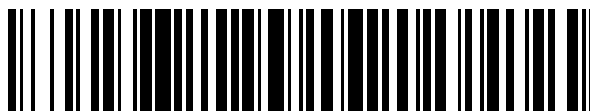


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 122**

51 Int. Cl.:

H05K 3/38 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 18/16 (2006.01)

C23C 18/31 (2006.01)

C23C 18/32 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 22/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07796088 .8**

96 Fecha de presentación: **14.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2051820**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

54 Título: **Proceso para la mejora de la adhesión de materiales poliméricos sobre superficies metálicas**

30 Prioridad:
14.08.2006 US 503780

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2012

73 Titular/es:
MACDERMID, INCORPORATED
245 FREIGHT STREET
WATERBURY, CT 06702, US

72 Inventor/es:
CORDANI, John L., Jr.

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

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

ES 2 384 122 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso para la mejora de la adhesión de materiales poliméricos sobre superficies metálicas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la mejora de la adhesión entre materiales poliméricos y superficies metálicas. La invención resulta particularmente apropiada para un proceso de fabricación de un circuito impreso de multicapa o para encapsular un bastidor para conductores.

Los circuitos impresos que contienen una o más capas internas de circuito cuentan con un uso prominente en la actualidad a medida que aumenta la demanda en cuanto a la conservación de más y más peso y espacio en los dispositivos electrónicos. En la fabricación típica de circuitos impresos de multicapa, en primer lugar se preparan las capas internas del circuito con patrón por medio de un proceso en el que se somete un material de sustrato dieléctrico de papel metalizado-funda de revestimiento de cobre a formación de patrón con protección en la imagen positiva del patrón de circuito deseado, seguido de grabado químico del cobre expuesto. Tras la retirada de la protección, permanece el patrón del circuito de cobre deseado.

Se encajan una o más capas internas de circuito de cualquier tipo particular u otros tipos de patrón de circuito, así como las capas internas de circuito podrían constituir planos molidos y planos de energía, para dar lugar a un circuito de multicapa, interponiendo una o mas capas de material de sustrato dieléctrico parcialmente curadas (denominadas, capas "pre-preg") entre las capas internas del circuito, para formar un material compuesto de capas internas de circuito alternantes y material de sustrato dieléctrico. Posteriormente, se somete el material compuesto a calor y presión para curar al material de sustrato parcialmente curado. A continuación se somete el material compuesto a calor y presión para curar el material de sustrato parcialmente curado y lograr la unión de las capas internas de circuito sobre el mismo. El material compuesto curado de este modo presenta un número de orificios de perforación abiertos a través del mismo, que posteriormente son metalizados para proporcionar un medio para interconectar de forma conductiva las capas del circuito. En el curso del proceso de metalizado de los orificios de perforación, típicamente también se forman patrones de circuito deseados sobre las capas que miran hacia afuera del material compuesto de multicapa.

Un enfoque alternativo a la formación de una placa de circuito impreso multicapa es a través de un aditivo o de técnicas de circuito laminar superficial. Estas técnicas comienzan con un sustrato no conductor, sobre el cual se metalizan de forma aditiva los elementos del circuito. Se consiguen capas adicionales aplicando de forma repetida un revestimiento apto para la formación de imágenes sobre el circuito y metalizando los elementos del circuito sobre el revestimiento apto para formación de imágenes.

