



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 186**

51 Int. Cl.:  
**C23C 22/00** (2006.01)  
**C23C 22/22** (2006.01)  
**C23F 1/32** (2006.01)  
**C23F 1/40** (2006.01)  
**H01L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08166416 .1**  
96 Fecha de presentación : **13.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2175049**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la adherencia entre superficies de plata y materiales de resina.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.09.2011**

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

72 Inventor/es: **Wunderlich, Christian;**  
**Rüther, Robert;**  
**Barthelmes, Jürgen;**  
**Kok, Sia-Wing y**  
**Menzel, Nadine**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 365 186 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para mejorar la adherencia entre superficies de plata y materiales de resina

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un procedimiento para mejorar la adherencia entre superficies de plata y materiales de resina, tales como resinas epoxi y materiales de moldeo. Dicho procedimiento es útil en la producción de dispositivos electrónicos, tales como bastidores de conductores y dispositivos de montaje superficial (SMD).

**Antecedentes de la invención**

10 Los bastidores de conductores se usan en la fabricación de dispositivos electrónicos montados en placas de circuito impreso (dispositivos de montaje superficial, SMD). Una etapa en la producción de SMDs es la aplicación de un material de resina (molde) sobre el bastidor de conductores con fines de protección, es decir, la formación de los denominados paquetes. Normalmente, los bastidores de conductores contienen superficies de cobre y plata. De esta manera, el molde está en contacto con las superficies de plata y cobre del bastidor de conductores. Durante el tiempo de vida útil del producto SMD, se debe garantizar que no se producirá una delaminación entre el metal y el molde, de lo contrario la parte SMD puede fallar.

15 Durante la vida útil del paquete, la humedad ambiental puede ser absorbida en la superficie del molde y el bastidor de conductores. El problema con la absorción de humedad y la retención en el interior del paquete, es que la humedad atrapada se evaporará y ejercerá una tremenda tensión interna en el paquete cuando el dispositivo sea sometido a una temperatura elevada repentina, tal como la temperatura de soldadura durante el montaje en una placa, y esto puede conducir a una delaminación. Esta delaminación inducida por humedad se denomina "efecto palomitas de maíz". Para evitar el efecto palomitas de maíz, los paquetes deberán ser empaquetados o re-empaquetados bajo condiciones libres de humedad, para evitar la absorción antes de la soldadura, lo que hace que el procedimiento de montaje sea más costoso y el control de calidad sea más difícil. Debido a las temperaturas de soldadura más altas usadas en aplicaciones de soldadura libres de conexiones, el riesgo de que ocurra el efecto palomitas de maíz es particularmente elevado, lo que resulta en más fallos de paquetes.

25 En reconocimiento a los diversos grados de tendencia al agrietamiento de tipo palomitas de maíz de los diversos tipos de paquetes, IPC/JEDEC definió una clasificación estándar de niveles de sensibilidad a la humedad (MSL) de paquetes de circuitos integrados con conexiones. Según este estándar (J-STD-20 MSL), los MSL se expresan en términos numéricos, con el número MSL aumentando con la vulnerabilidad del paquete al agrietamiento de tipo palomitas de maíz. De esta manera, MSL1 corresponde a paquetes que son inmunes al agrietamiento de tipo palomitas de maíz independientemente a la exposición a la humedad, mientras que los dispositivos MSL5 y MSL6 son los más propensos al agrietamiento inducido por la humedad. El objetivo es conseguir el MSL1.

30 Según el estándar J-STD-20 MSL, el dispositivo completo es ensayado durante un cierto tiempo bajo condiciones de humedad y de temperatura específicas (véase Tabla 1).

Tabla 1. Clasificaciones IPC/JEDEC J-STD-20 MSL

Nivel	Ciclo de vida útil		Requerimientos de impregnación			
			Estándar <sup>(1)</sup>		Acelerado	
	Tiempo	Condiciones [°C/%HR)	Tiempo [h]	Condiciones [°C/%HR)	Tiempo [h]	Condiciones [°C/%HR)
1	ilimitado	≤30/85	168 +5/-0	85/85	n / a	n / a
2	1 año	≤30/60	168 +5/-0	85/60	n / a	n / a
2a	4 semanas	≤30/60	696 +5/-0	30/60	120 +1/-0	60/60
3	168 horas	≤30/60	192 +5/-0	30/60	40 +1/-0	60/60
4	72 horas	≤30/60	96 +2/-0	30/60	20 +0,5/-0	60/60
5	48 horas	≤30/60	72 +2/-0	30/60	15 +0,5/-0	60/60
5a	24 horas	≤30/60	48 +2/-0	30/60	10 +0,5/-0	60/60
6	TOL <sup>(2)</sup>	≤30/60	TOL <sup>(2)</sup>	30/60	n / a	60/60

35

(Cont.)

(1): El tiempo de impregnación estándar es la suma del valor por defecto de 24 h para el tiempo de exposición del fabricante de semiconductores (MET) entre el horno y la bolsa y el ciclo de vida útil o el tiempo máximo permitido fuera de la bolsa en las instalaciones del usuario final o del distribuidor. Por ejemplo, un paquete MSL 3 requerirá un tiempo de impregnación estándar de 192 horas, el cual es 168 horas de vida de suelo más 24 horas entre horno y bolsa en el fabricante de semiconductores.

(2): TOL significa "Tiempo en etiqueta", es decir, el tiempo indicado en la etiqueta del paquete.

