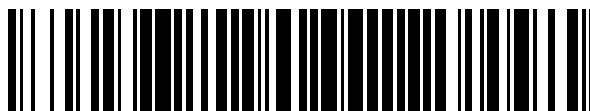


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 897**

51 Int. Cl.:

**H05K 3/38** (2006.01)

**C23F 1/18** (2006.01)

**C23F 11/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09758853 .7**

96 Fecha de presentación: **27.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2304079**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2011**

54 Título: **Composición promotora de la resistencia a ácidos**

30 Prioridad:  
**03.06.2008 US 156613**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.05.2012**

73 Titular/es:  
**MacDermid, Incorporated**  
**245 Freight Street**  
**Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:  
**FENG, Kesheng;**  
**WANG, Ming De;**  
**MCKIRRYHER, Colleen y**  
**CASTALDI, Steven, A.**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 380 897 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

Composición promotora de la resistencia a ácidos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones útiles para tratar superficies metálicas, tales como superficies de cobre o de una aleación de cobre, en la fabricación de placas de circuitos impresos (PCI).

10 **Antecedentes de la invención**

Actualmente, los circuitos impresos que contienen una o más capas internas de circuitos se usan de manera notable, pues la demanda de la conservación de dispositivos electrónicos de cada vez más peso y espacio está en aumento. Las PCI de múltiples capas se construyen mediante la distribución de capas conductoras exploradas de cobre con capas dieléctricas para formar un sándwich de múltiples capas. Las capas dieléctricas son habitualmente capas de resina orgánica que unen las capas de cobre entre sí. Comúnmente, las capas de cobre y las capas dieléctricas se unen entre sí mediante la aplicación de calor y presión. Aunque la superficie del cobre es lisa, su unión a la capa dieléctrica no resulta sencilla.

La correcta fabricación de las placas de circuitos impresos de múltiples capas requiere la unión de las capas de cobre y de resina. Sin embargo, la unión directa de las capas de cobre y de resina no siempre proporciona suficiente poder adhesivo. Por tanto, lo común es mejorar el poder adhesivo entre la resina y el cobre proporcionando una rugosidad superficial a la superficie de cobre, aumentando así la resistencia mecánica entre las capas de cobre y resina. La rugosidad superficial se puede proporcionar, por ejemplo, mediante una limpieza mecánica (i.e., mediante pulido o fregado) o mediante limpieza química.

En un procedimiento de tratamiento químico, se proporciona rugosidad superficial a la superficie de cobre depositando una capa de óxido sobre la superficie de cobre, tal como óxido cuproso, óxido cúprico o similar. La formación de la capa de óxido, que convierte el color rosa de la superficie de cobre en un color café oscuro, crea una mínima irregularidad sobre la superficie de cobre, provocando un efecto de imbricación entre la superficie de cobre y la resina, y mejorando, por tanto, el poder adhesivo.

Otro procedimiento para mejorar la adhesión del material dieléctrico con una traza de circuito de cobre usa una técnica de microataque. En el microataque, no se ataca ninguna porción del cobre por completo (p.ej., trazas de circuitos de cobre). En cambio, la superficie es atacada (u oxidada) sólo hasta un cierto grado para dejar intacto el patrón original del cobre que se esté atacando. Comúnmente, únicamente se ataca la superficie del cobre hasta una profundidad de entre aproximadamente 51 a aproximadamente 1.270  $\mu\text{m}$ , medida desde la superficie original a las profundidades del microataque. Esto se puede realizar, por ejemplo, seleccionando una composición de microataque apropiada y limitando el grado del ataque según los parámetros de la solución de ataque (que incluyen concentración, temperatura, composición, etc.).

El ataque de baja profundidad de los metales es ventajoso al menos por tres razones. En primer lugar, un ataque de poca profundidad retira menos metal de la superficie, dejando así intacta una mayor parte de la sección transversal del metal original. Esto cobra una particular importancia en el caso de las trazas de circuitos cuyas tolerancias de impedancia o resistencia se deben mantener, pues estas propiedades están directamente relacionadas con la superficie transversal del circuito. En segundo lugar, el ataque de baja profundidad de los metales permite volver a trabajar sobre las partes defectuosas. En último lugar, el ataque de baja profundidad de los metales reduce la velocidad a la que se acumula el metal en la composición promotora de la adhesión. Como el metal acumulado en la composición de microataque tiene un efecto tras la vida útil final de la composición, los ataques de profundidades más bajas conducen a una mayor vida útil para las soluciones de microataque en cuanto a los centímetros cuadrados máximos de metal procesables por litro de composición de microataque.

Las soluciones de revestimiento de microataque y conversión pueden estar compuestas de peróxido de hidrógeno y un ácido inorgánico, tal como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, según lo descrito, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.800.859 concedida a Price *et al.*, y las patentes estadounidenses n.º 7.186.305, 6.554.948 y 6.383.272, todas concedidas a Ferrier, cuyo tema se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Otro tipo de solución de microataque utiliza una fuente de iones cúpricos, un ácido orgánico y una fuente de iones haluro, según lo descrito, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 6.426.020, concedida a Okada *et al.*, y la patente estadounidense n.º 5.807.493, concedida a Maki *et al.*, cuyo tema se encuentra incorporado en la presente memoria por referencia en su totalidad.

