40 La superficie de plata, además, permite múltiples etapas de soldadura. La capa, es plana, y es también apropiada para la tecnología de encaje por presión, mediante la cual, las finas patas de conexión de los componentes eléctricos, se presionan mecánicamente, hacia el interior de los hoyos que se encuentran provistos en el sustrato de circuito impreso, en un esfuerzo para realizar un contacto eléctrico con las estructuras del circuito. Incluso después de proceder a un envejecimiento del sustrato de circuito impreso provisto con superficies de plata, mediante un tratamiento con calor
45 y vapor, los resultados en cuanto a lo referente a la capacidad de soldadura, podían compararse a los correspondientes a una superficie HAL clásica.

La capacidad de soldadura de las capas de plata producidas, probó ser todavía insuficiente, después del almacenaje. Como resultado de ello, se han propuesto varias mejoras:

50 La patente europea EP 0 797 690 B1, da a conocer un procedimiento para el recubrimiento de un sustrato de circuito impreso, mediante el revestimiento de las áreas de cobre de éste, con una capa de plata, mediante una reacción de desplazamiento. El baño de plata, puede contener, entre otros, inhibidores de deslustrado, para los propósitos de asegurar la capacidad de soldadura, después del almacenaje. Los inhibidores de deslustrado mencionados, incluyen, pero
55 no de una forma limitativa en cuanto a éstos, a las imidazolinas sustituidas, imidazoles de alquilo y bencilimidazoles de alquilo, derivados de triazoles y tetrazoles sustituidos. Los inhibidores de deslustrado, pueden también utilizarse en un tratamiento posterior, después del revestimiento con plata. Una desventaja de este procedimiento, reside en el hecho de que, los inhibidores de deslustrado, tienen, en algunos casos, un impacto sobre el medio ambiente. Después de un prolongado tiempo de almacenaje, la capacidad de soldadura y la capacidad de unión, probaron ser muy buenas,
60 en algunas áreas de un sustrato de circuito impreso, en otras, no obstante, la resistencia a la corrosión, bajó de una forma considerable.

La patente europea EP 0 797 380 A1, da a conocer un procedimiento para mejorar la capacidad de soldadura de las superficies de cobre, de una forma más específica, de sustratos de circuitos impresos, en el cual, se aplica un
65 revestimiento de plata, a las superficies, mediante una reacción de desplazamiento, previamente a la soldadura. La capa de plata, se forma procediendo a poner en contacto las superficies, con una solución ácida de revestimiento, la cual comprende un complejo de plata - imidazol. La fuente preferida de iones de plata utilizada, es el nitrato de plata.

ES 2 287 363 T3

La patente estadounidense US nº 5,733.599, describe un procedimiento para mejorar la capacidad de soldadura de una superficie, en el cual, en primer lugar, se procede a recubrir un sustrato de circuito impreso revestido con cobre, con una capa de plata, mediante revestimiento por inmersión, aplicándose otra capa de metal, a la citada capa de plata, seleccionándose, el citado metal, de entre el grupo consistente en oro, rutenio, rodio y paladio. La solución de revestimiento de plata, contiene, de una forma preferible, nitrato de plata, ácido metanosulfónico e histidina, con objeto de lograr una capacidad de soldadura mejorada de las superficies.

En los resúmenes de patentes de Japón, referentes a la patente japonesa JP 03-002 379 A, se describe un procedimiento para formar una capa de plata, sobre cobre, conteniendo, el baño de revestimiento, adicionalmente al nitrato de plata, un compuesto de alquil-imidazol y un ácido orgánico, o sal de éste.

En los resúmenes de patentes de Japón, referentes a la patente japonesa JP 06-299 375 A, se describe adicionalmente un procedimiento de procesado para superficies metálicas, en el cual, entre otras cosas, se procede a recubrir plata, con una capa química de conversión, con objeto de lograr una resistencia mejorada contra la humedad, las influencias químicas y la acción del calor, mejorando, de esta forma, las propiedades de la soldadura. Con objeto de formar la capa química de conversión, la superficie de plata, se pone en contacto con una solución acuosa que contiene un derivado de imidazol.

La patente europea EP 1 024 211 A2, describe adicionalmente un revestimiento de aleación de plata, la cual contiene, adicionalmente a los iones de plata, por lo menos un metal seleccionado de entre grupo consistente en iones de paladio, iones de platino, iones de oro, y iones de rodio. En ésta se afirma el hecho de que, la resistencia a la oxidación de las capas depositadas por mediación de este baño, se incrementa considerablemente, gracias a estos metales de aleación.

Los procedimientos conocidos para mejorar la capacidad de soldadura sobre superficies de cobre, presentan las siguientes desventajas:

El espesor de las capas exteriores formadas para mejorar la capacidad de soldadura, de una forma frecuente, no es uniforme. Adicionalmente, además, el producir tales tipos de capas, puede ser muy caro, particularmente, en el caso una capa de níquel/oro o de paladio. En algunos casos, se utilizan constituyentes, en su producción, los cuales tienen un serio impacto sobre el entorno medioambiental, tales como, por ejemplo, las soluciones que contienen cromo (IV). En muchos casos, las capas formadas, no son apropiadas para realizar conexiones de unión y contactos eléctricos. Adicionalmente, además, el baño descrito en la patente europea EP 1 024 211 A2, tiene la desventaja de que, la composición, afecta a la resistencia a la oxidación de la capa protectora. Puesto que, la composición de la aleación, depende a su vez, entre otras cosas, de las concentraciones de plata de y de los iones metálicos de aleación, en la solución de revestimiento, el control de las propiedades de las capas, con respecto a las propiedades anti-deslustrantes, es bastante complicada.

Adicionalmente, además, la patente alemana DE 100 50 862 A1, sugiere el hecho de utilizar un baño y un procedimiento para el revestimiento por inmersión, de plata, sobre las superficies fabricadas a base de un metal menos noble que la plata, de una forma más específica, sobre superficies de cobre. El baño, comprende por lo menos un complejo de haluro de plata, pero no, agente de reducción, para los iones de plata. El complejo de haluro de plata, de una forma preferible, es el complejo de bromuro de plata. No obstante, el baño descrito en este documento, tiene la desventaja de que, deben añadirse compuestos de benzotriazol, con objeto de lograr unos buenos resultados de soldadura. Los compuestos de benzotriazol, sirven principalmente para proteger a la capa de plata, de la oxidación, y del riesgo de productos de corrosión que puedan formarse a partir de la atmósfera, en forma de compuestos de sulfuro de plata, por ejemplo. Después de un corto período de tiempo de operación del baño, la capas de plata producidas, eran ligeramente amarillentas, y no tenían ya el color blanco de plata que éstas tenían cuando el baño estaba recientemente preparado. Esta decoloración de la capa de plata, se incrementa, después del tratamiento de envejecimiento con calor seco (4 horas, 155°C), y con un test de ensayo de vapor (4 horas, 98 - 100°C), y ésta se considera como siendo responsable para la fuerte reducción en el mojado con soldadura de la capa de plata.

La patente europea EP 0 876 306, da a conocer, adicionalmente, un procedimiento para aplicar una capa de plata a un sustrato de vidrio, en el cual, se procede a depositar una primera capa de plata, previamente a depositar una segunda capa de plata. La primera capa de plata, se aplica mediante revestimiento no eléctrico, mientras que, la segunda capa de plata, se aplica mediante electro-revestimiento. La tasa de deposición de la primera capa de plata, según se indica, es de 300 nm/hora. Durante la deposición electrolítica de la plata, se deposita una capa que tiene un espesor de 2 µm, en un transcurso de tiempo de un minuto.