5 Con el fin de asegurar una adherencia suficiente en condiciones de la vida real, los paquetes de circuitos integrados con conexiones se ensayan según el estándar IPC/JEDEC J-STD-20 MSL. Otro ensayo práctico para la fuerza de adherencia es el denominado ensayo de tracción con lengüeta, que es común en la industria para propósitos de calificación. Una indicación de la fuerza de adherencia entre una superficie de metal y un molde puede obtenerse también a partir de un simple ensayo de pelado. Tanto el ensayo de tracción con lengüeta como el ensayo de pelado se usan durante la fase de desarrollo y calificación, como una buena herramienta para identificar las mejoras en la adherencia entre una superficie de metal y un material de resina. El ensayo de lengüeta de tirado y el ensayo de pelado se realizan típicamente en una muestra de ensayo, en lugar de en un paquete real. Para el ensayo MSL en paquetes reales, puede usarse microscopía acústica de barrido en modo C (C-SAM), para detectar una delaminación en la interfaz entre la plata y el molde.

15 El nivel alcanzable de sensibilidad a la humedad no sólo depende de la adherencia entre el molde y la superficie del bastidor de conductores, sino también del tamaño y de la dimensión del paquete. En general, los SMD son propensos al agrietamiento de tipo palomitas de maíz, debido a que son delgados y, por lo tanto, tienen menor resistencia a la fractura, absorben y retienen la humedad con mayor facilidad, y el montaje de los SMD en placas somete también el compuesto de moldeo a las altas temperaturas experimentadas por los conductores.

20 La superficie de la mayoría de los bastidores de conductores que se producen típicamente, en la actualidad, consisten en dos metales, concretamente, cobre o aleación de cobre, que es el material base del bastidor de conductores, y plata. Las proporciones relativas de cobre y plata pueden variar entre los diferentes bastidores de conductores. El material base influye en la estabilidad térmica y mecánica del bastidor de conductores. La plata en la superficie del bastidor de conductores se requiere para crear una conexión eléctricamente conductora entre el bastidor de conductores y los chips montados sobre el mismo. Durante un procesamiento adicional de los bastidores de conductores, esto suele hacerse mediante unión termosónica (TSB), que implica el contacto de un alambre delgado a ambos, el chip y la plata en el bastidor de conductores.

25 La unión termosónica, que se conoce también como unión por hilo, es un procedimiento de soldadura superficial en el que dos superficies metálicas limpias (sustrato y cable) se ponen en contacto, para crear una unión estable entre el hilo de unión (que normalmente consiste en oro, pero puede consistir también en aluminio) y la plata en el sustrato del bastidor de conductores. De esta manera, este procedimiento es sensible a las impurezas en las superficies metálicas.

30 En cuanto a las superficies de cobre y de aleaciones de cobre de bastidores de conductores se refiere, ahora es común en la producción de bastidores de conductores desbastar la superficie de cobre o de aleación de cobre con el fin de mejorar la adherencia entre la superficie y el material de resina (molde) usados posteriormente en la producción de SMDs. El desbaste se consigue normalmente mediante un procedimiento de grabado químico, pero también puede lograrse electroquímicamente, es decir, mediante la aplicación de una corriente anódica al material de cobre. Algunos de los procedimientos de grabado químico producen también una capa de óxido en las superficies de cobre, que tiene un efecto positivo sobre la adherencia, ya que las superficies de óxidos metálicos muestran, en general, una mejor adherencia a las resinas que las superficies metálicas libres de óxido. Sin embargo, el efecto de dicha capa de óxido es, probablemente, bastante pequeño en comparación con el efecto del desbaste químico.

40 Un procedimiento estándar de desbaste de cobre o aleación de cobre en la superficie de los bastidores de conductores y, por lo tanto, de mejora de la adherencia de los materiales de resina (molde) al cobre o a la aleación de cobre es el procedimiento MoldPrep™ desarrollado por Atotech (véase EP 1 820 884 A1). El procedimiento MoldPrep™ se puede aplicar a bastidores de conductores que ya están enchapados en plata. Sin embargo, este procedimiento no afecta a la superficie de plata. Por lo tanto, no tiene ninguna influencia sobre la adherencia del material de resina a la plata.

45 Se ha encontrado que, independientemente de cómo ha sido desbastado el material de cobre, sólo se mejora la adherencia entre el cobre y el material de resina. Ninguno de los procedimientos conocidos para el desbaste de superficies de cobre o de aleación de cobre resulta en una mejora significativa de adherencia entre la plata y el material de resina. Por lo tanto, el contacto entre la plata y el material de resina es el eslabón más débil entre los bastidores de conductores y los materiales de resina y, por lo tanto, previene mejoras adicionales en las propiedades MSL de los SMD.

En vista de esta situación, los fabricantes de bastidores de conductores y el SMDs están tratando de minimizar el área superficial de plata y maximizar la proporción relativa de las superficies de cobre, con el fin de aumentar la estabilidad del sistema. Sin embargo, hay límites a este enfoque, ya que ciertas áreas superficiales mínimas de plata son necesarias para poner en contacto los chips con la superficie del bastidor de conductores.

## 5 **Estado de la técnica**

La industria de bastidores de conductores se ha esforzado durante muchos años para mejorar la adherencia entre los materiales de resina (moldes) y varios metales, tales como cobre, aleaciones de cobre, plata, aleación 42 y combinaciones de capas de níquel/paladio/oro (tales como los utilizados en los llamados bastidores pre-enchapados (PPF)). El procedimiento PPF consigue una mejora marginal en la adherencia mediante el desbaste de cobre antes de depositar níquel/paladio/oro. Otra posibilidad para mejorar la adherencia de los materiales de resina a PPF es depositar el níquel en forma desbastada mediante un control apropiado de los parámetros de galvanoplastia. El níquel desbastado resulta en una mejor adherencia a los materiales de resina mediante anclaje mecánico. Sin embargo, la adherencia conseguida mediante este procedimiento todavía no es tan buena como la adherencia al cobre y sus aleaciones que puede conseguirse en la actualidad. Por lo tanto, la mejora en la adherencia conseguida mediante este procedimiento aún no es suficiente.