En la patente estadounidense n.º 7.351.353, concedida a Bernard *et al.*, cuyo tema se encuentra incorporado en la presente memoria por referencia en su totalidad, se describe otro procedimiento alternativo de revestimiento con óxidos. La patente de Bernard describe un procedimiento y una composición para proporcionar superficies de cobre rugosas adecuadas para una posterior laminación de múltiples capas. El procedimiento implica, por tanto, poner en

contacto una superficie de cobre lisa con una composición promotora de la adhesión que incluye un oxidante, un ajustador del pH, un modificador de la topografía y bien un promotor del revestimiento o un potenciador de la uniformidad.

5 Los documentos US 2003/0213553 y US 2005/0238811 también dan a conocer composiciones para tratar superficies metálicas.

10 Aunque, por una variedad de razones, los procedimientos alternativos de revestimiento de conversión son ventajosos frente a otros procedimientos convencionales de revestimiento con óxidos, las superficies de cobre rugosas formadas mediante dichos procedimientos presentan una sensibilidad química, y por tanto, tienden a ser susceptibles al ataque químico. Normalmente, el ataque químico tiene lugar durante las etapas de procesamiento posteriores a laminación. Una vez formado un sándwich de múltiples capas de cobre y material dieléctrico mediante el procedimiento de laminación, se realizan ciertas etapas posteriores de procesamiento de la laminación para preparar la PCI de múltiples capas.

15 Por ejemplo, se perforan "orificios de paso" a través del sándwich de múltiples capas para conectar las capas internas de la placa de circuitos. Comúnmente, la acción de taladrar estos orificios deja trazas de restos de resina en las interconexiones de los orificios de paso que se deben eliminar mediante un procedimiento de acondicionado. El procedimiento de acondicionado implica la aplicación de un agente que incremente el volumen disolvente y un ataque con permanganato que pueda atacar químicamente el enlace entre la superficie de cobre y la resina dieléctrica en la zona de los orificios de paso. Comúnmente, al ataque con permanganato le sigue un neutralizador de ácidos que pueda atacar químicamente el enlace y producir la deslaminación. Aunque se conocen otras técnicas de limpieza de los orificios de paso, tales como el ataque plasmático o la ablación láser, estos procedimientos generan un calor intenso que también puede atacar a la interfase de cobre/resina.

20 Una vez completado el procedimiento de acondicionado, los orificios taladrados se vuelven conductores a través de la metalización directa o procedimientos similares. Estos procedimientos implican numerosas etapas de procesamiento básico y ácido, pudiendo todas ellas atacar químicamente la interfase de cobre/resina. Además, el orificio de paso conductor, normalmente, se sella con una capa de cobre electrolítico. El procedimiento electrolítico implica baños alcalinos y ácidos que también pueden conducir a un ataque químico de las interconexiones de los orificios de paso. El resultado de estos ataques químicos puede ser la deslaminación de las capas del sándwich en la zona de los orificios de paso.

25 La superficie atacada químicamente se denomina "anillo rosa" u "oquedad en cuña" en el sector de las placas de circuitos. La formación de anillos rosas u oquedades en cuña representa graves defectos en las PCI, especialmente, en una era en la que se demanda una calidad y una fiabilidad cada vez mayores en el sector de las PCI.

30 Así pues, existe la necesidad de un mejor procedimiento de revestimiento con óxidos que proporcione una superficie que sea menos susceptible al ataque químico durante las etapas de procesamiento posteriores a la laminación. Además, existe la necesidad de un mejor procedimiento de revestimiento con óxidos que proporcione una mejor resistencia a ácidos durante las etapas de procesamiento posteriores a la laminación.

35 Es más, sigue existiendo la necesidad en la técnica de mejores composiciones de microataque que puedan proporcionar el grado deseado de microataque en una superficie de cobre o de aleación de cobre y que, a la vez, superen algunas de las dificultades advertidas en la técnica anterior.

40 Con este fin, los inventores de la presente invención han descubierto que el uso de un tiosulfato en la composición de microataque, junto con otros aditivos opcionales adicionales, proporciona resultados beneficiosos con respecto a la resistencia al ataque químico y mejor resistencia a ácidos en comparación con las composiciones de la técnica anterior.

### Resumen de la invención

45 Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de rugosificación de superficies de cobre que proporcione una superficie que sea menos susceptible al ataque químico durante las etapas de procesamiento posteriores a la laminación.

50 Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de rugosificación de superficies de cobre que proporcione una superficie que sea más resistente a ácidos durante las etapas de procesamiento posteriores a la laminación.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de rugosificación de superficies de cobre que no tenga los problemas de uniformidad de los procedimientos con óxidos convencionales.

65 Otro objeto más de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de rugosificación de superficies de cobre que no requiera múltiples pasos o una temperatura elevada.

Con este fin, la presente invención se refiere, en general, a una composición de microataque mejorada y a un procedimiento de uso de la misma para proporcionar una rugosidad superficial a las superficies de cobre o de aleación de cobre, con el fin de mejorar el poder adhesivo entre la superficie de cobre o de aleación de cobre y una composición de resina adherida a la misma.

5

En una realización, la presente invención se dirige a una composición de microataque que comprende:

- a) un ácido;
- b) un oxidante;
- 10 c) un inhibidor de la corrosión; y
- d) un tiofosfato o un compuesto de sulfuro de fósforo.

10

La presente invención también se refiere a un procedimiento de microataque de superficies de cobre o de aleación de cobre para aumentar la adhesión de la superficie de cobre o de aleación de cobre a un material polimérico unido posteriormente, procedimiento que comprende las etapas de:

15

- 1) poner en contacto una superficie de cobre o de aleación de cobre con la composición de la invención; y después
- 2) unir el material polimérico a la superficie de cobre o de aleación de cobre.

