

(11)(21)(C) **2,019,836**
(22) 1990/06/26
(43) 1990/12/27
(45) 2000/05/16

(72) Tomaiuolo, Francesco, IT

(72) Cassia, Enrico, IT

(73) Alfachimici s.r.l., IT

(51) Int.Cl.⁵ C08L 33/00, H05K 3/42, C08L 33/10, C08L 33/02, C08L 33/08,
C08L 33/04

(30) 1989/06/27 (67,520-A/89) IT

**(54) PROCEDE A CYCLE REDUIT POUR LA FABRICATION DE
CIRCUITS IMPRIMÉS, ET COMPOSITION POUR SA
MISE-EN-OEUVRE**

**(54) REDUCED CYCLE METHOD FOR THE FABRICATION OF
PRINTED CIRCUITS AND COMPOSITION USED IN SAID
METHOD**

(57) Un procédé pour la fabrication de circuits imprimés comportant des trous passants qui les traversent, comprenant un pré-traitement de nettoyage avec un traitement éventuel dans un solvant organique, un traitement en une solution alcaline de permanganate et un traitement de réduction du permanganate, et un traitement successif de métallisation avec un traitement de conditionnement des parois des trous passants, un traitement de mordançage des surfaces de cuivre, un traitement de pré--catalyse, un traitement de catalyse et un traitement de métallisation en un bain de cuivre chimique, dans lequel trois traitements, à savoir la réduction du permanganate, le conditionnement des parois des trous passants et le mordançage des surfaces de cuivre, sont effectués par une seule opération. Le traitement de conditionnement des parois des trous passants est effectué au moyen de polymères solubles dans l'eau, non tensio-actifs, faisant partie du groupe des polyélectrolytes cationiques. La composition pour la mise en oeuvre de trois traitements par une seule opération contient un acide, de l'eau oxygénée, un stabilisateur pour l'eau oxygénée et un produit conditionneur non tensio-actif faisant partie du groupe des polyélectrolytes cationiques.

Un procédé pour la fabrication de circuits imprimés comportant des trous passants qui les traversent, comprenant un pré-traitement de nettoyage avec un traitement éventuel dans un solvant organique, un traitement en une solution alcaline de permanganate et un traitement de réduction du permanganate, et un traitement successif de métallisation avec un traitement de conditionnement des parois des trous passants, un traitement de mordançage des surfaces de cuivre, un traitement de pré-catalyse, un traitement de catalyse et un traitement de métallisation en un bain de cuivre chimique, dans lequel trois traitements, à savoir la réduction du permanganate, le conditionnement des parois des trous passants et le mordançage des surfaces de cuivre, sont effectués par une seule opération. Le traitement de conditionnement des parois des trous passants est effectué au moyen de polymères solubles dans l'eau, non tensio-actifs, faisant partie du groupe des polyélectrolytes cationiques. La composition pour la mise en oeuvre de trois traitements par une seule opération contient un acide, de l'eau oxygénée, un stabilisateur pour l'eau oxygénée et un produit conditionneur non tensio-actif faisant partie du groupe des polyélectrolytes cationiques.

1 DESCRIPTION

PROCEDE A CYCLE REDUIT POUR LA FABRICATION DE CIRCUITS IMPRIMES,
ET COMPOSITION POUR SA MISE-EN-OEUVRE

La présente invention a trait à un procédé pour la fabrication de circuits imprimés comportant des trous passants qui les traversent, comprenant un pré-traitement de nettoyage et un traitement successif de métallisation, dans lequel le pré-traitement de nettoyage comprend un traitement éventuel dans un solvant organique, un traitement en une solution alcaline de permanganate et un traitement de réduction du permanganate, et le traitement de métallisation comprend un traitement de conditionnement des parois des trous passants, un traitement de mordançage des surfaces de cuivre, un traitement de pré-catalyse, un traitement de catalyse et un traitement de métallisation en un bain de cuivre chimique. L'invention a trait aussi à une composition pour la mise-en-œuvre de ce procédé.

Dans les procédés pour la fabrication des circuits imprimés il est exigé de métalliser les trous passants pour les rendre conductifs et ainsi connecter électriquement entr'elles deux ou plusieurs couches imprimées du circuit. Le procédé de métallisation habituellement utilisé comporte la déposition anélectrique et auto-catalytique de cuivre sur les parois des trous passants. Ce procédé est connu comme métallisation des trous passants (PTH = Plating-Through-Holes). Pour la déposition du cuivre sans intervention du courant électrique le procédé de métallisation PTH est normalement mis en oeuvre par six phases principales.

La première phase du procédé de métallisation PTH comporte un traitement par un produit dégraissant et conditionnant tensio-actif, dont la fonction est de dégraisser les surfaces de cuivre du laminé percé en éliminant les empreintes, les résidus huileux et similaires, à l'effet d'autoriser une attaque uniforme pendant le traitement successif de mordançage. En outre, ce bain a la fonction fondamentale de conditionner

1 les parois des trous passants, c'est à dire de les préparer d'une façon
appropriée à l'adsorption successive des particules catalytiques. Cette
fonction donne la dénomination à la phase considérée, laquelle est nom-
mée phase de conditionnement. Le conditionnement consiste à neutraliser
5 les charges électriques négatives qui existent sur les parois des trous
passants, lesquelles empêchent une adsorption uniforme des particules
catalytiques, elles aussi chargées négativement.

La deuxième phase du procédé de métallisation PTH comporte un traite-
ment de mordançage des surfaces de cuivre du laminé percé, ce traite-
10 ment étant habituellement effectué dans un bain à base d'acides inorga-
niques, tels que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, et d'eau
oxygénée stabilisée. Comme alternative on emploie souvent aussi des so-
lutions à base de persulfates alcalins. Ce traitement a la fonction de
rendre possible une fixation parfaite des dépôts successifs de cuivre
15 chimique et électrolytique.

La troisième phase du procédé de métallisation PTH comporte un traite-
ment de pré-catalyse, qui est effectué habituellement en un bain à ba-
se de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique dilué, qui a la fonc-
tion de protéger le bain successif de catalyse par rapport à une dilu-
20 tion abnormal par de l'eau ainsi qu'à des entraînements possibles de
cuivre ou de produits tensio-actifs venant des bains précédents. Entre
la troisième et la quatrième phase du procédé, en effet, aucun lavage
intermédiaire n'est effectué.

