



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 749**

51 Int. Cl.:

D21H 19/02 (2006.01)

D21H 19/08 (2006.01)

C23C 26/00 (2006.01)

C23C 18/16 (2006.01)

H05K 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07727931 .3**

96 Fecha de presentación : **10.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2004908**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54

Título: **Procedimiento para la aplicación de un metal sobre un sustrato.**

30

Prioridad: **10.04.2006 SE 2006100805**
10.04.2006 US 791148 P
27.10.2006 US 854922 P

73

Titular/es: **Linea Tergi, Ltd.**
P.O. Box 58341
3733 Limassol, CY

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.11.2009

72

Inventor/es: **Hult, Anders y**
Larsson, Karl-Gunnar

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.11.2009

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 328 749 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 2 328 749 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la aplicación de un metal sobre un sustrato.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un recubrimiento metálico sobre un sustrato. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la aplicación de un dibujo definido de metal sobre un sustrato. La presente invención se refiere además a objetos fabricados por dichos procedimientos.

10 **Antecedentes**

15 La aplicación de recubrimientos metálicos sobre superficies sirve a muchos fines. Tradicionalmente, se aplicó un recubrimiento de metal noble a un objeto con el fin de mejorar su aspecto o estabilizar la superficie. Aplicando metal a partes ligeras de materiales poliméricos que tienen un aspecto atractivo pueden fabricarse objetos para, por ejemplo, la industria del automóvil.

20 En el caso de componentes electrónicos y tarjetas de conductores impresos, hay que considerar varios factores. Hay que considerar además de la adherencia, también la uniformidad, el espesor y la resolución necesarios.

La aplicación de recubrimientos metálicos sobre superficies es útil para muchos fines. Los conductores metálicos de electrónica se disponen sobre varios sustratos, con el fin de crear circuitos, tarjetas de conductores impresos (PWB) y componentes electrónicos.

25 El documento US 6,303,278 se refiere a un procedimiento de aplicación de capas metálicas en dibujos definidos. Se revela un procedimiento en el que la superficie de un sustrato se modifica y se pone en contacto con monómeros. Los monómeros constituirán un polímero y se provee material conductor a los polímeros y, en una etapa posterior adicional se añade material conductor. La etapa en la que se añade material conductor a los polímeros se lleva a cabo a un pH bajo en HCl como se mencionó en el ejemplo 1 de producción del documento US 6,303,278. Se pueden usar varios tipos diferentes de monómeros, por ejemplo, ácido acrílico. Se describe como importante que la superficie del sustrato comprende compuestos de hidrocarburo secundario y/o terciario. Cuando se fabrican tarjetas de conductores impresos, el metal se decapa de un sustrato recubierto con un conductor. Esto deja un dibujo deseado de conductores.

35 En la técnica se han usado varios procedimientos para mejorar la adherencia del metal al sustrato. Por ejemplo, Yang, Shen, Li y Lu en "Journal of Electronic Materials", 26 de febrero de 1997, 26 (2), páginas 78-82, han estudiado la adherencia del cobre al parileno N. El parileno N se depósito sobre sílice usando la polimerización por deposición de vapor. Se depósito cobre sobre la película de parileno N usando una deposición de haz parcialmente. Durante la deposición se puede generar plasma a altas velocidades de deposición y alta ionización. De acuerdo con la publicación, la generación de plasma incrementa en gran medida la resistencia de la adherencia comparada con otras técnicas de deposición del cobre.

40 El documento GB-A-1222969 revela un procedimiento de deposición de un metal sobre un sustrato. El procedimiento comprende inmersión del sustrato en un baño acuoso que comprende iones metálicos, agente complejante, y un agente reductor. El sustrato se galvaniza después del primer revestimiento no electrolítico.

45 Un problema del estado actual de la técnica que se refiere a objetos recubiertos de metal es cómo mejorar la adherencia del recubrimiento metálico, con un procedimiento que sea aplicable a muchas superficies diferentes y que al mismo tiempo sea económico y adecuado para producciones a gran escala. Otro problema del estado actual de la técnica relativo a tarjetas de conductores impresos es facilitar un procedimiento que reduzca el desperdicio de metal, lo que ocurre cuando el metal se decapa para separarlo de la tarjeta de conductores impresos.

50 Otro problema del estado actual de la técnica de fabricación de tarjetas de conductores impresos, se trata de problemas en el decapado, dificultades en la obtención de la resolución deseada y dificultades en la obtención de una capa de conductores de espesor uniforme.

55 **Sumario de la presente invención**

Un objetivo de la presente invención es paliar al menos algunos de los problemas del estado actual de la técnica.

60 La presente invención es un procedimiento para la aplicación de un primer metal sobre un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- producción de polímeros sobre la superficie de dicho sustrato, comprendiendo dichos polímeros grupos carboxílicos e iones adsorbidos de al menos un segundo metal, siendo dichos iones adsorbidos a un pH superior a 7,
- reducción de dichos iones al segundo metal y
- deposición de dicho primer metal sobre los iones reducidos en dicho segundo metal.

La presente invención palia al menos algunos de los problemas antes mencionados. Concretamente, mejora la adherencia del recubrimiento metálico. El procedimiento es aplicable al mismo tiempo a muchos sustratos diferentes. Es posible usar la presente invención en un procedimiento de fabricación continuo. Comparada con la técnica anterior, es más económica y adecuada para la producción a gran escala porque se puede usar equipamiento disponible comercialmente para uso de la presente invención a gran escala. Cuando la presente invención se usa para la fabricación de tarjetas de conductores impresos, el presente procedimiento reducirá también el desperdicio de metal que se decapa separándolo, ya que es posible usar un procedimiento en el que se decapa una capa mucho más fina creando un dibujo. Además, a continuación, se añade metal al dibujo.