20

Los inventores de la presente invención han descubierto que la composición anterior reduce significativamente la cantidad de cobre atacado durante la formación de la cubierta de conversión en comparación con la composición de microataque de la técnica anterior, a la vez que se mantiene un buen fomento de la adhesión. Además, la composición de la invención también proporciona una buena resistencia a ácidos.

25

El procedimiento propuesto en la presente memoria está particularmente adaptado a la producción de placas de circuitos impresos de múltiples capas.

#### Breve descripción de las figuras

30

La Figura 1 representa una comparación del color de superficies de láminas de metal revestidas de cobre para diversas concentraciones de  $P_2S_5$  bajo condiciones de alto y bajo flujo de solución.

La Figura 2 representa una comparación del color de superficies de láminas de metal revestidas de cobre para diversas concentraciones de  $P_2S_5$  bajo condiciones de alto y bajo flujo de solución tras sumergir las láminas de metal en HCl al 10% durante 1 minuto para probar la resistencia a ácidos.

35

La Figura 3 representa una comparación del color de superficies de láminas de metal revestidas de cobre laminadas con dos resinas: (1) Resina Nanya FR4 140 (disponible en Nan Ya Printed Circuit Board Co, Taiwan ROC); y (2) resina FR406 (disponible en Isola Group, Chandler, AZ).

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

40

La presente invención se refiere, en general, a una composición de microataque mejorada que reduce la cantidad de cobre atacado durante la formación de la película, manteniendo a la vez un buen fomento de la adhesión. Además, la composición de la invención también proporciona una buena resistencia a ácidos en etapas de procesamiento posteriores.

45

En una realización, la presente invención se refiere, en general, a una composición de microataque que comprende:

- a) un ácido;
- b) un oxidante;
- 50 c) un inhibidor de la corrosión que comprende un compuesto heterocíclico de cinco miembros; y
- d) un tiofosfato o un compuesto de sulfuro de fósforo.

50

El oxidante usado en la composición de microataque puede comprender cualquier oxidante que sea capaz de oxidar la superficie metálica de la matriz de la composición de microataque. Los inventores han descubierto que el peróxido de hidrógeno y los persulfatos son los oxidantes particularmente preferidos para usarlos en el procedimiento de la invención, siendo el oxidante más preferido el peróxido de hidrógeno. La concentración del oxidante en la composición potenciadora de la adhesión puede variar comúnmente de 0,5 a 120 gramos por litro, pero es preferentemente de 2 a 60 gramos por litro, y lo más preferentemente, de 3 a 30 gramos por litro.

55

60

El ácido utilizado en la composición de microataque puede ser cualquier ácido que sea estable en la matriz, incluyendo ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos. En cualquiera caso, los inventores han descubierto que los ácidos minerales son particularmente preferidos. Otros ácidos que se pueden usar en las composiciones de la invención incluyen ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido sulfónico y ácido tolueno-sulfónico, entre otros. Se prefiere especialmente el ácido sulfúrico. La concentración de ácido de la composición potenciadora de la adhesión puede variar comúnmente de 1 a 360 gramos por litro, pero es preferentemente de 20 a 110 gramos por litro.

65

En las composiciones de la invención, se usa un compuesto heterocíclico de cinco miembros como inhibidor de la corrosión y reacciona de manera eficaz con la superficie metálica, formando una capa de complejo protector. Los compuestos heterocíclicos de cinco miembros adecuados que se pueden usar en la composición de la invención incluyen triazoles, benzotriazoles, tetrazoles, imidazoles, bencimidazoles y mezclas de los anteriores. Se prefieren particularmente los benzotriazoles. La concentración del inhibidor de la corrosión de la composición potenciadora de la adhesión puede variar de 0,1 a 50 gramos por litro, pero es preferentemente de 0,2 a 5 gramos por litro.

El tiofosfato de una realización puede tener la fórmula general  $(R-X)_2-P=Z-Y-R$ , en la que

X e Y son O, S o N;  
Z es S u O, y  
R es H, alquilo, alquileo o arilo.

Los compuestos fosforosos adecuados son tiofosfatos o compuestos de sulfuro de fósforo que se pueden usar en la composición de la invención, incluyendo, pero no limitándose a, pentasulfuro de fósforo, sal amonio de dietildifosfato, dietilditiofosfato y 2,4-bis-(4-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiofosfetano-2,4-disulfuro. En una realización preferida, el compuesto de sulfuro fosforoso es pentasulfuro de fósforo. La concentración de tiofosfato y/o de compuestos de sulfuro fosforoso de la solución de trabajo es preferentemente de entre aproximadamente 1 y 1.000 ppm; más preferentemente, de entre aproximadamente 20 y 100 ppm, y lo más preferentemente, de entre aproximadamente 20 y 40 ppm.

Los inventores de la presente invención han determinado que el uso de pentasulfuro de fósforo y/o tiofosfatos ayuda a mejorar la resistencia a ácidos de las láminas revestidas de cobre durante los procedimientos de fabricación de placas de circuitos impresos. Además, los inventores de la presente invención han descubierto que el pentasulfuro de fósforo y/o los tiofosfatos se pueden usar beneficiosamente en los baños de revestimiento de conversión o en las composiciones posteriores a la inmersión. El tiofosfato o el sulfuro fosforoso pueden ser compatibles con muchos aditivos para la composición, y se ha descubierto que funcionan de manera sinérgica con compuestos de carbonilo que se pueden añadir a la composición de la presente invención.