La patente estadounidense U.S. nº 3.917.885, describe adicionalmente un procedimiento para el revestimiento autocatalítico de sustratos metálicos y no metálicos, con cobre, plata u oro, en presencia de un agente de reducción, los cuales, incluso en el caso de sustratos catalíticamente activos, tales como los sustratos de cobre, deben revestirse con metal, consistiendo, el procedimiento, en depositar una primera capa de oro, en primer lugar, con objeto de evitar que se contamine el baño autocatalítico, mediante la disolución del sustrato en éste. La primera capa de oro, se deposita, con un espesor correspondiente a unos márgenes que van de 2 a 5 micropulgadas.

ES 2 287 363 T3

El inconveniente de todos los procedimientos conocidos que utilizan los compuestos anti-deslustrado mencionados, reside en el hecho de que, estos agentes, deben utilizarse, de una forma general, en concentraciones relativamente altas, con objeto de convertirse en efectivos y que, como norma, estos agentes, tienen un impacto en el entorno medioambiental. Se demostró además como desventajoso, el hecho de que, en estos casos, las capas de plata formadas, están provistas de una superficie relativamente tosca, debido a dendritas.

Es por lo tanto un objeto de la presente invención, el evitar los inconvenientes de los procedimientos conocidos y, de una forma más específica, encontrar un procedimiento, mediante el cual, puedan formarse capas soldables y unibles, sobre las superficies de cobre de los de soldadura y de unión de las áreas terminales, permaneciendo suficientes la capacidad de soldadura y la capacidad de unión, incluso después de un prolongado transcurso de tiempo de almacenaje. El procedimiento, debe ser fácil de llevar a cabo, sin un complicado proceso de control. La resistencia de la unión, de las capas protectoras soldables y unibles, debe ser, además, muy buena, y las capas formadas, deben depositarse de una forma muy uniforme, incluso sobre las áreas de cobre más extensas.

El procedimiento en concordancia con la presente invención, sirve para aplicar un revestimiento de plata, mediante una reacción de desplazamiento, sobre un sustrato provisto de una superficie de cobre, de una forma preferible, sin utilizar un agente de reducción, para el metal a ser depositado. La deposición de plata, mediante un revestimiento vía una reacción de desplazamiento, debe interpretarse como una deposición, en la cual, el metal de base, se disuelve, a favor del metal depositado.

Para formar las superficies soldables y unibles

a) se procede a depositar un primer metal, el cual es más noble que el cobre, sobre el sustrato, en una primera etapa del procedimiento, y

b) se procede a aplicar plata, como revestimiento, mediante una reacción de desplazamiento, sobre el citado sustrato, en una segunda etapa del procedimiento,

en donde, la capa de revestimiento de plata, en la etapa b) del procedimiento, es más gruesa que la capa del primer metal.

Si el primer metal es plata, este primer metal depositado en la primera etapa del procedimiento, se deposita a una tasa, la cual asciende a como mucho la tasa de revestimiento de plata, en la segunda etapa del procedimiento. El primer metal, se deposita, de una forma preferible, a una tasa que asciende a como mucho un 30% y, de una forma más específica, a como mucho un 15%, de la tasa a la cual se aplica el revestimiento de plata, en la segunda etapa del procedimiento.

La tasa de deposición de plata, en la primera etapa del procedimiento, se define por mediación de la plata depositada en un transcurso de tiempo predeterminado, sobre un área de superficie predeterminada, por ejemplo, 1 dm². Con objeto de determinar la tasa de deposición, la plata depositada sobre la superficie del sustrato, se quita, otra vez, en concordancia con la definición proporcionada, por mediación de medios químicos (por ejemplo, ácido nítrico concentrado) y, la cantidad de plata que se ha quitado, se determina analíticamente. La plata, puede determinarse mediante espectrometría de absorción atómica, por ejemplo.

La tasa de revestimiento de plata, para formar las capas soldables y unibles, en la segunda etapa del procedimiento, alcanza, de una forma preferible, un valor de 5 - 10 mg/min-dm². Correspondientemente en concordancia, la tasa de deposición de plata, en la primera etapa del procedimiento, de una forma preferible, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 2 - 5 mg/min-dm², de una forma más preferible, de 0,2 - 2 mg/min-dm² y, de una forma mayormente preferible, de 0,7 - 1,5 mg/min-dm².

Si se compara con procedimientos conocidos, particularmente, con el procedimiento descrito en la patente europea EP 0 797 690 B1, el procedimiento en concordancia con la presente invención, se caracteriza por el hecho de que, la capa de plata, se encuentra provista de propiedades mejoradas. Mediante esto, se quiere dar a entender el hecho de que, la capacidad de soldadura y la capacidad de unión obtenidas, particularmente, después del envejecimiento/almacenaje de la capa, se encuentran mejoradas, con respecto a aquéllas obtenidas después de la formación de la capa protectora en concordancia con la patente europea EP 0 707 690 B1. La capacidad de soldadura mejorada, tiene como resultado, de hecho, que la capa producida en concordancia con el procedimiento de la presente invención, se moja de una forma significativamente más rápida, por parte de la soldadura, después del envejecimiento, que la capa producida en concordancia con la patente europea EP 0 797 690 B1.

Con objeto de estimular la capacidad de soldadura post-envejecimiento, el sustrato recubierto con la capa protectora, se almacena, después de la producción, en una atmósfera seca, durante un transcurso de tiempo de cuatro horas, a una temperatura de 155°C, en un primer test de ensayo, previamente a llevar a cabo el test de ensayo de mojado. Adicionalmente, además, en un segundo test de ensayo, el sustrato recubierto, se almacena en una atmósfera de vapor, en agua hirviendo, durante un transcurso de tiempo de cuatro horas, a una temperatura de 98 - 100°C. Así, de este modo, en ambos casos, se llevan a cabo los tests de ensayo de corrosión, y se examinan los productos de corrosión. Las capas producidas sobre los sustratos provistos de una superficie de cobre, en concordancia con el procedimiento descrito en la patente europea EP 0 797 690 B1, probaron el volverse rojas, después de los ensayos

ES 2 287 363 T3

de corrosión. Esto es indicativo de la formación de productos de corrosión que se originan a partir de la superficie de cobre. Como contraste de ello, los sustratos provistos con una capa producida en concordancia con el procedimiento de la invención, permanecían completamente brillantes y plateados, incluso después de que se hubiesen realizado los tests de ensayo de corrosión. Esta diferencia, confirma los diferentes resultados con respecto a la capacidad de los sustratos para mojarse mediante la soldadura que se obtuvo procediendo a recubrir con las conocidas capas de plata, por una parte, y con capas producidas en concordancia con el procedimiento de la invención, por otra parte.

Adicionalmente, además, la resistencia de la unión de la capa de plata, sobre superficies de cobre, se incrementa, cuando se utiliza el procedimiento en concordancia con la presente invención. Si no se lleva a cabo una etapa previa de deposición, sobre las superficies de cobre, la capa de plata, puede ya desnudarse o desprenderse del soporte, en el test de ensayo denominado test de ensayo de cinta. Para llevar a cabo este test de ensayo, se procede a unir fuertemente, una cinta adhesiva, sobre la superficie de la capa de plata y, a continuación, la cinta se arranca, desnudando la capa. El examen de las capas depositadas en concordancia con la invención, mostró el hecho de que, la capa de plata, permanecía fuertemente unida a la superficie de cobre.

Finalmente, la capas formadas en concordancia con el procedimiento de la presente invención, son más uniformes: utilizando el procedimiento descrito en la patente europea EP 0 797 690 B1, para depositar la capa, por ejemplo, la citada capa, se deposita sobre los bordes del sustrato, y no todavía en el centro. La capa de plata, se forma únicamente en el centro, cuando los bordes han sido ya recubiertos con una densa capa de plata, teniendo, la citada capa, una apariencia opaca, es decir que, la capa, es extremadamente fina en estos sitios, de tal forma que, ésta, permite el que brille a su través, la capa de cobre que se encuentra debajo de ésta. Al utilizar el procedimiento en concordancia con la presente invención, la capa formada, es uniforme en toda las áreas de superficie, de tal forma que, cuando la capa formada sobre los bordes del sustrato, es densa, ésta es asimismo densa, en el centro de las áreas del sustrato. Como resultado de ello, la capa formada, es uniforme en todas las áreas de superficie del sustrato.