El procedimiento utiliza menos cantidades de productos químicos que, en algunos países están sometidos a regulaciones, comparado con los procedimientos de fabricación tradicionales.

Otras ventajas de la presente invención incluyen las propiedades de los circuitos fabricados usando la presente invención. Pueden evitarse los conductores sobre una tarjeta de conductores que tienen una sección transversal en forma de reloj de arena y con la presente invención se pueden fabricar circuitos con una sección transversal más rectangular. Por lo tanto, es posible fabricar circuitos con mejores propiedades para altas frecuencias. En dichos circuitos se mejorará la integridad de la señal, comparado con circuitos conformes con el estado actual de la técnica.

Otra ventaja es que es posible fabricar un conductor sobre un sustrato con el mismo espesor virtualmente también, por ejemplo, donde el conductor va de un lado a otro sobre la tarjeta de conductores impresos. Esto aporta una integridad de la señal mejorada.

Otra ventaja más es que el presente procedimiento permite la fabricación de circuitos que se construyen secuencialmente con varias capas de conductores en dibujos definidos.

Otra ventaja es que el procedimiento de acuerdo con la presente invención permite la fabricación de circuitos con una anchura de línea muy pequeña.

Definiciones

Antes revelar y describir el procedimiento para la producción de un recubrimiento metálico sobre un sustrato, se debe entender que esta invención no se limita a configuraciones, etapas de procedimiento y materiales concretos revelados en la presente, tales como configuraciones, etapas del procedimiento que pueden variar bastante. También se debe entender que la terminología empleada en la presente se usa con el fin de describir realizaciones concretas solamente y no se pretende que sea limitativa, ya que el ámbito de la presente invención está limitado solamente por las reivindicaciones adjuntas y equivalentes de las mismas.

Se debe advertir que en esta especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares de “un”, “una”, “el” y “la” incluyen los referentes en plural salvo que el contexto indique claramente otra cosa.

En la descripción y reivindicaciones de la presente invención se va a usar la siguiente terminología.

El término “iniciador” usado en toda la descripción y en las reivindicaciones denota una sustancia que tiene la capacidad de iniciar una reacción de polimerización entre monómeros.

El término “grupo carboxílico latente” usado en toda la descripción y en las reivindicaciones denota un grupo químico que tiene la capacidad de transformarse en un grupo carboxílico.

El término “monómero” usado en toda la descripción y en las reivindicaciones denota una sustancia que es capaz de formar un polímero en una reacción de polimerización.

El término “parileno” usado en toda la descripción y en las reivindicaciones denota un poli-para-xilileno sustituido o no sustituido. Los ejemplos de parileno incluyen parileno N, parileno C, y parileno D. Parileno N denota poli-para-xilileno. Parileno C denota un parileno con un átomo de cloro adicional en el anillo aromático. Parileno D denota un parileno con dos átomos de cloro adicionales en el anillo aromático.

El término “fotoiniciador” usado en toda la descripción y en las reivindicaciones denota un iniciador que tiene la capacidad de iniciar una reacción de polimerización cuando está expuesto a la luz y/o luz UV.

El término “polímero” usado en toda la descripción y en las reivindicaciones denota un compuesto que se construye repitiendo unidades estructurales idénticas o diferentes.

El término “polimerización” usado en toda la descripción y en las reivindicaciones denota una reacción en la que monómeros idénticos o diferentes construyen un polímero.

El término “polifenileno” usado en toda la descripción y en las reivindicaciones denota un polímero lineal o ramificado cuyo componente esencial comprende anillos aromáticos con 6 átomos de carbono.

Breve descripción de la presente invención

5 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de un primer metal sobre un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de a) producción de polímeros sobre la superficie de dicho sustrato, comprendiendo dichos polímeros grupos carboxílicos e iones adsorbidos de la menos un segundo metal, adsorbiéndose dichos iones a un pH superior a 7, b) reducción de dichos iones al segundo metal y c) deposición de dicho primer metal sobre los iones reducidos de dicho segundo metal.

10 En una realización, la superficie se trata usando plasma antes de la producción de dichos polímeros. Alternativamente o además, la superficie se trata en una solución alcalina. Opcionalmente, la superficie se limpia en otra solución limpiadora.

15 En una realización, se aplica al menos una imprimación a dicho sustrato antes de la etapa a), dicha imprimación se selecciona del grupo que consta de un polifenileno, una poliolefina cicloalifática y poli(4-metil-1-penteno).

En una realización, la imprimación es parileno. En otra realización, la imprimación es parileno N.

20 En una realización, los polímeros se producen sobre dicha superficie poniendo en contacto dicha superficie con a) al menos un tipo de monómero, de los que al menos uno comprende un grupo carboxílico, b) iones de al menos un segundo metal seleccionado del grupo que consta de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y cobre y c) al menos un iniciador, y en el que el pH es superior a 7. La secuencia en la que se mezclan los ingredientes antes mencionados no es crítica.

25 En una realización alternativa, los polímeros se producen sobre dicha superficie poniendo en contacto dicha superficie con a) al menos un tipo de monómero, de los que al menos uno comprende un grupo carboxílico, y b) al menos un iniciador y, posteriormente, poniendo en contacto dicha superficie con una solución que comprende iones de al menos un segundo metal seleccionado del grupo que consta de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y cobre, teniendo dicha solución un pH superior a 7.

30 El al menos un tipo de monómero antes mencionado es de una realización seleccionada del grupo que consta de ácido acrílico y ácido metacrílico.

