



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 838**

51 Int. Cl.:

B32B 15/04 (2006.01)

B32B 15/00 (2006.01)

B22F 3/00 (2006.01)

C25D 5/56 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

C25D 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99952929 .0**

96 Fecha de presentación : **16.09.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1214191**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.06.2002**

54

Título: **Laminado que comprende una hoja de cobre tratada y procedimiento para su fabricación.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.11.2011

73

Titular/es: **JX Nippon Mining & Metals Corp.**
6-3, Otemachi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8164, JP

72

Inventor/es: **Ameen, Thomas, J. y**
Czapor, Edward

74

Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 367 838 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

Laminado que comprende una hoja de cobre tratada y procedimiento para su fabricación.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un laminado que comprende una hoja de cobre tratada, y a un procedimiento para la producción del laminado. La hoja de cobre tratada presenta una capa de óxido de cinc fina adherida a la superficie de la base de por lo menos un lado de la hoja y una capa de un óxido de cromo trivalente adherida a la capa de óxido de cinc. La hoja de cobre tratada es útil para la fabricación de laminados y placas de circuitos impresos.

Antecedentes de la invención

Las hojas de cobre se utilizan en la producción de placas de circuitos impresos. Aunque es un excelente conductor eléctrico, existen problemas inherentes a la utilización de estas hojas. El cobre se oxida y se corroe fácilmente. En la producción de placas de circuitos impresos, resulta normalmente necesario unir la hoja de cobre a sustratos dieléctricos para proporcionar una hoja con una estabilidad dimensional y estructural. Como chapado o laminado, la adhesión de la hoja de cobre a estos sustratos es normalmente insuficiente. Es conocido que el cobre acelera o cataliza asimismo la descomposición de los sustratos dieléctricos. Por estas razones, las hojas de cobre se suelen comercializar con una o más capas protectoras aplicadas a su superficie.

La práctica actual para la aplicación de capas protectoras en hojas de cobre implica normalmente la secuencia de etapas siguiente. Primero: se deposita una capa de cobre nodularizada o dendrítica en la superficie de la hoja. Esta capa dendrítica se puede aplicar tanto en el lado mate como en el lado brillante de la hoja, o en ambos lados de la hoja. La capa dendrítica se aplica para aumentar el entrelazado mecánico entre el sustrato dieléctrico y la superficie de la hoja para aumentar así la resistencia al desprendimiento de la hoja. Segundo: se deposita después una capa barrera compuesta normalmente de latón en la capa dendrítica de cobre. Esta capa barrera se añade para evitar la degradación térmica de la interfase metal-resina, manteniendo así la adhesión de la hoja a la resina. Tercero: después se aplica una capa de estabilización compuesta normalmente de cinc y cromo a ambos lados de la hoja. La capa de estabilización ayuda en la resistencia a la oxidación, la vida media útil y la durabilidad en humedad.

La práctica anterior presenta varias desventajas. La capa de cobre nodularizada aumenta el perfil de la hoja así como el tiempo de grabado necesario para grabar en el circuito utilizando la hoja. La capa nodularizada hace asimismo disminuir la calidad de la hoja debido a que aumenta el número de salientes y marcas y reduce la rapidez de la línea de transmisión. La aplicación de la capa barrera requiere la utilización de un baño cáustico que contiene cianuro cuya eliminación es dificultosa y costosa. La aplicación de la capa barrera requiere asimismo la utilización de ánodos solubles que contribuyen a una baja calidad de la hoja y ánodos que pueden experimentar polarización. Durante la aplicación de la capa de estabilización se forman unos precipitados no deseables en el baño. La presente invención resuelve muchos de estos problemas proporcionando una hoja de cobre que no requiere las capas de cobre nodularizadas o dendríticas o las capas barreras necesarias para las hojas de cobre de las técnicas anteriores, pero que presenta todavía una resistencia al desprendimiento y las propiedades de resistencia a la degradación térmica iniciales que son comparables a las hojas de técnicas anteriores.

Los sustratos dieléctricos utilizados en el mercado, que son conocidos a veces como prepregs (preimpregnados), se elaboran a menudo con resinas epoxi. Muchos preimpregnados a base de resinas epoxi disponibles se elaboran utilizando agentes de curado aminas como la dicianidiamida. Existen sin embargo, varios problemas asociados a la utilización de estos agentes de curado aminas incluyendo cuestiones medioambientales, de seguridad y de manejo. Recientemente, se han introducido en el mercado nuevos preimpregnados basados en sistemas de resinas epoxi que se elaboran sin estos agentes de curado aminas. Estos nuevos preimpregnados epoxi son conocidos a veces como preimpregnados "sin dicit". Aunque estos preimpregnados *sin dicit* son beneficiosos, existe un problema con la utilización de estos preimpregnados en relación al hecho que la resistencia al desprendimiento inicial entre la hoja de cobre y el preimpregnado *sin dicit* que se consigue normalmente es inferior, en algunos casos de aproximadamente un 10% inferior, que cuando se utilizan preimpregnados epoxi tradicionales. La presente invención soluciona asimismo este problema proporcionando un laminado que comprende una hoja de cobre tratada adherida a una dieléctrica que comprende un impregnado *sin dicit* que aún así proporciona los niveles de resistencia al desprendimiento iniciales deseados.

La patente europea nº 037 511 A2 da a conocer un tratamiento de la superficie del cobre para evitar los microfraccionamientos en circuitos flexibles. Da a conocer asimismo un laminado flexible, que comprende una primera película polimérica flexible, una capa de cobre que presenta una capa de prevención a los microfraccionamientos en por lo menos un lado de la capa de prevención de microfraccionamientos suficiente para evitar los microfraccionamientos en una capa de cobre que presenta un grosor de hasta aproximadamente 18 µm durante por lo menos 50.000.000 de ciclos de flexión y/o una capa de cobre que presenta un grosor de hasta aproximadamente 35 µm durante por lo menos 20.000.000 de ciclos de flexión del laminado flexible; y una segunda película polimérica.

La patente japonesa nº 05 275817 A da a conocer la formación de una película de cinc en una superficie rugosa de una hoja de cobre, y una película de óxido de cromo formada en la película de cinc para obtener una estructura de doble película.

5 La patente japonesa nº 06 081157 A da a conocer un procedimiento para el tratamiento de la superficie para mejorar la conservación y la resistencia al deslustre de una superficie lustrosa de una hoja de cobre durante un largo periodo de tiempo. La superficie lustrosa de la hoja de cobre se somete a un chapado y cromado de Zn o una aleación de Zn, a un chapado de Zn o una aleación de Zn y a un tratamiento electrolítico de Zn-Cr para formar una película mixta recubierta de óxido de cromo-cinc y/o óxido de cinc, o un tratamiento electrolítico directo de Zn-Cr para formar una
10 película mixta de óxido de cromo-cinc y/o óxido de cinc. La superficie tratada se trata después con un agente de unión tipo silano.