Correspondientemente en concordancia, la capa de plata formada, es continua y no porosa, asegurando, con ello, el hecho de que, los sustratos de circuitos impresos tratados de este modo, puedan soldarse y unirse, sin ningún problema, y que, las finas patas de conexión de los componentes, puedan fácilmente introducirse y encajarse mecánicamente mediante presión, en hoyos que están revestidos, de parte a parte, en su totalidad, en los sustratos de circuitos impresos. Adicionalmente, además, los circuitos impresos que se han puesto ya en contacto con la soldadura líquida, pueden soldarse otra vez, para reparar los sustratos, por ejemplo.

Puesto que, la capas de plata formadas durante el procedimiento de revestimiento proporcionan un recubrimiento continuo y no poroso sobre las superficies de cobre, las superficies de cobre de esta forma protegidas, tienen buenas propiedades de soldadura, incluso después de un prolongado transcurso de tiempo de almacenaje, bajo una condiciones de test de ensayo, en las que se utiliza humedad y/o calor, por ejemplo, bajo las cuales, se forman fácilmente capas oxidadas, incluso a pesar de que el espesor de las capas sea, de una forma preferible, inferior a 1 μm . Como resultado de ello, es posible el almacenar sustratos de circuitos impresos, con superficies de cobre que se hayan pretratado de este modo, después de la fabricación de las líneas y áreas terminales del conductor, previamente a montar los componentes electrónicos en los citados sustratos de circuitos impresos. Como resultado de ello, se protegen ambos, las áreas de superficie de los hoyos taladrados y de las áreas terminales que sirven para contactar eléctricamente los componentes, y posiblemente, también, las líneas de los conductores. Previamente al revestimiento de plata, no obstante, las líneas conductoras, se recubren, de una forma usual, con un resistor de soldadura, el cual cubre el sustrato del circuito impreso, excepto para aquellas regiones, en la cuales deben montarse los componentes electrónicos. Correspondientemente en concordancia, usualmente, la capa del resistor de soldadura, se aplica en primer lugar, en los lados exteriores del sustrato del circuito impreso, en donde éste se estructura y, a continuación, se aplica la capa de soldadura, sobre las áreas de las barras de cobre.

El procedimiento en concordancia con la presente invención, puede por lo tanto utilizarse de una forma particularmente ventajosa, en la producción de circuitos impresos. En este caso, las áreas de cobre del material del sustrato del circuito impreso, se recubren con plata. Por supuesto, puede pensarse en otras aplicaciones, tales como, por ejemplo, el revestimiento de plata para propósitos decorativos o en la producción de recubrimientos provistos de unas muy buenas propiedades de conducción eléctrica, tal como, por ejemplo, en guías de ondas eléctricos.

Como resultado de ello, el procedimiento para formar capas protectoras de plata, sobre superficies de cobre, sobre sustratos de circuitos impresos, de una forma particular, sirve para llevar a cabo, subsiguientemente, un proceso de soldadura, un proceso de unión, un proceso según tecnología de introducción o encaje mediante presión y/o para producir contactos eléctricos. La invención, se refiere, de una forma particular, a la producción de capas de plata pura.

Los sustratos provistos con tales tipos de capas de plata, cumplen con todos los requerimientos usuales para su uso en la técnica de sustratos de circuitos impresos. De una forma más específica, se cumple con las demandas en cuanto a una suficiente capacidad para mojarse con soldadura, después de un envejecimiento mediante diversas técnicas. Adicionalmente, además, las capas de plata, permiten formar también áreas de contacto eléctrico, para producir contactos de interruptores y de clavijas de enchufes.

ES 2 287 363 T3

El metal formado en la primera etapa del procedimiento, es más noble que el cobre. Esto significa el hecho de que, la fuerza electromotriz (potencial normal electroquímico) de este metal, es más positiva que la fuerza electromotriz del cobre obtenido en comparación con cualquier electrodo de referencia, por ejemplo, con un electrodo de plata/cloruro de plata, cuando la superficie de cobre, se contacta con el baño de deposición para el primer metal. Esta condición, certifica como cierto, el hecho de que, el primer metal, puede revestirse sobre las superficies de cobre, mediante una reacción de desplazamiento. Este término, indica el hecho de que, el cobre metálico de la superficie de cobre, se disuelve en favor del primer metal a ser depositado. Un ejemplo de la deposición de plata sobre superficies de cobre, se da en la ecuación A, anteriormente facilitada, arriba. En esta reacción de desplazamiento del proceso de recubrimiento por desplazamiento, no es necesario una fuente de potencia externa, ni tampoco es necesario un agente reductor adicional, para la deposición del primer metal.

En una forma preferida de presentación de la presente invención, el metal formado en la primera etapa del procedimiento, es paladio u oro. En principio, pueden también utilizarse los metales distintos del paladio o el oro, tales como el rodio y otros elementos del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos. El paladio, y los otros metales mencionados, se prefieren, con respecto al oro, debido al hecho de que, al utilizar oro, en el material de base, la resistencia de la unión de la capa de plata, de una forma general, se reduce, con respecto a la obtenida cuando se utiliza paladio (u otro metal), para formar la primer capa de metal.

En el caso en el que se utilice uno de los metales aquí mencionados, anteriormente, arriba, para formar los depósitos de metal sobre las superficies de cobre, previamente al revestimiento, en una etapa subsiguiente, la capa efectiva de plata soldable y unible, la capa de plata obtenida en la segunda etapa, es más compacta y uniforme, y se encuentra provista con una mayor resistencia de la unión sobre el sustrato, que con los procedimientos conocidos. La capa de plata soldable y unible, probó ser de un grano más fino que cuando, el primer metal, no se depositó, previamente al revestimiento de plata.

Puesto que, de una forma preferente, el primer metal, se deposita sobre las capas de cobre, en cantidades muy pequeñas, se asume el hecho de que, el primer metal, no forma una capa de metal continua sobre la superficie de cobre. Correspondientemente en concordancia, si bien la capa de plata soldable y unible subsiguientemente depositada, se forma probablemente directamente sobre las superficies de cobre, en unas extensas áreas, se obtienen todavía las ventajas que se han descrito. Si bien no se pretende que la siguiente interpretación teórica, limite en modo alguno, el ámbito de protección de la invención, las ventajas observadas, se atribuyen al hecho de que, los metales depositados sobre la superficie de cobre, probablemente, inculca un potencial eléctrico, a la superficie de cobre, que más positiva que el de otra superficie de cobre, con tal tipo de primer depósito de metal. El revestimiento de plata, se demora, como resultado de ello, de tal forma que, la plata, puede aplicarse como revestimiento de una forma más compacta que con la correspondiente al los procedimientos del arte correspondiente a la técnica anterior. Así, de este modo, se logran las ventajosas propiedades de la capa de plata.

En lugar de proceder a depositar un metal del grupo VIII de la Tabla Periódica de Los Elementos, u oro, como un primer metal, puede también depositarse plata, de la misma forma que los metales mencionados anteriormente, arriba, que es más noble que el cobre. Con objeto de asegurar el hecho, también en este caso, de que la primera capa de metal, no se aplica a la capa superficie de cobre, de una forma porosa, menos compacta, la plata, se deposita, en este caso, a una tasa que alcanza un valor de, como mucho, la mitad de la tasa utilizada para depositar plata en la segunda etapa. Esto permite el poder asegurar el hecho de que, en este caso, también, se aplica plata, a modo de revestimiento, en la segunda etapa del procedimiento, con demora, para formar la capa soldable y unible. También, otra vez, se asume el hecho de que, el potencial eléctrico de la superficie de cobre, se convierte en más positiva, debido a los depósitos de plata formados.