La quatrième phase du procédé de métallisation PTH est constituée
25 par un traitement de catalyse, effectué habituellement en un bain com-
portant une solution à base de palladium ou de chlorure d'étain, acide
par acide chlorhydrique. Le bain de catalyse permet de déposer sur les
parois des trous passants, préparées de façon appropriée par les traite-
ments précédents, une couche mince et uniforme de métal catalytique, le-
30 quel est capable de promouvoir, pendant la phase successive de cuivrage
chimique, la déposition du cuivre sans intervention du courant électric-
que.

1 La cinquième phase du procédé de métallisation PTH consiste en un
traitement d'accélération, qui est effectué habituellement en une solu-
tion à base d'acides inorganiques tels que l'acide fluoborique, l'acide
chlorhydrique, l'acide sulfurique et similaires. Le traitement d'accé-
5 lération a la fonction de limiter l'entraînement de palladium dans le
bain successif de cuivre chimique, parce qu'un entraînement excessif de
palladium pourrait donner lieu à des phénomènes d'instabilité ou même à
la décomposition totale du bain de cuivre chimique. Le traitement d'ac-
célération a aussi la fonction d'activer la couche catalytique déposée-
10 sur les parois des trous passants, enlevant le chlorure d'étain en
excès et ainsi rendant très actif le palladium. Une couche catalytique
plus active favorise la couverture totale des parois des trous passants
pendant la phase successive de cuivrage chimique.

Enfin, la sixième phase du procédé de métallisation PTH comporte un
15 cuivrage chimique. Dans cette phase le cuivre est déposé par voie chi-
mique, sans intervention du courant électrique, sur les parois des trous
passants, opportunément catalysées. Après que toute la couche catalytique
à base de palladium a été couverte par du cuivre chimique, la réac-
tion procède de façon auto-catalytique en déposant du cuivre sur le cui-
20 vre jusqu'à ce que l'épaisseur voulue a été atteinte. D'une façon géné-
rale, les bains de cuivre chimique sont constitués par une solution
aqueuse d'un sel de cuivre, par un agent complexant du cuivre, par un
agent réducteur et par un régulateur du pH. Ces bains travaillent habi-
tuellement à une valeur du pH compris entre 11 et 13. En plus de ces
25 composants fondamentaux, les bains de cuivre chimique comportent une sé-
rie de produits présents en des petites concentrations, tels que des
agents stabilisateurs, tensio-actifs et autres. Après métallisation dans
le bain de cuivre chimique, les circuits imprimés peuvent être assujet-
tis à des traitements secondaires ultérieurs, non considérés ici.

30 Dans la production des circuits imprimés feuilletés, avant le procé-
dé de métallisation PTH on doit normalement procéder à un pré-traitement
spécifique de nettoyage des parois des trous passants, connu comme "des-

1 mear". Ce traitement a le but d'éliminer des résidus éventuels déposés
pendant le perçage sur les parois des trous passants, et en particulier
sur les couches internes de cuivre. Si de tels résidus, constitués par
de la résine époxyde fondu, n'étaient pas emportés avec soin, pendant
5 la phase successive de métallisation on ne pourrait pas assurer la con-
exion électrique entre le dépôt de cuivre sur la paroi du trou et les
couches internes de cuivre. Si l'on fait un traitement de nettoyage
plus énergique des parois des trous passants, jusqu'à une profondeur
d'attaque de la résine époxyde supérieure à 7,5 microns, ce traitement
10 est nommé "etch-back". Dans ce cas on obtient une fixation sur trois
points des dépôts de cuivre chimique et électrolytique sur les couches
internes de cuivre, lequelles, après un traitement de etch-back, font
saillie par rapport à la paroi du trou passant.

Pour effectuer le pré-traitement de nettoyage des parois des trous
15 passants, normalement on fait usage de différents procédés qui se basent
sur l'emploi d'acide chromique, d'acide sulfurique concentré, d'un per-
manganate en solution alcaline, ou bien on fait usage du procédé au
plasma. Parmi tous ces procédés le plus exploité est le procédé à base
de permanganate en solution alcaline. Ce procédé est généralement mis
20 en oeuvre en trois phases.

La première phase du pré-traitement de nettoyage (laquelle en cer-
tains cas peut être omise) est constituée par un traitement en un bain à
base d'un solvant organique, qui a la fonction d'amollir les surfaces de
résine époxyde pour permettre d'obtenir, dans la phase successive d'at-
taque dans une solution alcaline à base de permanganate, une surface
époxyde micro-mordancée capable d'assurer successivement une adhésion
maximale du dépôt de cuivre chimique. Ce bain peut contenir des mélan-
ges de solvants organiques tels que le n-méthyl-2-pyrrholidon, la dimé-
thylformamide, le butylcarbitol, le butylcellosolve, le butylcellosolve
30 acétate et similaires, ou bien des solutions aqueuses alcalines de ces
solvants organiques.

La deuxième phase du pré-traitement de nettoyage comporte le net-

1 nettoyage proprement dit des parois des trous passants par un traitement en
une solution alcaline à base de permanganate. Cette solution est capa-
ble d'attaquer les résidus laissés par le perçage, par une action de ty-
pe oxydatif, en les emportant des parois des trous passants et particu-
5 lièrement des couches intérieures de cuivre. Après ce traitement les
parois des trous passants se montrent exemptes de résidus du perçage et
préparées de la meilleure façon pour recevoir le dépôt successif du cui-
vre chimique. Ces solutions sont normalement à base de permanganate de
10 potassium ou de sodium et d'hydroxyde de sodium, et elles peuvent conte-
nir, en plus d'un produit tensio-actif, un oxydant secondaire tel que le
persulfate de sodium ou l'hypochlorite de sodium. Cet oxydant secondai-
re a la fonction de tenir en solution une concentration élevée de per-
manganate, au détriment du manganate qui en est le produit de réduction.

La troisième phase du pré-traitement de nettoyage des parois des
15 trous passants comporte un traitement en un bain de neutralisation, qui
remplit la fonction de réduire le permanganate retenu sur la surface des
circuits imprimés et adsorbé sur les parois des trous passants. Dans
cette phase le permanganate résiduel est réduit en ambiant acide à ion
manganèse, lequel est soluble et donc peut être facilement éliminé. Ce
20 bain de réduction est habituellement à base de bisulfite de sodium, de
hydrazine, de hydroxylamine ou similaires, et il peut aussi contenir un
agent tensio-actif.