15 La patente US nº 5.709.957 da a conocer un cuerpo metálico que presenta por lo menos una capa de tratamiento de depósito de vapor superpuesta y adherida a por lo menos un lado del cuerpo de metal, y una capa de potenciación de la adhesión superpuesta y adherida a por lo menos una capa de tratamiento.

20 La patente europea nº 0 903 426 A2 da a conocer un procedimiento para la aplicación de una capa de estabilización a por lo menos un lado de la hoja de cobre que comprende el contacto de dicho lado de dicha hoja de cobre a una solución de electrolitos que comprende iones de cinc, iones de cromo y por lo menos un inhibidor de hidrógeno.

Sumario de la invención

25 La presente invención se refiere a un laminado que comprende un sustrato dieléctrico y una hoja de cobre tratada adherida al sustrato dieléctrico, comprendiendo el sustrato dieléctrico una resina epoxi elaborada con un agente de curado que no es un agente de curado amino; presentando la hoja de cobre tratado un lado mate y un lado brillante, presentando el lado mate de dicha hoja de cobre una capa de óxido de cinc adherida al mismo, cuya capa de óxido de cinc se forma mediante la oxidación de una capa de metal de cinc mediante óxido de cromo hexavalente, la capa de óxido de cinc presenta un grosor de 3 Å a 80 Å; y una capa de óxido de cromo trivalente adherida a dicha capa de óxido de cinc, presentando dicha capa de óxido de cromo trivalente un grosor de 20 Å a 100 Å; dicha capa de
30 óxido de cromo trivalente se forma utilizando el óxido de cromo hexavalente; y en el que el lado mate de la hoja de cobre no está tratada, antes de la aplicación de la capa de metal de cinc.

35 En una forma de realización, la hoja presenta una capa de un agente de acoplamiento de silano adherido a la capa de óxido de cromo trivalente.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento para la producción del laminado anterior, que comprende:

40 (A) la aplicación de la capa de óxido de cinc y la capa de óxido de cromo trivalente a dicha hoja de cobre, el grosor de dicha capa de metal de cinc es de 2 Å a 60 Å, y sin que el lado mate de la hoja de cobre esté tratado antes de la aplicación de la capa de metal de cinc;

45 (B) la aplicación de una capa de un óxido de cromo hexavalente a dicha capa de metal de cinc, en la que la capa de metal de cinc se oxida mediante el óxido de cromo hexavalente para formar una capa de metal de cinc oxidado y el óxido de cromo hexavalente se convierte en óxido de cromo trivalente, el grosor de la capa de cinc oxidado se sitúa en un intervalo de 3 Å a 80 Å y el grosor de la capa de óxido de cromo trivalente se sitúa en un intervalo de 20 Å a 100 Å; y

50 (C) la adhesión de la hoja de cobre tratada a un sustrato dieléctrico que comprende una resina epoxi elaborada con un agente de curado que no sea un agente de curado amino.

El sustrato dieléctrico se compone de una resina epoxi elaborada con un agente de curado que no es un agente de curado amino; es decir, el sustrato dieléctrico es un preimpregnado *sin dici*.

Descripción de la forma de realización preferida

55 Las hojas de cobre utilizadas en la presente invención se elaboran utilizando una de las dos técnicas. La hoja de cobre forjada o enrollada se produce reduciendo mecánicamente el grosor de una tira o lingote de cobre o de una aleación de cobre mediante un procedimiento como el enrollamiento. La hoja electrodepositada se produce depositando los iones de cobre electrolíticamente en un tambor de cátodos rotatorio y pelando a continuación la tira depositada del cátodo. Las hojas de cobre electrodepositadas resultan especialmente útiles en la presente invención.

65 Las hojas de cobre normalmente presentan un grosor nominal comprendido entre 5,08 µm (0,0002 pulgadas) y 0,508 mm (0,02 pulgadas). El grosor de la hoja de cobre se expresa a veces en términos de peso y normalmente las hojas de la presente invención presentan un intervalo de pesos o grosores desde 38,14 g/m² (1/8 onza/pie²) a 4.272 g/m² (14 onza/pie²). Las hojas de cobre especialmente útiles son las que presentan pesos de 152,6, 305,2 ó

610,3 g/m² (1/2, 1 ó 2 onza/pie²).

Las hojas de cobre electrodepositadas presentan un lado liso o brillante (tambor) y un lado rugoso o mate (cara de crecimiento del depósito de cobre). Las capas de óxido de cinc y óxido de cromo trivalente se pueden aplicar en ambos lados de la hoja, y en algunos casos se aplican en ambos lados.

El lado o los lados en los que se aplican las capas de óxido de cinc y óxido de cromo trivalente pueden presentar una "superficie de perfil estándar", "superficie de perfil bajo" o "superficies de perfil muy bajo". El término "superficie de perfil estándar" se utiliza en la presente memoria haciendo referencia a una superficie de la hoja que presenta un R_{tm} de 7 a 10 μm . El término "superficie de perfil bajo" se refiere a una superficie de la hoja que presenta un R_{tm} de 4 a 7 μm o inferior. El término "superficie de características muy bajas" se refiere a una superficie de la hoja que presenta un R_{tm} de 4 μm o inferior. R_{tm} es la media de las medidas del pico máximo al valle de cada cinco medidas consecutivas de las muestras, y se puede medir utilizando un perfilómetro Surftronic 3 comercializado por Rank Taylor Hobson, Ltd., Leicester, Inglaterra.

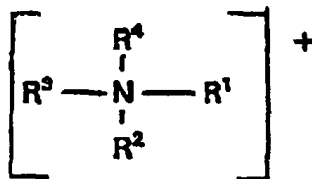
La capa de óxido de cinc presenta un grosor de 3 Å a 1 Å = 0,1 nm 80 Å, y en una forma de realización de 5 Å a 60 Å, y en una forma de realización de 10 Å a 50 Å, y en una forma de realización de 15 Å a 40 Å, y en una forma de realización de 20 Å a 35 Å, y en una forma de realización de 25 Å a 32 Å. El grosor de esta capa de óxido de cinc es muy importante para conseguir las propiedades de resistencia al desprendimiento deseadas en la invención. La capa de óxido de cinc se aplica a uno o a ambos lados de la hoja de cobre como una capa de metal de cinc. Después, la capa de metal de cinc se oxida como se explica a continuación. Antes de la oxidación, la capa de metal de cinc presenta un grosor de 2 Å a 60 Å, y en una forma de realización de 2 Å a 50 Å, y en una forma de realización de 5 Å a 40 Å, y en una forma de realización de 10 Å a 35 Å, y en una forma de realización de 15 Å a 30 Å, y en una forma de realización de 20 Å a 25 Å.

La capa de metal de cinc se aplica a la superficie de la base del lado mate de la hoja de cobre. La superficie de la base de la hoja de cobre no está tratada antes de la aplicación de la capa de metal de cinc. El término "no tratada" se utiliza en la presente invención haciendo referencia a que la superficie de la base de la hoja de cobre no se ha sometido a un tratamiento (por ejemplo, la aplicación de una capa de cobre dendrítica, una capa barrera, una capa de estabilización, etc.) con el propósito de refinar o aumentar las propiedades de la hoja. Debe apreciarse, sin embargo, que la base de la superficie de la hoja puede presentar una hoja de óxido de cobre no dendrítica o no nodular que aparece de forma natural adherida a ella.

