

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 274**

51 Int. Cl.:

**B05D 7/14** (2006.01)

**B41M 5/00** (2006.01)

**H05K 3/06** (2006.01)

**C23F 1/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07751838 .9**

96 Fecha de presentación: **27.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2001603**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2008**

54 Título: **Proceso para crear un patrón sobre una superficie de cobre**

30 Prioridad:

**05.04.2006 US 398080**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**07.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**07.12.2012**

73 Titular/es:

**MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)  
245 FREIGHT STREET  
WATERBURY, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**SAWOSKA, DAVID;  
KROL, ANDREW M. y  
CASTALDI, STEVEN A.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 392 274 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**

Proceso para crear un patrón sobre una superficie de cobre

**5 Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para conformar una imagen o patrón sobre la superficie de cobre o sobre aleaciones de cobre. De manera específica, la invención se refiere a la conformación de dichos patrones usando una técnica de descarga de gota sobre la superficie de cobre o de una aleación de cobre que ha sido tratada para mejorar la resolución de la técnica de descarga de gota. El presente proceso resulta particularmente apropiado para la formación de circuitos impresos.

Las técnicas de descarga de gota tipificadas por medio de un método piezo, método térmico de chorro o una técnica continua de descarga de gota, se han conocido ampliamente para la impresión general y la creación de imágenes durante mucho tiempo. No obstante, la aplicación de estas técnicas a la formación de imágenes de circuitos impresos o semi-conductores es mucho más reciente. Intentos recientes a este respecto se describen en el documento de EE.UU. 6.861.377 y en el documento de EE.UU. 2005/0095356 A1.

La utilización de técnicas de descarga de gota para la formación de características de circuito requiere una resolución muy fina, estando algunos de los objetivos de resolución dentro del intervalo micrónico o sub-micrónico. Estos objetivos de resolución han resultado complicados de conseguir con las actuales técnicas de descarga de gota y equipamiento. De este modo, se han llevado a cabo esfuerzos para mejorar la resolución de las presentes técnicas, en particular sobre superficies de cobre necesarias para la formación de circuitos electrónicos.

Se sabe que diferentes variables afectan a la resolución de las técnicas de descarga de gota incluyendo: el diseño de la cabeza de impresión, el tamaño de la gota, el soporte lógico que acciona la cabeza de impresión, la proximidad de la cabeza de impresión a la superficie objeto de impresión y las propiedades del líquido que se imprime. Se han estudiado todos y cada uno de los factores anteriores en un intento de maximizar la resolución. No obstante, los objetivos de resolución en cuanto a la conformación de circuitos electrónicos que emplean las presentes técnicas todavía no se han visto satisfechos.

El documento de EE.UU. 2003/177639 describe un método y un aparato para producir circuitos impresos que utiliza métodos de impresión para aplicar una máscara patrón a un sustrato. La máscara patrón puede ser una máscara resistente al ataque químico o una máscara de metalizado.

Es un objetivo de la presente invención proponer un proceso que mejore la resolución de las técnicas de descarga de gota cuando se produce la impresión sobre superficies de cobre o de aleaciones de cobre.

**40 Sumario de la invención**

En el presente documento los inventores han descubierto que si, preferentemente, se somete a micro-ataque químico la superficie del cobre o de la aleación de cobre y posteriormente se trata con una sustancia orgánica capaz de rebajar la energía superficial de la superficie de cobre o capaz de convertir la superficie del cobre en una superficie más hidrófoba antes de la impresión, se mejora la resolución de la impresión posterior. De este modo, se describe un proceso para imprimir sobre una superficie que comprende cobre, comprendiendo dicho proceso:

1. de manera opcional, aunque preferentemente, poner en contacto la superficie con un agente de micro-ataque químico;
2. poner en contacto la superficie con una disolución acuosa de una sustancia orgánica capaz de rebajar la energía superficial de la superficie de cobre o capaz de hacer que la superficie de cobre sea más hidrófoba; y
3. imprimir sobre la superficie con un mecanismo de descarga de gota.

**Descripción detallada de la invención**

La invención comprende un proceso para imprimir sobre una superficie que comprende cobre, comprendiendo dicho proceso

1. de manera opcional, aunque preferentemente, poner en contacto la superficie con un agente de micro-ataque químico;
2. poner en contacto la superficie con una disolución acuosa de una sustancia orgánica capaz de rebajar la energía superficial de la superficie de cobre o capaz de hacer que la superficie de cobre sea más hidrófoba; y posteriormente
3. usar un mecanismo de descarga de gota para crear una imagen sobre la superficie por medio de impresión de una tinta o capa protectora orgánica sobre la superficie.

Típicamente, las superficies de cobre o de aleación de cobre usadas en la presente invención comprenden un laminado de funda de revestimiento de cobre usado en la producción de placas de circuitos impresos. Normalmente, estos laminados presentan un núcleo curado de epoxi, poliamida u otra resina similar (en ocasiones reforzada por medio de fibras de vidrio) con papel metalizado de cobre laminado sobre los lados opuestos del núcleo. Dichos laminados de funda de revestimiento de cobre se conocen ampliamente por su uso en la fabricación de circuitos impresos. Los laminados pueden ser rígidos o flexibles.

