

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 207**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/52** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

**C23F 1/18** (2006.01)

**H05K 3/38** (2006.01)

**C08G 12/32** (2006.01)

**C08G 12/42** (2006.01)

**C09D 5/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2005 E 05772093 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **13.06.2007 EP 1794351**

54 Título: **Composición de pos-inmersión de melamina-formaldehído para mejorar la adhesión de metal a polímero**

30 Prioridad:

**30.09.2004 US 956912**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.01.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FERRIER, DONALD, R.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 394 207 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 de pos-inmersión de melamina-formaldehído para mejorar la adhesión de metal a polímero

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para mejorar la adhesión entre un metal y materiales poliméricos, en particular en la fabricación de tarjetas de circuito impreso de multi-capa.

10 **Antecedentes de la invención**

Los circuitos impresos que contienen una o más capas intermedias de circuito cuentan con un uso prominente en la actualidad a medida que aumenta la demanda de ahorro de más y más peso y espacio en los dispositivos electrónicos.

15 En la fabricación típica de un circuito impreso de multi-capa, en primer lugar se preparan las capas intermedias de circuito que presentan patrón por medio de un proceso en el cual se somete a formación de patrón un material de sustrato dieléctrico de funda de revestimiento de papel metalizado de cobre con una capa protectora en la imagen positiva de patrón de circuito deseado, seguido de ataque químico del cobre expuesto. Tras la retirada de la capa protectora, se queda el patrón deseado de circuito de cobre.

20 Se montan una o más capas intermedias de circuito de un tipo o tipos particulares de patrón de circuito, así como capas intermedias de circuito que podrían constituir planos de conexión a tierra y planos de alimentación, para dar lugar a un circuito de multi-capa mediante la interposición de una o más capas de material de sustrato dieléctrico parcialmente curado (denominadas capas "pre-preg") entre las capas intermedias de circuito, con el fin de formar un material compuesto de capas intermedias de circuito alternas y material de sustrato dieléctrico. Posteriormente, se somete el material compuesto a calor y presión para curar el material de sustrato parcialmente curado y lograr la unión con las capas intermedias de circuito. A continuación, el material compuesto curado de este modo presenta un número de orificios pasantes agujereados a través del mismo, que posteriormente son sometidos a metalizado para proporcionar un medio que permita interconectar de manera conductiva todas las capas del circuito. Durante el transcurso del proceso de metalizado de los orificios pasantes, típicamente se forman los patrones deseados del circuito sobre las capas que miran hacia al exterior del material compuesto de multi-capa.

25 Un enfoque alternativo a la formación de tarjetas de circuito impreso de multi-capa es por medio de técnicas de circuito de laminador superficial o aditivas. Estas técnicas comienzan con un sustrato no conductor, sobre el cual se depositan de forma aditiva los elementos del circuito. Se consiguen capas adicionales mediante la aplicación repetida de un revestimiento apto para formación de imágenes sobre el circuito y mediante la deposición de los elementos de circuito adicionales sobre el revestimiento apto para formación de imágenes.

30 Durante mucho tiempo se ha conocido que la resistencia de la unión adhesiva formada entre el metal de cobre de las capas intermedias del circuito y las capas de pre-preg curadas, u otros revestimientos no conductores, en contacto con las mismas deja bastante que desear, con el resultado de que el material compuesto de multi-capa curado o el revestimiento es susceptible de deslaminado durante el procesado posterior y/o el uso. En respuesta a este problema, se han desarrollado varias técnicas para conformar una capa de óxido de cobre, tal como por medio de oxidación química de las superficies de cobre, sobre las superficies de cobre de las capas intermedias del circuito (antes de montarlas con las capas de pre-preg para dar lugar al material compuesto de multi-capa). En este sentido los primeros esfuerzos (denominados promotores de adhesión de "óxido negro") produjeron una mejora bastante mínima de la unión de las capas intermedias del circuito con las capas de sustrato dieléctrico en el circuito final de multi-capa, en comparación con la obtenida sin la provisión de óxido de cobre. Variaciones posteriores de la técnica de óxido negro incluyeron métodos en los cuales 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 sirve como promotor de adhesión, tal como se describe por parte de A. G. Osborne, "An Alternate Route To Red Oxide For Inner Layers", PC Fab. Agosto, 1984, así como las variaciones que implican la formación directa de promotor de adhesión de óxido rojo, habiéndose obtenido diferentes grados de éxito. La mejora más notable en la presente técnica viene representada por medio de las patentes de Estados Unidos Nos. 4.409.037 y 4.844.981 de Landau, e implica óxidos formados a partir de composiciones oxidantes de contenido relativamente bajo de cobre cáustico/ contenido de clorito relativamente elevado, y que dan lugar a resultados sustancialmente mejorados en la adhesión de las capas intermedias del circuito.