En una forma de realización, la capa de metal de cinc se aplica a la superficie de la hoja de cobre utilizando deposición de vapor. Se puede utilizar una de las técnicas de deposición de vapor conocida. Éstas incluyen las técnicas de deposición física de vapor (PVD) y deposición química de vapor (CVD). La deposición física de vapor incluye evaporación térmica, deposición de haz de electrones, deposición inductiva y/o resistiva, baño de iones, recubrimiento por pulverización catódica, evaporación por activación de plasma, evaporación reactiva, y evaporación reactiva activada. La deposición física de vapor también es conocida en la bibliografía como metalización al vacío y recubrimiento evaporativo. En los procedimientos de deposición térmica de vapor, el metal de cinc que se ha de aplicar a la hoja de cobre se calienta al vacío de alta presión (por ejemplo, 10^{-2} a 10^{-8} torr, 1 torr = 133 Pa) sobre la que el metal de cinc se evapora o se sublima y desplaza a la superficie de la hoja de cobre. En los procedimientos del recubrimiento por pulverización catódica, los iones energéticos inertes creados por la descarga de plasma impactan en un objetivo y causan la eyección del metal de cinc a través de un intercambio del momento dieléctrico. La deposición física de vapor implica esencialmente la transferencia del metal de cinc y la formación de una capa de cinc en la hoja de cobre mediante sólo mecanismos físicos en contraste con la deposición química de vapor en la que la transferencia de metal de cinc se efectúa mediante reacciones químicas inducidas por la temperatura o la concentración de gradientes entre el sustrato y la atmósfera gaseosa vecina. Los principios de deposición de vapor y los procedimientos útiles para la deposición de varios metales se describe en Vapor Deposition, editado por C. F. Powell *et al.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

La deposición química del vapor se consigue habitualmente mediante la vaporización de un haluro de cinc y la descomposición o reacción de los vapores en la superficie de la hoja para proporcionar un cinc metal no volátil en la superficie de la hoja como recubrimiento. Las reacciones químicas de la deposición del vapor se puede llevar a cabo mediante deposición térmica o reducción de oxígeno por pirólisis, reducción con vapores de metal, la reacción con hojas de cobre, reacciones de transporte químico, etc. Estos procedimientos se describen con detalle en el capítulo 9 de Vapor Deposition, editado por C. F. Powell *et al.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

La capa de metal de cinc también se puede aplicar utilizando técnicas de galvanización conocidas en la técnica. La fuente de iones de cinc para la solución de electrolitos puede ser una de las sales de cinc, los ejemplos incluyen ZnSO_4 , ZnCO_2 , etc. En una forma de realización, la solución de electrolitos contiene una cantidad eficaz de un inhibidor de hidrógeno para inhibir la evolución del hidrógeno durante el recubrimiento. El inhibidor de hidrógeno puede ser uno de los iones siguientes: P^{+3} , W^{+6} , As^{+5} , As^{+3} , Pb^{+2} , Pb^{+4} , Hg^{+1} , Hg^{+2} , Cd^{+2} o iones de amonio cuaternario, P^{+3} , W^{+6} y As^{+9} son particularmente útiles y el P^{+9} es especialmente útil. Las fuentes para estos iones incluyen H_3PO_3 , Na_2WO_4 , HAsO_3 , $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, Hg_2SO_4 , HgSO_4 , CdSO_4 y similares. Los iones de amonio cuaternarios se pueden representar por la fórmula



5 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son independientemente grupos de hidrocarburos de 1 a 16 átomos de carbono, y en una forma de realización de 1 a 8 átomos de carbono, y en una forma de realización 4 átomos de carbono. Las fuentes de estos iones incluyen hidróxido de tetrabutilamonio.

10 La concentración de iones de cinc en la solución de electrolitos se encuentra generalmente entre un intervalo de 0,1 a 2 gramos por litro (g/l), y en una forma de realización de 0,2 a 1 g/l, y en una forma de realización de 0,3 a 0,7 g/l, y en una forma de realización de 0,5 g/l. La concentración de iones inhibidores de hidrógeno se encuentra generalmente entre un intervalo de hasta 1 g/l, y en una forma de realización es de aproximadamente de 0,01 a 0,8 g/l, y en una forma de realización de 0,05 a 0,5 g/l, y en una forma de realización aproximadamente 0,4 g/l. La solución de electrolitos puede incluir otros aditivos convencionales como Na_2SO_4 , NaCl , NaOH , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, etc., a unas concentraciones dentro del intervalo de hasta 100 g/l, y en una forma de realización de 5 a 100 g/l, y en una forma de realización de 5 a 50 g/l, y en una forma de realización de 10 a 30 g/l, y en una forma de realización de 10 a 20 g/l. El pH utilizado en la solución de electrolitos se encuentra generalmente comprendido en el intervalo de 4 a 5,5 y en una forma de realización de 4,5 a 5,5 y en una forma de realización de 4,5 a 5. La densidad actual se encuentra generalmente comprendida en el intervalo de 53,8 a 528 A/m^2 (5 a 50 amperios/pie²) y en una forma de realización de 161 a 323 A/m^2 (15 a aproximadamente 30 amperios/pie²) y en una forma de realización de 161 a 269 A/m^2 (1,5 a 25 amperios/pie²). La temperatura de la solución de electrolitos se encuentra generalmente en un intervalo de 20 a 50°C, y en una forma de realización de 30 a 45°C, y en una forma de realización de 35 a 40°C. El tiempo de galvanización que se utiliza se encuentra generalmente en un intervalo de 1 a 30 segundos, y en una forma de realización de 2 a 25 segundos, y en una forma de realización de 2 a 10 segundos, y en una forma de realización de 2 a 6 segundos, y en una forma de realización de 2 a 4 segundos.