De manera opcional, aunque preferentemente, las superficies de cobre se someten a micro-ataque químico para conferir rugosidad a la superficie en la micro-escala. En general, los micro-ataques químicos resultan bien conocidos en el campo de los circuitos impresos. Micro-ataques químicos típicos útiles en la presente invención incluyen disoluciones acuosas de agua oxigenada y ácido sulfúrico o disoluciones acuosas de persulfato de sodio o amonio con ácido sulfúrico. Las concentraciones típicas del micro-ataque químico son (i) agua oxigenada a 10-100 g/l, (ii) persulfato de sodio a 25-250 g/l y (iii) ácido sulfúrico a 50-250 g/l. También se pueden usar otros micro-ataques químicos conocidos.

De acuerdo con la presente invención, las superficies de cobre se ponen en contacto con una disolución acuosa de una sustancia orgánica capaz de rebajar la energía superficial de la superficie de cobre o capaz de hacer que la superficie de cobre sea más hidrófoba. Preferentemente, la sustancia orgánica está seleccionada entre el grupo que consiste en ácidos grasos, ácidos resinosos y sus mezclas. Los ácidos grasos preferidos incluyen aceite de sebo. Los ácidos resinosos preferidos incluyen ácidos obtenidos a partir de resina de pino tal como ácido abiético. Estos ácidos grasos y/o ácidos resinosos se disuelven en agua y la disolución se usa para revestir las superficies de cobre antes de la impresión. La superficie orgánica se disuelve en agua, preferentemente, a una concentración de 0,05 a 2,0 g/l. El pH de la disolución acuosa de la sustancia orgánica se ajusta a preferentemente un valor de 7 a 14. Se puede incluir más de una sustancia orgánica en la disolución. También se pueden añadir disolventes orgánicos y ácidos y álcalis orgánicos e inorgánicos a la disolución acuosa.

Se pueden poner en contacto las superficies de cobre con la disolución acuosa de la sustancia orgánica por medio de inmersión, pulverización o inundación. Preferentemente, el tiempo de contacto es de 15 a 30 segundos. Preferentemente, la temperatura de contacto es de temperatura ambiente a 77 °C. Una vez que se ha puesto en contacto la superficie con la sustancia orgánica, preferentemente, se enjuaga con agua desionizada y se seca con aire forzado. En este momento, la superficie ya se encuentra lista para la impresión.

El método de impresión usado es una técnica de descarga de gota tal como piezo-impresión, impresión térmica de chorro o descarga continua de gota. En ocasiones, estos métodos son denominados de forma colectiva impresión por chorro de tinta. Para una discusión de estas diferentes técnicas de impresión, se remite al lector a las patentes de EE.UU. Nos. 6.715.871 y 6.754.551. También se hace referencia a las solicitudes de patente de EE.UU. publicadas Nos. 2005/0003645 A1 y EE.UU. 2005/0112906 A1.

En el presente documento, los inventores han preferido la una técnica de piezo-impresión y, en este sentido, han utilizado una impresora MacDermid Colorspan, Inc., modelo Display Maker 72 UVR. Las cabezas de impresión usadas en el modelo anterior son piezo-cabezas de chorro de tinta con las siguientes especificaciones: volumen de gota Ricoh Gen 3EM96 Channel 30 pL que opera hasta 80 °C y 20 KHz con una resolución nominal de 600 DPI.

Se puede usar una impresora de chorro de tinta para imprimir tintas o capas protectoras orgánicas sobre las superficies. Las tintas o las capas protectoras orgánicas pueden ser de tipo curada por calor o convección o pueden ser foto-sensibles y curado usando radiación actínica tal como luz ultravioleta. En el presente documento, los inventores prefieren capas protectoras orgánicas aptas para curado con luz ultra violeta. En cualquier caso, preferentemente, la tinta o la capa protectora orgánica presenta una viscosidad entre 0,005 y 0,015 Pa·s a la temperatura de operación.

En el presente documento, los inventores han preferido imprimir con una capa protectora orgánica que comprende oligómeros, monómero(s) y un foto-iniciador.

Oligómeros típicos incluyen acrilatos de uretano, acrilatos de poliéster, acrilatos epoxi y acrilatos ácidos.

Los monómeros típicos incluyen acrilatos mono y multifuncionales tales como acrilato de isobornilo, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado y ésteres ácidos.

Los foto-iniciadores útiles incluyen acetofenonas tales como 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-4-(A-morfolinil)fenil-1-butanona, 2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona, tioxantonas tales como tioxantona de isopropilo y cetales tales como bencil dimetil cetona. Las composiciones típicas de capa protectora orgánica foto-sensible se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 6.322.952; 6.475.702 y 6.136.507, cuyas consideraciones se incorporan por referencia en su totalidad en el presente documento. Si se usa una capa protectora orgánica foto-sensible, típicamente, se une una fuente de radiación actínica, tal como luz ultra violeta, al carro que sujeta la cabeza de impresión de manera que el proceso de curado tenga lugar poco después de las gotas hayan sido sometidas a impresión.