El espesor de los depósitos de metal formados, en la primera etapa del procedimiento, es extremadamente pequeño; la primera capa de metal, no es visible, sobre la superficie de cobre. El espesor, es probablemente inferior a un valor de 5 nm.

Si el primer metal es paladio, éste se deposita mediante un baño ácido. Este baño, de una forma preferible, contiene ácido sulfúrico. El valor pH de este baño, puede alcanzar, de una forma más específica, un valor de cero. Éste puede por supuesto ser mayor, y encontrarse comprendido dentro de unos márgenes comprendidos entre unos valores que van de 2 a 3, por ejemplo. No obstante, un baño que contenga 0,5 mol de ácido sulfúrico, en un litro, ha demostrado ser particularmente apropiado. Una concentración de ácido sulfúrico preferida es, por lo tanto, la correspondiente a un valor comprendido entre 0,1 - 2 mol/litro.

Este baño, puede contener paladio, en una concentración correspondiente a un valor de 1 - 100 mg/l, de una forma preferible, correspondiente a un valor de 15 - 50 mg/l y, de una forma más específica, correspondiente a un valor de aproximadamente 50 mg/l.

Si el primer metal es plata, la tasa de deposición, en la primera etapa, se regula, de una forma preferible, procediendo al ajuste de por lo menos un parámetro de deposición y/o procediendo a ajustar la composición de un baño utilizado para la deposición.

ES 2 287 363 T3

Un parámetro de deposición, por mediación del cual, puede procederse a regular la tasa de deposición, es el correspondiente a la temperatura de procesado, a la cual se hace funcionar el baño de deposición de plata. La temperatura, puede ser la correspondiente a un valor correspondiente a la temperatura ambiente, o ligeramente por encima, y puede alcanzar, por ejemplo, un nivel de 45°C, o inferior, siendo, la temperatura preferida, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 15 a 45°C, de una forma más específica, de 15 a 35°C y, de la forma mayormente preferida, de 20 a 35°C.

Un baño de deposición para plata, en la primera etapa del procedimiento, puede contener, de la misma forma que para el baño de plata para formar la capa de plata soldable y unible, en la segunda etapa del procedimiento, complejos de haluro de plata en una solución ácida. Los iones de plata, se utilizan, de una forma preferible, como un metanosulfonato de plata. La concentración de iones de plata, en la solución, se encuentra comprendida, de una forma preferible, dentro de unos márgenes que van de 0,5 a 5 g/l, de una forma más específica, de 0,75 a 2 g/l.

Los complejos de haluros de plata más apropiados, son los complejos de bromuro. Se proporcionarán indicaciones más detalladas en este sentido, posteriormente, a continuación, cuando se proceda a describir las composiciones preferibles del baño de plata utilizado en la segunda etapa del procedimiento. Los otros componentes del baño, para formar el primer depósito de plata, sobre la superficie de cobre, pueden corresponder a los del baño para formar la capa de plata soldable y unible, en la segunda etapa del procedimiento. El baño para formar el depósito de plata en la primera etapa del procedimiento, puede contener adicionalmente por lo menos un agente complejante de Cu(I) y por lo menos un agente complejante de Cu(II). Adicionalmente, además, el baño, puede contener agentes de superficie, activos (tensioactivos), y por lo menos un solubilizante para el agente complejante de Cu(II).

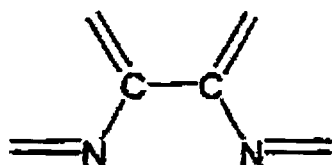
Al ajustar de una forma determinante, la composición del baño de deposición para plata, en la primera etapa del procedimiento, debe procederse a regular la tasa de deposición de la plata. El agente complejante de Cu(II), anteriormente mencionado, arriba, puede ser utilizado en el baño de deposición, o su concentración, puede ajustarse, a un valor relativamente alto, con objeto de lograr una deposición demorada de la plata, sobre la superficie de cobre. El agente complejante de Cu(I) puede ser, por ejemplo, 2,2'-bipiridilo, u otro compuesto, con el componente estructural I, indicado posteriormente, más abajo, en este documento. La concentración de éste, en el baño de deposición, se ajusta, de una forma preferible, a un valor de como mucho 200 mg/l. El límite superior de la citada concentración, se proporciona, debido al hecho de que, la plata, no puede ya depositarse por más tiempo, bajo estas condiciones. Pueden también utilizarse otros inhibidores que enlentezcan la deposición de la plata.

La tasa de deposición, es también función del ácido y del pH elegido, de tal forma que, la optimización de ésta, permita también regular la calidad de la capa de plata subsiguientemente depositada.

El baño de plateado de la primera etapa del procedimiento, puede adicionalmente contener la totalidad de los componentes descritos para el baño de revestimiento con plata, de la segunda etapa del procedimiento.

La capa de plata soldable y unible, depositada en la segunda etapa del procedimiento, se aplica, a modo de revestimiento, a las superficies previamente revestidas con cobre, procediendo a realizar un revestimiento, mediante una reacción de desplazamiento. En este caso, también, se procede a aplicar revestimiento de plata, en concordancia con la con la ecuación A, a medida que se disuelve el cobre. Esto significa el hecho de que, el baño, de una forma preferente, no contiene ningún agente de reducción. En este caso, la plata, se reduce, de una forma exclusiva, o por lo menos principalmente, mediante una reacción de desplazamiento de transferencia de carga, con el metal a ser revestido. Los iones de plata contenidos en el baño, de una forma preferible, iones de plata (I), se reducen, para formar plata metálica, oxidándose y disolviéndose, al mismo tiempo, el cobre a ser revestido. La superficie de cobre a ser revestida, se recubre con una capa de plata, hasta que se cubre la superficie de cobre con una capa de plata, continua y no porosa. Tan pronto como se alcanza esta condición, el metal a ser revestido, no contacta ya por más tiempo con los iones de plata, de tal forma que, la reacción redox, se para.

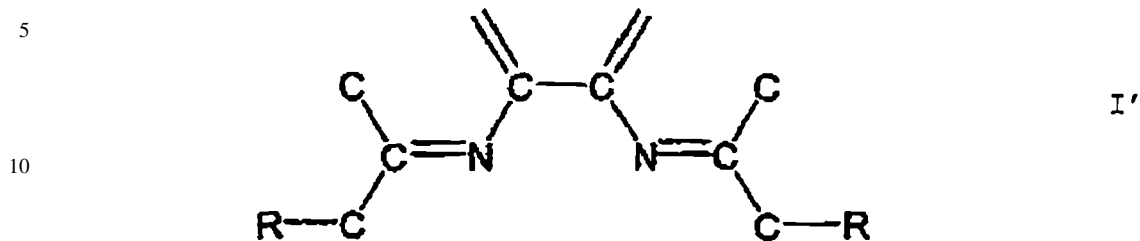
El baño de plata para formar la capa de plata soldable y unible, contiene iones de plata y por lo menos un agente complejante de Cu(I), seleccionado de entre el grupo que comprende compuestos con la fórmula estructural I:



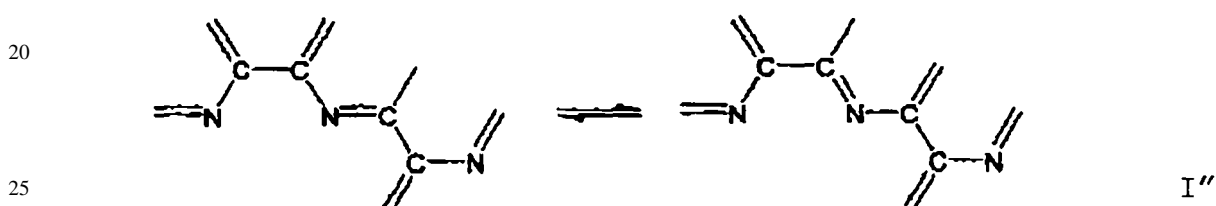
I

El agente complejante de Cu(I), en el baño de plata que contiene el elemento estructural I, puede pertenecer, de una forma preferible, al grupo de los compuestos de ferrofina. En este caso, el agente complejante, se encuentra provisto con el elemento estructural I, anteriormente mencionado, arriba. El agente complejante, puede también pertenecer, de

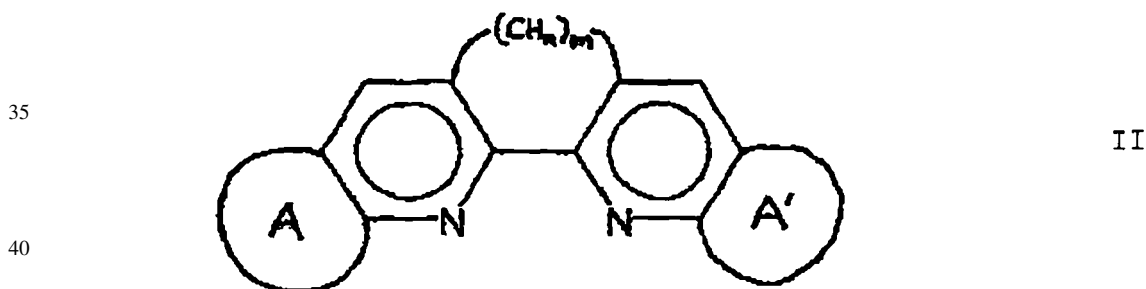
una forma posible, al grupo de la cuproína. En este caso, el agente complejante I, anteriormente mencionado, arriba, se extiende de la forma que se indica a continuación:



15 En algunos casos, el agente complejante, puede pertenecer al grupo de las terroínas, cuyos compuestos contienen el elemento estructural I'', el cual puede presentarse en dos formas tautómeras:



30 Los compuestos con el elemento estructural I, tienen, de una forma más específica, la siguiente fórmula estructural II:



45 en donde, $(CH_n)_m$, indica un puente de hidrocarburo, n y m, representan, de una forma independiente la una con respecto a la otra, 0 ó 1 ó 2 y los anillos aromáticos A y A', encontrándose positivamente provistos, a la porción de base C_5N-NC_5 (en una forma de presentación de la invención, no se encuentra condensado ningún anillo, a la porción de base).

50 En la fórmula estructural II, $(CH_n)_m$, representa, de una forma preferible, un grupo etenilo. Adicionalmente, además, los anillos A y A', unidos a la porción de base C_5N-NC_5 , pueden representar anillos de benceno condensados.

55 El espesor preferible de la capa de plata soldable y unible, es de un valor inferior a $1 \mu m$ y, de una forma más específica, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de $0,2$ a $0,5 \mu m$. De una forma más específica, el espesor preferido, es el correspondiente a un valor de aproximadamente $0,2 \mu m$. Este valor, no obstante, es función, entre otros, de la estructura de superficie de las superficies de cobre, y de la composición que pueda formarse. El espesor de la capa de plata soldable y unible, puede determinarse mediante análisis de fluorescencia por rayos X.

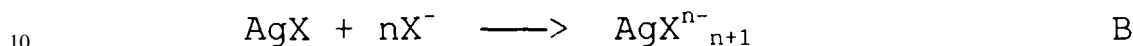
60 El baño de plata de la segunda etapa del procedimiento, contiene, por lo menos, un agente complejante Cu(I), seleccionado de entre el grupo que comprende 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, 2,6-bis[piridil-(2)]-piridina, 2,2'-bicinolina (cuproína), ácido 2,2'-bipiridin-5-carboxílico, ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico, 4,7-dihidroxi-1,10-fenantrolina, así como derivados de estos compuestos.

65 La concentración de por lo menos un agente complejante Cu(I), de una forma preferible, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 10 a 500 mg/l, siendo, la concentración mayormente preferida, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 20 a 30 mg/l.

El baño de plata para formar la capa de plata soldable y unible, contiene iones de plata, de una forma preferible, en forma de un complejo de plata. El baño, puede contener, por ejemplo, un complejo de haluro de plata ($AgCl_{n+1}^{n-}$),

ES 2 287 363 T3

de una forma más preferible, un complejo de bromuro (AgBr_2^- , AgBr_3^{2-} , AgBr_4^{3-}). Por supuesto, pueden también utilizarse otros compuestos, tales como los complejos de cloruro de plata o de yoduro de plata. Para producir estos complejos, se procede a poner en contacto, los correspondientes iones de plata (I) y los iones de haluro, para reaccionar conjuntamente, mezclando la sal de plata (I) con una sal de haluro, en una solución. En dependencia de las condiciones molares del compuesto de iones de plata (I) y el compuesto de haluro, se forman aniones de complejos, en la solución acuosa preferible, en concordancia con la siguiente ecuación B:



La estabilidad de los complejos, se incrementa, en la secuencia $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. En el caso de los complejos del cloruro, se forman preferiblemente aniones del complejo AgCl_2^- , en el caso de los complejos de bromuro, los aniones de los complejos AgBr_2^- , AgBr_3^{2-}). Para producir los complejos de halogenuros, pueden mezclarse alcanosulfonato de plata, de una forma más específica, metanosulfonato de plata, acetato de plata, o sulfato de plata, en una solución de baño acuoso, con los haluros alcalinos o alcalinotérreos, o con los haluros de hidrógeno, en un factor de relación estequiométrico, formándose, con ello, el complejo de aniones. Estos aniones, se forman también, de una forma preferible, cuando se procede a mezclar las dos especies, cuando éstos no se mezclan en un factor de relación estequiométrico (por ejemplo, 0,01 mol de Ag^+ por 2 a 3 mol de haluro). De una forma preferible, se utiliza una fuente de haluros, en exceso. Para la mayoría de aplicaciones, la concentración de iones de plata, en el baño, se ajustaba a un valor de aproximadamente 1 g/l. La concentración, puede ser la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,1 a 20 g/l, correspondiendo, la concentración mayormente preferida, a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,5 a 3 g/l.

En la utilización de compuestos de complejos de haluro de plata, que se disuelven en la solución, en un exceso de haluro alcalino disuelto, pueden formarse soluciones estables de baños de revestimiento de plata. En una solución de este tipo, la cantidad de iones de plata libres (Ag^+), se reduce tanto, que se forman capas estables plata, con una alta resistencia de la unión, por vía de la reacción de desplazamiento entre el metal de cobre y los iones de plata. los baños, son estables a los ácidos, de tal forma que, las capas de plata, pueden también depositarse, cuando el valor pH del baño de plata, es reducido, y el baño, es fuertemente ácido.

El pH del baño de plata, se ajusta un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0 a 7, de una forma preferible, de 4 a 6 y, de una forma más específica, éste se ajusta a un valor de 5,5, por mediación de medios de ajuste del valor pH, con ácidos o bases, tales como los haluros de hidrógeno correspondientes a los aniones de complejos, es decir, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y/o ácido clorhídrico, o con álcalis o carbonatos cáusticos.

En los lugar de los haluros de hidrógeno, o adicionalmente a éstos, el baño de plata, puede contener otros ácidos. En principio, son apropiados la totalidad de los ácidos minerales y/o ácidos orgánicos conocidos, así como las mezclas de éstos.