35 40 45 50 55 60 65 Como se ha comentado anteriormente, se proporciona un material compuesto de circuito de multi-capa, curado y montado con orificios pasantes que precisan metalizado con el fin de servir como medio conductor de interconexión de las capas del circuito. El metalizado de los orificios pasantes implica etapas eliminación de la resina existente en las superficies de los orificios, activación catalítica, deposición de cobre no electrolítica, deposición de cobre electrolítica y similares. Muchas de estas etapas de proceso implican el uso de medios, tales como ácidos, que son capaces de disolver el revestimiento de promotor de adhesión de óxido de cobre de las partes de las capas intermedias del circuito expuestas o próximas al orificio pasante. Esta disolución localizada del óxido de cobre, que

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

5 El fenómeno de "anillo rosa" resulta bien conocido en la técnica y se han llevado a cabo esfuerzos intensos en cuanto a búsqueda de un proceso de fabricación de circuitos impresos de multi-capa que no sea susceptible de dicho deslaminado localizado. Un enfoque sugerido ha consistido en proporcionar un óxido de cobre de promoción de adhesión en forma de revestimiento grueso con el fin de retardar su disolución durante el procesado posterior, simplemente en virtud del volumen de arrufo del óxido de cobre presente. No obstante, esto se vuelve esencialmente  
10 contra-productivo, ya que el revestimiento de óxido de cobre más grueso resulta menos eficaz como promotor de la adhesión en sí mismo. Otras sugerencias relativas a la optimización de las condiciones de prensado/curado para el montaje del material compuesto de multi-capa únicamente han conseguido un éxito limitado.

15 Otros enfoques a este problema han supuesto el pos-tratamiento del óxido de cobre con un revestimiento de promotor de adhesión antes de montar las capas intermedias del circuito y las capas de pre-preg para dar lugar al material compuesto de multi-capa. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N°. 4.775.444 de Cordani describe un proceso en el cual, en primer lugar, se proporciona un revestimiento de óxido de cobre sobre las superficies de cobre de las capas intermedias del circuito y posteriormente se ponen en contacto con una disolución acuosa de ácido crómico antes de que las capas intermedias del circuito se incorporen al montaje de multi-capa. El tratamiento sirve  
20 para estabilizar y/o proteger el revestimiento de óxido de cobre frente a la disolución en el medio ácido que se encuentra presente en las etapas posteriores de procesado (por ejemplo, metalizado de orificios pasantes), minimizando de este modo las posibilidades de deslaminado/anillo rosa.

25 Las patentes de Estados Unidos N°. 4.642,161 de Akahoshi y col., la patente de Estados Unidos N°. 4.902.551 de Nakaso y col. y la patente de Estados Unidos N°. 4.981.560 de Kajihara y col., y un número de referencias citadas en las mismas, se refieren a procesos en los cuales, en primer lugar, se tratan las superficies de cobre de las capas intermedias del circuito, antes de la incorporación de las capas intermedias del circuito al montaje del circuito de multi-capa, con el fin de proporcionar un revestimiento de superficie de óxido de cobre de promoción de la adhesión. Posteriormente, el óxido de cobre formado de este modo es reducido a cobre metálico usando agentes reductores y  
30 condiciones particulares. Como consecuencia de ello, el montaje de multi-capa que emplea dichas capas intermedias de circuito no evidencia la formación de anillo rosa alguno ya que el óxido de cobre no se encuentra presente para disolución localizada y exposición localizada del cobre subyacente en el procesado posterior del orificio pasante. Como en el caso de las otras técnicas comentadas anteriormente, sin embargo, los procesos de este tipo dejan dudas en cuanto a la adhesión que se puede lograr entre las capas de substrato dieléctrico y las  
35 capas intermedias del circuito de cobre metálico. Esto se hace particularmente patente en estos procesos de reducción ya que la superficie de unión del circuito no sólo es de cobre metálico, sino que también presenta el cobre metálico en diferentes fases (es decir, (1) cobre procedente de la reducción de óxido de cobre sobre (2) cobre del papel metalizado de cobre), que son susceptibles de separación/deslaminado a lo largo de la frontera de fases.