La composición de revestimiento de conversión de microataque también puede contener, opcional, aunque preferentemente, una fuente de iones haluro. La fuente de iones haluro se usa para potenciar la disolución del metal (i.e., cobre) y garantizar la producción de superficies de cobre con una adherencia y una capacidad de soldadura superiores. Se pueden usar iones fluoruro, iones cloruro, iones bromuro y similares como fuente de iones haluro, aunque se prefieren en general los iones cloruro. Los iones haluro se añaden a la composición en forma de un compuesto que se pueda disociar en un ión haluro en una solución. Los ejemplos de fuentes preferidas de iones haluro incluyen sales de metales alcalinos, tales como cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de potasio; oxohaluros, tales como clorato de sodio y clorato de potasio; ácidos minerales que portan haluros, tales como ácido clorhídrico o cloruro de cobre. En una realización preferida, la fuente de iones haluro es cloruro de sodio.

Para optimizar el rendimiento de la composición de microataque, se pueden incluir otros aditivos a la composición de la invención. Estos aditivos se seleccionan comúnmente del grupo que consiste en aminas, poliaminas, acrilamida, compuestos nitro orgánicos e iones molibdeno.

Las aminas adecuadas incluyen *N,N*-dietiletanolamina, trietilenotetramina, glicina y ácido etilendiaminotetracético. Las poliaminas adecuadas incluyen P-400 (polietilenimina, MW 423, disponible en Aldrich Chemical Co.).

Las fuentes adecuadas de iones molibdeno incluyen cualquier ión que contenga molibdeno que sea soluble en la solución acuosa de la invención. Las fuentes preferidas de iones molibdeno son sales molibdato, tales como molibdato de sodio y ácido fosfomolíbico. Otras fuentes adecuadas de iones molibdeno incluyen ácido molíbico, anhídrido molíbico y sales de ácido fosfomolíbico.

La presente invención también se dirige a un procedimiento mejorado de microataque de superficies de cobre o de aleación de cobre para aumentar la adhesión de la superficie de cobre a un material polimérico, procedimiento que comprende las etapas de:

- 1) poner en contacto una superficie de cobre o de aleación de cobre con la composición de la invención; y después
- 2) unir el material polimérico a la superficie de cobre o de aleación de cobre.

El procedimiento propuesto está particularmente adaptado a la fabricación de placas de circuitos impresos de múltiples capas. De este modo, en la presente solicitud, el circuito metálico (habitualmente, cobre) de las capas internas se trata con la composición propuesta en la presente memoria. Tras el tratamiento, seguido de un aclarado con agua, se unen las capas internas con materiales poliméricos tales como preimpregnados o dieléctricos para impresión de imágenes, produciendo la placa de circuitos impresos de múltiples capas.

La superficie metálica que se vaya a tratar puede comprender una variedad de metales tales como cobre, aleaciones de cobre, níquel y hierro. Sin embargo, el procedimiento de la invención produce los mejores resultados cuando las

superficies metálicas comprenden cobre o aleaciones de cobre. El material polimérico puede ser una variedad de materiales poliméricos entre los que se incluyen materiales preimpregnados, dieléctricos para impresión de imágenes, resinas para impresión de imágenes fotográficas, máscaras de soldadura, adhesivos o materiales poliméricos resistentes al ataque.

5 La superficie metálica se puede tratar con la composición de microataque en una variedad de modos, incluyendo inmersión, pulverizado o inundación. La temperatura de la composición promotora de la adhesión durante el tratamiento puede variar de 26,6°C a 65,5°C, pero se prefiere que varíe de 32,2°C a 48,8°C. La duración del tratamiento variará en función de la temperatura y del procedimiento de tratamiento, pero puede variar de 15 segundos a 15 minutos, preferentemente, de 30 segundos a 2 minutos.

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención, pero no ha de tomarse como restrictivo.

### Ejemplo

15 Se limpiaron previamente los sustratos de cobre poniéndolos en contacto con neutralizador M (disponible en MacDermid, Inc. Waterbury CT) a 50°C durante un minuto. Luego se aclararon los sustratos durante un minuto.

20 Tras ello, se procesaron los sustratos de cobre limpios mediante un procedimiento en línea usando la composición de la invención con una velocidad de transferencia de aproximadamente 10,97 m/s a través de las siguientes etapas:

- 1) limpieza alcalina a aproximadamente  $45 \pm 1^\circ\text{C}$  seguida de un aclarado con agua limpia;
- 2) pre-inmersión en una solución al 10% de la composición de la invención a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ;
- 3) procesamiento mediante la composición de la invención pero sin tiosulfato ni compuestos de sulfuro fosforoso a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  basado en la química existente del baño más el análisis y el ajuste a las condiciones de baño normales.

La composición del baño sin los compuestos de tiosulfato o de sulfuro fosforoso fue la siguiente:

Ácido sulfúrico	6,34% en peso
Peróxido de hidrógeno	2,2% en peso
Benzotriazol	0,709 g/l
Cloruro sódico	15-25 ppm

Tras ello, se añadieron 20 ppm de  $\text{P}_2\text{S}_5$  al baño en base a un volumen del baño de 227,12 litros, usando el siguiente procedimiento:

- 1) Se elaboró una solución madre pesando 4,42 gramos de polvo de  $\text{P}_2\text{S}_5$  con una pureza del 99% y disolviendo el polvo en aproximadamente 50 mililitros de agua desionizada con 11,2 gramos de hidróxido de sodio al 50% y luego diluyendo la solución hasta un nivel de 100 mililitros.
- 2) Después, se añadió la solución madre a aproximadamente 20 litros del baño descrito anteriormente y se mezcló durante 1 a 2 horas, permitiendo la filtración.
- 3) Tras ello, se volvió a añadir la solución filtrada al sumidero del tanque que contenía la composición de la invención. Tras dejarla circular durante aproximadamente 20 minutos, se trataron los sustratos de placas de circuitos impresos con la solución.