Los inventores piensan que el tratamiento de las superficies de cobre con el proceso de la presente invención antes de la impresión modifica las propiedades de las superficies de cobre de manera que se mejora la retención de las gotas sobre la superficie, con menos dispersión, y por tanto se mejora la resolución.

5 Se pretende que el siguiente ejemplo sea ilustrativo pero no limitante.

**EJEMPLO 1**

10 Se tomaron dos piezas de laminado de funda de revestimiento de cobre. Se imprimió una pieza directamente con una línea y con un patrón espaciado usando una impresora MacDemid Colorspan modelo Display Maker 72 UVR y una capa protectora foto-sensible orgánica que comprendía:

Componente	Porcentaje en peso
Genomer 1122 <sup>1</sup>	17,39
Sartomer SR454 <sup>2</sup>	10,43
Sartomer SR306 <sup>2</sup>	17,43
Sartomer SR506 <sup>2</sup>	20,83
Sartomer CD9050 <sup>2</sup>	9,57
Sartomer CN147 <sup>2</sup>	13,51
Irgacure 369 <sup>3</sup>	1,74
Irgacure 907 <sup>3</sup>	6,96
Speedcure ITX <sup>4</sup>	1,74
Colorante de violeta cristal	0,40

1. Disponible en Rahn USA Corp.  
 2. Disponible en Sartomer Company  
 3. Disponible en Ciba-Geigy Company  
 4. Disponible en Aceto Chemical Corp.

15 Se determinó que la resolución por medio de examen microscópico visual fue de aproximadamente 15 milésimas de pulgada (25,4 micrómetros). La Figura 1 es un micro-fotografía de la línea impresa sobre la primera superficie de cobre.

20 En primer lugar, se trató la segunda pieza de laminado de capa protectora de cobre con el siguiente proceso antes de la impresión de la misma forma, con el mismo equipamiento y con la misma capa protectora orgánica que la primera pieza:

1. Micro-ataque químico en una disolución acuosa de 25 g/l de agua oxigenada y 100 g/l de ácido sulfúrico a 32 °C durante 2 minutos.
- 25 2. Enjuague con agua desionizada.
3. Inmersión en una disolución acuosa de 0,5 g/l de aceite de sebo a pH de 12.
4. Enjuague con agua desionizada.
- 30 5. Secado con aire forzado.

35 Se determinó que la resolución por medio de examen microscópico visual fue de aproximadamente 0,076 mm. La Figura 2 es un micro-fotografía de la línea impresa sobre la segunda superficie de cobre.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para imprimir sobre una superficie que comprende cobre, comprendiendo dicho proceso:
  - 5 a. poner en contacto la superficie con una disolución acuosa que comprende una sustancia orgánica seleccionada entre el grupo que consiste en ácidos grasos, ácidos resinosos y mezclas de los anteriores, y posteriormente
  - b. imprimir una tinta o capa protectora orgánica sobre la superficie usando un mecanismo de descarga de gota.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sustancia orgánica comprende un aceite de sebo.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la tinta o la capa protectora orgánica comprende una capa protectora orgánica foto-sensible.
- 15 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la capa protectora orgánica tiene una viscosidad de 0,005 a 0,015 Pa·s.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que la superficie se pone en contacto con un agente de micro-ataque químico antes de ponerse en contacto con una disolución acuosa de un anti-deslustrante orgánico.
- 20 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4 en el que el mecanismo de descarga de gota comprende una cabeza de impresión montada sobre un carro móvil y en el que la cabeza de impresión está seleccionada entre el grupo que consiste en cabezas de piezo-impresión, cabezas de impresión térmica de chorro y cabezas de impresión de descarga continua de gotas.
- 25 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que también se monta una fuente de radiación actínica sobre el carro móvil.

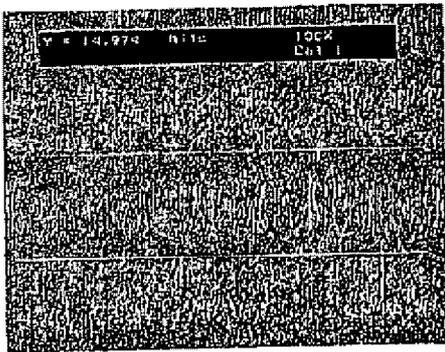


Figura 1

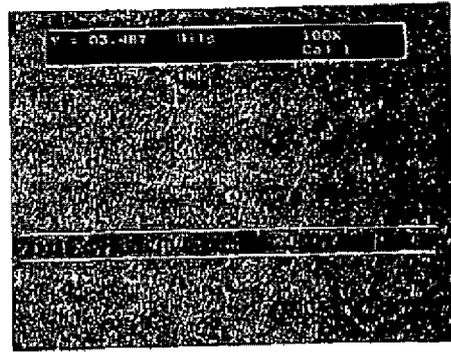


Figura 2