35 En otra realización, los polímeros se producen sobre dicha superficie poniendo en contacto dicha superficie con a) al menos un tipo de monómero, de los que al menos uno comprende un grupo carboxílico latente, y b) al menos un iniciador y, posteriormente, sometiendo dicho sustrato a condiciones adecuadas para la transformación de los grupos carboxílicos latentes en grupos carboxílicos y, posteriormente, recubriendo dicha superficie con una solución que comprende iones de al menos un segundo metal seleccionado del grupo que consta de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y cobre, teniendo dicha solución un pH superior a 7.

40 En una realización, los monómeros que comprenden un grupo carboxílico latente es al menos una sustancia seleccionada del grupo que consta de acrilato de tertbutilo, anhídrido maleico, anhídrido de metacrilato y anhídrido acrílico.

45 Las condiciones adecuadas para transformar grupos carboxílicos latentes en grupos carboxílicos son las de una realización lograda poniendo en contacto la superficie con un ácido de Brönsted fotoinducido.

50 El ácido de Brönsted es de una realización seleccionada del grupo que consta de una sal de sulfonio y una sal de iodonio. El iniciador usado descrito anteriormente es de una realización seleccionada del grupo que consta de tio-xantona, camforquinona, benzofenona, 4-cloro benzofenona, 4,4' dicloro benzofenona, 4-bencil benzofenona, benzoil naftaleno, xantona, antraquinona, 9-fluorenona, acetofenona, benzoil dimetilacetal, hidroxí-ciclo-hexil-acetofenona, biacetil, 3,4-hexanodiona, 2,3-pentanediona, 1-fenil-1,2-propanodiona, benceno, ácido benzolifórmico, formaldehído, aldehído acético, acetona, 2-pentanona, 3-pentanona, ciclohexanona, ésteres de benzofenona con sulfonato de metano y mezclas de los mismos.

55 En una realización, los iones de al menos un segundo metal son iones de paladio y el procedimiento comprende además iones de amonio. Los iones de amonio son en esta realización concreta de la misma solución que los iones de paladio.

60 En una realización, los iones son adsorbidos a un pH superior a 10.

En una realización, el primer metal se selecciona del grupo que consta de cobre, plata, oro, níquel, titanio y cromo.

65 En una realización concreta, la superficie se somete además a las etapas de d) deposición selectiva de un tercer metal en dicha superficie en un dibujo definido y e) eliminación de dichos primero y segundo metales de dicha superficie sobre las partes que no están recubiertas por dicho tercer metal.

En una realización concreta, el tercer metal es cobre.

ES 2 328 749 T3

En una realización alternativa, el metal se aplica en un dibujo definido sobre dicho sustrato. Esto se logra realizando una cualquiera o varias de las etapas esquematizadas en la reivindicación 1 en el dibujo definido sobre dicho sustrato.

5 En otra realización alternativa, el metal se aplica sobre el sustrato. En esta realización el metal se aplica, preferiblemente aunque no necesariamente, en una capa uniforme.

En un segundo aspecto, la presente invención comprende un objeto fabricado de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente.

10 En una realización, el objeto tiene un espesor de la capa del primer metal de entre aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ y aproximadamente $5\ \mu\text{m}$.

En una realización, el objeto comprende circuitos eléctricos. En una realización, el objeto es una tarjeta de conductores impresos.

15 En una realización, el objeto comprende más de una capa de conductores aislados eléctricamente entre sí. Este es un procedimiento de SBU.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de aplicación de un primer metal sobre el sustrato que está hecho de cualquier material. El objeto a recubrir puede estar hecho de, en el grado en que los inventores están informados actualmente, cualquier material. Preferiblemente, el material a recubrir no contiene halógenos. Los ejemplos de materiales que han sido probados y considerados que presentan una buena adherencia del metal aplicado incluyen Teflon[®] (Politetrafluoroetileno), materiales cerámicos, vidrio, resinas de epoxi, papel recubierto con PET y metal. Otros ejemplos de materiales adecuados para sustratos de acuerdo con la presente invención incluyen varios polímeros que comprenden átomos de carbono y de hidrógeno. Otros ejemplos de objetos adecuados para ser recubiertos son discos reforzados con fibra de vidrio y una resina de epoxi o de otro material polimérico adecuado. Se han recubierto satisfactoriamente sustratos de diferentes fabricantes de acuerdo con la presente invención. Dichos fabricantes incluyen Isola, Matsushita, Arlon, Rogers y Polyclad.

30 Descripción detallada de la presente invención

Ahora se van a explicar más detalladamente estas etapas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

Preferiblemente, el objeto a recubrir se limpia al iniciarse el procedimiento.

35 El objeto a recubrir es de una realización tratada primero con plasma. El tratamiento hace posible humedecer objetos que, de lo contrario, son de difícil adherencia. El tratamiento con plasma tiene también efecto de limpieza. El tratamiento con plasma se puede realizar en cualquier gas que produzca una superficie polar y a cualquier presión adecuada. En una realización de la presente invención, el tratamiento con plasma se lleva a cabo a presión ambiente en aire. Los inventores de la presente han descubierto que el tratamiento con plasma en combinación con el resto del procedimiento descrito en la presente da resultados excelentes. Aunque es preferente un tratamiento inicial con plasma, se debe advertir que en algunos objetos no es obligatorio un tratamiento con plasma. Como alternativa a la limpieza con plasma, para algunos sustratos, es suficiente una limpieza con una solución alcalina.

45 Después del tratamiento con plasma se aplica, opcionalmente, una imprimación a al menos una parte de la superficie del objeto. Son ejemplos no limitativos de una imprimación un polifenileno, y una poliolefina cicloalifática. Los ejemplos de poliolefinas cicloalifáticas incluyen copolímeros hechos de etileno y norborneno. Otros ejemplos más específicos de una imprimación incluyen poli(4-metil-1-penteno), parileno N, parileno C, parileno D, parileno F, parileno A, parileno AM, y parileno HT. Preferiblemente, el parileno se aplica desde la fase de gas. Los dispositivos de aplicación de parileno están disponibles comercialmente, y un experto en la técnica puede aplicar una capa de parileno. El espesor de la capa de imprimación puede variar dentro de límites amplios. En una realización, la capa tiene un espesor inferior a $100\ \mu\text{m}$, y en una realización el espesor de la capa está entre aproximadamente 2 y aproximadamente $20\ \mu\text{m}$.