25 La capa de metal de cinc se oxida aplicando una capa de óxido de cromo hexavalente a su superficie utilizando técnicas conocidas de galvanización. Durante este procedimiento el óxido de cromo hexavalente se convierte o se reduce a óxido de cromo trivalente. La capa de óxido de cromo trivalente presenta un grosor de 20 Å a 100 Å, y en una forma de realización de 20 Å a 60 Å, y en una forma de realización de 30 Å a 40 Å. La fuente del óxido de cromo hexavalente puede ser trióxido de cromo (CrO_3), un compuesto cromilo (CrO_2^{++}) como la cromilamina ($\text{CrO}_2(\text{NH})_2$) o cromilo cloruro (CrO_2Cl_2), y un compuesto cromato (CrO_4^-) como $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ o un compuesto dicromato (Cr_2O_7^-) como $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. La concentración de los compuestos de óxido de cromo hexavalente en la solución de electrolitos se encuentra generalmente en un intervalo de 1 a 5 g/l, y en una forma de realización de 2 a 4 g/l, y en una forma de realización de 3 g/l. La solución de electrolitos incluye otros aditivos convencionales como el Na_2SO_4 , a unas concentraciones en un intervalo de hasta aproximadamente 15 g/l, y en una forma de realización de 1 a 15 g/l. El pH utilizado en la solución de electrolitos presenta generalmente un intervalo de 1,5 a 9, y en una forma de realización de 2 a 6, y en una forma de realización de 4,5 a 5,5. La densidad habitual presenta generalmente un intervalo de 21,5 a 215 A/m^2 (de 2 a 20 amperios/pie²) y en una forma de realización de 108 a 215 A/m^2 (de 10 a 20 amperios/pie²) La temperatura de la solución de electrolitos se encuentra generalmente en un intervalo de 20 a 50°C, y en una forma de realización de 35 a 40°C. El tiempo de galvanización que se utiliza está generalmente en un intervalo 2 a 15 segundos, y en una forma de realización de 5 a 12 segundos, y en una forma de realización de aproximadamente 10 segundos.

45 Se puede aplicar una capa de un agente de acoplamiento de silano a la capa de óxido de cromo trivalente. El agente de acoplamiento de silano se puede representar por la fórmula



50 en la que R es un grupo de hidrocarburos funcionalmente sustituido, el sustituyente funcional de dicho grupo de hidrocarburos funcionalmente sustituido es amino, hidroxilo, halo, mercapto, alcoxi, acilo o epoxi; X es un grupo hidrolizable, como un alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi, etc.) o halógeno (por ejemplo, cloro); y n es 1, 2 ó 3, y preferentemente es 3. Los agentes de acoplamiento de silano representados por la fórmula anterior incluyen halosilanos, aminoalcoxisilanos, aminofenilsilanos, fenilsilanos, silanos heterocíclicos, silanos N-heterocíclicos, silanos acrílicos, mercapto silanos, y mezclas de dos o más de éstos.

55 Los agentes de acoplamiento de silano útiles incluyen aminopropiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltrietoxisilano, 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamina)propiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, N-metilaminopropiltrietoxisilano, 2,-(2-aminoetil-3-aminopropil)trimetoxisilano, N-fenilaminopropiltrimetoxisilano, cloropropiltrimetoxisilano, y las mezclas de dos o más de éstos.

60

Una mezcla de agente de acoplamiento de silano útil es 3-glicidoxipropiltrimetoxi silano y tetrametoxisilano o tetraetoxisilano. La proporción en peso del primero al segundo puede estar comprendida en un intervalo de 1:10 a 10 :1, y en una forma de realización de de 1:5 a 5:1, y en una forma de realización la proporción en peso es de aproximadamente 4:1.

Una mezcla de agente de acoplamiento de silano útil es N-metilaminopropiltrimetoxi silano y cloropropiltrimetoxisilano. La proporción en peso del primero al segundo puede estar comprendida en un intervalo de 1:10 a 10 :1, y en una forma de realización de 1:5 a 5:1, y en una forma de realización la proporción en peso es de aproximadamente 1:1.

Una mezcla de agente de acoplamiento de silano útil es 3-(N-estirilmetil-2-aminoetil amino)propiltrimetoxisilano y N-metilaminopropiltrimetoxisilano. La proporción en peso del primero al segundo puede variar en un intervalo de 1:10 a 10:1, y en una forma de realización de de 1:5 a 5:1, y en una forma de realización la proporción en peso es de aproximadamente 1:1.

Una mezcla de agente de acoplamiento de silano útil es 3-(glicidoxipropiltrimetoxisilano y N-metilaminopropiltrimetoxisilano. La proporción en peso del primero al segundo puede estar comprendida en un intervalo de 1:10 a 10:1, y en una forma de realización de de 1:5 a 5:1, y en una forma de realización la proporción en peso es de aproximadamente 1:3.

El recubrimiento de la superficie de óxido de cromo trivalente con el agente de acoplamiento de silano se puede realizar aplicando el agente de acoplamiento de silano de forma cuidadosa sobre la superficie. Sin embargo, resulta normalmente preferido que el recubrimiento se realice aplicando el agente de acoplamiento de silano a la superficie de óxido de cromo de trivalente en un medio adecuado. Más específicamente, el agente de acoplamiento de silano se puede aplicar a la superficie de óxido de cromo trivalente en la forma de una solución en agua, una mezcla de agua y alcohol, o un solvente orgánico adecuado, o como una emulsión acuosa del agente de acoplamiento de silano, o como una emulsión acuosa de una solución del agente de acoplamiento de silano en un solvente orgánico adecuado. Se pueden utilizar solventes orgánicos convencionales para el agente de acoplamiento de silano y estos incluyen, por ejemplo, alcoholes, éteres, cetonas, y sus mezclas con hidrocarburos aromáticos o alifáticos o con amidas como N,N-dimetilformida. Los solventes útiles son los que presentan buenas propiedades de mojado y secado e incluyen, por ejemplo, agua, etanol, isopropanol y metiletilcetona. Las emulsiones acuosas de del agente de acoplamiento de silano se pueden preparar de forma convencional utilizando dispersantes y surfactantes convencionales, incluyendo dispersantes no iónicos. La concentración de agente de acoplamiento de silano en estas soluciones o emulsiones puede ser de hasta aproximadamente 100% en peso del agente de acoplamiento de silano, y en una forma de realización hasta aproximadamente 50% en peso, y en una forma de realización hasta aproximadamente 20% en peso, y en una forma de realización en un intervalo de 0,1% a 5% en peso, y en una forma de realización de 0,3% a 1% en peso. El procedimiento de recubrimiento con el agente de acoplamiento de silano se puede repetir, si se desea, varias veces. El agente de unión de tipo de silano se puede aplicar a la superficie de la hoja utilizando procedimientos conocidos que incluyen recubrimiento inverso con rodillos, recubrimiento con rasqueta, inmersión, pintura, vaporización y similares.

La aplicación del agente de acoplamiento de silano sobre la superficie de óxido de cromo trivalente se realiza normalmente a una temperatura de 15°C a aproximadamente 45°C, y en una forma de realización de 20°C a 30°C. Después de la aplicación del agente de acoplamiento de silano a la superficie de óxido de cromo trivalente, el agente de acoplamiento de silano se puede calentar a ua temperatura de 60°C a 170°C, y en una forma de realización de 90°C a 150°C, durante generalmente 0,1 a 5 minutos, y en una forma de realización de 0,2 a 2 minutos, para aumentar el secado de la superficie. El grosor de la película seca del agente de acoplamiento de silano es generalmente de 0,002 a 0,1 µm, y en una forma de realización de 0,005 a 0,02 µm.

En la presente invención, las hojas de cobre están unidas a los sustratos dieléctricos para proporcionar hojas con una estabilidad dimensional y estructural. Como se ha mencionado anteriormente, los sustratos dieléctricos se denominan a veces preimpregnados.