La prueba se realizó en diversas tiras de ensayo, incluyendo cada serie de prueba:

- a) una tira de 15,24 x 10,16 cm de un cupón revestido de cobre de doble cara (cupón de ritmo de ataque);
- b) un núcleo de cobre de doble cara de 30,48 x 45,72 cm (cortado para los cupones de resistencia al pelado y para comprobar el color/la irregularidad y comparar los lados superior e inferior); y
- c) una lámina de metal de cobre de 22,86 x 45,72 cm sujeta con cinta adhesiva a una placa principal (cortada para los cupones de resistencia al pelado y los estudios de EEM).

La prueba se realizó con un alto y bajo flujo de solución usando la composición de la invención de la siguiente manera:

- 1) Composición de la invención sin  $\text{P}_2\text{S}_5$  como control;
- 2) Composición de la invención con 20 ppm de  $\text{P}_2\text{S}_5$ ;
- 3) Composición de la invención con 30 ppm de  $\text{P}_2\text{S}_5$ ;
- 4) Composición de la invención con 40 ppm de  $\text{P}_2\text{S}_5$ ;

Para probar la resistencia a ácidos de los paneles metálicos revestidos, se sumergió cada cupón de ensayo en un baño de ácido clorhídrico 10% (v/v) hasta la mitad a temperatura ambiente durante 30 segundos, y luego se aclaró y se secó.

5 Las pruebas de resistencia a ácidos y las pruebas de resistencia al pelado se realizaron en cada cupón de ensayo. En la prueba de resistencia del color, se observó el cambio cromático como un indicador del nivel de resistencia. Cuanto más oscura era la zona observada tras la prueba con HCl al 10%, mayor resistencia al ácido del panel metálico. La Figura 1 representa una comparación del color de las superficies de láminas de metal revestidas de cobre para diversas concentraciones de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> bajo condiciones de alto y bajo flujo de solución. La Figura 2 representa una  
10 comparación del color de las superficies de láminas de metal revestidas de cobre para diversas concentraciones de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> bajo condiciones de alto y bajo flujo de solución tras sumergir las láminas de metal en HCl al 10% durante 1 minuto.

15 En las pruebas de resistencia al pelado, se analizaron dos tipos de preimpregnados: Isola 406 (disponible en Isola Group Chander, AZ) y Nanya 140 (disponible en Nan Ya Printed Circuit Board Co, Taiwan RO), que se aplicaron durante el moldeo y la prensa.

20 Los resultados de las pruebas descritas anteriormente se exponen en las Tablas 1 y 2, en las que la Tabla 1 muestra los resultados de la prueba en línea de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> en una composición de la invención con Isola 406 y la Tabla 2 muestra los resultados de la prueba en línea de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> en una composición de la invención con Nanya 140.

**Tabla 1. Resultados de la prueba en línea de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> con preimpregnados de Isola 406**

N.º de serie	Flujo del baño <sup>1</sup>	Temp/ tiempo (°F/s) <sup>a</sup>	Conc. de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (ppm)	Amt. ataque (μpulgada) <sup>b</sup>	Resistencia al pelado (libra/pulgada) <sup>c</sup>				
					0 x SS	3 x SS	6 x SS	Cambio de color	Observaciones
5	A	90/60	0	47,8	5,0	4,1	3,5	Ligero-moderado	Baño estándar
6	B	90/60	0	43,7	4,6	4,0	3,4	Ligero-moderado	Baño estándar
7	A	90/60	20	47,1	5,2	4,0	3,4	Ligero-moderado	Baño estándar + 20 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
8	B	90/60	20	43,1	5,1	4,1	3,6	Ligero-moderado	Baño estándar + 20 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
9	A	90/60	30	45,3	5,1	4,0	3,3	Ligero-moderado	Baño estándar + 30 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
10	B	90/60	30	43,6	5,0	4,2	3,6	Ligero-moderado	Baño estándar + 30 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
11	A	90/60	40	43,9	5,1	4,3	3,5	Ligero-moderado	Baño estándar + 40 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
12	B	90/60	40	41,2	5,0	4,3	3,5	Ligero-moderado	Baño estándar + 40 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>

**Tabla 2. Resultados de la prueba en línea de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> con preimpregnados de Nanya 140**

N.º de serie	Flujo del baño <sup>1</sup>	Temp/ tiempo (°F/s) <sup>a</sup>	Conc. de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (ppm)	Amt. ataque (μpulgada) <sup>b</sup>	Resistencia al pelado (libra/pulgada) <sup>c</sup>				
					0 x SS	3 x SS	6 x SS	Cambio de color	Observaciones
5	A	90/60	0	47,8	5,1	4,5	4,2	Ligero	Baño estándar
6	B	90/60	0	43,7	4,7	4,3	3,8	Ligero	Baño estándar
7	A	90/60	20	47,1	5,2	4,5	4,1	Ligero	Baño estándar + 20 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
8	B	90/60	20	43,1	5,2	4,5	4,0	Ligero	Baño estándar + 20 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
9	A	90/60	30	45,3	5,3	4,7	4,2	Ligero	Baño estándar + 30 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
10	B	90/60	30	43,6	5,1	4,4	4,1	Ligero	Baño estándar + 30 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
11	A	90/60	40	43,9	5,3	4,5	4,0	Ligero	Baño estándar + 40 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
12	B	90/60	40	41,2	5,1	4,4	3,9	Ligero	Baño estándar + 40 ppm de P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>

5 En particular, cabe destacar que el P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> funciona con el baño estándar, y mejora el color de la superficie (más oscuro y más uniforme) y la resistencia a ácidos, con un ligero impacto positivo sobre la resistencia al pelado según lo expuesto anteriormente en las Tablas 1 y 2.