Le pré-traitement de nettoyage des parois des trous passants avant
métallisation par du cuivre chimique avait été créé comme un traitement
25 spécifique pour les circuits imprimés feuillets, c'est à dire compor-
tant plusieurs couches, et il a été ensuite étendu aussi aux circuits
imprimés à double face. En effet, par ce pré-traitement on peut obtenir
une métallisation par du cuivre chimique qui présente une haute adhésion
sur les parois des trous passants.

30 De plus, par ce pré-traitement le dépôt de cuivre chimique se montre
compact et exempt de porosité, parce que la métallisation a lieu sur une
surface cohérente, libre de résidus du perçage. Dans la phase successi-

1 ve de déposition du cuivre électrolytique, le dépôt qu'on obtient a donc
une grande compacité et une considérable résistance aux traitements
thermiques successifs. Par conséquent, les circuits imprimés fabriqués
en faisant un pré-traitement de nettoyage des trous passants par du per-
5 magnanate avant métallisation par du cuivre chimique sont parfaitement
soudables et ils montrent un pourcentage négligeable de trous passants
désaccouplés ou manquant de l'alliage étain-plomb monté, ainsi que des
caractéristiques optimales d'adhésion des dépôts sur les parois des
trous passants.

10 Le pré-traitement de nettoyage des trous passants avant métallisa-
tion par du cuivre chimique comporte toutefois une augmentation considé-
rable des frais de revient des circuits imprimés, en tant qu'aux frais
des traitements proprement dits il faut ajouter les frais dérivant par
le temps nécessaire pour charger et décharger les circuits imprimés sur
15 des cadres ou des paniers, une première fois pour le pré-traitement de
nettoyage des trous passants et une deuxième fois pour le procédé de mé-
tallisation PTH. Ces frais adjointifs du pré-traitement de nettoyage
sont toujours acceptés pour le traitement des circuits imprimés feuille-
tés, en vue de la valeur élevée de ces circuits, tandis que souvent les
20 frais de ce pré-traitement ne sont pas acceptés dans la fabrication de
circuits imprimés à double face, dont la valeur est moindre.

Une méthode pour réduire ces frais consiste dans l'intégration entre
le procédé de métallisation et le pré-traitement de nettoyage, par la
création d'une seule ligne pour le nettoyage et pour la métallisation
25 des trous passants; c'est à dire que la ligne nécessaire pour le pré-
-traitement de nettoyage des trous passants est insérée directement
avant la ligne de métallisation par du cuivre chimique. De cette façon
la nécessité de charger et décharger deux fois les cadres ou les paniers
est éliminée. Toutefois cette méthode comporte un investissement élevé
30 de départ pour les appareillages; de plus, maintes fabriques de circuits
imprimés ne disposent pas de l'espace physique nécessaire pour insérer
la ligne de nettoyage directement avant la ligne de métallisation.

1 Dans le but de simplifier le procédé de fabrication des circuits imprimés on a proposé des cycles de nettoyage et de métallisation des trous passants, dans lesquels on a réduit le nombre de traitement nécessaires. Deux de ces cycles "courts" sont décrits dans le Brevet Européen No. 0.261.424. Ces cycles courts sont avantageux en tant qu'il réduisent le nombre total de traitements, mais en certains cas ils ne sont pas suffisants pour permettre d'effectuer un procédé de métallisation intégré avec un pré-traitement de nettoyage, parce que de nombreuses installations galvaniques existantes ne comportent pas un nombre suffisant de bacs. En effet, comme on l'a décrit ci-dessus, le procédé traditionnel de métallisation PTH comporte six traitements et le procédé de nettoyage des trous passants comporte trois traitements, de sorte que pour réaliser le procédé traditionnel d'ensemble de nettoyage et de métallisation des trous passants en une seule ligne il faut effectuer neuf traitements. Les cycles courts décrits dans le Brevet Européen No. 0.261.424 demandent encore sept traitements. Par conséquence ils ne peuvent pas être directement exploités dans les lignes de métallisation traditionnelles qui sont disposées pour effectuer seulement six traitements, plus les lavages intermédiaires correspondants. Si l'on veut utiliser les nouveaux cycles il est donc en tous cas nécessaire de porter des modifications substantielles à la structure des lignes de métallisation traditionnelles, en introduisant des bacs nouveaux et en modifiant le système mécanisé de transport des cadres ou paniers.

Il serait donc extrêmement intéressant de réaliser un procédé intégré de nettoyage et de métallisation des trous passants qui pourrait être effectué par six traitements principaux seulement. Dans un tel cas les lignes de métallisation traditionnelles, dessinées pour six traitements seulement, pourraient être utilisées telles quelles, sans aucune modification de structure. En vue de cette situation, la présente invention a le but de réaliser un nouveau cycle intégré pour le nettoyage et la métallisation des trous passants des circuits imprimés, qui demande un nombre (six ou moins) de traitements, extrêmement réduit par rap-

1 port à un cycle traditionnel.

Le procédé selon l'invention est principalement caractérisé en ce que trois traitements, à savoir la réduction du permanganate, le conditionnement des parois des trous passants et le mordancage des surfaces de cuivre, sont effectués par une seule opération.

De plus, la phase d'accélération peut être éliminée en faisant usage d'un bain de cuivre chimique approprié, plus particulièrement un bain qui travaille à une valeur de pH très élevé (supérieur à 13), lequel rend non nécessaire ladite phase d'accélération. Le cycle réduit, objet 10 de la présente invention, autorise donc la réalisation d'un procédé intégré de nettoyage et de métallisation des trous passants qui demande seulement six traitements, au lieu que neuf comme il était nécessaire jusqu'ici selon les procédés traditionnels. De plus, comme on l'a déjà dit, en certains cas le traitement dans un solvant organique peut être 15 omis. Dans ces cas, le nombre des phases principales est ultérieurement réduit de six à cinq.

Une comparaison parmi des différents cycles de nettoyage et de métallisation est exposé ci de suite, en négligeant les lavages intermédiaires:

20	PROCEDE TRADITIONNEL	PROCEDE SELON LE BREVET	PROCEDE SUIVANT
		EP-0.261.424	L'INVENTION
1	SOLVANT	1 SOLVANT	1 SOLVANT
2	PERMANGANATE	2 PERMANGANATE	2 PERMANGANATE
3	REDUCTION	3 REDUCTION ET	3 REDUCTION,
25	4 CONDITIONNEMENT	CONDITIONNEMENT	CONDITIONNEMENT
5	MORDANCAGE	4 MORDANCAGE	ET MORDANCAGE
6	PRE-CATALYSE	5 PRE-CATALYSE	4 PRE-CATALYSE
7	CATALYSE	6 CATALYSE	5 CATALYSE
8	ACCELERATION		
30	9 CUIVRAGE CHIMIQUE	7 CUIVRAGE CHIMIQUE	6 CUIVRAGE CHIMIQUE

1 Dans le cycle objet de la présente invention, du fait qu'on a réduit le nombre des traitements, on réduit aussi de façon correspondante le nombre des lavages, et donc la quantité d'eau qui doit être consommée pour mettre en oeuvre le procédé.