55 Después de la aplicación de la imprimación, se aplica un metal sobre la imprimación. Hay varios procedimientos para aplicar un metal sobre el polifenileno. En una realización, la aplicación de un metal comprende la aplicación de un polímero sobre la superficie. Los inventores han descubierto que el procedimiento de aplicación de un polímero sobre la superficie da resultados excelentes junto con una imprimación seleccionada del grupo que consta de un polifenileno, una poliolefina cicloalifática y poli(4-metil-1-penteno). En una realización de la presente invención, se trasplanta un polímero sobre un polifenileno.

El polímero sobre la superficie comprende grupos carboxílicos. Hay varios procedimientos para lograr grupos carboxílicos sobre los polímeros. Más adelante se describen más detalladamente dichos procedimientos.

65 En una realización de la presente invención, los monómeros que comprenden grupos carboxílicos se usan para construir el polímero con ayuda de un iniciador en la reacción de polimerización. También es posible usar una mezcla de diferentes monómeros, es decir, una mezcla que comprenda monómeros que contienen grupos carboxílicos y monómeros que no contienen grupos carboxílicos.

ES 2 328 749 T3

En otra realización de la presente invención, se los monómeros con grupos carboxílicos latentes se incorporan al construirse el polímero sobre el objeto. El polímero se puede construir totalmente de monómeros que comprenden grupos carboxílicos latentes. Alternativamente, el polímero se puede construir tanto de monómeros que comprenden grupos carboxílicos latentes como de monómeros sin grupos carboxílicos latentes. Seguidamente, se somete el polímero sobre el objeto a condiciones tales que los grupos carboxílicos latentes de los polímeros se convierten en grupos carboxílicos.

Un ejemplo no limitativo de grupo carboxílico latente es el anhídrido maleico. Si se usa anhídrido maleico como monómero este se incorpora al polímero durante la polimerización y, seguidamente, se somete a condiciones tales que se transforman en grupos carboxílicos. En otra realización de la presente invención un ácido carboxílico latente tal como el acrilato de tertbutilo se usa para construir un polímero, en el que después se transforman en grupo carboxílico usando condiciones adecuadas. Otro ejemplo de grupo carboxílico latente es un grupo carboxílico protegido.

Un ejemplo no limitativo de condición adecuada para la transformación de grupos carboxílicos latentes en grupos carboxílicos es el tratamiento con un ácido de Brönsted. En una realización de la presente invención el ácido de Brönsted se produce en una fotorreacción, es decir, un ácido de Brönsted fotoinducido. Son ejemplos no limitativos de ácidos de Brönsted las sales de sulfonio y las sales de iodonio. Un experto en la técnica comprende que hay varias formas para transformar un grupo carboxílico latente en grupo carboxílico. Por ejemplo, el anhídrido maleico puede transformarse en ácido maleico mediante tratamiento térmico.

En todos los diferentes procedimientos descritos anteriormente para producir polímeros que comprenden grupos carboxílicos, se usa al menos un iniciador de la reacción de polimerización. El iniciador puede ser bien un fotoiniciador u otro iniciador. Cuando se usa un fotoiniciador, se entiende que el procedimiento también comprende irradiación con luz de una longitud de onda adecuada. Son ejemplos de fotoiniciadores adecuados los compuestos que comprenden grupos de carbonilo, tales como los aromáticos. Las cetonas aromáticas y las cetonas alifáticas aromáticas absorben ondas electromagnéticas, especialmente del intervalo de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 500 nm, que hacen estos compuestos útiles como iniciadores de acuerdo con la invención. En una realización de la presente invención, el iniciador de acuerdo con la presente invención se selecciona del grupo que consta de tioxantona, camforquinona, benzofenona, 4-cloro benzofenona, 4,4' dicloro benzofenona, 4-bencil benzofenona, benzoil naftaleno, xantona, antraquinona, 9-fluorenona, acetofenona, benzoil dimetilacetal, hidroxí-ciclo-hexil-acetofenona, biacetil, 3,4-hexanodiona, 2,3-pentanodiona, 1-fenil-1,2-propanodiona, benceno, ácido benzoilfórmico, formaldehído, aldehído acético, acetona, 2-pentanona, 3-pentanona, ciclohexanona, ésteres de benzofenona con sulfonato de metanol y mezclas de los mismos.

Los grupos carboxílicos de los polímeros han adsorbido iones metálicos. Los iones metálicos se adsorben siempre a un pH superior a 7. Por debajo no existen procedimientos alternativos para la adsorción de iones sobre los polímeros:

En un primer procedimiento los iones de dicho segundo metal se mezclan junto con los monómeros antes de que tenga lugar la polimerización. En un segundo procedimiento y en una etapa posterior se añaden los iones cuando ya se han producido los polímeros sobre la superficie. El primer procedimiento, cuando se añaden los iones del segundo metal a la solución monomérica, tiene una etapa menos.

En el primer procedimiento la solución monomérica comprende iones de al menos un segundo metal seleccionado del grupo que consta de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y cobre. La cantidad de iones del segundo metal puede variar dentro de un intervalo amplio. Un ejemplo no limitativo de cantidad adecuada de iones es aproximadamente un ion metálico con carga +2 por cada dos moléculas de monómero con carga -1.