10 La Figura 3 representa una comparación del color de superficies de láminas de metal revestidas de cobre laminadas con dos resinas: (1) resina Nanya FR4 140 (disponible en Nan Ya Printed Circuit Board Co, Taiwan ROC); y (2) resina FR406 (disponible en Isola Group, Chandler, AZ).

15 Además, una concentración de aproximadamente 20 ppm de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> en el baño mostró un color más oscuro y la menor cantidad de sedimentos. Así pues, cabe destacar que serán beneficiosas aproximadamente 20-25 ppm en la nueva composición con reforzador. Además, la oscilación entre 20-30 ppm con una tolerancia en el intervalo de aproximadamente 10-40 ppm es comúnmente deseable en la mayoría de las aplicaciones. Se notaron resultados similares con las pruebas realizadas en los preimpregnados de Nanya 140 y los preimpregnados de Isola 406, aunque se produjeron ligeras mejoras con respecto a la resistencia al pelado y la termoestabilidad para los preimpregnados de Nanya 140 en comparación con los preimpregnados de Isola 406. El cambio cromático de la lámina de metal de cobre entre 20-40 ppm de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> frente a las composiciones que no contenían P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> tras 3 ó 6 soldaduras de choque fue ligero en lugar de moderado.

20 También cabe destacar que el tiofosfato o los compuestos de sulfuro fosforoso de la invención se pueden usar tanto en la propia composición del baño como en las composiciones posteriores a la inmersión. Sin embargo, el uso del tiofosfato en la composición posterior a la inmersión está comúnmente a una menor concentración. Por ejemplo, se usó beneficiosamente una composición de 5-10 ppm de tiofosfato o compuestos de sulfuro fosforoso en la composición posterior a la inmersión.

30 Finalmente, aunque la invención se haya mostrado de una manera concreta y se haya descrito con respecto a sus realizaciones preferidas, se entenderá que es posible hacer cambios en la forma y otros detalles sin alejarse del alcance de la invención que se define en las reivindicaciones anexas.