Con objeto de asegurar el hecho de que, los substratos de circuitos impresos pueden contactarse repetitivamente con una soldadura líquida, sin que, con ello quede afectada la capacidad de soldadura, la capas de plata formadas, deben ser tan continuas y no porosas como sea posible, ya que, de otro, modo, un procedimiento de soldadura individual, podría provocar el hecho de que se formen capas de óxidos sobre las áreas de las barras de las superficies de cobre. En este caso, la capacidad de las superficies para ser mojadas por la soldadura, quedaría considerablemente afectada. Así, de este modo, normalmente, las capas de revestimiento de plata, deben ser relativamente gruesas, con objeto de cumplir los requerimientos anteriormente mencionados, arriba. En el presente caso, no obstante, son suficientes capas de plata de un espesor correspondiente a 0,2 - 0,3 μm de espesor.

Para este propósito, el baño de plata puede también contener por lo menos un agente complejante de Cu(II). Los agentes complejantes de preferencia, pertenecen al grupo que comprende poliaminas, ácidos carboxílicos y ácidos aminofosfónicos. Son particularmente apropiados, la etilendiamina, el ácido alanina-diacético, el ácido amino-trimetilen-fosfónico, el ácido dietilendiamina- pentametilen-fosfónico, y el ácido 1-hidroxietilen-1,1-difosfónico. La concentración del agente complejante Cu(II) es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 5 a 500 mg/l, siendo, la concentración mayormente preferida, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que va de 20 a 150 mg/l.

Al utilizar el agente complejante de Cu(II), se reduce adicionalmente la formación de huecos y de poros, en la capa de plata. Puesto que, los productos de reacción, para el cobre que se origina a partir de la reacción de desplazamiento, se acumulan, de una forma particular, en los poros, se impide, presumiblemente, la reacción de desplazamiento. El agente complejante Cu(II), sirve obviamente para una mejor solubilización de los iones de Cu(II), de tal forma que, la reacción de transferencia de desplazamiento, se ve facilitada.

Mediante la adición del agente complejante de Cu(I), al baño de plata, se reduce la tasa de revestimiento. Si por ejemplo, al aplicar plata como revestimiento por mediación de una aplicación de revestimiento por desplazamiento, en un transcurso de tiempo de 5 minutos, a una temperatura de 50°C, se obtiene, entonces, una capa de 0,6 μm de espesor, sobre cobre pre-revestido y, cuando el baño no contiene ningún agente complejante de Cu(O), el espesor se reduce a

ES 2 287 363 T3

un valor de 0,4 μm , después de la adición de 5 mg de 2,2'-bipiridina, por ejemplo. Al añadir el agente complejante Cu(I), la apariencia de la capa, se mejora y, la tendencia para formar dendritas, se reduce. Al utilizar el baño de plata, incluso un examen efectuado al microscopio, muestra unas capas de plata cristalina, sin ninguna dendrita.

5 No obstante, la resistencia de la unión y la capacidad de soldadura de tales tipos capas, se manifestaron como siendo insuficientes para la producción de substratos de circuitos impresos. Para este propósito, se incrementa la concentración de agente complejante de Cu(I) en el baño de plata. No obstante, si se procede a aumentar la cantidad de 2,2'-bipiridina, a un valor de 10 - 100 mg/l, las capas de plata obtenidas, son fuertemente adherentes. El examen mediante un microscopio de luz, con un aumento de hasta incluso un valor de 500 - 1000 veces, mostró un capa de grano fino; bajo estas condiciones, no pudieron observarse dendritas. El examen al microscopio, no mostró ningún poro, de tal forma que no pudieron verse áreas de barras de cobre. No obstante, en estas condiciones, el espesor medio de la capa de plata, se reduce adicionalmente a un valor de 0,2 - 0,3 μm . Las capas de plata, de una brillantez plateada, de esta forma obtenidas, pasan los tests de ensayo necesarios para las soldaduras, sin ningún problema, incluso después de haberse sometido a tests de ensayo de calor seco, y de vapor. Así, de este modo, quedan garantizadas las necesarias propiedades de almacenaje. No se observó ninguna decoloración óptica, de la capa de plata, después de los tests de ensayo de envejecimiento descritos aquí, en este documento, anteriormente, más arriba; incluso después del test de ensayo de envejecimiento, las capas, eran brillantes y plateadas.

20 El baño de plata, puede adicionalmente contener por lo menos un solubilizante para el agente complejante de Cu(I), un éter de poliglicol, por ejemplo, tal como un polietilenglicol, un propilenglicol y/o un copolímero o un polímero de bloque de etilenglicol y propilenglicol. La concentración de solubilizante, de una forma preferible, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 5 a 500 g/l, siendo, la concentración mayormente preferida, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 20 a 150 g/l.

25 Adicionalmente, además, el baño de plata, puede contener también un agente activo de superficie (tensioactivo), de una forma más específica, una poliamida. Los agentes activos de superficie mayormente preferidos, son los copolimerizados y, de una forma preferible, polimerizados de bloque de poliamidas y poliéteres, de una forma más preferible, polimerizados de bloque fabricados a partir de lactamas tales como la γ -butirolactama (2-pirrolidona) δ -valerolactama (2-pirrolidona) y/o ϵ -caprolactama, con un polietilenglicol (óxido de polietileno), y/o propilenglicol (óxido de polipropileno). En lugar de los polímeros de las lactamas insustituídas, pueden también utilizarse polímeros de lactamas sustituidas, de una forma más específica, de lactamas alquil-sustituídas. El grado de polimerización de los dos componentes, puede variarse dentro de unos amplios márgenes. La molécula del agente activo de superficie (tensioactivo), puede contener el componente de poliamida, a un grado de polimerización de 2 - 200, de una forma preferible, a un grado de polimerización de 2 - 50, ascendiendo, un grado de polimerización más preferido a un valor de 3 - 20, y ascendiendo, el grado de polimerización mayormente preferido, a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 4 - 5, y el componente de poliéter, a un grado de polimerización de 5 - 500, de una forma preferible, a un grado de polimerización de 10 - 100, ascendiendo, un grado de polimerización más preferido a un valor de 25 - 50, y ascendiendo, el grado de polimerización mayormente preferido, a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 34 - 45. la caprolactama, la cual se polimeriza en bloque con polietilenglicol, por ejemplo, el producto Lurotex® A25, de la firma BASF, Alemania, es particularmente apropiadas para utilizarse como agente activo de superficie (tensioactivo). El agente activo de superficie, se utiliza en una concentración muy baja, por ejemplo, la correspondiente a un valor de 5 - 100 mg/l, en el baño.

45 Por supuesto, el agente activos de superficie, puede también utilizarse en el baño de plata descrito aquí, en este documento, al llevarse a cabo un procedimiento, en el cual, previamente al revestimiento de plata, a partir del baño de plata, no se lleva a cabo la primera etapa del procedimiento en concordancia con la presente invención, la cual comprende la deposición de un primer material, tal como el paladio, el oro o la plata, sobre la superficie de cobre.

50 El uso del agente activo de superficie, permite realizar una capa de plata incluso más densa. Esto significa el hecho de que, se reduce la tendencia post-envejecimiento a la corrosión. Se encuentra que, la capa, exhibe menos poros que se forman. Esto puede verse con un microscopio de luz, por ejemplo, después de haber procedido a envejecer un substrato de cobre revestido, en un test de ensayo de vapor. Si no se utiliza este agente activo de superficie, en el baño de revestimiento de plata, pueden detectarse manchas de una tonalidad de color ligeramente amarronado, sobre la superficie de plata, especialmente, si no se deposita metal en una primera etapa del procedimiento, originándose, estas manchas, a partir de productos de corrosión del cobre, en las áreas en donde se han formado poros. Debido a la formación de densas capas de plata, utilizando el agente de superficie activa, el proceso de revestimiento por inmersión, cesa de una forma más rápida, debido al hecho de que, el substrato, no es ya más accesible a la solución de revestimiento, puesto que hay menos poros.