Cui et al. ("Adhesion Enhancement of Pd Plated Leadframes", 1999 Electronic Components and Technology Conference, p. 837) divulgan que el hierro puede ser depositado a lo largo de los límites intergranulares mediante la aplicación de una corriente catódica a un bastidor de conductores en una solución alcalina que contiene hierro. Según los autores, la deposición de hierro sobre la superficie PPF resulta en una mejor adherencia a los materiales de resina. Sin embargo, al mismo tiempo, la capacidad de unión del cable se reduce. La capacidad de unión del cable se deteriora a medida que se deposita más hierro sobre la superficie. Presumiblemente, es por esta razón y debido al hecho de que el hierro es sensible a la oxidación por el aire, que el procedimiento descrito por Cui et al. no es usado industrialmente.

Las patentes US 5.343.073 y 5.449.951 describen bastidores de conductores en los que la adherencia a los materiales de resina debe mejorarse mediante deposición electrolítica de cromo y zinc. Debido a que el procedimiento descrito en estas patentes implica el uso de cromo (VI), es una desventaja con respecto a los requisitos de protección del medio ambiente. El uso de zinc es también desfavorable, ya que, como el hierro y al contrario a lo que se afirma en estas patentes, la capacidad de unión de un cable de oro al zinc es pobre.

La patente US 5.300.158 describe el uso de cromo (VI) para la protección contra la corrosión y para mejorar la adherencia a sustratos que consisten en cobre o aleación de cobre.

La patente US 6.852.427 describe que una solución que contiene al menos un metal (por ejemplo, zinc) se puede utilizar para proteger el cobre contra la corrosión y, al mismo tiempo, consigue una mejora en la adherencia. Esta patente se refiere principalmente a la prevención del uso de cromo (VI).

La solicitud de patente US 2005 / 0121330 A1 (la cual es una solicitud divisional de la patente US 6.852.427 indicada anteriormente) también se refiere únicamente a superficies de cobre. La plata y la capacidad de unión de un cable de oro a superficies de plata no se consideran en esta patente.

## **Descripción de la invención**

De esta manera, un objeto de la presente invención es mejorar la adherencia de los materiales de resina, tales como los usados como materiales de molde para la producción de dispositivos electrónicos, a superficies de plata, especialmente superficies de plata de bastidores de conductores, de manera que permitan la producción de paquetes electrónicos que tengan buenos niveles de sensibilidad a la humedad, consiguiendo, idealmente, un nivel MSL1 de sensibilidad a la humedad. Al mismo tiempo, debe ser posible una unión sin errores de un cable a superficies de plata. También, las buenas propiedades de adherencia de las superficies desbastadas de cobre o aleación de cobre presentes al mismo tiempo no deben ser deterioradas.

Los intentos de los inventores para grabar la plata de manera selectiva, para incrementar su rugosidad, no tuvieron éxito. Este enfoque fue abandonado por las razones siguientes: En primer lugar, el grabado de la plata era tan desigual como para resultar en la formación de poros. En segundo lugar, debido a la insuficiente selectividad de las soluciones de grabado de plata ensayadas, el cobre fue grabado también de forma desigual, lo que resultó en un deterioro de la adherencia de los materiales de resina a la superficie de cobre.

Los inventores también trataron de mejorar la adherencia de los materiales de resina a la plata depositando plata en forma desbastada. Sin embargo, los valores de desbaste que se podían lograr no eran suficientes para resultar en una mejor adherencia o la plata fue depositada en forma de polvo, lo cual no resultó tampoco en una mejor adherencia. Sin embargo, la plata desbastada podría ser fundamental para el procedimiento de unión.

De manera análoga al procedimiento PPF descrito anteriormente, los inventores intentaron también desbastar el cobre antes de depositar la plata y, a continuación, depositar la plata en el cobre desbastado. Sin embargo, se encontró que incluso marcados incrementos de la rugosidad no produjeron las mejoras deseadas en la adherencia. Fue sólo cuando los inventores encontraron el procedimiento según la presente invención, que el problema de la mala adherencia entre las superficies de plata y los materiales de resina, especialmente aquellos usados como materiales de moldeo, podrían ser resueltos.

De esta manera, para conseguir los objetivos anteriores, la invención proporciona un procedimiento para mejorar la adherencia entre una superficie de plata y un material de resina, que comprende una etapa de tratamiento electrolítico de la superficie de plata con una solución que contiene un hidróxido seleccionado de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos de amonio y sus mezclas, el que la superficie de plata es el cátodo.

En el procedimiento según la presente invención, la superficie de plata a la que se adherirá eventualmente el material de resina es puesta en contacto con una solución que contiene un hidróxido, según se ha especificado anteriormente. La solución también es puesta en contacto con al menos un ánodo y se aplica un voltaje entre la superficie de plata, que actúa como cátodo, y al menos un ánodo, de manera que pase una corriente eléctrica a través de la solución. La superficie de plata, tratada de esta manera, muestra una mejor adherencia a los materiales de resina, en particular, a los usados como materiales de moldeo para la fabricación de componentes electrónicos, tales como dispositivos de montaje superficial (SMD).

En una realización particular del procedimiento anterior, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un dispositivo electrónico de montaje superficial (SMD) que comprende las etapas siguientes: (i) proporcionar un bastidor de conductores que tiene al menos una superficie de plata, (ii) tratar electrolíticamente la superficie de plata del bastidor de conductores con una solución que contiene un hidróxido seleccionado de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos de amonio y sus mezclas, en el que el bastidor de conductores es el cátodo, (iii) encapsular un dispositivo electrónico junto con el bastidor de conductores, usando un material de resina. El bastidor de conductores puede comprender también al menos una superficie de cobre. Si está presente, cualquier superficie de cobre será sometida al mismo tratamiento y a las mismas condiciones que al menos una superficie de plata. Tal como han encontrado los inventores, esto no tiene ningún efecto mensurable sobre las superficies de cobre.