40 De manera similar, las patentes de Estados Unidos Nos. 4.997.722 y 4.887.516 de Adler implican la formación de un revestimiento de óxido de cobre sobre las superficies de cobre de las capas intermedias del circuito, seguido de 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 (siendo reducidas en su lugar hasta óxido cuproso hidratado o hidróxido cuproso), y estas especies se disuelven  
45 posteriormente en un ácido no oxidante, que no ataca o disuelve las partes ya reducidas hasta cobre metálico. Como tal, el montaje de multi-capa que emplea dichas capas intermedias de circuito no evidencia la formación de anillo rosa ya que no existe óxido de cobre presente para la disolución localizada, y la exposición localizada del cobre subyacente, en el procesado posterior de los orificios pasantes. De nuevo, sin embargo, los problemas pueden surgir en términos de adhesión entre las capas dieléctricas y las capas intermedias de circuito de cobre metálico, en primer  
50 lugar porque la superficie de unión es cobre metálico, y en segundo lugar por que el cobre metálico se encuentra presente de forma predominante en fases distintas (es decir, (1) cobre procedente de la reducción de óxido de cobre sobre (2) cobre del papel metalizado de cobre), una situación susceptible de separación/deslaminado a lo largo de la frontera de fases.

55 La patente de Estados Unidos N°. 5.289.630 de Ferrier y col., revela un proceso por medio del cual se forma una capa de promoción de la adhesión de óxido de cobre sobre los elementos del circuito seguido de una 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 Estados Unidos relacionada N°. 5.800.859) describe un proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a la superficie metálica, que implica poner el contacto la superficie metálica 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 De igual forma, la patente de Estados Unidos N°. 5.869.130 de Ferrier describe un proceso para mejorar la adhesión de un material polimérico a una superficie metálica, que implica tratar la superficie metálica con una composición que

comprende un oxidante, un ácido, un inhibidor de corrosión, una fuente de iones de haluro y, de manera opcional, un polímero soluble en agua.

5 La patente de Estados Unidos N°. 6.554.948 de Ferrier describe una composición de promoción de la adhesión para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a una superficie metálica, en la que la composición de promoción de adhesión comprende un oxidante, un ácido, un inhibidor de corrosión, un benzotriazol con un grupo aceptor de electrones en la posición 1, siendo el grupo aceptor de electrones un grupo aceptor de electrones más fuerte que un grupo de hidrógeno, y de manera opcional, una fuente de especies que mejoran la adhesión seleccionadas entre el grupo que consiste en molibdatos, tungstatos, tantalatos, niobatos, vanadatos, isopoli o heteropoli ácidos de molibdeno, tungsteno, tántalo, niobio, vanadio y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

15 Las patentes de Estados Unidos Nos. 6.616.976, 6.743.303 y 6.752.878 de Montano y col, pretenden mejorar la unión entre el polímero y las superficies metálicas por medio de la utilización de diferentes pos-tratamientos, posteriores a la composición convencional de promoción de adhesión. Cada una de las presentes patentes describe un pos-tratamiento diferente - la patente 6.616.976 describe una composición de resina epoxi, la patente 6.743.303 describe una composición humectante de organo-silicio y la patente 6.752.878 describe una composición humectante acuosa.

20 La patente de Estados Unidos N°. 3.877.998 de Guhde describe el tratamiento de superficies de aluminio y galvanizadas de metal ferroso con una disolución acuosa de una composición de melamina-formaldehído.

25 Como se puede ver de forma sencilla, mientras que se han descrito numerosos procesos para mejorar la integridad de unión entre una superficie metálica y un material polimérico, todavía resultan necesarias, en la industria de los tarjetas de circuito impreso, mejoras adicionales de las propiedades adhesivas entre el metal y el material polimérico desde el punto de vista de la fabricación de tarjetas de circuito impreso.

### Sumario de la invención

30 Es un objeto de la presente invención mejorar la integridad de unión entre una superficie metálica y un material polimérico, especialmente durante la fabricación de tarjetas de circuito impreso.

La presente invención va destinada a un proceso de acuerdo con la reivindicación 1.

35 Las características preferidas se definen en las reivindicaciones adjuntas.

También se describe en el presente documento una composición acuosa de pos-inmersión que se puede usar en el proceso de la invención. De manera general, la composición de pos-inmersión de melamina y formaldehído comprende un ácido, un agente de ajuste de pH y una cantidad eficaz de un producto de reacción de melamina-formaldehído.

40 Típicamente, el producto de reacción de melamina-formaldehído se forma por medio de:

45 disolver melamina en una disolución acuosa de formaldehído;  
añadir un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina, etilenglicol y metanol;  
añadir un ácido seleccionado entre el grupo de ácido acético y ácido sulfúrico;  
diluir la disolución con agua; y

ajustar el pH de la disolución con un agente de ajuste de pH.