5 De son côté, la composition objet de l'invention, pour la mise en oeuvre de trois traitements par une seule opération dans le cadre d'un procédé intégré de nettoyage et de métallisation pour la fabrication de circuits imprimés, est principalement caractérisée en ce qu'elle contient un acide, de l'eau oxygénée, un stabilisateur pour l'eau oxygénée et
10 un produit conditionneur non tensio-actif faisant partie du groupe des polyélectrolytes cationiques.

15 Comme on l'a dit, le procédé objet de la présente invention est basé sur l'utilisation d'une nouvelle composition qui autorise la réalisation de trois traitements par une seule opération, et cela, aussi du fait de l'élimination de la phase d'accélération, donne la possibilité de réduire à six (ou moins) le nombre total des traitements nécessaires pour effectuer de manière intégrée le nettoyage et la métallisation des trous passants des circuits intégrés.

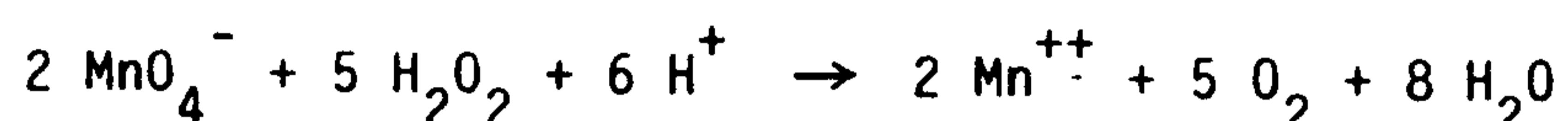
20 Ce procédé peut être donc mis en oeuvre dans une ligne de métallisation traditionnelle, sans demander aucune modification substantielle de la structure des appareillages.

25 Ledit procédé permet de traiter indifféremment soit les circuits imprimés à double face, soit les circuits feuilletés, en assurant une qualité finale élevée.

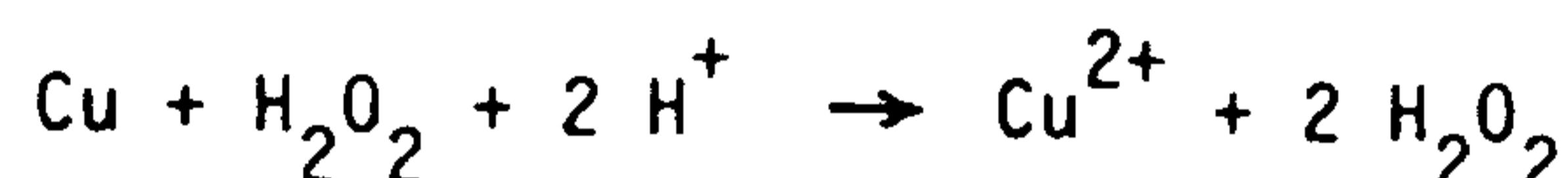
30 Le nouveau bain objet de la présente invention, qui est capable d'effectuer trois traitements en une phase seulement, comporte avant tout deux composants de base qui sont un acide, de préférence inorganique, tel que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, et l'eau oxygénée. L'eau oxygénée travaille, dans cette solution acide, soit comme un agent réducteur par rapport à un oxidant fort comme le permanganate, soit comme un agent oxidant par rapport au cuivre.

Les circuits imprimés, après le traitement dans la solution alcaline

1 à base de permanganate par lequel on réalise le nettoyage des parois des trous passants, sont lavés en eau et ensuite traités dans ce nouveau bain à action triple. Pendant ce traitement, en un première phase on a la réduction totale du permanganate adsorbé soit sur les surfaces de
5 cuivre, soit sur les parois des trous passants. La réaction décrivant cette première phase est la suivante :



Dans le bain on peut observer la génération d'un gaz, dû à la formation d'oxygène. Lors que la réaction précédente est complétée survient l'attaque et donc le mordançage des surfaces de cuivre. La réaction décrivant cette phase est la suivante:



En plus de l'eau oxygénée et de la source d'ions hydrogène, la composition de ce nouveau bain comporte un troisième composant constitué par
15 l'agent stabilisateur de l'eau oxygénée, lequel déroule la fonction importante de réduire au minimum la décomposition de l'eau oxygénée, soit pendant la phase de travail, soit pendant les arrêts de la production. En effet, si la décomposition de l'eau oxygénée était excessive, et donc sa concentration dans le bain devenait insuffisante, on aurait une compromission soit du pouvoir réducteur par rapport au permanganate, qui porterait ensuite à une métallisation pauvre des parois des trous passants, soit du pouvoir de mordançage des surfaces de cuivre, en posant des problèmes d'adhésion faible du dépôt successif de cuivre chimique sur les surfaces de cuivre du laminé de base.

25 Pour réduire au minimum la décomposition de l'eau oxygénée on peut faire usage de stabiliseurs organiques tels que l'acide phénolsulfonique, l'acide crésolsulfonique, le phénol, le 1,3-butanediol, le 1-butanol, l'acide toluensulfonique, l'acide para-hydroxybenzoïque, l'

1 acide glycolique, le butanon-2, et autres produits ayant un comportement similaire.

Un quatrième composant de ce nouveau bain, objet de la présente invention, est constitué par le conditionneur non tensio-actif. Le conditionneur déroule la fonction essentielle de préparer les parois des trous passants pour la phase successive de catalyse. Sans un conditionnement approprié les parois des trous passants ne peuvent pas subir une catalyse uniforme, soit sur la résine époxyde, soit sur les fibres de verre, et donc une métallisation totale par du cuivre chimique.