La etapa tratar electrolíticamente la superficie de plata se realizará, generalmente, antes de unir cualquier de los conductores a la superficie de plata. Sin embargo, en principio, también sería posible realizar la etapa de tratamiento electrolítico de la superficie de plata después de la etapa de unión.

De esta manera, la presente invención proporciona también un dispositivo electrónico en el que un material de resina está en contacto con la plata, siendo obtenido el dispositivo mediante el procedimiento anterior.

La etapa de tratamiento electrolítico de la superficie de plata puede ser realizada por lotes o en un modo continuo. En el modo por lotes, al menos una pieza de trabajo es tratada en cada momento en una aplicación de tipo bastidor y barril. En el modo continuo, las piezas de trabajo (particularmente, bastidores de contactos) pueden ser tratadas en una aplicación de tipo de rollo a rollo. De esta manera, en el procedimiento continuo, se pueden encharcar tiras de productos fabricados o rollos de material de sustrato antes de que sean separadas en partes individuales.

La temperatura de la solución con la que se trata la superficie de plata no está particularmente limitada, generalmente, esta temperatura será de 15 a 75°C, preferentemente de 20 a 50°C, más preferentemente de 35 a 45°C.

La duración del tratamiento electrolítico de la superficie de plata no está particularmente limitada. Generalmente, esta duración será de 5 a 300 segundos, preferentemente de 25 a 60 segundos. Generalmente, mayores duraciones del tratamiento resultarán en mayores mejoras de la adherencia entre la superficie de plata y el material de resina. Sin embargo, las mayores duraciones pueden ser una desventaja, especialmente cuando el tratamiento es realizado en un modo continuo, en el que las piezas de trabajo a tratar son desplazadas a través de un baño electrolítico y duraciones largas de tratamiento podrían requerir distancias excesivamente largas de un extremo del baño al otro. Pueden conseguirse duraciones de tratamiento cortas incrementando, de manera correspondiente, la densidad de corriente catódica. Esto puede requerir un incremento apropiado del tamaño del ánodo o ánodos, para evitar voltajes excesivos.

La densidad de corriente aplicada en la etapa de tratamiento electrolítico de la superficie de plata no está particularmente limitada. Generalmente, la densidad de corriente catódica puede ser de 2 a 40 A/dm<sup>2</sup>, preferentemente de 4 a 32 A/dm<sup>2</sup>. Cuando la solución de tratamiento sólo contiene un hidróxido (de ejemplo, solo hidróxido de sodio), la densidad de corriente catódica será, generalmente, de 8 a 24 A/dm<sup>2</sup>, preferentemente de 12 a 16 A/dm<sup>2</sup>. Cuando la solución de tratamiento contiene además un silicato, la densidad de corriente catódica será, generalmente, de 4 a 16 A/dm<sup>2</sup>, preferentemente de 8 a 12 A/dm<sup>2</sup>. Generalmente, densidades de corriente más altas dan como resultado mayores mejoras en la adherencia. En principio, la densidad de corriente está limitada sólo por el voltaje aplicado entre

el cátodo y el ánodo o los ánodos.

El voltaje aplicado en la etapa de tratamiento electrolítico de la superficie de plata no está particularmente limitado. Depende, entre otras cosas, de la proporción de las áreas superficiales del cátodo y el ánodo, la concentración de electrolitos y la densidad de corriente. Generalmente, el voltaje será menor de 7 V.

5 El material del al menos un ánodo usado en la etapa de tratamiento electrolítico de la superficie de plata no está particularmente limitada, excepto que el ánodo o los ánodos deben ser esencialmente inertes, es decir, el ánodo o los ánodos no se deben disolver en grado significativo alguno. De esta manera, el ánodo o los ánodos pueden ser de acero inoxidable, tales como acero V4A o SS316/319, o, por ejemplo, de titanio enchapado con platino. Puede evitarse una disolución del ánodo o los ánodos mediante el control del voltaje, es decir, evitando voltajes excesivamente altos.

10 La relación de las áreas superficiales del ánodo o los ánodos y el cátodo no está particularmente limitada. Generalmente, la relación de las áreas superficiales de ánodo:cátodo será de al menos 2:1, preferentemente de al menos 4:1, más preferentemente de al menos 8:1.

15 La solución con la que se trata electrolíticamente la superficie de plata contiene un hidróxido seleccionado de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos de amonio y sus mezclas. Los hidróxidos de metales alcalinos preferentes son hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH). Los hidróxidos de amonio adecuados son hidróxidos de amonio de la fórmula  $NR_{4-n}H_nOH$ , en la que cada R es, independientemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6, átomos de carbono. Los hidróxidos preferentes son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

20 La concentración del hidróxido en la solución de tratamiento es de 10 a 500 g/l, preferentemente de 100 a 200 g/l, por ejemplo, aproximadamente 150 g/l. Concentraciones menores de hidróxido son suficientes, generalmente, si la solución de tratamiento contiene cualquiera de las sales de mejora de la conductividad o mejora de la adherencia, descritas a continuación.

25 La solución de tratamiento puede contener además una sal de silicato, como metasilicato de sodio o potasio o amonio. También puede usarse los denominados sesquisilicatos, tales como  $Na_3HSiO_4 \cdot 5H_2O$ , o las correspondientes sales alcalinas y de amonio. Las sales de silicato preferentes son polisilicatos, preferentemente polisilicatos solubles de amonio o de metales alcalinos, que pueden ser descritos por la fórmula  $M_2O \cdot nSiO_2$ , en la que n es aproximadamente de 1 a 4 y M es un metal alcalino o hierro amonio de fórmula general  $NR_{4-n}H_n^+$ , en la que cada R es, independientemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6, átomos de carbono.