Se sabe desde hace tiempo que la resistencia del enlace adhesivo formado entre el metal de cobre de las capas internas de circuito y las capas de pre-preg curadas, o otros revestimientos no conductores, en contacto con las mismas deja algo que desear, con el resultado de que el material compuesto de multicapa deseado o el revestimiento es susceptible de deslaminado en el proceso posterior y/o uso. En respuesta a este problema, el arte ha desarrollado la técnica de formar, sobre las superficies de cobre de las capas internas de circuito (antes de ensamblarlas con las capas pre-preg para dar lugar a un material compuesto de multicapa), una capa de óxido de cobre, tal como mediante oxidación química de las superficies de cobre. A este respecto, los primeros esfuerzos (denominados, promotores de adhesión de "óxido negro") produjeron una mejora bastante mínima de la unión de las capas internas de circuito a las capas de sustrato dieléctricas en el circuito de multicapa final, en comparación con la que se obtiene sin la provisión de óxido de cobre. Variaciones posteriores de la técnica de óxido negro incluyeron métodos en los que en primer lugar se produce un revestimiento de óxido negro sobre la superficie de cobre, seguido de pos-tratamiento del depósito de óxido negro con ácido sulfúrico de 15 % para producir un "óxido rojo" que sirva como promotor de adhesión, tal como se describe por parte de A.G. Osborne, "AnAlternateRouteTo Red Oxide ForInnerLayers", PC Fab Agosto 1984, así como las variaciones que implican la formación directa del promotor de adhesión de óxido rojo, obteniéndose grados variables de éxito. La mejora más notables en la técnica viene representada por las patentes de EE.UU. Nos. 4.409.037 y 4.844.981 de Landau, que implican óxidos formados a partir de composiciones oxidantes de contenido relativamente elevado de clorita/contenido de cobre cáustico relativamente bajo, y producir resultados sustancialmente mejorados en la adhesión de las capas internas de circuito.

Como se ha comentado anteriormente, el material de circuito de multicapa ensamblado y curado está provisto de orificios de perforación que posteriormente requieren metalizado con el fin de que sirvan como medio para la interconexión de conducción de las capas del circuito. El metalizado de los orificios de perforación implica las etapas de deslustrado de la resina de las superficies de orificio, activación catalítica, deposición de cobre sin corriente eléctrica, deposición de cobre electrolítica y similares. Muchas de estas etapas implican el uso de medios, tales como ácidos, que son capaces de disolver el revestimiento de promotor de adhesión de óxido de cobre sobre las partes de las capas internas de circuito expuestas o próximas al orificio de perforación. La disolución localizada del

óxido de cobre, que queda evidenciada por la formación, de un halo o anillo rosado alrededor del orificio de perforación (debido al color rosa del metal de boro subyacente expuesto de este modo) puede a su vez conducir al deslaminado localizado del circuito de multicapa.

- 5 La técnica conoce bien este fenómeno de "anillo rosa", y ha llevado a cabo un esfuerzo intenso para la búsqueda de un proceso de fabricación de circuitos impresos multicapa que no sea susceptible de dicho deslaminado localizado. Un enfoque que se ha sugerido ha sido proporcionar el óxido de cobre promotor de adhesión en forma de revestimiento grueso con el fin de retardar su disolución en el procesado posterior simplemente por medio del volumen de desviación del óxido de cobre presente. Esto se vuelve esencialmente contraproducente, no obstante, debido a que un revestimiento de óxido más grueso es, de forma inherente, menos eficaz como promotor de adhesión. Otras sugerencias relativas a la optimización de las condiciones de prensado/curado para el ensamblaje del material compuesto de multicapa se han satisfecho únicamente con éxito limitado.

- 15 Otros enfoques para el presente problema implican el pos-tratamiento del revestimiento de promotor de adhesión de óxido de cobre antes del ensamblaje de las capas internas de circuito y de las capas pre-preg para dar lugar al material compuesto de multicapa. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N°. 4.775.444 de Cordani describe un proceso en el que, en primer lugar, se proporciona a las superficies de cobre de las capas internas de circuito un revestimiento de óxido y posteriormente se ponen en contacto con una disolución acuosa de ácido crómico antes de incorporar las capas internas de circuito al conjunto de multicapa. El tratamiento sirve para estabilizar y/o proteger el revestimiento de óxido de cobre frente a la disolución en el medio ácido que se encuentra presente en etapas posteriores de procesado (por ejemplo, metalizado de los orificios de perforación), minimizando de este modo las posibilidades de anillo rosa/deslaminado.