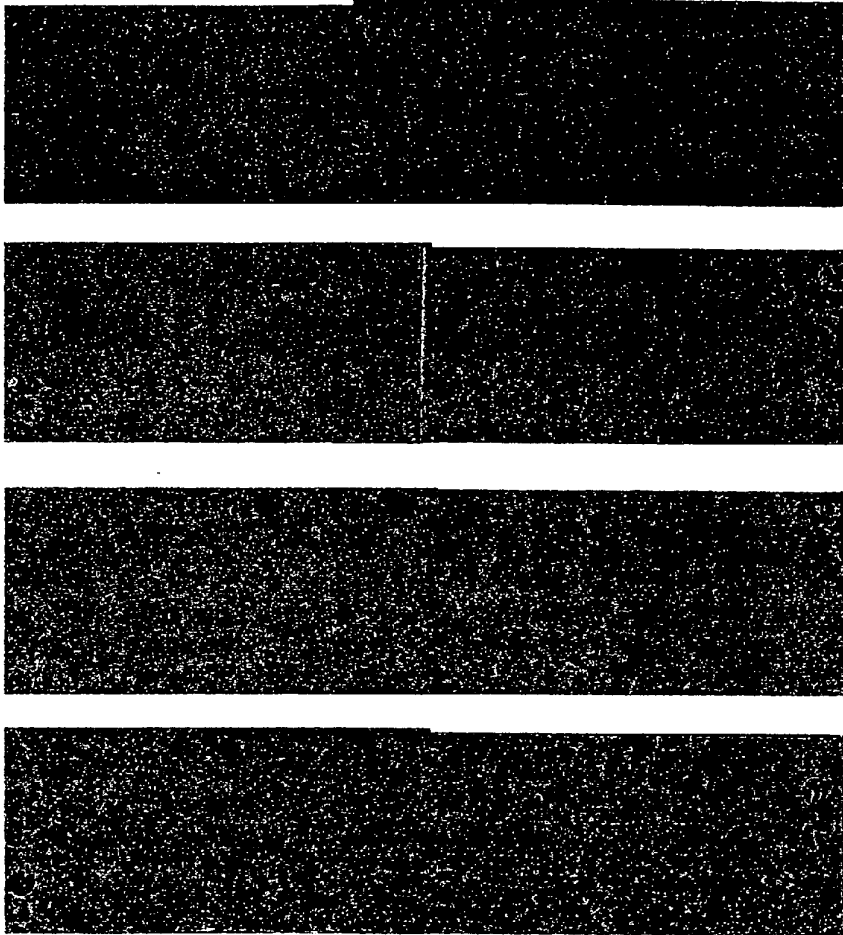


## REIVINDICACIONES

1. Una composición para tratar una superficie metálica con el fin de proporcionar resistencia a ácidos a la misma que comprende:
- 5 a) un oxidante;  
b) un ácido; y  
c) un inhibidor de la corrosión que comprende un compuesto heterocíclico de cinco miembros;  
**caracterizada por que** comprende además  
10 d) un compuesto fosforoso seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos y sulfuros fosforosos.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que el oxidante se selecciona del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno y persulfatos.
- 15 3. La composición según la reivindicación 1, en la que el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido sulfónico, ácido toluenosulfónico y combinaciones de uno o más de los anteriores.
- 20 4. La composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto heterocíclico de cinco miembros se selecciona del grupo que consiste en triazoles, tetrazoles, imidazoles, bencimidazoles, sus derivados y combinaciones de uno o más de los anteriores.
- 25 5. La composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto fosforoso se selecciona del grupo que consiste en pentasulfuro de fósforo, sal amonio de dietildifosfato, dietilditiofosfato y 2,4-bis-(4-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiofosfetano-2,4-disulfuro, opcionalmente, en la que el compuesto fosforoso comprende pentasulfuro de fósforo, además opcionalmente, en la que la concentración de pentasulfuro de fósforo está entre aproximadamente 1 y aproximadamente 1.000 ppm; además opcionalmente en la que la concentración de pentasulfuro de fósforo está entre aproximadamente 20 y aproximadamente 100 ppm.
- 30 6. La composición según la reivindicación 1 que comprende una fuente de iones haluro, opcionalmente, en la que la fuente de iones haluro se selecciona del grupo que consiste en sales de metales alcalinos, oxohaluros y ácidos minerales que portan haluros; además, opcionalmente, en la que la fuente de iones haluro se selecciona del grupo que consiste en cloruro sódico, cloruro de amonio, cloruro potásico, clorato sódico, clorato potásico, ácido clorhídrico, cloruro de cobre y combinaciones de uno o más de los anteriores.
- 35 7. La composición según la reivindicación 1 que comprende además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en aminas, poliaminas, acrilamida, iones molibdeno, compuestos nitro orgánicos y combinaciones de uno o más de los anteriores.
- 40 8. Un procedimiento para preparar superficies metálicas rugosas para su posterior laminación y mejorar la resistencia a ácidos, procedimiento que comprende las etapas de:
- 45 (a) poner en contacto la superficie metálica con una composición promotora de la adhesión en condiciones eficaces para proporcionar una superficie metálica rugosa que tenga una mejor resistencia a ácidos, composición que comprende:
- 50 i) un oxidante;  
ii) un ácido;  
iii) un inhibidor de la corrosión que comprende un compuesto heterocíclico de cinco miembros;  
iv) un compuesto fosforoso seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos y sulfuros de fósforo;
- (b) unir el material polimérico a la superficie metálica.
- 55 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la superficie metálica es un laminado revestido de cobre.
10. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto heterocíclico de cinco miembros se selecciona del grupo que consiste en triazoles, tetrazoles, imidazoles, bencimidazoles, sus derivados y combinaciones de uno o más de los anteriores.
- 60 11. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto fosforoso se selecciona del grupo que consiste en pentasulfuro de fósforo, sal amonio de dietildifosfato, dietilditiofosfato y 2,4-bis-(4-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiofosfetano-2,4-disulfuro.
- 65 12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que el compuesto fosforoso comprende pentasulfuro de fósforo.

13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el pentasulfuro de fósforo tiene una concentración de entre aproximadamente 1 y 1.000 ppm, opcionalmente, de entre aproximadamente 20 y 100 ppm, más opcionalmente, de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 ppm.

5 14. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la composición comprende una fuente de iones haluro.



Comparación del color de superficies de láminas metálicas de cobre: A significa flujo alto; B significa flujo bajo