30 Se ha encontrado que la presencia de dichos silicatos en las soluciones de tratamiento resulta en aún mayores mejoras en la adherencia entre la superficie de plata tratada y la resina. La concentración de la sal de silicato en la solución de tratamiento, si se usa, será generalmente de 1 a 100 g/l, preferentemente de 10 a 50 g/l.

35 Opcionalmente, la solución de tratamiento puede contener una o más sales de mejora de la conductividad. Las sales de mejora de la conductividad preferentes son los sulfatos y los polifosfatos, preferentemente con cationes alcalinotérreos o de amonio, por ejemplo sulfato de sodio o potasio ( $Na_2SO_4$  y  $K_2SO_4$ ) o tripolifosfato de sodio o potasio ( $Na_5P_3O_{10}$  o  $K_5P_3O_{10}$ ); también pueden usarse las sales de amonio correspondientes ( $(NH_4)_2SO_4$  o  $(NH_4)_5P_3O_{10}$ ). Dichas sales de mejora de la conductividad se pueden usar para reducir el voltaje entre el cátodo y el ánodo o ánodos y para incrementar la densidad de corriente. La concentración de sales de mejora de la conductividad en la solución de tratamiento, si se usa, será generalmente de 1 a 100 g/l, preferentemente de 10 a 50 g/l. Se encontró que dichas sales no tienen un efecto de mejora de la adherencia cuando se usan solas.

40 El pH de la solución de tratamiento es  $> 7$ , preferentemente  $> 10$ .

45 Opcionalmente, la solución de tratamiento puede contener uno o más tensoactivos. El tensoactivo o los tensoactivos pueden ser iónicos o no iónicos. Los tensoactivos iónicos adecuados incluyen tensoactivos aniónicos, tales como tensoactivos basados sulfato, sulfonato o carboxilato (por ejemplo, dodecil sulfato de sodio, lauril sulfato de amonio, y otros sulfato de alquilo, sulfonato de alquil benceno y sales de ácidos grasos, por ejemplo, dodecilsulfonato de sodio) y tensoactivos catiónicos, tales como sales de alquil trimetil amonio (por ejemplo, bromuro de cetil trimetil amonio), cloruro de cetil piridinio y cloruro de benzalconio. Los tensoactivos no iónicos adecuados incluyen alquil poli (óxido de etileno), copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, alcoholes grasos (por ejemplo, alcohol cetílico y alcohol oleico), polietilenglicoles (por ejemplo, polietilenglicol 10.000) y éteres de etilenglicol (por ejemplo, monobutiléter de etilenglicol). Los tensoactivos facilitan la humectación de la superficie de plata a tratar.

50 La etapa de tratamiento electrolítico de la superficie de plata se realiza sin depositar ningún metal sobre la superficie de plata. Por lo tanto, la solución de tratamiento está esencialmente libre de iones metálicos diferentes a los iones de metales alcalinos o alcalinotérreos. En particular, la solución de tratamiento está esencialmente libre de iones de hierro, zinc y cromo, especialmente  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Cr(VI)$ . En este sentido, la expresión "esencialmente libre" significa que la solución no contiene los iones especificados, excepto en la medida en que constituyen impurezas prácticamente

inevitables. Por supuesto, no excluida la presencia de silicio (como silicato) (véase lo citado anteriormente).

El procedimiento según la presente invención puede ser usado generalmente para mejorar la adherencia de cualquier superficie de plata a materiales de resina, en particular, los materiales de resina usados como materiales de moldeo en la fabricación de dispositivos electrónicos, tales como los denominados dispositivos de montaje superficial (DME). El procedimiento de la presente invención puede ser aplicado, en particular, a bastidores de conectores que tienen superficies de plata. El procedimiento según la presente invención puede ser combinado con procedimientos conocidos para desbastar superficies de cobre o de aleación de cobre, que están presentes también en los bastidores de conductores. En particular, el procedimiento según la presente invención puede combinarse con el procedimiento MoldPrep™, comercializado por Atotech, que se describe en la patente EP 1 820 884 A1. En este caso, el procedimiento de desbaste del cobre es realizado primero tal como se hace normalmente y, a continuación, se aplica el procedimiento según la presente invención para el tratamiento de la superficie de plata.

Las superficies de plata tratadas según la presente invención se pueden unir a un cable de oro mediante procedimientos conocidos, en particular, mediante unión termosónica (TSB). La superficie de plata puede consistir en plata sustancialmente pura o una aleación de plata que tiene un contenido suficiente alto de plata.

La superficie de plata, tratada según la presente invención, muestra una mejor adherencia a los materiales de resina, en particular, a los materiales de resina usados típicamente como materiales de moldeo para la fabricación de paquetes electrónicos. En particular, en el contexto de la presente invención, el material de resina puede ser una resina epoxi o un compuesto epoxi de moldeo, tal como el producto Sumikon EME-G600™ disponible comercialmente, que consiste en de 75 a 95% en peso de sílice fundida, de 2 a 8% en peso de resina epoxi, de 1 a 3% en peso de epoxi cresol no-volac, de 2 a 8% en peso de resina de fenol y de 0,1 a 0,5% en peso de negro de carbono, o el compuesto de moldeo Sumikon EME 7351 TQ™, que consiste en aproximadamente el 86% en peso de polvo de sílice, aproximadamente el 1,0% en peso de trióxido de antimonio, aproximadamente el 11% en peso de resina epoxi, aproximadamente el 1,0% en peso de resina bromada y aproximadamente el 1,0% en peso de catalizador, flexibilizador, desmoldeador, pigmentos e imprimación. El compuesto de moldeo puede ser también un material de moldeo libre de bromo ("verde") que consiste en aproximadamente el 80% en peso de sílice fundida, una resina epoxi flexible y endurecedor, óxido de metales de transición / retardantes de llama, caucho o termoplástico flexibilizador y silanos.