60 La plata, se deposita ya, como revestimiento, a partir de los baños de revestimiento de metal, sobre la superficie de cobre, a una temperatura inferior a 20°C. La tasa de revestimiento, puede verse influenciada por la temperatura del baño y la concentración de los iones de plata. Así, por ejemplo, la temperatura del baño de deposición utilizado en la primera etapa del procedimiento, puede seleccionarse dentro de unos márgenes que van de 20 a 35°C. Como contraste de ello, el baño de plata utilizado en la segunda etapa del procedimiento, se ajusta, de una forma preferible, a una temperatura operativa de funcionamiento, correspondiente un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 35 a 65°C, con objeto de obtener una deposición de plata más rápida.

ES 2 287 363 T3

El espesor requerido para la capa de plata, se logra en un transcurso de tiempo muy corto, en la segunda etapa del procedimiento. En un transcurso de tiempo de 1 - 10 minutos, se aplica una capa de revestimiento de 0,2 - 0,5 μm de espesor. Así, por lo tanto, el baño de plata, es apropiado, de una forma muy acertada, par la producción de substratos de circuitos impresos de forma horizontal. La elección del ácido y el valor pH, determinan la tasa de revestimiento.

Para llevar a cabo el procedimiento en concordancia con la presente invención, se preparan los baños de revestimiento de metales y, las superficies de los metales, se ponen en contacto con éstos. Usualmente, los substratos de circuitos impresos, se suspenden verticalmente y se sumergen en tanques que se encuentran provistos para este propósito, y se llenan con el fluido de procesado (técnica de inmersión). Como alternativa, pueden utilizarse plantas de procesado, en las cuales, los substratos, se mantienen en posición horizontal y éstos se transportan, a través de aquéllas, en dirección horizontal (procedimiento de transporte en dirección horizontal). En este caso, el fluido de procesado, se suministra a través de toberas de inyección (toberas de proyección pulverizada, toberas de inyección de chorro, toberas de flujo) a un lado o a ambos lados de las superficies de los substratos transportados y guiados por mediación de medios de transporte apropiados (rodillos, abrazaderas). En las plantas horizontales, los substratos, pueden también transportarse a través de la planta, en posición vertical y en dirección horizontal de transporte.

Previamente a proceder a revestir con plata las superficies de cobre, las áreas, se limpian, de una forma preferible, y se desbastan, con objeto de mejorar la resistencia de la unión de la capa de plata, sobre el substrato. Puede utilizarse, por ejemplo, una solución ácida de procesado, que contenga los agentes activos de superficie. Esto no es absolutamente necesario, cuando los substratos, se han manipulado de una forma apropiada, previamente al revestimiento de plata.

En caso necesario, los substratos, se lavan, a continuación, con objeto de eliminar el fluido de limpieza residual, de las superficies de cobre.

A continuación de ello, las superficies de cobre, pueden desbastarse y/o limpiarse con una solución química de ataque. Para este propósito, pueden utilizarse soluciones químicas de ataque ácido, de uso en la producción de substratos de circuitos impresos, las cuales contengan por lo menos un compuesto peroxo, tales como una solución ácida de un peroxidisulfato alcalino, cariato alcalino, o peróxido de hidrógeno, de una forma más específica, de peroxidisulfato sódico. Como alternativa, puede también utilizarse una solución de ataque químico de cloruro de cobre (II). Después del tratamiento con la solución de ataque químico, el substrato, se lava usualmente una o dos veces, previamente a ponerlo en contacto con el baño ácido de plata.

Una vez que se haya completado el revestimiento de plata, el substrato, se lava otra vez y, a continuación, se seca.

Los ejemplos de la invención que se facilitan a continuación, sirven para explicar la invención, en mayor detalle.

Ejemplo 1

Se procedió a tratar un material de substrato de circuito impreso (porción de substrato de circuito impreso de 5 cm x 5 cm) con laminado externo de cobre, según la técnica vertical, tal y como se describe abajo, a continuación:

En primer lugar, se procedió a limpiar el material y, la superficie, se sometió a ataque químico, mediante procedimientos usuales. Después de haber procedido al lavado, el material, se trató mediante una primera etapa del procedimiento, durante un transcurso de tiempo de 30 segundos, a la temperatura ambiente, con una solución de deposición, la cual contenía

PdSO ₄	50 mg Pd ²⁺ /l
H ₂ SO ₄ , conc.	5 por ciento en peso

Después de haber procedido al lavado, el material, se trató, a continuación, en una segunda etapa del procedimiento, durante un transcurso de tiempo de 5 minutos, a una temperatura de 50°C, con un baño de revestimiento de plata, el cual contenía

Metanosulfonato de plata	1 g Ag ⁺ /l
NaBr	320 g/l
Dequest 2222066A*)	30 ml/l
Polietilenglicol 400	80 ml/l
2,2'-bipiridilo	90 mg/l
lurotex® A25	20 mg/l
pH	5,5

*) ácido dietilentriamina-pentametilfosfónico

ES 2 287 363 T3

Se procedió a soplar aire, de una forma continua, al interior del baño de revestimiento de plata, durante el tratamiento. A continuación, el material, se lavó otra vez, a fondo, en agua ionizada y, eventualmente, se secó.

5 En la primera etapa del procedimiento del tratamiento, no pudo observarse ninguna decoloración de la superficie de cobre. Después de un tratamiento de un transcurso de tiempo de 30 segundos, en la segunda etapa del procedimiento, no obstante, el color, cambió, convirtiéndose en plateado. Después de un transcurso de tiempo de 5 minutos, se formó una capa continua de plata.

10 Después de haber procedido a envejecer el material, durante un transcurso de tiempo de 4 horas, a aire caliente, seco, a una temperatura de 155°C. no pudo observarse ninguna decoloración de la capa de plata. El espesor de la capa, es uniforme.

15 Se procedió a examinar la capacidad de soldadura de un material tratado de esta forma, por mediación de un balanza de mojado de soldadura. Para este propósito, se procedió a sujetar una pequeña tira de material, a una balanza, y se sumergió lentamente en el interior de líquido de soldadura, a una temperatura de 235°C. Las fuerzas (F_r mN/mm) que acontecían durante el mojado, se registraron, como función del tiempo t [s]. El mojado, se completó ya, después de un transcurso de tiempo inferior a medio segundo.

20 Ejemplo comparativo

Se procedió a repetir el ejemplo 1. No obstante, de forma distinta al ejemplo 1, el material, no se trató en la solución de ácido sulfúrico de sulfato de paladio, sino que, éste, se trató inmediatamente en el baño de plata, después de la limpieza y el ataque químico.

25 El espesor de la capa, no es uniforme, sino que, éste, es “opaco”.

30 Después de un transcurso de tiempo de 4 horas de un test de ensayo de envejecimiento bajo calor seco, a una temperatura de 155°C, se obtuvieron perfiles de mojado, con muestras idénticamente producidas. En estos casos, se registró un período de tiempo de 0,7 segundos, antes de que las superficies del material se mojaran completamente con líquido de soldadura.

35 Ejemplo 2 y ejemplo comparativo

Después de proceder a un post-tratamiento usual con un limpiador ácido y con un limpiador de ataque químico, se procedió a tratar testigos de test de ensayo con la balanza de mojado, durante un transcurso de tiempo de un minuto, en un baño de revestimiento de oro, por desplazamiento, consistente en

40	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	3 g Au^+/l
	EDTA	60 g/l

45 a un valor pH de 8, y a una temperatura de 80°C y, a continuación, se revistieron en el baño de plata indicado en el ejemplo 1, durante un transcurso de tiempo de 6 minutos, a una temperatura de 50°C; el baño, no contenía, no obstante, el agente activo de superficie Lurotex[®] A25.