La resina utilizada para preparar el preimpregnado es una resina epoxi fabricada con una agente de curado que no es un agente de curado amina. Es decir, estas resinas epoxis no están referidas con agentes de curado aminas. Los agentes de curado amina que se eluden incluyen poliaminas como la diciandiamida, la polimetilendiamina, la polieterdiamina y otras poliaminas alifáticas, poliaminas alicíclicas como la mentanodiamina, y poliaminas aromáticas como la fenilenodiamina, la toluenodiamina y la metilenodiamina. Estas resinas a veces se denominan resinas "sin *dici*". Los preimpregnados fabricados con estas resinas se denominan a veces preimpregnados *sin dici*.

Las resinas epoxi útiles incluyen las resinas termoregulables realizadas a partir de monómeros epoxi o prepolímeros epoxi y agentes de curado no aminas. Los agentes de curado son núcleos activos, reactivos polifuncionales que presentan átomos de hidrógeno activos. Las resinas epoxi que se pueden utilizar en la preparación de los preimpregnados incluyen resinas epoxi monofuncionales, resinas epoxi difuncionales, resinas epoxi trifuncionales, resinas epoxi tetrafuncionales, resinas epoxi pentafuncionales, y sus combinaciones, mezclas y productos de reacción. En términos generales, estas resinas epoxi se pueden fabricar mediante la reacción de epoclorhidrina con

compuestos mono-, di-, y trihidroxifenólicos, compuestos fenólicos polihidroxi polinucleares y/o polioles alifáticos. Los ejemplos de compuestos di- y trihidroxifenólicos incluyen resorcinol y floroglucinol; los ejemplos de compuestos fenólicos polihidroxi polinucleares incluyenbis (p-hidroxifenil)metano y 4,4'-dihidroxibifenil; y los ejemplos de polioles alifáticos incluyen 1,4-butanediol y glicerol. Las resinas epoxi también se pueden fabricar mediante la reacción de un fenol, como el fenol, cresol, resorcinol o bisfenol-A con un formaldehído en una solución ácida.

El agente de curado no amina está presente en la composición de la resina epoxi en una cantidad eficaz para curar el compuesto epoxi, que es generalmente una cantidad estequiométrica de 0,75 a 1,25 equivalentes por equivalente del compuesto epoxi. En términos de porcentaje en peso, el agente de curado está presente en una cantidad generalmente de 10 a 70% en peso, y en una forma de realización de 15 a 50% en peso, y en una forma de realización de 15 a 40% en peso, sobre la base del peso combinado de compuesto epoxi y agente de curado.

En una forma de realización, el agente de curado es un compuesto que contiene átomos C, H y O y opcionalmente átomos halógenos como los átomos Br. Los agentes de curado eficaces para estas resinas epoxi incluyen, por ejemplo, ácidos (especialmente ácidos carboxílicos orgánicos y sales de adicción), anhídridos (especialmente ácidos orgánicos anhídridos), alcóxidos, fenóxidos, tioles poliméricos y fenoles. Los agentes de fenólicos de curado incluyen compuestos novolac fenol, así como compuestos novolac cresol, y otros compuestos fenólicos polihídricos.

Los agentes fenólicos de curado incluyen además fenoles polivalentes como resorcinol, catecol, hidroquinona, p-t-butilcatecol, saligenina, bisfenol-A, bifenol, trimetilolaliloxifenol, trihidroxidefenildimetiletano, 4,4'-dihidroibifenil, dihidroxidifenilsulfona, y resina de fenol.

Los agentes ácidos de curado incluyen ácidos inorgánicos como ácidos minerales, y ácidos orgánicos como ácidos policarboxílicos, como ácido adípico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumálico, ácido oxálico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido ciclopentanotetracarboxílico, ácido dimérico y ácido poliacrílico.

Los agentes anhídridos de curado incluyen anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido de alquenilácido, anhídrido succínico dodecenilo, anhídrido tricarbálico, aducto de anhídrido maleico, aducto anhídrido maleico de ácido linoélico, copolímero de anhídrido maleico con estireno, aducto anhídrido maleico de polímero dieno conjugado, aducto de anhídrido maleico de copolímero aleatorio de dieno conjugado de acetileno, aducto anhídrido maleico de grasa natural, aducto anhídrido maleico de metilciclopentadieno, anhídrido de buteniltetrahidroftálico metil-2-sustituido, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido piromelítico, anhídrido tetracarboxílico ciclopentano, anhídrido tetracarboxílico benzofenona, etilenglicol, bis-trimelitato, anhídrido trimelítico, anhídrido dodecilsuccínico y anhídrido diclorosuccínico.

En una forma de realización, el agente de curado es un compuesto fenólico que presenta una funcionalidad fenólica superior a aproximadamente 1,75. Éstos incluyen novolac con fenoles preparados mediante la reacción de un dihidroxi fenol como resorcinol a bisfenol-A con formaldehído en una solución ácida. Un agente de curado de resina novolac fenólico útil es bisfenol-A con formaldehído en una solución ácida. Un agente de curado de resina novolac es novolac de bisfenol-A que presenta un peso por grupo fenólico de 60 a 500, y en una forma de realización de 60 a 300, y de media, superior a aproximadamente 2 grupos hidroxil fenólicos por molécula, y en una forma de realización de 3 a 5. Estos agentes de curado novolac fenólicos están disponibles bajo la marca comercial Epikure® de Shell, por ejemplo, Epikure® DX-175.

En una forma de realización, el agente de curado para la resina epoxi es un bisfenol-A novolac del formaldehído disponible en Georgia Pacific Resins, Inc., bajo la marca comercial BRWE 5300. Este agente de curado se fabrica con un catalizador ácido, normalmente ácido oxálico, y se caracteriza por una viscosidad de fusión de 800 a 1.600 de centipoise a una temperatura de aproximadamente 125°C, un peso hidroxilo equivalente de 120 y un punto de fusión Mettler de 80°C a 150°C.

En una forma de realización, el agente de curado es una mezcla de un agente de curado de resina fenólica y un agente de curado fenólico bromado. El agente de curado fenólico bromado puede ser cualquier compuesto monomérico o polimérico que presenta por lo menos un grupo hidroxilo fenólico libre y uno o más átomos de bromo en el anillo aromático. Los ejemplos de agentes de curado fenólicos bromados incluyen novolac de bisfenol-A bromado, óxido de polifenilo bromado, bisfenol-A bromado y carbonato de bisfenol-A bromado. El bisfenol-A bromado está presente en una cantidad generalmente de hasta 40% en peso, normalmente de 10 a 30%, sobre la base del peso combinado del compuesto epoxi y del agente de curado.