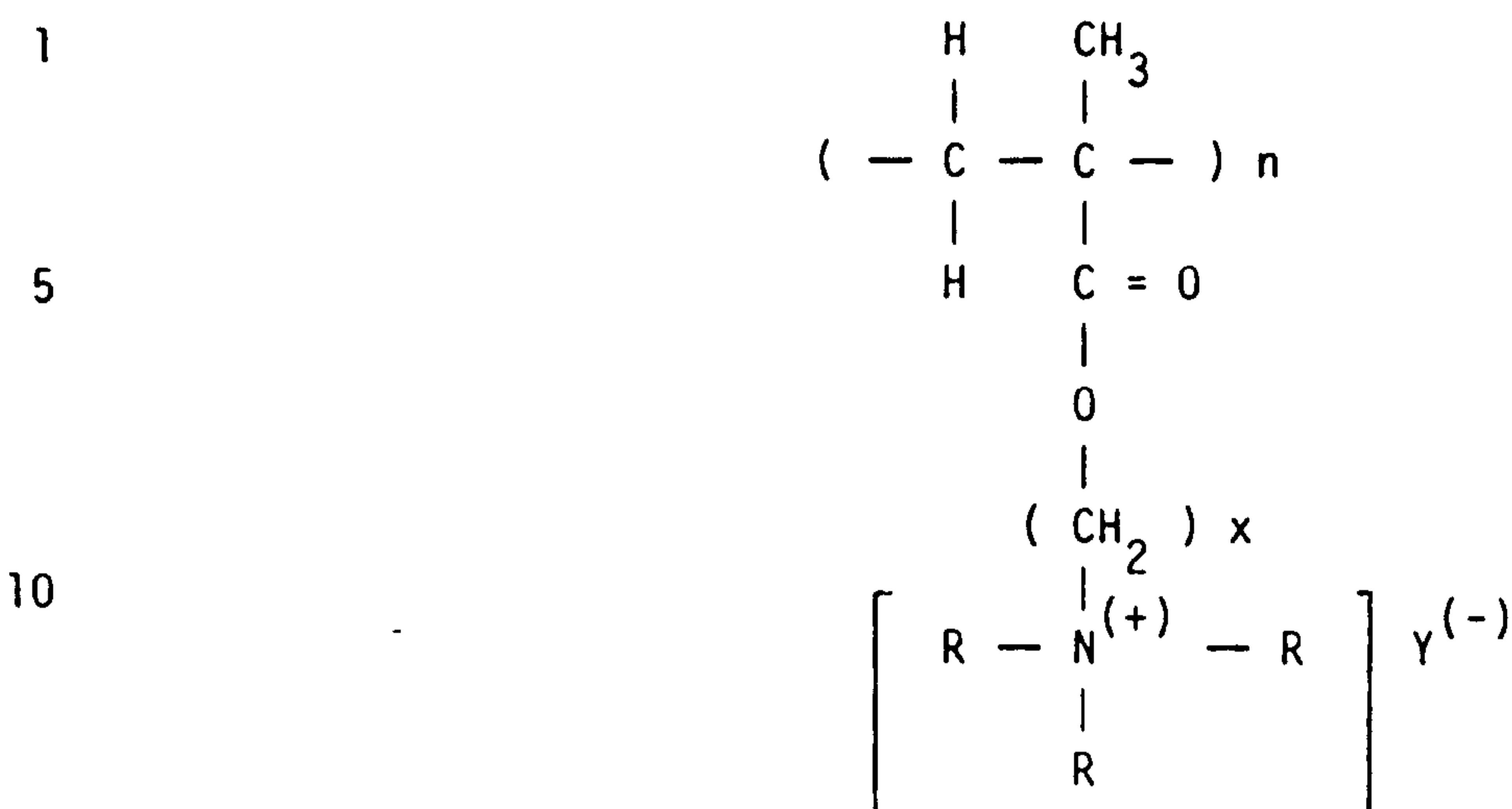
10 Dans les procédés traditionnels de métallisation l'action de conditionnement est habituellement effectuée par des produits tensio-actifs cationiques à base de sels d'ammonium quaternaires, ou de produits similaires.

Toutefois, dans le bain suivant la présente invention il ne serait 15 pas possible d'insérer aucun genre de produit tensio-actif, qui interfèrerait gravement avec l'action de mordançage déroulée contemporainement par ce bain, et cela soit en ralentissant d'une façon draconienne l'attaque du cuivre, soit en laissant un film organique sur les surfaces de cuivre. Comme conséquence d'une telle interférence l'adhésion du dépôt 20 de cuivre chimique sur les surfaces de cuivre du laminé de base serait compromise.

Pour éviter ce grave inconvénient il a été nécessaire de rechercher des nouveaux agents conditionneurs qui devaient être de nature cationique mais ne devaient pas être tensio-actifs.

25 Les nouveaux agents conditionneurs non tensio-actifs employés suivant la présente invention sont constitués par des solution aqueuses de polymères hydrosolubles faisant partie du groupe des polyélectrolytes cationiques, et de manière plus spécifique ils sont des polymères d'un esther de l'acide métacrylique.

30 La formule chimique générale décrivant ce groupe de polymères est la suivante:



où : $x = 1 \text{ à } 5$; $R = H \text{ ou } CH_3$; $Y = Cl^- \text{, Br}^- \text{, } SO_4^{=2-} \text{, } CH_3OSO_3^-$ etc.

15 Le poids moléculaire de ces nouveaux agents conditionneurs est compris entre 100.000 et 5.000.000. Ces polyélectrolytes cationiques sont capables de conditionner les parois des trous passants des circuits imprimés du fait qu'ils favorisent une adsorption uniforme des particules catalytiques, qui sont chargées négativement.

20 Comme on l'a dit, la réduction du nombre des traitements nécessaires pour effectuer de manière intégrée le nettoyage et la métallisation des trous passants des circuits imprimés est obtenue, outre que par l'utilisation du bain décrit ci-dessus, qui autorise la réalisation de trois traitements par une seule opération, aussi par l'élimination de la phase 25 d'accélération.

Dans le cycle objet de cette invention, la phase d'accélération peut être considérée comme optionnelle, mais seulement si l'on fait usage d'un bain de cuivre chimique ayant des caractéristiques appropriées. Selon un aspect de la présente invention, la modification introduite à cet effet dans la composition du bain de cuivre chimique consiste à augmenter le pH auquel le bain de cuivre chimique travaille. Si l'on fait usage d'un bain de cuivre chimique traditionnel, travaillant à un pH également traditionnel, l'élimination de la phase d'accélération comporte une grave réduction de l'adhésion du dépôt de cuivre chimique sur les surfaces de cuivre du laminé de base. Au contraire, si l'on fait usage

1 d'un bain de cuivre chimique travaillant à un pH supérieur à celui qui
est traditionnel, l'adhésion du cuivre chimique sur le laminé de base se
montre optimale même si la phase d'accélération est omise.