50 Después de haberse sometido a test de ensayo de envejecimiento, durante un transcurso de tiempo de 4 horas, a una temperatura de 100°C, y a un 100% de humedad relativa (test de ensayo de vapor), las muestras de soldadura, mostraban un comportamiento de mojado considerablemente mejorado, con respecto a una muestra que se había revestido de la misma forma, excepto en cuanto a lo referente al baño de oro, el cual se omitió. Los resultados del test de ensayo de la balanza de mojado descritos en el ejemplo 1, proporcionaron un tiempo de mojado de 0,3 segundos, cuando se había realizado previamente un revestimiento de oro, y un tiempo de mojado de otra vez por lo menos 0,7 segundos, cuando se había dejado fuera el revestimiento previo de oro.

55 Adicionalmente, además, se procedió a llevar a cabo este experimento, otra vez, sin tratar el material de sustrato, en primer lugar, con el baño de oro de revestimiento de desplazamiento, sino únicamente con el baño de plata indicado en el ejemplo 1, conteniendo, este baño, Lurotex[®] A25, en la concentración facilitada en el ejemplo 1. Los resultados de test de ensayo de balanza de mojado, eran comparables a los resultados obtenidos cuando, el material, se había tratado, en primer lugar, con el baño de revestimiento de oro por desplazamiento y, a continuación, con el baño de plata, sin este agente activo de superficie. Se ha encontrado también el hecho de que, la capa, era ligeramente más delgada que en el último caso, lo cual puede ser obviamente debido al hecho de que, la capa de plata formada, es generalmente más densa, si se utiliza el agente activo de superficie.

65

ES 2 287 363 T3

Ejemplo 2 y ejemplo comparativo

Se procedió a limpiar material de base laminado de cobre (5 cm x 5 cm) y testigos de test de ensayo de soldadura, y se sometieron a ataque químico, en concordancia con el ejemplo 1. A continuación, el material, se trató durante un transcurso de tiempo de 30 segundos, a una temperatura de 25°C, en un baño de deposición de plata, el cual tenía la siguiente composición:

	Metanosulfonato de plata	1 g Ag ⁺ /l
10	NaBr	320 g/l
	Dequest 2222066A*)	30 ml/l
	Polietilenglicol 400	80 ml/l
	2,2'-bipiridilo	90 mg/l
15	pH	5,5

*) ácido dietilentriamina-pentametileno-fosfónico

A continuación, el material, se trató durante un transcurso de tiempo de 6 minutos, a una temperatura de 50°C, en un baño de revestimiento de plata, con la misma composición (pH 5,5). La capa de plata obtenida, era uniforme, plateada y brillante, exenta de defectos y tenía buenas propiedades de soldadura.

A efectos comparativos, se procedió a tratar una muestra de referencia, después de la limpieza y el ataque químico, en el segundo baño de plata, únicamente. La capa de plata obtenida, tenía una apariencia opaca, con distintas líneas o vetas. La capacidad de soldadura de la capa, se consideró como más reducida que la correspondiente a la del primer ejemplo.

Se entenderá el hecho de que, los ejemplos y formas de presentación descritos aquí, en este documento, son únicamente para propósitos ilustrativos y, que para una persona experta en el arte especializado de la técnica, a la luz de éstos, se le sugerirán varias modificaciones y cambios, así como combinaciones de las características y rasgos distintivos descritos en esta solicitud, y éstas, deben incluirse dentro del espíritu el alcance de la invención descrita y dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para aplicar plata, a modo de revestimiento, sobre un sustrato, mediante una reacción de revestimiento por desplazamiento, provisto de una superficie de cobre, el cual comprende
- a) depositar un primer metal, el cual es más noble que el cobre, sobre el sustrato, en una primera etapa del procedimiento, y
- b) aplicar plata, como revestimiento, sobre el citado sustrato, en una segunda etapa del procedimiento, con la condición de que, el primer material, se deposite a una tasa que sea como mucho igual a la mitad de la tasa de revestimiento de plata, en la segunda etapa del procedimiento, cuando el primer material sea plata,
- en donde, la capa de revestimiento de plata, en la etapa b) del procedimiento, es más gruesa que la capa del primer metal.
2. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, el primer metal, es paladio u oro.
3. El procedimiento, según la reivindicación 2, en donde, se aplica paladio, como revestimiento, a partir de una solución ácida.
4. El procedimiento, según la reivindicación 2, en donde, se aplica paladio, como revestimiento, a partir de una solución que contiene ácido sulfúrico.
5. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, el primer metal, es plata y, la tasa de deposición de plata, a partir de un baño de deposición de plata, en la primera etapa del procedimiento, se regula mediante el ajuste de por lo menos un parámetro de deposición y/o mediante el ajuste de la composición del baño de plata.
6. El procedimiento, según la reivindicación 5, en donde, la tasa de deposición de plata, en la primera etapa del procedimiento, se regula mediante el ajuste de la temperatura de procesado.
7. El procedimiento, según las reivindicaciones 5 y 6, en donde, la tasa de deposición de plata, en la primera etapa del procedimiento, se regula utilizando un agente complejante de Cu(I), en el baño de plata.
8. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, se aplica plata, a modo de revestimiento, en la segunda etapa del procedimiento, con un baño de revestimiento que contiene por lo menos un complejo de haluro de plata.
9. El procedimiento, según la reivindicación 8, en donde, el complejo de haluro de plata, es un complejo de bromuro de plata.
10. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, se aplica plata, a modo de revestimiento, en la segunda etapa del procedimiento, con un baño que tiene un pH correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 4 a 6.
11. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, se aplica plata, a modo de revestimiento, en la segunda etapa del procedimiento, con un baño que contiene adicionalmente por lo menos un agente complejante de Cu(I).
12. El procedimiento, según la reivindicación 11, en donde, por lo menos un agente complejante de Cu(I), se selecciona de entre el grupo que comprende 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, 2,6-bis[piridil-(2)]-piridina, 2,2'-bicinolina (cuproína), ácido 2,2'-bipiridin-5-carboxílico, ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico, 4,7-dihidroxi-1,10-fenantrolina, así como derivados de éstos.
13. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, se aplica plata, a modo de revestimiento, en la segunda etapa del procedimiento, con un baño que contiene adicionalmente por lo menos un agente complejante de Cu(II).
14. El procedimiento, según la reivindicación 13, en donde, por lo menos un agente complejante de Cu(II), se selecciona de entre el grupo consistente en la etilendiamina, el ácido alanina-diacético, el ácido amino-trimetileno-fosfónico, el ácido dietilentriamina-pentametileno-fosfónico y el ácido 1-hidroxietileno-1,1-difosfónico.
15. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, se aplica plata, a modo de revestimiento, en la segunda etapa del procedimiento, con un baño que contiene adicionalmente por lo menos un agente activo de superficie (tensioactivo).
16. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el sustrato, se limpia y/o se somete a un ataque químico, previamente a realizar la primera etapa del procedimiento.

ES 2 287 363 T3

17. El procedimiento, según la reivindicación 16, en donde, para la limpieza y/o sometimiento a tratamiento químico, el sustrato, se conecta con una solución ácida que contiene por lo menos un compuesto peroxo, seleccionado de entre el grupo consistente en peroxodisulfato alcalino, carato alcalino y peróxido de hidrógeno, previamente a realizar la primera etapa del procedimiento.

5

18. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el procedimiento, se realiza como un procedimiento del tipo de transporte horizontal.

10

19. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el sustrato, es un material de sustrato de circuito impreso, y en donde, en la segunda etapa del procedimiento, se aplica plata, a modo de revestimiento, para realizar subsiguientemente un proceso de soldadura, un proceso de unión, para tecnología de encaje o introducción mediante presión y/o para fabricar contactos eléctricos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65