Para facilitar la obtención de una temperatura más elevada y/o más baja para la curado de los componentes de la composición de la resina epoxi, se puede utilizar un acelerador de curado opcional. Son conocidos muchos aceleradores adecuados en la técnica, como por ejemplo, ureas, imidazoles, fosfenos, octoatos y trifluoruros de boro. En una forma de realización, el acelerador es un imidazol como 1-metil imidazol, 2-etil imidazol, 2-metil imidaxoi, 2-metil-4-etil imidazol o isopropil imidazol. El acelerador está presente en la composición en una cantidad eficaz para aumentar la tasa de curado y/o disminuir la temperatura de curado de la composición, generalmente en

una cantidad de 0,1 a 7% en peso, y en una forma de realización de 0,05 a 3% en peso, sobre la base del peso de la composición de la resina epoxi.

La resina epoxi se diseña con algunas especificaciones dictadas por los parámetros de los procedimientos de la aplicación del preimpregnado epoxi. La formulación de la resina epoxi es generalmente líquida a una temperatura a la que la resina epoxi no experimenta un curado por encima del tiempo necesario para la aplicación de la resina epoxi al sustrato. La resina epoxi presenta normalmente una viscosidad lo suficientemente baja que consigue una buena eliminación de la humedad, o saturación de la red, sin la utilización de un rodillo de presión de apoyo en el momento de la aplicación y sin la utilización de cantidades sustanciales de solventes orgánicos volátiles. Sin embargo, una vez se ha aplicado al sustrato, la resina epoxi normalmente presenta una viscosidad suficiente de forma que no cae de la combinación de la red de resina epoxi antes de alcanzar la zona caliente.

En una forma de realización, la resina epoxi presenta una viscosidad en el intervalo de 0,5 a 10 Pa.s (poise) y preferentemente de 0,5 a 6 Pa.s (poise). En una forma de realización, la resina epoxi es una combinación de un éter diglicídilo de bisfenol-A que presenta un WPE de 175-190, un diglicídilo éter bromado de bisfenol-A que presenta un WPE de 310 a 350 y un contenido de bromo de aproximadamente 30-50%, un agente de curado novolac fenólico y un acelerador 2-metilimidazol.

En una forma de realización, la resina epoxi incluye un solvente o diluyente orgánico acuoso que está presente en una cantidad eficaz para disminuir la viscosidad del sistema y facilitar el procesamiento. Los ejemplos de solventes orgánicos acuosos o polares incluyen cetonas, alcoholes y éteres de glicol. Los solventes útiles presentan generalmente unos puntos de ebullición inferiores a aproximadamente 160°C. Estos solventes incluyen cetonas, como por ejemplo, acetona, metileticetona y isobutilmetilcetona, y mezclas de solventes de éstos con un alquileo éter glicol como monometil propilenglicol éter. La cantidad de solvente en la composición puede variar ampliamente en función de la cantidad de los otros constituyentes presentes y del propósito de la aplicación de la composición, pero el solvente en un sistema de base disolvente constituye generalmente de 1 a 40% en peso del peso total de la resina epoxi.

Las resinas epoxi útiles incluyen novolac epoxi como DEN 439 y DEN 438, comercializadas por Dow Chemical Co. La resina DEN 439 se caracteriza por una funcionalidad epóxido de 3,8, un peso epóxido equivalente de 191 a 210, y un punto de fusión Mettler de 48 a 58°C. La DEN 438 está caracterizada porque presenta una funcionalidad epóxido de 3,6, un peso epóxido equivalente de 176 a 181, y una viscosidad de 20.000 a 50.000 cps (1.000 cps= 1 Pa.s) a aproximadamente 52°C. Otra resina novolac epoxi que se puede utilizar es DEN 485, fabricada también por Dow Chemical Co. La DEN 485 presenta una funcionalidad epóxido de 5,5, un peso epóxido equivalente de 165 a 195, y un punto de fusión de 66 a 80°C.

Las otras resinas epoxi incluyen novolac epoxi cresol fabricadas por Ciba Chemical Co., como: ECN 1235 con una funcionalidad epóxido de 2,7, un peso epóxido equivalente de 200 a 227, y un punto de fusión de 34°C a 42°C; ECN 1273 con una funcionalidad epóxido de 4,8, un peso epóxido equivalente de 217 a 233, y un punto de fusión Mettler de 68°C a 7,8°C; ECN 1280 con una funcionalidad epóxido de 5,0, un peso epóxido equivalente de 213 a 233, y un punto de fusión de 78°C a 85°C y ECN 1299 con una funcionalidad epóxido de 5,4, un peso epóxido equivalente de 217 a 244, y un punto de fusión de 85°C a 100°C.

Las resinas epoxi adecuadas incluyen asimismo un fenol tetrafuncional como MT0163, disponible en Ciba Chemical Co. y que presenta una funcionalidad epóxido de 4, un peso epóxido equivalente de 179 a 200, y un punto de fusión de 55°C a 95°C y EPON[®] 1031 disponible en Shell y que presenta una funcionalidad epóxido de 3,5, un peso epóxido equivalente de 200 a 240, que es una resina sólida que presenta una viscosidad cinemática de aproximadamente Z2 hasta aproximadamente Z7 a una temperatura de aproximadamente 25°C como una solución al 80% en peso de metiletilcetona.

Otras resinas epoxi adecuadas incluyen resinas novolac epoxi modificadas como EPI-REZ SU fabricadas por Shell, como EPI-RE SU 2,5 con una funcionalidad epóxido de 2,5 y un peso epóxido equivalente de 180 a 200, y una viscosidad de fusión de 2.500 a 4.500 centistokes a una temperatura de aproximadamente 52°C, EPI-REZ SU 3,0 con una funcionalidad epóxido de 3,0 y un peso epoxido equivalente de 187 a 211, y una viscosidad de fusión de 20.000 a 50.000 centistokes (10.000 centistokes = 0,01 m²/s) a una temperatura de 52°C y EPI-REZ SU-8 con una funcionalidad epóxido de 8,0 y un peso epóxido equivalente de 195 a 230, y un punto de fusión de 77°C a 82°C.

Una resina epoxi bifuncional es la resina epoxi bisfenol A-diglicídil éter EPON[®] 826, comercializada por Shell. Esta resina está caracterizada porque presenta una funcionalidad epóxido de 2, un peso epóxido equivalente de 178 a 186, y una viscosidad de 6.500 a 9.500 cps a una temperatura de aproximadamente 25°C. Las variantes de EPON[®] 826 incluyen Araldite GY 6008 disponible en Ciba Chemical Co., DER 333 disponible en Dow Chemical CO., y EPOTUF 37-139 disponible en Reichold Co.

Otras resinas epoxi bisfenol A-diglicídil éter adecuadas incluyen las siguientes fabricadas por Shell: EPON[®] 828 con un peso epóxido equivalente de 185 a 192, y una viscosidad de 11.000 a 15.000 cps a una temperatura de aproximadamente 25°C, EPON[®] 830 con un peso epóxido equivalente de 190 a 198, y una viscosidad de 17.700 a

22.500 cps a una temperatura de aproximadamente 25°C, EPON[®] 1123, bisfenol A-diglicidil éter bromada que presenta un peso molecular de aproximadamente 800, y EPON[®] 834 con un peso epóxido equivalente de 230 a 280 y una viscosidad O-V Gardner-Hold a una temperatura de aproximadamente 25°C cuando se mide como una solución al 70% en peso monobutildietilenglicol éter.