En el segundo procedimiento, la superficie del objeto se contacta con una solución que comprende iones de un segundo metal. El segundo metal es al menos un metal seleccionado del grupo que consta de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y cobre. En cuanto al segundo procedimiento con una etapa de adsorción aparte de iones del segundo metal, los inventores de la presente han descubierto que a diferencia con el estado actual de la técnica descrito en el documento US 6,303,278, la solución debe tener un pH de valor superior a 7. El valor del pH más alto comparado con la técnica anterior conocida conduce a una mejor adherencia de la capa metálica. En una realización de la presente invención, el valor del pH es aproximadamente 11. En otra realización de la presente invención, el valor del pH es aproximadamente 11,5. En otra realización de la presente invención, en valor del pH es superior a 10. En otra realización de la presente invención, el valor del pH es superior a 9. En otra realización de la presente invención, el valor del pH es superior a 8.

En otra realización de la presente invención, la solución que comprende iones de un segundo metal comprende además iones de amonio. En otra realización de la presente invención, la solución que comprende iones de un segundo metal comprende iones de paladio e iones de amonio. Un experto en la técnica comprende que tienen que estar presentes contraiones.

Los iones del segundo metal que están pegados al polímero, se reducen a dicho segundo metal. Esta reducción se lleva a cabo independientemente de qué procedimiento haya sido usado para aplicar iones metálicos a los polímeros. En una realización de la presente invención, la reducción se logra con una reacción química que usa una solución reductora, por ejemplo, borohidruro de sodio. En una realización de la presente invención, la reducción comprende una reacción fotoquímica. En otra realización de la presente invención, la reducción implica un tratamiento térmico.

ES 2 328 749 T3

Un experto en la técnica puede, a la vista de esta descripción, poner en práctica varios modos de reducción de iones metálicos a metal. Por lo tanto, también se puede usar otros modos para reducir los iones metálicos dentro del ámbito de la presente invención.

5 Cuando los iones del segundo metal han sido reducidos a la forma metálica y después del segundo tratamiento con plasma opcional, el primer metal se deposita sobre la superficie contactándola con una solución que comprende iones del primer metal. En una realización de la presente invención, la solución comprende iones del primer metal, un agente complejante y un agente reductor. En una realización de la presente invención, la solución para depositar el primer metal es una solución estándar que está disponible comercialmente. En una realización de la presente invención, el
10 espesor de la capa del primer metal es inferior a $100\ \mu\text{m}$. En otra realización de la presente invención, el espesor está en el rango de $0,25$ a $40\ \mu\text{m}$. En otra realización de la presente invención, el espesor está en el rango de $0,5$ a $20\ \mu\text{m}$. En otra realización de la presente invención, el espesor está en el rango de 1 a $10\ \mu\text{m}$ y en otra realización de la presente invención, el espesor está en el rango de 2 a $5\ \mu\text{m}$.

15 En una realización, el sustrato se calienta después de la aplicación del metal con el fin de evaporar sustancias y grasas indeseables formadas durante el procedimiento. Si el sustrato es sensible a la temperatura no se debe calentar demasiado. En una realización, la máxima temperatura es inferior a la temperatura de transición del vidrio o a la temperatura de fusión del sustrato. En una realización, la temperatura máxima es inferior a 130°C . En otra realización, la temperatura máxima es inferior a 100°C . La duración del tratamiento térmico no es crítica. Los ejemplos de tiempo
20 de duración van desde unos pocos segundos hasta varias horas. Típicamente, la duración del tratamiento térmico está dentro de un intervalo que va desde unos pocos minutos hasta aproximadamente 30 minutos.

Los objetos recubiertos con metal de acuerdo con la presente invención pueden usarse en muchos contextos. A continuación se describe una aplicación de acuerdo con la presente invención de un sustrato recubierto con metal.
25 Normalmente, las tarjetas de conductores impresos se fabrican de tarjetas recubierta con una capa de un metal, seguidamente, este metal se elimina a voluntad dejando un dibujo deseado de metal conductor. Esta es una tecnología muy conocida y usada ampliamente

En una realización de la presente invención, una tarjeta recubierta con una capa metálica sin dibujo alguno de acuerdo con la presente invención se usa para la fabricación de una tarjeta de conductores impresos. La capa metálica es más fina comparada con los sustratos recubiertos de metal que se usan convencionalmente para fabricar tarjetas de conductores impresos. Además, el metal se deposita por galvanización en la superficie en un dibujo deseado. En una realización, la superficie se recubre con una máscara y, posteriormente, se deposita metal en un dibujo definido
30 determinado por la máscara. Seguidamente, se retira la máscara. Esto crea una tarjeta con un recubrimiento fino de un metal y un dibujo definido sobre la misma que consta de un recubrimiento metálico más grueso. Seguidamente, la tarjeta se somete a decapado durante un tiempo suficientemente largo para decaparla separando el recubrimiento fino, aunque suficientemente corto para dejar el dibujo que consta del recubrimiento grueso. Un experto en la técnica puede, a la vista de esta descripción y de las reivindicaciones, determinar un tiempo de decapado adecuado. Esto produce una tarjeta con un dibujo definido deseado de metal sobre el sustrato.
40

El procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene muchas ventajas. Una ventaja es la adherencia mejorada y la posibilidad de aplicar metal sobre muchos tipos diferentes de sustratos. Otra ventaja es que se necesita menos metal para producir los sustratos metalizados de la industria de las tarjetas de conductores impresos. Como consecuencia, se reduce la cantidad de metal eliminado por decapado en la primera etapa de fabricación. Además, se eliminan
45 los problemas de los conductores en forma de reloj de arena y el “subdecapado”, debido a que el decapante líquido actúa no solamente sobre la superficie sino también sobre los lados de los conductores. Esto hace posible producir conductores más estrechos y, de esta manera, producir tarjetas de conductores impresos más compactas. También es posible usar la tecnología existente y las línea de producción existentes con solamente modificaciones menores para fabricar estas tarjetas de conductores impresos porque los sustratos recubiertos de metal convencionales se sustituyen por sustratos recubiertos de metal mejorados de acuerdo con la presente invención.
50