### **Ejemplos**

Ahora, la invención se ilustrará con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

### **Procedimientos de ensayo**

Los procedimientos de ensayo usados en los ejemplos son tal como se indica a continuación:

#### **Ensayo de pelado en laboratorio**

El ensayo de pelado en laboratorio se realiza sobre hojas de plata laminadas sobre un sustrato de fibra de vidrio epoxi, mediante la medición de la fuerza necesaria para pelar la hoja de la capa de epoxi. Más específicamente, una hoja de plata (99.97% de Ag, longitud: 130 mm, ancho: 30 mm, espesor de 50 µm) es desengrasada con un solvente orgánico y, a continuación, es laminada sobre una fibra de vidrio epoxi (tipo de vidrio 2125, Tg: 135°C, tamaño: 25 x 25 cm) Isola Duraver DE104ML™, preimpregnada y el epoxi preimpregnado es endurecido al mismo tiempo presionando a temperaturas de hasta 175°C, usando una máquina de prensado (fabricada por HML; tipo: MP20-2-VK) y el programa de temperatura y presión especificados en la tabla siguiente:

Fase	Temperatura [°C]	Tiempo de rampa ascendente/descendente [min]	Tiempo de mantenimiento [min]	Presión [kPa]
Calentamiento y presión	30	0	1	0
	140	30	5	980
	175	15	80	1960
Enfriamiento	140	15	0	1960
	100	15	0	1960
	50	15	0	980
	20	0	0	0

A continuación el laminado de plata / epoxi se deja enfriar a temperatura ambiente. A continuación, la fuerza necesaria para pelar la hoja de plata del sustrato epoxi se mide en relación a la anchura de la hoja de plata usando un dispositivo fabricado por Zwick (tipo: Z 010) a un ángulo de pelado de 90° y a una velocidad de 50 mm/min sobre una distancia de 100 mm.

**5 Ensayo de tracción con lengüeta**

En un ensayo de tirado de lengüeta, se usa un bastidor de conductores de cobre con un área de plata con forma de triángulo equilátero (aproximadamente 7 mm<sup>2</sup>). Un molde (Sumikon EME-G600™ es aplicado a la superficie de plata y se endurece. A continuación, el molde es sometido a una fuerza de tracción. Se mide (en kg) la fuerza necesaria para separar el molde de la superficie de plata.

**10 Ensayo de unión**

El ensayo de unión se realizó con el equipamiento, materiales y parámetros siguientes:

- Bonder (dispositivo): Delvotec 5410 (unión mediante bolas/en forma de cuña semi-automática)
- Frecuencia ultrasónica: 60 kHz
- Ajuste de potencia (a.u.): Unión mediante bolas: 40; unión en forma de cuña: 140
- Ajuste de tiempo (a.u.): Unión mediante bolas: 30; unión en forma de cuña: 60
- Ajuste de fuerza (a.u.): 20
- Cable de unión: Au HD2 (Heraeus), diámetro: 25 µm, carga de rotura:> 7 g
- Capilar: UTS-41 KJ-CM-1/16-16 mm
- Temperatura: 150°C
- Comprobador de tracción: DAGE 4000; cartucho WP100, velocidad de tracción: 500 µm/s
- Nº de tracciones: 30

**Soluciones de tratamiento**

Las soluciones de tratamiento usadas en estos ejemplos eran soluciones acuosas que tenían las composiciones especificadas en la Tabla 2:

15 Tabla 2. Soluciones de composición de tratamiento según la invención

Solución de tratamiento	Hidróxido de metal alcalino	Otros componentes
A	15 g/l NaOH	-
B	100 g/l KOH	-
C	150 g/l NaOH	50 g/l de tripolifosfato de potasio (K <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )
D	15 g/l NaOH	12 g/l de metasilicato de sodio 5 g/l de tripolifosfato de sodio (Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )

**Ejemplo 1**

Una hoja de plata fue desengrasada con un solvente orgánico. A continuación, fue sometida a un tratamiento electrolítico de mejora de adherencia, según la presente invención, sumergiéndola en una solución de tratamiento A,

durante 60 segundos a 40°C, mientras se aplicaba una corriente continua. El papel de aluminio fue conectado como cátodo. Los ánodos eran de acero. La densidad de corriente en el cátodo era de 9 A/dm<sup>2</sup>.

5 A continuación, el papel de plata fue sometido al ensayo de pelado en laboratorio, tal como se ha especificado anteriormente. Para una comparación, el ensayo se realizó sobre una hoja de plata que sólo había sido desengrasada, pero que no había sido sometida al tratamiento electrolítico de mejora de adherencia, según la presente invención.

Los resultados del ensayo de pelado en laboratorio se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados del ensayo de pelado en laboratorio realizados según el Ejemplo 1

Muestra ensayada	Fuerza de adhesión [N/cm]
Hoja de plata tratada según la invención	1,7
Comparación	0,7

**Ejemplo 2**

10 Un bastidor de conectores estándar (tal como el usado en el ensayo de tracción de lengüeta, véase más arriba) fue sometido al pre-tratamiento MoldPrep LF<sup>TM</sup>, sumergiéndolo en las soluciones especificadas en la Tabla 4, durante los tiempos y a las temperaturas especificadas en esa tabla (véase la Tabla 4, etapas 1 a 5).

15 A continuación el bastidor de conductores fue sometido a un tratamiento electrolítico de mejora de adherencia, según la presente invención, sumergiéndolo en la solución de tratamiento C, durante 60 segundos a 40°C, mientras se aplicaba una corriente continua (Tabla 4, etapa 6). El bastidor de conductores estaba conectado como cátodo. Los ánodos eran de acero. La densidad de corriente en el cátodo fue de 9 A/dm<sup>2</sup>.