Las resinas epoxi bisfenol F-diglicidil éter incluyen EPON[®] DPL-862, fabricada por Shell y que presenta un peso epóxido equivalente de 166 a 177, y una viscosidad de 3.000 a 4.500 cps a una temperatura de aproximadamente 25°C, y unas resinas epoxi bisfenol F-diglicidil éter fabricadas por Ciba Chemical Co. como Araldite GY 281 con un peso epóxido equivalente de 158 a 175, y una viscosidad de 5.000 a 7.000 cps a una temperatura de aproximadamente 25°C, y Araldite GY 308 con un peso epóxido equivalente de 173 a 182, y una viscosidad de 6.500 a 8.000 cps a una temperatura de aproximadamente 25°C.

Otras resinas epoxi que se pueden utilizar incluyen resinas epoxi cicloalifáticas como carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano (ERL 4221 de Union Carbide), con un peso epóxido equivalente de 131 a 143, y una viscosidad de 350 a 450 cps a una temperatura de aproximadamente 25°C; 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-spiro-3,4-epoxi)ciclohexano metadioxano (ERL 4234 de Union Carbide), con un peso epóxido equivalente de 133 a 154, y una viscosidad de 7.000 a 17.000 cps a una temperatura de aproximadamente 38°C, y 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil adipato (ERL 4289 de Union Carbide) con un peso epóxido equivalente de 205 a 216, y una viscosidad de 500 a 1.000 cps a una temperatura de aproximadamente 25°C. Se pueden utilizar variantes de una de las resinas epoxi fabricadas por otros fabricantes o mezclas de resinas epoxi.

Los ejemplos específicos de los preimpregnados epoxi *sin dici* disponibles (no fabricados con un agente de curado amina) incluyen aquellos bajo las denominaciones registradas "TS" disponibles en General Electric, "ATS" disponibles de Polyclad y "Driclad" disponible en IBM.

En la preparación de los laminados, resulta útil que tanto el material preimpregnado como la hoja de cobre se proporcionen en forma de redes largas de material enrollado en rollos. En una forma de realización, dichas redes largas de hoja y preimpregnado se laminan utilizando un procedimiento continuo. En este procedimiento, una red continua de la hoja se mantiene en contacto con una red continua de material preimpregnado bajo unas condiciones de laminación para formar la estructura laminar. Esta estructura laminar se corta después en láminas rectangulares y las láminas rectangulares se almacenan o se ensamblan en pilas de ensamblaje.

En una forma de realización, las redes largas de hojas y material preimpregnado se cortan primero en hojas rectangulares y se someten a continuación a laminación. En este procedimiento las láminas rectangulares de la hoja y las láminas rectangulares del material preimpregnado se almacenan o se ensamblan en pilas de ensamblaje.

Cada ensamblaje puede comprender una lámina preimpregnada con una lámina de la hoja en el otro lado. El ensamblaje se puede someter a las temperaturas de laminación convencionales y las presiones entre las placas de las presas laminadoras para preparar unos laminados que comprenden sándwiches de una hoja de preimpregnado entre las láminas de la hoja de cobre.

Los preimpregnados pueden estar constituidos por una tela de fibra de vidrio de refuerzo impregnada con una resina curada en dos etapas. Mediante la aplicación de calor y presión, la hoja de cobre se presiona fuertemente contra el preimpregnado y la temperatura a la que se somete el ensamblaje activa la resina hasta producir el curado que es el reticulado de la resina y refuerza así la unión de la hoja al sustrato dieléctrico preimpregnado. En términos generales, la operación de laminación implicará unas presiones en el intervalo de 1,72 MPa (250 psi) hasta 5,17 mPa (750 psi), unas temperaturas en el intervalo desde 175°C hasta 235°C y un ciclo de laminación desde 40 minutos a 2 horas. El laminado acabado se puede utilizar después para preparar placas de circuitos impresos (PCB).

En una forma de realización, el laminado se somete a un procedimiento de grabado de cobre sustractivo para formar las líneas eléctricamente conductoras o un patrón eléctricamente conductor como parte de un procedimiento de preparación de una placa de circuito multicapa. Después se adhiere un segundo preimpregnado al patrón grabado. Las técnicas para la preparación de placas de circuitos multicapa son bien conocidas en la técnica. De forma similar, los procedimientos de grabado sustractivo son bien conocidos, un ejemplo de los mismos se describe en la patente US nº 5.017.271 que se incorpora en la presente memoria como referencia.

Varios procedimientos de fabricación están disponibles para la preparación de PCB a partir de laminados. Adicionalmente, existe una gran diversidad de posibles aplicaciones para el uso final que incluyen radios, televisores, ordenadores, etc para los PCB. Estos procedimientos y usos finales son bien conocidos en la técnica.

Los ejemplos siguientes se proporcionan a título ilustrativo de la invención. Excepto que se indique de otra manera, en los ejemplos siguientes así como en la memoria y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso, todas las temperaturas en grados Celsius y todas las presiones son atmosféricas.

Ejemplo 1

5 Se galvaniza una muestra de una hoja de cobre electrodepositada que presenta un peso de 305,1 g/m² (una onza/pie²) por su lado mate con una capa de metal de cinc utilizando un cátodo cilíndrico de rotación a una velocidad de superficie de 45,72 m/min (150 pie/min) en las condiciones siguientes:

10 ZnSO₄: 0,5 g/l de iones Zn⁺⁺
 H₃PO₃: 0,4 g/l de iones de P⁺⁺⁺
 Na₂SO₄: 15 g/l
 pH del baño: 5,0
 Densidad actual: 269 A/m² (25 amperios/pie²)
 Tiempo de galvanización: 20 segundos
 Temperatura del baño: 37,8°C (100°F)

15 La capa de metal de cinc presenta un grosor de 49 Å. La capa de metal de cinc se oxidó por el contacto con una solución de CrO₃ (3,0 g/l) que presenta un pH ajustado a 5,0 con NaOH utilizando una densidad actual de 197 A/m² 18 amperios/pie² durante 10 segundos. El grosor de la capa de óxido de cromo trivalente resultante es de 30-40 Å. Después, la muestra se seca y se recubre con una capa de un agente de acoplamiento de silano mediante la inmersión de la muestra en una solución acuosa de 0,5% en peso de un silano epoxi. La muestra se seca. El grosor del recubrimiento de silano seco es de aproximadamente 50 Å. La hoja de cobre tratada resultante se lamina en un preimpregnado *sin dicit*. El material preimpregnado es Polyclad ATS, un producto de Polyclad identificado como preimpregnado fabricado con una resina epoxi tetrafuncional y un agente de curado no amina. Se mide la resistencia al desprendimiento inicial y el HCl-rebajado de la muestra. La resistencia al desprendimiento inicial es 1,6 kg/cm (9 lb/pulgada). El HCl-sesgado es 13,3%. (El HCl-sesgado es una medida del porcentaje de pérdida de la resistencia al desprendimiento después de haber empapado la muestra durante una hora es 18% de HCl).