Con el nuevo procedimiento de fabricación de sustratos con un recubrimiento metálico fino de acuerdo con la presente invención, ahora es posible utilizar el procedimiento antes descrito de fabricación de tarjetas de conductores impresos. Esto no era posible antes porque la adherencia del metal no era suficiente y el procedimiento no era adecuado para producción a gran escala.
55

Un uso alternativo del sustrato de acuerdo con la presente invención para la fabricación de circuitos es aplicar el metal en un dibujo definido sobre el sustrato. Esta es una realización lograda aplicando reactivos en el dibujo deseado. En una realización alternativa, esto se logra irradiando el dibujo deseado. En una especificación de esta realización esto se logra creando un ácido de Brønsted fotoinducido en un dibujo definido sobre el sustrato.
60

En una realización de la presente invención, se usa un procedimiento de SBU. La presente invención comprende el uso de una construcción secuencial (SBU). En esta realización se aplica un dibujo de conductores deseado sobre un sustrato, donde después se aplicará una capa aislante. Sobre la capa aislante se aplica otro dibujo de conductores deseado. Este procedimiento se repite hasta que se logra el número de capas deseadas con conductores. El contacto entre los conductores de diferentes capas se logra por procedimientos conocidos para los expertos en la técnica de las tarjetas de conductores impresos.
65

ES 2 328 749 T3

Otras características de la invención y sus ventajas asociadas se harán evidentes para expertos en la técnica tras la lectura de la descripción y de los ejemplos.

Se debe entender que esta invención no se limita a las realizaciones concretas mostradas aquí. Los siguientes ejemplos se presentan a fines ilustrativos y no se proponen para limitar el ámbito de la invención ya que el ámbito de la presente invención está limitado solamente por las reivindicaciones adjuntas y equivalentes de las mismas.

Ejemplos

10 Ejemplo 1

Se sometió un sustrato de resina de epoxi sin halógenos a tratamiento con plasma en un reactor de plasma en aire a la presión ambiental durante 1 minuto. Después del tratamiento con plasma se recubrió el sustrato con una capa de 3 μm de espesor de parileno N (poli-para-xilileno). La materia prima del recubrimiento de parileno se calentó en la fase de gas a aproximadamente 150°C. Durante una etapa de pirólisis a aproximadamente 650°C el gas se convirtió en un gas monomérico reactivo. Se forma poli -para-xilileno sobre el sustrato a aproximadamente la temperatura ambiente en vacío. Este procedimiento de recubrimiento con parileno es muy conocido. Después del recubrimiento con parileno N los polímeros se trasplantados sobre el parileno usando las siguientes etapas. El sustrato se puso en contacto con una solución preparada de acuerdo con lo siguiente. Se disolvió el PdCl_2 en ácido acrílico en una cantidad correspondiente a un ion de Pd^{2+} por cada dos moléculas de ácido acrílico. Se diluyó la solución 20 veces con metanol y se añadió tioxantona hasta una concentración final del 0,01% en peso. Se mezcló la solución totalmente antes de que se pudiera en contacto con el sustrato. Después del contacto del sustrato con la solución se secó el sustrato para evaporar el metanol. Posteriormente se irradió con luz UV durante 10 segundos y se dejó que la reacción de polimerización prosiguiera durante 4 minutos. Se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos. Seguidamente, los iones de paladio que fueron adsorbidos en los polímeros, se redujeron poniendo en contacto el sustrato con una solución acuosa hecha de nuevo del 1% en peso de NaBH_4 . Posteriormente, se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos. Después de esta etapa se contactó el sustrato con un baño autocatalítico para la deposición del cobre. El baño era un baño estándar acuoso para la deposición de cobre que comprende CuSO_4 , DTA (etilenodaminatetra-ácido acético), HCHO , y NaOH . El valor del pH era 11,7 y la temperatura era 35°C. Después de la deposición de cobre se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos y se secó. Esto produjo una resina de epoxi con un recubrimiento de cobre de 2 μm de espesor. Se probó la adherencia aplicando un trozo de cinta adhesiva a la superficie y, seguidamente, se desgarró separándola rápidamente. No se eliminó cobre alguno y, por lo tanto, se consideró que la adherencia era excelente.

35 Ejemplo 2

Se sometió un sustrato de resina de epoxi sin alógenos a tratamiento con plasma en un reactor de plasma en aire a presión ambiental durante 1 minuto. Después del tratamiento con plasma, se recubrió el sustrato con parileno N usando el procedimiento de acuerdo con el ejemplo 1. Después del recubrimiento con parileno N, el sustrato se contactó con una solución que comprende un 1% en peso de ácido acrílico y un 0,01% en peso de tioxantona. Se irradió el sustrato con luz UV durante 10 segundos y se dejó proseguir la reacción de polimerización durante 4 minutos. Se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos. La reacción de polimerización produjo un polímero con enlaces covalentes a la superficie, es decir, trasplantado a la superficie. Seguidamente el sustrato fue contactó durante 30 segundos con una solución acuosa del 0,48% en peso de PdCl_2 y el 5,2% en peso de un concentrado acuoso de una solución de de NH_3 . Por lo tanto, la solución comprendía iones de amonio (NH_4^+). El pH de la solución se ajustó a 11,5 con una solución acuosa de NH_3 . Seguidamente, se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos. A continuación, los iones de paladio que fueron adsorbidos en los polímeros, fueron reducidos poniendo en contacto el sustrato con una solución acuosa hecha de nuevo del 1% en peso de NaBH_4 . Posteriormente se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos. Después de esta etapa el sustrato se puso en contacto con un baño autocatalítico de deposición de cobre. El baño era un baño estándar acuoso para la deposición de cobre que comprende CuSO_4 , EDTA (etilenodiaminatetra-ácido acético), HCHO , y NaOH . Siendo el valor del pH 11,7 y la temperatura 35°C. Después de la deposición de cobre, el sustrato se enjuagó en agua corriente durante 30 segundos y se secó. Se calentó el sustrato a aproximadamente 100°C durante 15 minutos con el fin de evaporar sustancias no deseadas del sustrato. Esto produjo una resina de epoxi con un recubrimiento de cobre de 2 μm de espesor. Se probó la adherencia aplicando un trozo de cinta adhesiva a la superficie y, a continuación, se rasgó separándola. No se eliminó cobre alguno y, por lo tanto, se consideró que la adherencia era excelente.