### 50 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención está destinada a un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie metálica que comprende las etapas de:

55 a) poner en contacto la superficie metálica con una composición de promoción de la adhesión que comprende ácido sulfúrico, un oxidante y un inhibidor de corrosión; y  
b) posteriormente poner en contacto la superficie metálica con una composición acuosa de pos-inmersión de polímero de formaldehído y amina.

60 Posteriormente, el material polimérico se une a la superficie metálica preparada.

65 El proceso propuesto resulta particularmente apropiado para la fabricación de tarjetas de circuito impreso de multi-capa. En primer lugar, se trata el circuito metálico (normalmente de cobre) de las capas intermedias con una composición apropiada de promoción de la adhesión. Posteriormente, se trata el circuito metálico con la nueva composición de pos-inmersión de la invención. Después del tratamiento, se unen las capas intermedias junto con los materiales poliméricos tal como los pre-pregs o los dieléctricos aptos para formación de imágenes, dando lugar a la

tarjeta de circuito impreso de multi-capas.

La superficie metálica objeto de tratamiento comprende cobre o aleaciones de cobre. El material polimérico está seleccionado entre materiales de pre-preg, dieléctricos aptos para la formación de imágenes, resinas aptas para la formación de imágenes fotográficas, máscaras de soldadura, adhesivos y capas protectoras poliméricas de ataque químico.

Como se ha comentado anteriormente, en primer lugar se pone en contacto la superficie metálica con una composición de promoción de la adhesión, que típicamente comprende un ácido, un oxidante y un inhibidor de corrosión, para formar una superficie revestida de conversión micro-áspera.

El ácido utilizado en la composición de promoción de la adhesión puede ser cualquier ácido que sea estable en la matriz, sin embargo, los inventores han encontrado que los ácidos minerales resultan particularmente preferidos. El ácido sulfúrico es especialmente preferido.

El oxidante usado en la composición de promoción de adhesión puede comprender cualquier oxidante que sea capaz de oxidar la superficie metálica de la matriz de la composición de promoción de la adhesión. Los inventores han encontrado que el agua oxigenada y los persulfatos son oxidantes particularmente preferidos para su uso en el proceso de la invención, siendo el agua oxigenada el oxidante más preferido.

Los inhibidores de corrosión que se pueden usar en la composición de promoción de la adhesión pueden ser cualquier número de inhibidores de corrosión que se usan comúnmente en la técnica. Inhibidores de corrosión apropiados incluyen, sin limitación, triazoles, benzotriazoles, tetrazoles, imidazoles, bencimidazoles y mezclas de los anteriores. Los benzotriazoles resultan particularmente preferidos.

La superficie metálica se puede tratar con la composición de promoción de la adhesión de varias formas, incluyendo inmersión, pulverización o inundación. La temperatura de la composición de promoción de la adhesión durante el tratamiento puede variar de 27 °C a 66 °C (de 80 °F a 150 °F), pero es preferentemente de 32 °C a 49 °C (de 90 °F a 120 °F). El tiempo de tratamiento varía dependiendo de la temperatura y del método de tratamiento, pero puede variar de 15 segundos a 15 minutos y es preferentemente de 1 minuto a 2 minutos.

Una vez que la superficie metálica ha sido tratada con la composición de promoción de la adhesión, la superficie metálica se pone en contacto con la composición acuosa de pos-inmersión de la invención.

Típicamente, la composición acuosa de pos-inmersión de la invención comprende:

- a) ácido fosfórico;
- b) un agente de ajuste de pH; y
- c) una cantidad eficaz de un polímero de producto de reacción de formaldehído y amina.

El polímero de producto de reacción de amina-formaldehído se prepara por medio de:

- disolver una amina en una disolución acuosa de formaldehído;
- añadir un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina, etilenglicol y metanol;
- añadir un ácido seleccionado entre el grupo de ácido acético y ácido sulfúrico;
- diluir la disolución con agua; y
- ajustar el pH de la disolución con un agente de ajuste de pH.

El agente de ajuste de pH apropiado es hidróxido de sodio, aunque también se conocen otros agentes de ajuste de pH apropiados por parte de los expertos en la técnica. Preferentemente, el polímero de producto de reacción de amina-formaldehído se ajusta a un valor de pH de 10 a 12 con hidróxido de sodio. Preferentemente, la amina usada en la reacción para la formación del polímero es melamina.

Posteriormente, se prepara la composición acuosa de pos-inmersión por medio de mezcla de una cantidad eficaz del producto de reacción de amina-formaldehído con ácido fosfórico y un agente de ajuste de pH.