- 25 La patente de EE.UU. N°. 4.642.161 de Akahoshi et al, la patente de EE.UU. N°. 4.902.551 de Nakaso et al y la patente de EE.UU. N°. 4.981.560 de Kajihara et al, y un número de referencias citadas en las mismas, se refieren a procesos en los que las superficies de cobre de las capas internas de circuito, antes de la incorporación de las capas internas de circuito al interior del conjunto de circuito de multicapa, se tratan en primer lugar para proporcionar un revestimiento superficial de óxido de cobre promotor de adhesión. El óxido de cobre formado de este modo es posteriormente reducido a cobre metálico usando condiciones y agentes de reducción particulares. Como consecuencia de ello, el conjunto de multicapa que emplea dichas capas internas de circuito no evidencia la formación de anillo rosa debido a que no existe óxido de cobre presente para la disolución localizada y la exposición localizada del cobre subyacente, en el posterior procesado de los orificios de perforación. No obstante, como sucede con otras técnicas, los procesos de este tipo resultan sospechosos en cuanto a la adhesión que se puede conseguir entre las capas de sustrato dieléctrico y las capas internas del circuito de cobre metálico. Esto se da particularmente en estos procesos de reducción debido a que la superficie de unión al circuito no solo es cobre metálico, sino que también presenta el cobre metálico en distintas fases (es decir, (1) cobre de la reducción de óxido de cobre sobre (2) cobre de papel metalizado de cobre) que son susceptibles de separación/deslaminado a lo largo de la frontera de fase.

- 40 De igual manera, las patentes de EE.UU. Nos. 4.997.722 y 4.977.516 de Adler implican la formación de un revestimiento de óxido de cobre sobre la superficie del cobre de las capas internas de circuito, seguido del tratamiento con una disolución reductora especializada para reducir el óxido de cobre hasta cobre metálico. De manera aparente, determinadas partes del óxido de cobre no se pueden reducir por completo hasta cobre metálico (reduciéndose en su lugar hasta óxido de cobre hidratado o hidróxido de cobre), y posteriormente esas especies se disuelven en un ácido no oxidante que no ataca o disuelve las partes ya reducidas hasta cobre metálico. Como tal, el conjunto de multicapa que emplea dichas capas internas de circuito no evidencia la formación de anillo rosa debido a que hay óxido de cobre presente para la disolución localizada y la exposición localizada del cobre subyacente, en el posterior procesado de los orificios de perforación. No obstante, de nuevo, los problemas pueden surgir en términos de adhesión entre las capas de dieléctrico y las capas internas de circuito de cobre, en primer lugar porque la superficie de unión es cobre metálico, y en segundo lugar porque el cobre metálico se encuentra presente de forma predominante en distintas fases (es decir, (1) cobre procedente de la reducción de óxido de cobre sobre (2) cobre de papel metalizado de cobre), una situación susceptible de separación/deslaminado a lo largo de la frontera de fase.

- 55 La patente de EE.UU. N°. 5.289.630 de Ferrier et al revela un proceso por el cual se forma una capa de promotor de adhesión de óxido de cobre sobre los elementos del circuito seguido de la disolución controlada y retirada de una cantidad sustancial del óxido de cobre de manera que no afecte de manera negativa a la topografía.

- 60 La solicitud PCT N°. WO 96/19097 de McGrath (y la patente de EE.UU. N°. 5.800.859 relacionada) discute un proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos sobre superficies metálicas. El proceso discutido implica poner en contacto la superficie del metal con una composición de promoción de la adhesión que comprende agua oxigenada, un ácido inorgánico, un inhibidor de corrosión y un tensioactivo de amonio cuaternario.

- 65 El documento US-A-5.021.296 describe una placa de circuito y un proceso para la producción de la misma. El documento WO-A-02/079542 describe la adhesión mejorada de materiales poliméricos sobre superficies metálicas. El documento US-A-5.472.563 describe una placa de circuito impresa y un método y un aparato para la fabricación

de la misma. El documento US-A-5.288.377 describe un proceso para la fabricación de circuitos impresos usando protección orgánica depositada de forma electroforética. El documento EP-A-0106459 describe superficies de metal de revestimiento de fosfato. El documento EP-A-0926263 describe un método para la fabricación de placas de circuito impresas de multicapa. El documento US-A-2005/0067378 describe un método para el tratamiento de microformación de rugosidad de un circuito de cobre y metal mixto. El documento US-A-2004/214029 describe cobre revestido resistente a la corrosión y un método para la fabricación del mismo.