Un aspect particulier de la présente invention consiste en ce que le
5 pH auquel on doit travailler n'est pas constant pour tous les bains de
cuivre chimique, mais il est une fonction de la composition du bain et,
en particulier, du type d'agent complexant du cuivre dont on fait usage.
En effet, si l'on emploie comme agent complexant du cuivre la N,N,N',N'
tétra(2-hydroxypropyle)éthylènediamine, laquelle travaille habituelle-
10 ment avec des bons résultats de métallisation à une valeur du pH compris-
se entre 12 et 13, il est suffisant augmenter le pH jusqu'à des valeurs
supérieures à 13 pour rendre non nécessaire la phase d'accélération.
Si, au contraire, on fait usage comme agent complexant du cuivre de l'a-
cide éthylène-diamine-tétra-acétique, lequel travaille habituellement à
15 une valeur du pH comprise entre 12 et 13, il est nécessaire d'augmenter
ultérieurement le pH jusqu'à des valeurs supérieurs à 13,5. Il s'agit
de valeurs décisément anormales pour un bain de cuivre chimique.

La tendance actuelle est d'utiliser de plus en plus l'acide éthylè-
ne-diamine-tétra-acétique comme agent complexant du cuivre dans les
20 bains de cuivre chimique, parce que cet agent complexant est plus écolo-
gique. En effet il peut être précipité des bains de cuivre chimique
épuisés, et partant il peut être recyclé. Dans le procédé objet de la
présente invention on peut faire usage indifféremment de bains de cuivre
chimique formulés avec les deux types d'agent complexant indiqués, en
25 corrigeant d'une façon appropriée le pH de travail, et les bains de cui-
vre chimique qui font usage de l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique
sont à préférer seulement pour la susdite raison écologique.

L'objet de la présente invention sera décrit avec plus de détail
dans la suite par l'aide de certaines exemples.

30 EXEMPLE 1.

Un laminé de verre et résine époxyde avec du cuivre sur les deux fa-

1 ces, du type dit FR-4, a été coupé et percé d'une façon appropriée. On
a procédé au nettoyage et à la métallisation des trous passants de ce
circuit par l'utilisation du suivant procédé en six phases:

5 1) Traitement en un solvant organique nommé CUPROLITE MLXTM (produit
par Alfachimici S.p.A.), pour 5 minutes à 30°C, suivi par un double la-
vage en eau.

10 2) Traitement en un bain à base de permanganate alcaline, nommé
EPOXYMOD MLXTM(200) (produit par Alfachimici S.p.A.), pour 10 minutes à
80°C. Ce bain travaille avec un contenu de permanganate de potassium de
200 g/l et de hydroxyde de sodium de 20 g/l. Ce traitement est suivi
par un double lavage en eau.

15 3) Traitement pour 5 minutes à 35°C dans un bain lequel, suivant la
présente invention, déroule la fonction triple de réducteur, de condi-
tionneur et de mordançeur, comprenant:

15	Acide sulfurique	: 150 g/l
	Eau oxygénée	: 20 g/l
	Acide phénolsulfonique	: 10 ml/l
	Polymère à base d'un esther de l'acide méthacrylique	: 0,5 g/l
	Eau déionisée jusqu'à	: 1 litre.

20 Ce traitement est suivi par un double lavage en eau courante.

25 4) Traitement, pour 1 minute à 25°C, en une solution de pré-catalyse
nommée UNIPHASE MLX ATM(produite par Alfachimici S.p.A.), comportant 200
g/l de chlorure de sodium et 20 ml/l d'acide chlorhydrique 37%. Passage
à la phase de catalyse sans lavage intermédiaire.

5) Traitement, pour 5 minutes à 30°C, en une solution de catalyse
nommée UNIPHASE MLX A+BTM(produite par Alfachimici S.p.A.). Cette solu-
tion comporte, en plus des composants de la solution précédente, 0,15
g/l de palladium et 15 g/l de chlorure d'étain. Ce traitement est suivi
par un double lavage en eau courante.

30 6) Traitement, pour 30 minutes à 38°C, en un bain de cuivre chimique
nommé CUPROTHICK '84TM(produit par Alfachimici S.p.A.), lequel travaille
avec les paramètres suivants:

- 1 Cuivre (sous la forme de chlorure de cuivre) : 4 g/l
Aldéhyde formique : 5 g/l
N,N,N',N' tétra(2-hydroxypropyle)éthylènediamine : 0,15 M
pH : 13,2
- 5 Le circuit métallisé suivant le procédé décrit ci-dessus a été testé pour évaluer la couverture de la paroi du trou passant par du cuivre chimique, ainsi que l'adhésion entre le dépôt de cuivre chimique et le cuivre du laminé de base. La couverture de la paroi du trou passant par du cuivre chimique a été évaluée par des observations au microscope à
- 10 scansion électronique (SEM) et par des observations, avec l'aide du stéréomicroscope, de la lumière transmise à travers les parois des trous passants (back-light test). Ces observations ont permis d'évaluer une couverture au 100% des parois des trous passants par du cuivre chimique.

L'adhésion du dépôt de cuivre chimique a été évaluée par trois procédés différents. Le premier procédé consiste dans le test habituel d'arrachement d'un ruban adhésif bien appliqué sur la surface du circuit, métallisée par du cuivre chimique. Par ce test on a remarqué que le 100% du dépôt de cuivre chimique est demeuré adhérent au laminé de base, et qu'il n'y avait aucune trace du dépôt de cuivre chimique sur le ruban adhésif. Pour effectuer des autres preuves d'adhésion on a déposé, sur la surface de cuivre chimique du circuit imprimé, du cuivre électrolytique jusqu'à une épaisseur totale de 25 microns. Sur une partie de ce circuit on a procédé ensuite à une preuve de sollicitation thermique suivant la norme MIL P 55110 D, laquelle prévoit la flottaison sur de l'alliage étain-plomb à 288 °C pour 10 secondes, suivie par un refroidissement à l'air. Pour évaluer l'adhésion après ce test on a effectué des microsections métallographiques en plusieurs points du circuit, et on a constaté qu'il n'y avait trace de délamination à l'interface entre le cuivre chimique et le cuivre du laminé de base. La partie restante du circuit, non soumise à la sollicitation thermique, a été pratiquement détruite en arrachant mécaniquement par une pince, en plusieurs points, les dépôts de la surface du laminé de verre et de résine

1 époxyde. Par l'effectuation de cette preuve extrêmement sévère on n'a relevé aucune région dans laquelle le dépôt de cuivre chimique se serait détaché du cuivre de base. Cela confirme l'adhésion parfaite qu'on obtient pas le procédé indiqué ci-dessus.