Ejemplo 3-4

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, excepto que la concentración de ácido acrílico era del 2% en peso y del 7% en peso, respectivamente. Esto produjo una resina de epoxi con un recubrimiento de cobre de 2 μm de espesor. Se probó la adherencia como en el ejemplo 2. Todo el recubrimiento de cobre permaneció sobre el objeto y, por lo tanto, se consideró que la adherencia era excelente.

65 Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, excepto que el PdCl_2 se sustituyó por CuCl_2 . Resultó que la deposición de metal subsiguiente fue considerablemente más lenta que en el ejemplo 2 aunque, no obstante, esto finalmente

ES 2 328 749 T3

produjo una resina de epoxi con un recubrimiento de cobre de $2\ \mu\text{m}$ de espesor. Se probó la adherencia como en el ejemplo 2. Todo el recubrimiento de cobre permaneció sobre el objeto y, por lo tanto, se consideró que la adherencia era excelente.

5 Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, excepto que la solución acuosa de PdCl_2 y NH_3 se diluyó 10 veces comparada con el ejemplo 2. El valor del pH se ajustó a 11,5 añadiendo una solución acuosa concentrada de NH_3 . Fue necesario añadir más de la solución acuosa de NH_3 comparada con el ejemplo 2 para obtener un pH de 11,5. No obstante, esto produjo una resina de epoxi con un recubrimiento de cobre de $2\ \mu\text{m}$ de espesor. Se probó la adherencia como en el ejemplo 2. Todo el recubrimiento de cobre permaneció sobre el objeto y, por lo tanto, se consideró que la adherencia era excelente.

15 Ejemplo 7

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, excepto que el baño autocatalítico que comprende cobre se dejó que actuara durante un tiempo más corto, lo que produjo un recubrimiento de cobre de $0,5\ \mu\text{m}$ de espesor. Se probó la adherencia como en el ejemplo 2. Todo el recubrimiento de cobre permaneció sobre el objeto y, por lo tanto, se consideró que la adherencia era excelente.

20

Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, excepto que la temperatura del baño autocatalítico que comprende cobre, se descendió hasta 30°C y se dejó que el baño actuará durante 12 horas, lo que produjo un recubrimiento de cobre de $15\ \mu\text{m}$ de espesor. Se probó la adherencia como en el ejemplo 2. Todo el recubrimiento de cobre permaneció sobre el objeto y, por lo tanto, se consideró que la adherencia era excelente.

25

Ejemplo 9-10

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, excepto que el pH de la solución acuosa que comprende iones de paladio e iones de amonio se ajustó hasta 10,5, 11,0 y 12,0, respectivamente. Esto produjo una resina de epoxi con un recubrimiento de cobre de $2\ \mu\text{m}$ de espesor. Se probó la adherencia como en el ejemplo 2. Todo el recubrimiento de cobre permaneció sobre el objeto y, por lo tanto, se consideró que la adherencia era excelente.

30

35 Ejemplo 12

Un sustrato de resina de epoxi sin halógenos recubierto con cobre de acuerdo con el ejemplo 2 se cubrió con una máscara que determinó un dibujo de conductores deseado. Se depositó cobre en las partes de la tarjeta no cubiertas por la máscara usando galvanizado estándar con un espesor de $20 - 25\ \mu\text{m}$. Después del añadido de cobre se retiró la máscara y se enjuagó la tarjeta en agua corriente durante 30 segundos. Después de esta etapa, la tarjeta tenía un dibujo definido que consta de cobre con un espesor de aproximadamente $20 - 25\ \mu\text{m}$ y el espacio entre las partes con un espesor de cobre de $20 - 25\ \mu\text{m}$ tenían un recubrimiento de cobre de $2\ \mu\text{m}$ de espesor. Seguidamente, se sometió la totalidad de la tarjeta a un baño de decapante. El cobre fue decapado eliminándose de toda la superficie. El cobre de $2\ \mu\text{m}$ de espesor fue eliminado totalmente por el decapante y, posteriormente, se interrumpió el decapante, dejando el dibujo definido de cobre. El desperdicio de cobre fue pequeño comparado con el procedimiento tradicional.

40

45

Ejemplo 13

Se repitió el ejemplo 2, excepto que el sustrato constaba de Teflon® (politetrafluoroetileno). Se probó la adherencia del cobre como en el ejemplo 2 y se consideró que era excelente.

50

Ejemplo 14

Se repitió el ejemplo 2, excepto que el sustrato constaba de vidrio. Se probó la adherencia del cobre como en el ejemplo 2 y se consideró que era excelente.

55

Ejemplo 15

Se repitió el ejemplo 2, excepto que el sustrato consistía de un material cerámico (?). Se probó la adherencia del cobre como en el ejemplo 2 y se consideró que era excelente.

60

Ejemplo 16

Se repitió el ejemplo 2, excepto que el sustrato constaba de papel recubierto con PET (Polietilenterefalato). Se probó la adherencia del cobre como en el ejemplo 2 y se consideró que era excelente.