La invención propone un proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a una superficie metálica, especialmente superficies de cobre o de aleación de cobre. El proceso propuesto en el presente documento resulta particularmente útil en la producción de circuitos impresos de multicapa. El proceso propuestos en el presente documento proporcionar una adhesión óptima entre las superficies metálicas y polimérica (es decir, el circuito y la capa aislante intermedia), elimina y minimiza el anillo rosa y opera de forma rentable, todo ello comparado con los procesos convencionales.

Sumario de la invención

Los inventores del presente documento proponen un proceso para la mejora de la adhesión de materiales poliméricos sobre superficies metálicas, en particular superficies de cobre y de aleación de cobre. El proceso propuesto comprende:

(1) poner en contacto la superficie metálica con una disolución de metalizado que se escoge entre el grupo que consiste en níquel sin corriente eléctrica, cobalto sin corriente eléctrica, estaño sin corriente eléctrica e estaño de inmersión de manera que el material escogido entre el grupo que consiste en níquel, cobalto y estaño se somete a metalizado sobre la superficie del metal para formar una superficie metalizada;

(2) poner en contacto la superficie metalizada con una composición fosfatante de manera que tenga lugar la formación de un revestimiento de conversión de fosfato sobre la superficie metalizada para formar una superficie metalizada revestida de conversión de fosfato; y posteriormente

(3) unir el material polimérico a la superficie metalizada revestida de conversión de fosfato.

Los inventores han encontrado que los procesos anteriores mejoran en gran medida la adhesión de las superficies metálicas a los materiales poliméricos, incluso tras exposición repetida a temperaturas elevadas. El proceso se encuentra particularmente indicado para el tratamiento de superficies metálicas de cobre o de aleación de cobre tal como las que se usan en la fabricación de placas de circuitos impresos, bastidores para conductores o soportes para chips.

Descripción detallada de la invención

Se pretende que el proceso propuesto mejore la adhesión entre las superficies metálicas y materiales poliméricos. Las aplicaciones para el proceso son múltiples, pero el proceso se encuentra particularmente indicado para mejorar la adhesión entre capas de cobre de placas de circuito impresas y el material de pre-preg polimérico entres las capas anteriores o para mejorar la adhesión entre marcos de plomo y cobre y las resinas encapsulantes que se usan para sellar los bastidores para conductores. El proceso que se propone comprende:

(1) de manera opcional, pero preferentemente, poner en contacto una superficie metálica con una composición de micro-grabado químico para grabar químicamente y formar rugosidad en la superficie metálica;

(1) poner en contacto la superficie metálica con una disolución de metalizado que se escoge entre el grupo que consiste en níquel sin corriente eléctrica, cobalto sin corriente eléctrica, estaño sin corriente eléctrica e estaño de inmersión de manera que el material escogido entre el grupo que consiste en níquel, cobalto y estaño se somete a metalizado sobre la superficie metálica para formar una superficie metalizada;

(2) poner en contacto la superficie metalizada con una composición fosfatante de manera que se forme un revestimiento de conversión de fosfato sobre la superficie metalizada para formar una superficie metalizada revestida de conversión de fosfato; y posteriormente

(3) unir el material polimérico a la superficie metalizada revestida de conversión de fosfato.

Se puede usar el proceso sobre cualquier superficie metálica sobre la cual se pueda metalizar níquel, cobalto o estaño. Con el fin de metalizar níquel o cobalto sobre superficies metálicas, puede resultar preferible activar esas superficies con un activador de metal precioso antes de la puesta en contacto de las superficies con el baño de metalizado de níquel sin corriente eléctrica de la presente invención. En estos casos, de manera general se pone en contacto la superficie metálica con la disolución de activador que comprende paladio coloidal o iónico, oro o plata tras la etapa de micro-grabado químico opcional pero antes de la etapa que no supone el uso de electricidad. El