20

25

Ejemplo 2

30 Se galvaniza una muestra de una hoja de cobre electrodepositada que presenta un peso de una onza/pie² por su lado mate con una capa de metal de cinc utilizando un cátodo rotatorio cilíndrico rotando a una velocidad de superficie de 12,2 m/min (40 pie/min) bajo las siguientes condiciones:

35 ZnSO₄: 0,62 g/l de iones Zn⁺⁺
 H₃PO₃: 0,45 g/l de iones de P⁺⁺⁺
 Na₂SO₄: 18 g/l
 pH del baño: 4,7
 Densidad actual: 188 A/m² (17,5 amperios/pie²)
 Tiempo de galvanización: 2,7 segundos
 Temperatura del baño: 37,8°C (100°F)

40 La capa de metal de cinc presenta un grosor de 22 Å. La capa de metal de cinc se oxida mediante contacto con una solución de CrO₃ (3,0 g/l) que presenta un pH ajustado a 5,1 con NaOH utilizando una densidad actual de 129 A/m² (12 amperios/pie²) durante 10 segundos. El grosor de la capa de óxido de cromo bivalente resultante es de 30-40 Å. Después, la muestra se seca y se recubre con una capa de agente de acoplamiento de silano sumergiendo la muestra en una solución acuosa al 0,5% en de un silano epoxi. La muestra se seca. El grosor del recubrimiento de silano seco es de aproximadamente 100 Å. La hoja de cobre tratada resultante se lamina en un preimpregnado *sin dicit*. El material preimpregnado es Polyclad ATS. Se mide la resistencia al desprendimiento inicial y el HCl-rebajado de la muestra. La resistencia al desprendimiento inicial es 1,45 kg/cm (8,1 lb/pulgada). El HCl-sesgado es 17,1%.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Laminado que comprende un sustrato dieléctrico y una hoja de cobre tratada adherida al sustrato dieléctrico, comprendiendo el sustrato dieléctrico una resina epoxi realizada con un agente de curado que es distinto a un agente de curado amina;
- presentando la hoja de cobre tratada un lado mate y un lado brillante, estando el lado mate de la hoja de cobre unido al sustrato dieléctrico,
- 10 presentando el lado mate de dicha hoja de cobre una capa de óxido de cinc adherida al mismo, siendo la capa de óxido de cinc formada por oxidación de una capa de metal de cinc mediante óxido de cromo hexavalente, presentando dicha capa de óxido de cinc un grosor de 0,3 nm a 8 nm; y
- 15 una capa de óxido de cromo trivalente adherida a dicha capa de óxido de cinc, presentando dicha capa de óxido de cromo trivalente un grosor de 2 nm a 10 nm, siendo dicha capa de óxido de cromo trivalente formada utilizando el óxido de cromo hexavalente;
- en el que el lado mate de la hoja de cobre no está tratado antes de la aplicación de la capa de metal de cinc.
- 20 2. Laminado según la reivindicación 1, en el que dicha capa de óxido de cromo trivalente es formado utilizando CrO_3 , un compuesto cromilo, un compuesto cromato o un compuesto dicromato.
3. Laminado según la reivindicación 1, en el que la capa de un agente de acoplamiento de silano se adhiere a dicha capa de óxido de cromo trivalente.
- 25 4. Laminado según la reivindicación 3, en el que dicho agente de acoplamiento de silano es representado por la fórmula
- $$R_{4-n}SiX_n$$
- 30 en la que R es un grupo hidrocarburo sustituido funcionalmente, siendo el sustituyente funcional de dicho grupo hidrocarburo sustituido funcionalmente amino, hidroxilo, halo, mercapto, alcoxi, acilo o epoxi; X es un grupo hidrolizable; y n es 1, 2 ó 3.
- 35 5. Laminado según la reivindicación 3, en el que dicho agente de acoplamiento de silano es un halosilano, aminoalcoxilano, aminofenilsilano, fenilsilano, silano heterocíclico, silano N-heterocíclico, silano acrílico, mercapto silano o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 40 6. Laminado según la reivindicación 3, en el que dicho agente de acoplamiento de silano se selecciona de entre el grupo constituido por aminopropiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-(N-stiril-metil-2-aminoetilamina)propiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, N-metilaminopropiltrimetoxisilano, 2-(2-aminoetil-3-aminopropil)trimetoxisilano, N-fenilaminopropiltrimetoxisilano, cloropropiltrimetoxisilano, y las mezclas de dos o más de los mismos.
- 45 7. Laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha hoja es una hoja de cobre electrodepositada.
8. Laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha hoja es una hoja de cobre forjado.
- 50 9. Laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho lado de dicha hoja de cobre presenta una superficie de perfil estándar.
10. Laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho lado de dicha hoja de cobre presenta una superficie de perfil bajo.
- 55 11. Laminado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho lado de dicha hoja de cobre presenta una superficie de perfil muy bajo.
12. Laminado según la reivindicación 1, en el que dicho agente de curado es un ácido, anhídrido, alcóxido, fenóxido, tiol polimérico o fenol.
- 60 13. Procedimiento para la preparación del laminado según la reivindicación 1, que comprende:
- 65 (A) aplicar una capa de metal de cinc en el lado mate de la hoja de cobre, siendo el grosor de dicha capa de metal de cinc de 0,2 nm a 6 nm, no siendo el lado mate de la hoja de cobre tratado antes de la aplicación de la capa de metal de cinc;

- 5 (B) aplicar una capa de óxido de cromo hexavalente a dicha capa de metal de cinc, en el que la capa de metal de cinc es oxidada por el óxido de cromo hexavalente para formar una capa de metal de cinc oxidada y el óxido de cromo hexavalente es convertido en óxido de cromo trivalente, estando el grosor de la capa de cinc oxidada en un intervalo de 0,3 nm a 8 nm y estando el grosor de la capa de óxido de cromo trivalente en un intervalo de 2 nm a 10 nm; y
- 10 (C) adherir la hoja de cobre tratada a un sustrato dieléctrico compuesto de una resina epoxi realizada con un agente de curado que es distinto a un agente de curado amina.
- 15 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que una capa de un agente de acoplamiento de silano es aplicada a dicha capa de óxido de cromo trivalente.
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicha capa de óxido de cromo hexavalente que es aplicada durante la etapa (B) se galvaniza en dicha capa de metal de cinc.
- 20 16. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicha capa de óxido de cromo hexavalente es formada utilizando CrO_3 , un compuesto cromilo, un compuesto cromato o un compuesto dicromato.
- 20 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que dicha capa de metal de cinc que es aplicada durante la etapa (A) es depositada por vapor sobre dicha superficie de dicha hoja.
- 25 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que dicha capa de metal de cinc que es aplicada durante la etapa (A) se galvaniza sobre dicha superficie de dicha hoja.
- 25 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 16, en el que dicho metal de cinc se galvaniza utilizando una solución de electrolitos que contiene un inhibidor de hidrógeno.