65

ES 2 328 749 T3

Ejemplo 17

Se repitió el ejemplo 2, excepto que el espesor del parileno N era 20 μm . Se probó la adherencia del cobre como en el ejemplo 2 y se consideró que era excelente.

Ejemplo 18

Se repitió el ejemplo 2, excepto que el espesor del parileno N era 2 μm . Se probó la adherencia del cobre como en el ejemplo 2 y se consideró que era excelente.

Ejemplo 19

Se enjuagó totalmente un sustrato de resina de epoxi sin halógenos en una solución alcalina y, seguidamente, se enjuagó en agua y se secó. Se contactó el sustrato con una solución que comprende el 1% en peso de ácido acrílico y el 0,01% en peso de tioxantona. Se irradió el sustrato con luz UV durante 10 segundos y se dejó proseguir la reacción de polimerización durante 4 minutos. Se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos. La reacción de polimerización produjo un polímero con enlaces covalentes a la superficie, es decir, trasplantado a la superficie. Seguidamente, el sustrato se puso en contacto durante 30 segundos con una solución acuosa del 0,48% en peso de PdCl_2 y el 5,2% en peso de un concentrado de una solución acuosa de NH_3 . Por lo tanto la solución comprendía iones de amonio (NH_4^+). El pH de la solución era 11,5. Seguidamente, se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos. A continuación, los iones de paladio que fueron adsorbidos en los polímeros, se redujeron poniendo en contacto el sustrato con una solución acuosa hecha de nuevo del 1% en peso de NaBH_4 . Posteriormente, se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos. Después de esta etapa el sustrato se contactó con un baño autocatalítico para deposición de cobre. El baño era un baño estándar acuoso para la deposición de cobre que comprende CuSO_4 , EDTA (etilendiamina tetra-ácido acético), HCHO, y NaOH. El valor del pH era 11,7 y la temperatura 35°C. Después de la deposición de cobre se enjuagó el sustrato en agua corriente durante 30 segundos y se secó. Esto produjo una resina de epoxi con un recubrimiento de cobre de 2 μm de espesor.

Se fabricaron cinco muestras diferentes usando el procedimiento anterior y el mismo tipo de sustrato. Se probó la adherencia del cobre con un probador de adherencia de 90° y se obtuvieron los siguientes resultados.

| Resistencia de la adherencia (N/cm) |
|-------------------------------------|
| 11,7 |
| 13,2 |
| 12,4 |
| 10,9 |
| 10,4 |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la aplicación de un primer metal sobre un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 10 a. aplicación de al menos una imprimación a dicho sustrato, seleccionándose dicha imprimación del grupo que consta de una poliolefina, una poliolefina cicloalifática y poli(4-metil-1-penteno),
 - 15 b. producción de polímeros sobre la superficie de dicho sustrato, comprendiendo dichos polímeros grupos carboxílicos e iones adsorbidos de al menos un segundo metal, siendo dichos iones adsorbidos a un pH superior a 7,
 - c. reducción de dichos iones al segundo metal, y
 - d. deposición de dicho primer metal sobre los iones reducidos de dicho segundo metal.
- 20 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha superficie se trata usando plasma antes de la etapa a).
3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que dicha imprimación es parileno N.
- 25 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichos polímeros se producen sobre dicha superficie poniendo en contacto dicha superficie con:
- al menos un tipo de monómero, de los que al menos uno comprende un grupo carboxílico,
 - 30 - iones de al menos un segundo metal seleccionado del grupo que consta de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y cobre, y
 - al menos un iniciador,
- 35 y en el que el pH es superior a 7.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichos polímeros se producen sobre dicha superficie poniendo en contacto dicha superficie con
- 40 - al menos un tipo de monómero, de los que al menos uno comprende un grupo carboxílico, y
 - al menos un iniciador,
- y posteriormente poniendo en contacto dicha superficie con una solución que comprende iones de al menos un segundo metal seleccionado del grupo que consta de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y cobre, teniendo dicha solución un pH superior a 7.
- 45 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichos polímeros se producen sobre dicha superficie poniendo en contacto dicha superficie con
- 50 - al menos un tipo de monómero, de los que al menos uno comprende un grupo carboxílico latente, y
 - al menos un iniciador,
- y posteriormente sometimiento de dicha superficie a condiciones adecuadas para transformar los grupos carboxílicos latentes en grupos carboxílicos,
- 55 y posteriormente poniendo en contacto dicha superficie con una solución que comprende iones de al menos un segundo metal seleccionado del grupo que consta de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y cobre, teniendo dicha solución un pH superior a 7.
- 60 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dichas condiciones adecuadas para transformar grupos carboxílicos latentes en grupos carboxílicos, se logran poniendo en contacto la superficie con un ácido de Brönted fotoinducido.
- 65 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dichos iones de al menos un segundo metal son iones de paladio y dicho procedimiento comprende además iones de amonio.

ES 2 328 749 T3

9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dichos iones son adsorbidos a un pH superior a 10.

5 10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho primer metal se selecciona del grupo que consta de cobre, plata, oro, níquel, titanio y cromo.

11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicha superficie se somete además a las etapas de

10 d. deposición selectiva de un tercer metal en dicha superficie en un dibujo definido, y

e. eliminación de dichos primero y segundo metales de dicha superficie de las partes que no están cubiertas por dicho tercer metal.

15 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se aplica metal en un dibujo definido sobre dicho sustrato.

20 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se aplica metal sobre la totalidad del sustrato.

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicho tercer metal es cobre.

15. Un objeto que comprende un sustrato fabricado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

25 16. El objeto de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende más de una capa de conductores aislados eléctricamente entre sí.

30

35

40

45

50

55

60

65