proceso resulta particularmente apropiado para el tratamiento de superficies de cobre y de aleación de cobre. En el caso de que las superficies metálicas comprendan cobre o aleaciones de cobre se puede usar o no un activador de metal precioso dependiendo del tipo de baño sin corriente eléctrica que se use. Cuando las superficies metálicas son cobre o una aleación de cobre, las elecciones son (i) el uso de un activador de metal precioso antes del baño fosforoso de níquel (o cobalto) sin corriente eléctrica, (ii) el uso de una pre-inmersión de dimetilamino borano antes del baño fosforoso de níquel (o cobalto) sin corriente eléctrica, (iii) el uso de un baño de boro y níquel (o cobalto) que no requiere un activador, (iv) el uso de un baño de estaño de inmersión o sin corriente eléctrica sin la necesidad de un activador. En todos los casos se forma un depósito adherente y uniforme sobre la superficie metálica. El uso de un baño de estaño de inmersión o sin corriente eléctrica resulta particularmente preferido cuando se trata con superficies de cobre o de aleación de cobre ya que no es necesario el activador y el coste es relativamente reducido.

De manera opcional, pero preferentemente, la superficie metálica se somete a micro-grabado químico. En el caso de superficies metálicas de cobre y aleación de cobre, el micro-grabado químico puede comprender micro-grabados bien conocidos tales como (i) micro-grabado químico de peróxido-sulfúrico, (ii) micro-grabado químico con cloruro de cobre o (iii) micro-grabado químico con persulfato. En cada caso, es preferible que el micro-grabado químico produzca la formación de rugosidad de manera uniforme sobre la superficie metálica. Esta rugosidad superficial aumenta la magnitud y la fiabilidad de la unión posterior. El tiempo y la temperatura de contacto con el agente de micro-grabado químico puede variar dependiendo del tipo de agente de micro-grabado químico usado y de las características de superficie metálica, siendo el objeto la consecución de una superficie metálica uniformemente rugosa.

Tras el micro-grabado químico, pero antes del contacto con el baño de metalizado, puede resultar necesario activar la superficie metálica con un activador de metal precioso. El activador de metal precioso puede ser necesario si las superficies metálicas comprenden cobre y el baño de níquel sin corriente eléctrica (o cobalto) a usar directamente sobre la superficie de cobre es un baño de hipofosfito de níquel (o cobalto) sin corriente eléctrica. En este caso, de la manera más preferida, se usa un activador de paladio iónico tal como una disolución de cloruro de paladio con un contenido de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm de cloruro de paladio. La finalidad del activador es revestir la superficie metálica con sitios de metal precioso catalítico que sean capaces de iniciar el posterior metalizado sin corriente eléctrica. Como se ha comentado anteriormente, los baños de boro y níquel sin corriente eléctrica o los baños de estaño de inmersión no requieren activador cuando se produce el metalizado sobre cobre o aleaciones de cobre.

La superficie de metal, ya sea activada o no, se pone en contacto con el baño de metalizado escogido entre el grupo que consiste en níquel sin corriente eléctrica, cobalto sin corriente eléctrica, estaño sin corriente eléctrica y estaño de inmersión, preferentemente durante un tiempo y a una temperatura suficiente para metalizar desde aproximadamente 0,0508 a 1,27 μm (de 2 a 50 micropulgadas) de metal. El baño de níquel (o cobalto) sin corriente eléctrica puede ser de tipo níquel (o cobalto)-fósforo (es decir, níquel(o cobalto)/hidrofósforo de sodio) sin corriente eléctrica o puede ser tipo níquel(o cobalto)-boro (es decir níquel(o cobalto)/borohidruro de sodio). Por motivos de coste, fiabilidad y seguridad ambiental, es preferible usar un baño de níquel-fósforo sin corriente eléctrica o un baño de estaño de inmersión (o sin corriente eléctrica). No obstante, si se usa un baño de níquel-fósforo sin corriente eléctrica, es importante controlar la concentración de fósforo en el depósito de níquel para que se encuentre en niveles relativamente reducidos. Preferentemente, los depósitos de níquel (o cobalto) y fósforo sin corriente eléctrica presentan menos que 6 % en peso de fósforo, del modo más preferido menos que 3 % en peso de fósforo. Del modo más preferido, en el caso de los circuitos impresos, la etapa de níquel sin corriente eléctrica comprende (i) una capa de níquel-boro sin corriente eléctrica para crear una capa muy fina de níquel que se puede metalizar sobre un baño de níquel-fósforo sin activación, seguido de (ii) un baño de níquel-fósforo sin corriente eléctrica sin ninguna necesidad de activación la superficie metálica con metal precioso. Otra alternativa preferida consiste en usar un baño de estaño de inmersión sin corriente eléctrica. Un baño de níquel-boro sin corriente eléctrica típico y útil en la presente invención es como se muestra a continuación:

Componente	Concentración (g/l)
Sulfato de níquel hexahidratado	4,9
Ácido málico	2,6
DMAB	1,18
Glicina	3,8
Agua	resto
pH = 4,9	

Un baño de níquel fósforo sin corriente eléctrica, de bajo contenido de fósforo, típico y útil en la presente invención es como se muestra a continuación:

Componente	Concentración (g/l)
Níquel (de sulfato de níquel)	6,0
Hipofosfito de sodio	45
Plomo (de acetato de plomo)	1,2 ppm
Tiourea	3 ppm

Preferentemente, el espesor total de níquel a metalizar sobre la superficie metálica es de 0,127 a 0,635 μm (de 5 a 25 micropulgadas).

- 5 Si se escoge estaño de inmersión o sin corriente eléctrica y la superficie metálica comprende cobre, el estaño metaliza de manera eficaz sobre las superficies de cobre sin activación alguna. Típicamente, los baños de estaño de inmersión y sin corriente eléctrica comprenden (i) iones estannosos, (ii) un ácido de solubilización tal como ácido fluorobórico o ácido metano sulfónico y (iii) tiourea. Una formulación útil de estaño de inmersión útil es:

Componente	Concentración (g/l)
Ácido fluorobórico	275
Fluoroboratoestannoso	6
Tiourea	80
Ácido tartárico	35

- 10 De manera sorprendente, se ha encontrado que por medio de la invención se pueden formar revestimientos de conversión de fosfato uniformes sobre superficies de estaño de inmersión (o sin corriente eléctrica), así como sobre superficies de níquel (o cobalto) sin corriente eléctrica si el contenido de fósforo de las superficies de níquel o cobalto es reducido (es decir, menos que 10 % en peso, preferentemente menos que 6 % en peso y del modo más preferido menos que 3 % en peso).

- 15 A continuación, se pone en contacto la superficie metálica metalizada con una composición de revestimiento de conversión de fosfato de manera que se cree el revestimiento de conversión de fosfato sobre la superficie metalizada. Preferentemente, el revestimiento de conversión de fosfato es un revestimiento de conversión de fosfato-cinc. Con el fin de que se forme de manera eficaz el revestimiento de conversión de fosfato sobre la
20 superficie metalizada, el baño de fosfato debe atacar a la superficie metalizada. Los inventores han encontrado que concentraciones elevadas de fósforo en el depósito de níquel (o cobalto) sin corriente eléctrica (por encima de aproximadamente 10 % en peso) inhibe la formación eficaz de un buen revestimiento de conversión de fosfato. Una composición típica y preferida del baño de revestimiento de conversión de fosfato es como se muestra a continuación:

Componente	Concentración (g/l)
Ácido fosfórico (75 %)	362
Óxido de cinc	14,65
Carbonato de calcio	0,5
Ácido nítrico	213,3
Sulfato de níquel	7,35
Bifluoruro de sodio	10,39
Nitrato de sodio	21,4
Agua	resto

- 25 Se diluye el concentrado anterior hasta 7 % en volumen con agua.

- El tiempo de contacto y la temperatura del baño de fosfato puede variar pero el tiempo de contacto es preferentemente de aproximadamente 1 a 10 minutos y la temperatura preferentemente es de 32 °C (90 °F) a 71 °C (160 °F). Típicamente, la composición de revestimiento de conversión de fosfato comprende (i) ácido fosfórico, (ii) ácido nítrico e iones fluoruro. Preferentemente, la composición de fosfato comprende iones de cinc. A este respecto, se hace referencia a la patente de EE.UU. N°. 4.838.957 de Miyamoto. Preferentemente, la composición de fosfato también comprende un compuesto de nitrilo, del modo más preferido una sal de nitrilo.