El bastidor de conductores fue aclarado con agua desionizada (<2 µS) (30 segundos, 60°C) y fue secado durante 10 minutos a 65°C (Tabla 4, etapas 7 y 8).

20 Las etapas realizadas en este ejemplo y las condiciones del procedimiento se resumen en la Tabla 4. (obsérvese que los pasos 3 a 5 se realizaron en vista de la presencia de cobre (aleación) sobre la superficie del bastidor de conductores; estas etapas no son necesarias para mejorar la adherencia a las superficies de plata y no son una parte esencial del procedimiento según la presente invención).

Tabla 4. Etapas del procedimiento realizado en el Ejemplo 2

Nº	Etapas del procedimiento	Solución	Tiempo de inmersión [s]	Temperatura [°C]
1	Lavado alcalino	Composición estándar para desengrasar	60	55
2	Lavado grabado		30	30
3	Activación	MoldPrep LF Activator <sup>TM (1)</sup>	60	45
4	Desbaste	50 ml/l de ácido sulfúrico (96% en peso) 40 ml/l de peróxido de hidrógeno (30% en peso) 10 g/l de benzotriazol 0,5 g/l de ácido formamidin sulfínico 5 g/l de fluoruro de sodio 33 mg/l de cloruro de sodio	60	40
5	Lavado Cu	50 g/l solución acuosa de NaOH	25	35
6	Tratamiento de mejora de adherencia	Solución para el tratamiento C	60	40

(Cont.)

7	Aclarado final	agua desionizada (<2 µS)	30	60
8	Secado	-	600	65
(1): Producto de Atotech Deutschland GmbH (véase también EP 1 820 884 A1)				

5 A continuación, se aplicó un molde mediante moldeo por inyección y bastidor de terminales fue sometido a diversas condiciones de cocción. Posteriormente, fue sometido al ensayo de tracción de lengüeta y al ensayo de unión, tal como se ha especificado anteriormente. Para una comparación, los ensayos se realizaron también sobre un bastidor de conductores que había sido tratado de la misma manera, excepto que se había omitido el tratamiento electrolítico de mejora de adherencia, según la presente invención (Tabla 4, etapa 6).

Los resultados del ensayo de tracción de lengüeta y el ensayo de unión se exponen en las Tablas 5 y 6, respectivamente.

10 Tabla 5. Resultados de los ensayos de tracción de lengüeta realizados en el Ejemplo 2

Muestra analizada	Tratamiento de cocción		
	Sin cocción	Cocción <sup>(1)</sup>	Cocción extrema <sup>(2)</sup>
	Resistencia a cizallamiento por tracción [kg]		
Bastidor de conductores tratado según la invención	13,8	16,3	11,0
Comparación	5,6	6,0	5,0
(1): 1 h a 175°C en horno, más 2 min a 200°C en placa caliente			
(2): 1 h a 175°C en horno, más 1 h a 200°C en placa caliente			

Tabla 6. Resultados del ensayo de unión realizado en el Ejemplo 2

Muestra ensayada	Fuerza de unión <sup>(1)</sup> [cN]
Bastidor de conductores tratado según la invención	8,7 ± 0,5
Comparación	9,1 ± 0,8
(1): Media de 30 mediciones ± desviación estándar	

15 Los resultados en la Tabla 6 muestran que el tratamiento electrolítico de mejora de adherencia, según la presente invención, no tiene un efecto significativo (es decir, no perjudicial) sobre resistencia de la unión. Más específicamente, en el ensayo de unión, todas las uniones mostraron rotura del cable o en el cuello o en el talón, pero no levantamiento de bola o cuña (es decir, desprendimiento de los extremos del cable).

**Ejemplo 3**

20 El Ejemplo 1 se repitió con las modificaciones siguientes: en la etapa de tratamiento electrolítico de mejora de adherencia, la solución de tratamiento A fue reemplazada por la solución de tratamiento B; los ánodos eran de acero inoxidable V4A, la densidad de corriente en el cátodo era de 16 A/dm<sup>2</sup>, el tiempo de tratamiento era de 30 segundos. Los resultados del ensayo de pelado en laboratorio sobre las hojas de plata, obtenidas de esta manera, se exponen en la Tabla 7.

25

Tabla 7. Resultados de los ensayos de pelado en laboratorio realizados en el Ejemplo 3

Muestra ensayada	Fuerza de adherencia <sup>(1)</sup> [N/cm]
Hoja de plata tratada según la invención	2,87 ± 0,21
Comparación	1,41 ± 0,06
(1): Media de 5 mediciones ± desviación estándar	

**Ejemplo 4**

5 El Ejemplo 1 se repitió con las modificaciones siguientes: La hoja de aluminio fue pre-tratada según procedimiento MoldPrep LF<sup>TM</sup> (Tabla 4, etapas 1 a 5). En la etapa electrolítica de mejora de la adherencia, la solución de tratamiento A fue reemplazada por la solución de tratamiento C, los ánodos eran de acero inoxidable, la temperatura era de 45°C, el tiempo de tratamiento era de 30 segundos. Los resultados del ensayo de pelado en laboratorio sobre hojas de plata, obtenidas de esta manera, se exponen en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de los ensayos de pelado en laboratorio realizados en el Ejemplo 4

Muestra ensayada	Fuerza de adherencia [N/cm]
Hoja de plata tratada según la invención	2,5
Comparación	0,5

10

**Ejemplo 5**

El Ejemplo 2 se repitió con las modificaciones siguientes: En la etapa electrolítica de mejora de la adherencia, la solución de tratamiento A fue reemplazada por la solución de tratamiento D, la temperatura era de 45°C, el tiempo de tratamiento era de 35 segundos, la densidad de corriente en el cátodo era de 12 A/dm<sup>2</sup>.