5 EXEMPLE 2 (comparatif)

Le même procédé suivant l'Exemple 1 a été répété en employant, pour réaliser la phase 3; un bain dont la composition ne comprenait pas le conditionneur non tensio-actif constitué par un esther de l'acide méthacrylique. Comme il était prévu, dans ce cas on a atteint seulement une couverture très partielle (70%) des parois des trous passants par du cuivre chimique, tandis que l'adhésion du dépôt de cuivre chimique sur les surfaces de cuivre du laminé de base demeurait parfaite.

EXEMPLE 3 (comparatif)

Le même procédé suivant l'Exemple 1 a été répété en employant, pour réaliser la phase 3, un bain dans lequel la fonction de conditionneur était déroulée par un agent tensio-actif cationique traditionnel à base d'un sel d'ammonium quaternaire, le produit nommé Lankrostat QATTM (mis en commerce par LANKRO Chemicals Limited). Dans ce cas on a atteint une couverture totale (100%) des parois des trous passants par du cuivre chimique, tandis que l'adhésion du dépôt de cuivre chimique sur les surfaces de cuivre du laminé de base, contrôlée suivant les méthodes expliquées dans l'Exemple 1, s'est démontrée insuffisante, avec des délaminations considérables entre les deux couches de cuivre.

EXEMPLE 4 (comparatif)

Le même procédé suivant l'Exemple 1 a été répété en employant, pour réaliser la phase 6, le même bain de cuivre chimique suivant l'Exemple 1, nommé CUPROTHICK '84TM (produit par Alfachimici S.p.A.), mais à une valeur du pH de 12,7. Dans ce cas on a atteint une couverture totale (100%) des parois des trous passants par du cuivre chimique, tandis que

1 l'adhésion du dépôt de cuivre chimique sur les surfaces de cuivre du laminé de base s'est démontrée insuffisante, avec des délaminations considérables entre les deux couches de cuivre.

EXAMPLE 5

5 Le même procédé suivant l'Exemple 1 a été répété en employant, pour réaliser la phase 6, un bain de cuivre chimique ayant la suivante composition de base:

	Cuivre (sous la forme de chlorure de cuivre)	:	3	g/l
	Aldéhyde formique	:	3,5	g/l
10	Acide éthylènediamine-tétracétique, sel sodique	:	0,18	M
	pH	:	13,6	

Le résultats atteints dans ce cas sont exactement les mêmes suivant l'Exemple 1, c'est à dire que la couverture par du cuivre chimique des parois des trous passants était totale (100%) et que l'adhésion du dépôt de cuivre chimique sur les surfaces de cuivre du laminé de base s'est démontrée parfaite.

EXAMPLE 6 (comparatif)

Le même procédé suivant l'Exemple 1 a été répété en employant, pour réaliser la phase 6, le même bain de cuivre chimique suivant l'Exemple 5, mais à une valeur du pH de 13,1. Dans ce cas on a encore atteint une couverture totale (100%) des parois des trous passants par du cuivre chimique mais, au contraire que suivant l'Exemple 5, l'adhésion du dépôt de cuivre chimique sur les surfaces de cuivre du laminé de base s'est démontrée insuffisante, avec des délaminations considérables entre les deux couches de cuivre.

EXAMPLE 7

Le même procédé suivant l'Exemple 1 a été répété en employant, pour réaliser la phase 6, un bain de cuivre chimique ayant la suivante composition de base:

- 1 Cuivre (sous la forme de sulfate de cuivre) : 4 g/l
 Aldéhyde formique : 4 g/l
 N,N,N',N' tétra(2-hydroxypropyle)éthylènediamine : 0,15 M
 pH : 13,3
- 5 Aussi dans ce cas, où l'on a utilisé un bain de cuivre chimique dans lequel le cuivre est sous la forme de sulfate de cuivre, les résultats atteints, soit de couverture des parois des trous passants, soit d'adhésion du dépôt de cuivre chimique sur la surface du cuivre de base, ont été exactement les mêmes suivant l'Exemple 1, à savoir couverture totale
10 (100%) et adhésion parfaite.

EXAMPLE 8

Le même procédé suivant l'Exemple 1 a été appliqué à un autre laminé de verre et de résine époxyde du type FR-4, coupé et percé d'une façon appropriée. Après le nettoyage et la métallisation des trous passants
15 par du cuivre chimique, ce circuit à double face a été imprimé et ensuite complété suivant la technique usuelle. Le circuit fini a été ensuite soudé par vagues de flux, et on a vérifié que la soudabilité de ce circuit était parfaite. En effet on n'a pas remarqué des trous passants désaccouplés ou des trous passants manquant de l'alliage étain-plomb
20 monté. En faisant des microsections métallographiques en plusieurs points, on n'a remarqué aucun détachement du dépôt de la paroi des trous passants, dont la résine époxyde était micromordancée uniformément.

EXAMPLE 9

25 Le même procédé suivant l'Exemple 8 a été répété sur un circuit imprimé feuilleté. Aussi dans ce cas on a atteint une soudabilité parfaite. De plus, l'examen des microsections métallographiques a mis en évidence un ancrage parfait des dépôts de cuivre chimique et électrolytique sur les couches intérieures de cuivre présentes sur les parois des trous
30 passants. Ce circuit feuilleté, après avoir été soudé par vagues de

2019836

1 flux, a été soumis à un test de sollicitation thermique suivant la règle MIL P 55110 D. Dans ces conditions aussi les microsections métallographiques ont confirmé l'adhésion parfaite des dépôts de cuivre chimique et électrolytique sur les couches intérieures de cuivre.

5 EXEMPLE 10

Un laminé de verre et de résine époxyde couvert par du cuivre sur les deux faces, du type FR 4, a été coupé et percé de façon appropriée. On a ensuite procédé au nettoyage et à la métallisation des trous passants de ce circuit en employant le suivant procédé en six phases:

10 1) Traitement pour 10 minutes à 70°C en un bain nommé CUPROLITE MLXTM 88 (produit par Alfachimici S.p.A.), suivi par un double lavage en eau. Le bain employé est à base d'une solution alcaline d'un glycoléther.