- 35 Tras la aplicación del revestimiento de conversión de fosfato, se seca la superficie y se puede unir de forma eficaz el material polimérico. En el caso de placas de circuito impresas, se tratan trazas de cobre y de aleación de cobre del circuito con el proceso de la invención y posteriormente se laminan con materiales poliméricos para formar las placas de circuito de multicapa. En el caso de bastidores para conductores o soportes para chips, se trata el bastidor para conductor o el soporte para chip total o parcialmente con el proceso de la presente invención y posteriormente
40 se encapsula con el material polimérico.

A continuación, se describe más la invención, por medio de los siguientes ejemplos:

Ejemplo I

- 45 Se procesaron una pieza de papel metalizado de cobre y una pieza de laminado de funda de revestimiento de cobre de la siguiente forma:

- (1) Micro-grabado químico durante 3 minutos a 38 °C (100 °F) en una disolución de agente de micro-grabado químico que comprende cloruro de cobre.
50 (2) Enjuague
(3) Activación durante 1 minuto a 38 °C (100 °F) en una disolución de 55 ppm de cloruro de paladio.

(4) Metalizado con níquel sin corriente eléctrica en la siguiente composición a 71 °C (160 °F) durante 1 minuto:

Componente	Concentración (g/l)
Níquel (de sulfato de níquel)	6,0
Hipofosfato de sodio	45
Plomo (de acetato de plomo)	1,2 ppm
Tiourea	3 ppm

(5) Enjuague

5 (6) Secado

Posteriormente se sometió a laminado el papel de metal hasta obtener el laminado de funda de revestimiento de cobre usando calor y presión por medio de entrelazado de varias láminas de pre-preg parcialmente curadas. Posteriormente, se sometieron a ensayo de pelado bandas de 2,54 cm de anchura (una pulgada) del papel de metal con los siguientes resultados:

10

Adhesión kg/cm (lb/pulgada)	Segundos a 228 °C (550 °F)
1,22 (6,8)	0
1,18 (6,6)	30
1,16 (6,5)	60

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie de metal, comprendiendo dicho proceso:
 - a. de manera opcional, poner en contacto la superficie metálica con un agente de micro-grabado químico;
 - b. poner en contacto la superficie metálica con una disolución de metalizado que se escoge entre el grupo que consiste en níquel sin corriente eléctrica, cobalto sin corriente eléctrica, estaño sin corriente eléctrica e estaño de inmersión de manera que el material escogido entre el grupo que consiste en níquel, cobalto y estaño se somete a metalizado sobre la superficie metálica para formar una superficie metalizada;
 - c. poner en contacto la superficie metalizada con una composición fosfatante, de manera que se forme un revestimiento de conversión de fosfato sobre la superficie metalizada, para formar una superficie metalizada revestida de conversión de fosfato; y posteriormente
 - d. unir el material polimérico a la superficie metalizada revestida de conversión de fosfato.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la superficie metálica comprende cobre.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material polimérico comprende epoxi.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la superficie metalizada comprende menos que 6 % en peso de fósforo antes de entrar en contacto con la composición de fosfato.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la superficie metalizada comprende menos que 3 % en peso de fósforo antes de entrar en contacto con la composición de fosfato.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la disolución de metalizado es una disolución de metalizado de inmersión o de estaño sin corriente eléctrica.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la superficie metalizada de níquel comprende menos que 6 % en peso de fósforo antes de entrar en contacto con la composición de fósforo.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la superficie metalizada de níquel comprende menos que 3 % en peso de fósforo antes de entrar en contacto con la composición de fósforo.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 7 ó 8, en el que el agente de micro-grabado químico se usa y en el que el agente de micro-grabado químico comprende cloruro cúprico.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 7 ó 8, en el que la etapa (b) comprende poner en contacto la superficie metálica con un baño de boro-níquel sin corriente eléctrica seguido de contacto con un baño de fósforo-níquel sin corriente eléctrica.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 7 ó 8, en el que la composición de fosfatante comprende iones de cinc.