FIG. 1

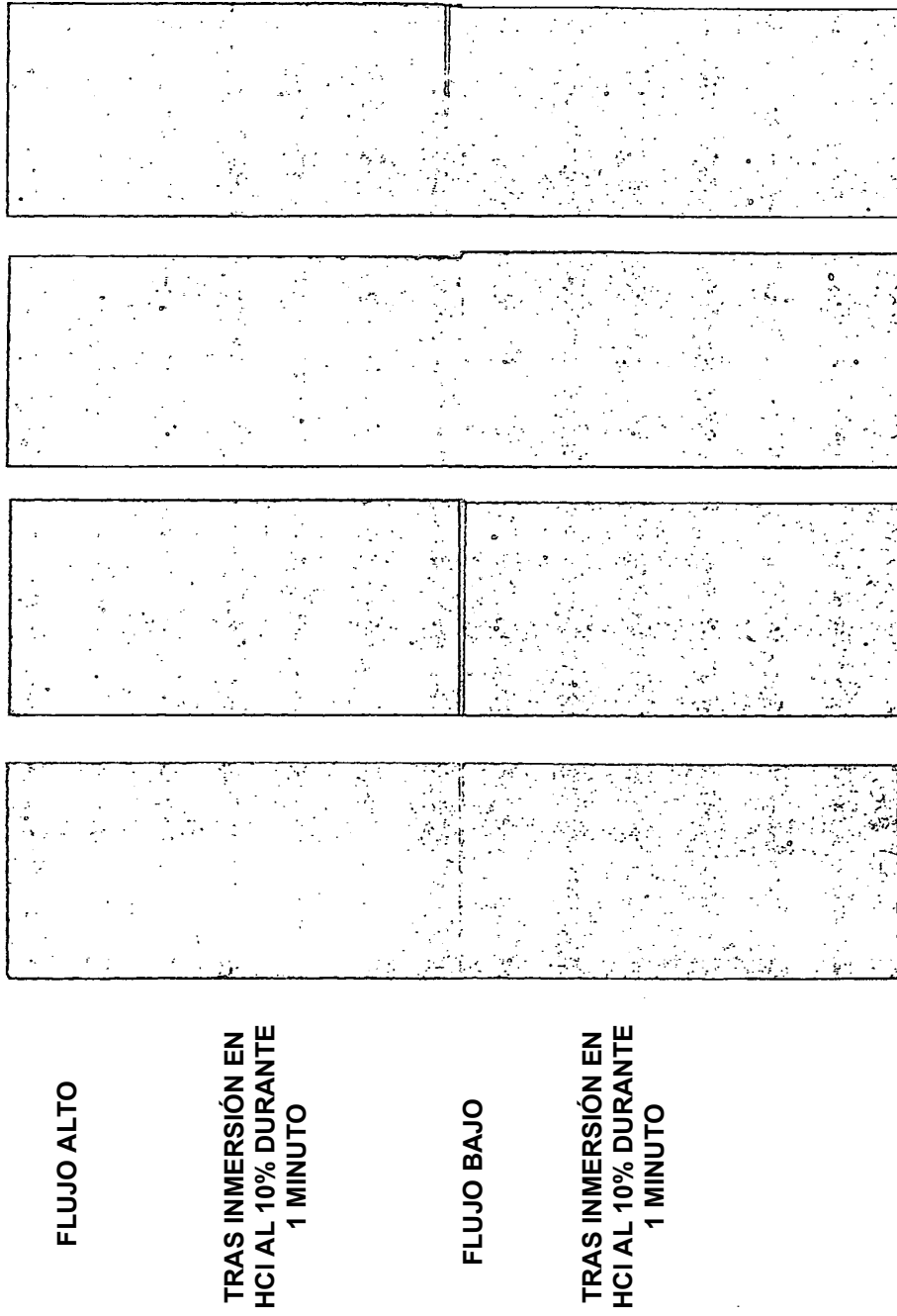
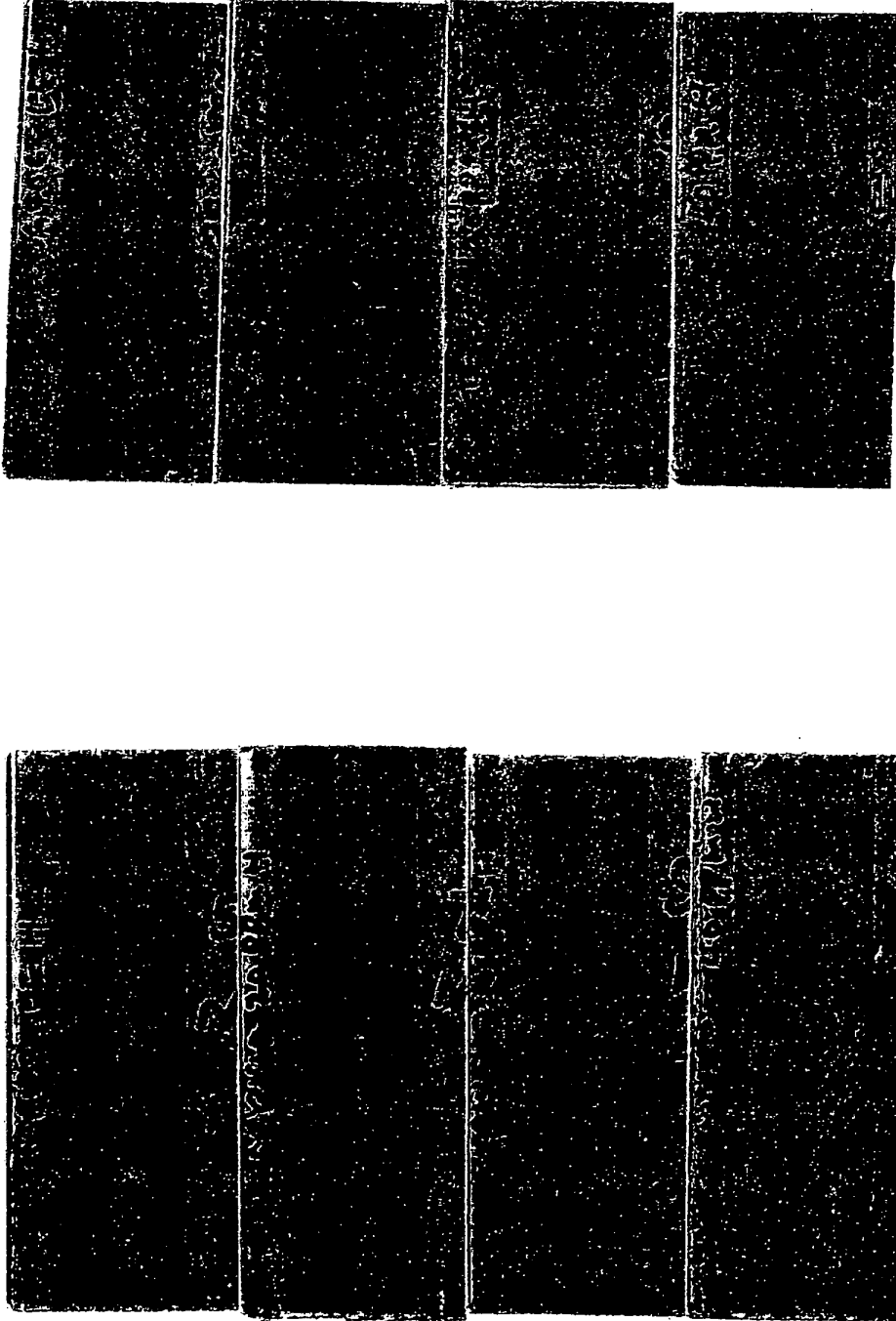


FIG. 2



Comparación del color de la resina laminada con núcleo de cobre tras la soldadura 18: A significa flujo alto; B significa flujo bajo

FIG. 3