15 Los resultados del ensayo de tracción de lengüeta y el ensayo de unión se exponen en las Tablas 9 y 10, respectivamente.

Tabla 9. Resultados de los ensayos de tracción de lengüeta realizados en el Ejemplo 5

Muestra analizada	Tratamiento de cocción		
	Sin cocción	Cocción <sup>(1)</sup>	Cocción extrema <sup>(1)</sup>
	Resistencia a cizallamiento por tracción [kg]		
Bastidor de conductores según la invención	19,4	19,6	17,9
Comparación	4,6	4,8	5,2
(1): véase Tabla 5			

Tabla 10. Resultados del ensayo de unión realizado en el Ejemplo 5

Muestra ensayada	Fuerza de unión [cN]
Bastidor de conectores tratado según la invención	8,9 ± 0,7
Comparación	10,2 ± 0,9

20

**Ejemplo 6**

25 Se investigaron dos bastidores de conductores con 22 dispositivos de montaje superficial individuales (paquetes planos Quad) cada uno. Los bastidores de conductores fueron enchapados parcialmente con la plata, es decir, contenían áreas superficiales del material base de cobre y áreas superficiales compuestas de plata. Un bastidor de conductores fue ensayado sin ningún tratamiento de la superficie de plata previamente a la aplicación del molde, es decir, sólo se

5 realizaron las etapas 1 a 5 del procedimiento (véase Tabla 4) que mejoran la adherencia entre las superficies de un molde y el cobre. El segundo bastidor de conductores fue tratado adicionalmente con la solución A (véase la Tabla 2, densidad de corriente: 9 A/dm<sup>2</sup>, temperatura: 40°C, tiempo: 60 s) en una secuencia de procedimiento tal como se muestra en la Tabla 4. La delaminación del molde después de los ensayos MSL de nivel 1 a 3 (véase Tabla 1) fue investigado con un microscopio acústico de barrido en modo C (C-SAM). Los números de los dispositivos que fallaron en cada bastidor de conductores se resumen en la Tabla 11. No se observó ningún fallo para los ensayos de nivel 1 a 3 después del tratamiento de las áreas superficiales de plata con la solución A.

Tabla 11. Resultados de los ensayos MSL realizados según el Ejemplo 6

(Número de dispositivos que fallaron de un total de 22 dispositivos)

Tratamiento previo a la aplicación de molde	Ensayo		
	MSL1	MSL2	MSL3
Ninguno	19	5	0
Solución de tratamiento A	0	0	0

10

**Ejemplo 7**

15 Una hoja de plata fue desengrasada con un solvente orgánico. A continuación, fue sometida a un tratamiento electrolítico de mejora de adherencia, según la presente invención, sumergiéndola en una solución que contenía los productos químicos descritos a continuación en la Tabla 12. El tiempo de inmersión era de 60 segundos a 45°C, mientras se aplicaba una corriente continua. La hoja de plata estaba conectada como cátodo. Los ánodos eran de acero. La densidad de corriente en el cátodo era de 16 A/dm<sup>2</sup>.

20 La hoja de plata fue sometida al ensayo de pelado en laboratorio tal como se ha especificado anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 12. Para una comparación, la prueba se realizó sobre una hoja de plata que sólo había sido desengrasada, pero que no había sido sometida al tratamiento electrolítico de mejora de adherencia, según la presente invención.

Tabla 12. Resultados de los ensayos de pelado en laboratorio realizados en el Ejemplo 7

Componentes de la solución de tratamiento	Concentraciones de los componentes [g/l]	Fuerza de adherencia [N/cm]
Ninguna (para comparación)	-	1,1
NaOH	12	1,7
NaOH + tripolifosfato de Na	12 + 7	1,6
NaOH + metasilicato de Na	12 + 20	2,9
NaOH + tripolifosfato de Na + metasilicato de Na	12 + 7 + 20	3,4

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para mejorar la adherencia entre una superficie de plata y un material de resina, que comprende una etapa de tratar electrolíticamente la superficie de plata con una solución de hidróxido seleccionada de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos de amonio y sus mezclas, en el que la superficie de plata es el cátodo, en el que la concentración de hidróxido en la solución de tratamiento es de 10 a 500 g/l.
2. Procedimiento para producir un dispositivo electrónico de montaje superficial, que comprende las etapas siguientes, realizadas en este orden:
- (I) proporcionar un bastidor de conductores que tienen superficies de cobre y plata,
- 10 (ii) opcionalmente, desbastar las superficies de Cu,
- (iii) tratar electrolíticamente las superficies de plata del bastidor de conductores con una solución que contiene un hidróxido seleccionado de entre hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos de amonio y sus mezclas, en el que el bastidor de conductores es el cátodo,
- (iv) encapsular un dispositivo electrónico junto con el bastidor de conductores usando un material de resina.
- 15 en el que la concentración del hidróxido en la solución de tratamiento es de 10 a 500 g/l.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa de tratamiento electrolítico de la superficie de plata es realizada sin depositar ningún metal en la superficie de plata.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución está esencialmente libre de iones metálicos diferentes a los iones de metales alcalinos o alcalino-térreos.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de la solución con la que se trata la superficie de plata es de 20 a 50°C.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la duración del tratamiento electrolítico es de 5 a 300 segundos.
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la densidad de corriente catódica aplicada en la etapa de tratamiento electrolítico de la superficie de plata es de 2 a 40 A/dm<sup>2</sup>.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el hidróxido es hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de tratamiento contienen además una sal de silicato.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la concentración de la sal de silicato en la solución de tratamiento es de 1 a 100 g/l.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de tratamiento contiene una o más sales de mejora de la conductividad.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la concentración de las sales de mejora de la conductividad en la solución de tratamiento es de 1 a 100 g/l.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de tratamiento contiene uno o más tensoactivos.