15 2) Traitement pour 10 minutes à 80°C en un bain nommé EPOXYMOD MLXTM (60) (produit par Alfachimici S.p.A.), qui travaille avec un contenu de permanganate de potassium de 60 g/l et de hydroxyde de sodium de 40 g/l. Ce traitement est suivi par un double lavage en eau. Le premier de ces deux lavages peut être éventuellement constitué par un lavage statique en une solution diluée contenant de l'acide sulfurique et de l'eau oxygénée, dans le but d'effectuer une pré-réduction du permanganate et ainsi de prolonger la durée utile du bain successif réducteur, conditionneur et mordanceur.

20 3) Traitement pour 5 minutes à 35°C dans un bain suivant la présente invention, capable de dérouler la fonction triple de réducteur, de conditionneur et de mordanceur, comprenant:

25	Acide phosphorique	:	200	g/l
	Eau oxygénée	:	40	g/l
	Acide para-hydroxybenzoïque	:	0,5	g/l
	Polymère à base d'un esther de l'acide méthacrylique	:	2	g/l
	Eau déionisée jusqu'à	:	1	litre.

30 Ce traitement est suivi par un double lavage en eau courante.

4) Traitement, pour 1 minute à 25°C, en une solution de pré-catalyse nommée UNIPHASE MLX ATM (produite par Alfachimici S.p.A.).

5) Traitement, pour 5 minutes à 30°C, en une solution de catalyse nommée UNIPHASE MLX A+BTM (produite par Alfachimici S.p.A.). Ce traitement est suivi par un double lavage en eau courante.

6) Traitement, pour 30 minutes à 38°C, en un bain de cuivre chimique nommé CUPROTHICK '84TM (produit par Alfachimici S.p.A.), lequel travaille avec une valeur du pH de 13,2.

10 Le circuit métallisé suivant le procédé décrit ci-dessus a été testé par la méthode suivant l'Exemple 1. Par ce test est résulté que la couverture par du cuivre chimique des parois des trous passants était totale (100%) dans ce cas aussi, et que l'adhésion du dépôt de cuivre chimique sur les surfaces de cuivre du laminé de base était parfaite.

15 On constate donc que le procédé suivant l'invention, mis en oeuvre par l'emploi, dans une de ses phases, d'un bain montrant une composition particulière, elle aussi l'objet de l'invention, permet d'effectuer, par six (ou moins) traitements principaux seulement, la fabrication de circuits imprimés pleinement satisfaisants.

Bien entendu, des modifications et tout remplacement par des équivalents techniques peuvent être portés à ce qui a été décrit, dans le cadre des revendications.

On prévoit notamment que la composition selon l'invention peut être caractérisée en ce que le polymère à base d'un esther de l'acide méthacrylique soit présent à une concentration de préférence comprise entre 0,01 et 5g/l. Aussi, l'eau oxygénée est préférablement présente à une concentration comprise entre 10 et 40g/l. L'acide inorganique peut être de l'acide sulfurique présent à une concentration comprise entre 50 et 200 g/l. L'acide inorganique peut alternativement être de l'acide phosphorique présent à une concentration comprise entre 100 et 25 300 g/l. Enfin, le stabilisateur organique peut être avantageusement constitué par de l'acide para-hydroxybenzoïque présent à une concentration comprise entre 0,05 et 0,5 g/l.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Procédé pour la fabrication de circuits imprimés comportant des trous passants, comprenant un pré-traitement de nettoyage et un traitement successif de métallisation, dans lequel le pré-traitement de nettoyage comprend un traitement en une solution alcaline de permanganate et un traitement de réduction du permanganate, et le traitement de métallisation comprend un traitement de conditionnement des parois des trous passants, un traitement de mordençage des surfaces de cuivre, un traitement de pré-catalyse, un traitement de catalyse et un traitement de métallisation en un bain de cuivre chimique, caractérisé en ce que trois traitements, à savoir la réduction du permanganate, le conditionnement des parois des trous passants et le mordençage des surfaces de cuivre, sont effectués par une seule opération, moyennant une composition qui contient un acide, de l'eau oxygénée, un stabilisateur pour l'eau oxygénée et un produit conditionneur non tensio-actif faisant partie du groupe des polyélectrolytes cationiques, et le traitement de conditionnement des parois des trous passants est effectué par des polymères solubles dans l'eau, non tensio-actifs, faisant partie du groupe des polyélectrolytes cationiques.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement de réduction du permanganate est effectué par de l'eau oxygénée en ambiant acide, laquelle déroule aussi une action d'oxydation par rapport aux surfaces de cuivre.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement de nettoyage et de métallisation des trous passants des circuits imprimés (à double face ou feuillets) est effectué en une ligne de métallisation traditionnelle, sans aucune modification substantielle de sa structure.

4. Composition pour la mise en oeuvre de trois traitements par une seule opération, dans le cadre d'un procédé intégré de nettoyage et de métallisation pour la fabrication de circuits

imprimés, caractérisée en ce qu'elle contient un acide, de l'eau oxygénée, un stabilisateur pour l'eau oxygénée et un produit conditionneur non tensio-actif faisant partie du groupe des polyélectrolytes cationiques.

5 5. Composition suivant la revendication 4, caractérisée en ce que ledit produit conditionneur non tensio-actif est constitué par un polymère cationique modifié de l'acide acrylique.

10 6. Composition suivant la revendication 4, caractérisée en ce que ledit produit conditionneur non tensio-actif est constitué par un polymère à base d'un esther de l'acide méthacrylique, présent à une concentration comprise entre 0,01 et 5 g/l.

15 7. Composition suivant la revendication 4, caractérisée en ce que l'eau oxygénée est présente à une concentration comprise entre 10 et 40 g/l.

8. Composition suivant la revendication 4, caractérisée en ce que ledit acide est un acide inorganique.

9. Composition suivant la revendication 8, caractérisée en ce que ledit acide inorganique est de l'acide sulfurique, présent à une concentration comprise entre 50 et 200 g/l.

10. Composition suivant la revendication 8, caractérisée en ce que ledit acide est de l'acide phosphorique, présent à une concentration comprise entre 100 et 300 g/l.

25 11. Composition suivant la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient un stabiliseur organique de l'eau oxygénée.

12. Composition suivant la revendication 11, caractérisée en ce que ledit stabiliseur

2019836

- 23 -

organique est constitué par de l'acide para-hydroxybenzoïque.

13. Composition suivant la revendication 12, caractérisée en ce que l'acide para-hydroxybenzoïque est présent à une concentration comprise entre 0,05 et 0,5 g/l.

B