Típicamente, el pH de la disolución acuosa de pos-inmersión se mantiene entre 5 y 14, preferentemente entre 11 y 14, más preferentemente entre 12 y 13.

Típicamente, la temperatura de la disolución acuosa de pos-inmersión se mantiene entre 10 y 66 °C (50 y 150 °F), más preferentemente entre 27 y 54 °C (80 y 130 °F) y más preferentemente entre 43 y 49 °C (110 y 120 °F).

Una vez que la superficie metálica ha sido tratada con la composición de promoción de la adhesión y la composición acuosa de pos-inmersión de la invención, posteriormente se une la superficie metálica al material polimérico.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención pero no deberían tomarse como limitantes.

Se usaron los siguientes materiales de prepreg comerciales en los ejemplos: Nelco® N4000-13 y N4000-11, disponibles en Park Nelco; Getek® serie T Prepreg, disponible en Polyclad Laminates, Inc.; Hitachi® Halogen Free MCL-337G(N), disponible en Hitachi Chemical Co, America, Ltd.; y Isola® FR406, disponible en Isola Laminate Systems Corp.

5

**Ejemplo 1**

Se cocieron de forma intensa 12,6 gramos de melamina y 25 ml de formaldehído (disolución acuosa de 37%) hasta que la melamina se disolvió por completo. Se enfrió la disolución y se añadieron 45 gramos de trietanolamina con buena mezcla, y posteriormente se añadieron 10 ml de ácido acético glacial. Se mantuvo la mezcla en aproximadamente 71 °C (aproximadamente 160 °F) con mezcla durante veinte minutos. A continuación se enfrió la mezcla, se diluyó con agua hasta 200 ml y se ajustó el pH hasta aproximadamente 12 con una disolución de 50% en peso de hidróxido de sodio.

Posteriormente se preparó una composición de pos-inmersión por medio de neutralización de una disolución de 20 ml/l de ácido fosfórico hasta un valor de pH de 7,5 con una disolución de 50% en peso de hidróxido de sodio, y posteriormente se añadieron 25 ml/l del producto de formaldehído y melamina. El pH final de la composición de pos-inmersión fue de aproximadamente 8,3.

Se limpiaron los paneles de funda de revestimiento de cobre y papeles metalizados de cobre (de 35,6 µm (1,4 milésimas de pulgada) de espesor) y se trataron con una composición de promoción de la adhesión del tipo usado para la promoción de la adhesión de cobre a polímero para la fabricación de circuitos impresos, que comprendía ácido sulfúrico, agua oxigenada y benzotriazol. Se retiraron aproximadamente 1,14 µm (45 micropulgadas) de cobre en el baño de promoción de la adhesión.

25

Tras un enjuague, se secaron parte de los paneles de funda de revestimiento de cobre y de los papeles metalizados de cobre y se procesaron el resto de paneles de funda de revestimiento de cobre y papeles metalizados de cobre con una disolución de pos-inmersión de melamina y formaldehído a temperatura ambiente durante un período de aproximadamente 1 minuto, y posteriormente se lavaron y se secaron.

30

A continuación, se cocieron los paneles de funda de revestimiento de cobre y los papeles metalizados y se laminaron con materiales de pre-preg comerciales. Se formaron bandas anchas de 2,54 cm (una pulgada) sobre el lado del papel metalizado de estos paneles y se midieron las resistencias de pelado tras la inmersión en soldadura (288 °C (550 °F)) durante cero, treinta y sesenta segundos. Se compararon las resistencias de pelado de los papeles metalizados tratados con la pos-inmersión con las resistencias de pelado obtenidas con papeles metalizados tratados en el mismo baño de promoción de la adhesión pero sin tratamiento de pos-inmersión. La Tabla 1 presenta los resultados.

35

**Tabla 1. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepreg tras la inmersión en soldadura**

40

Material de Prepreg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión
Nelco® N4000-13	39,3 (2,2)	75,0 (4,2)	57,2 (3,2)	80,4 (4,5)	62,6 (3,5)	80,4 (4,5)
Getek® serie-T Prepreg	92,9 (5,2)	128,7 (7,2)	44,7 (2,5)	125,1 (7,0)	26,8 (1,5)	116,2 (6,5)

**Ejemplo 2**

Se preparó una composición de pos-inmersión usando la misma resina de melamina/formaldehído que en el ejemplo 1, pero a una concentración de 6 ml/l y un pH de aproximadamente 5.

45

Se procesaron paneles de funda de revestimiento de cobre y papeles metalizados y se midieron las resistencias de pelado como se ha comentado anteriormente en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

50

**Tabla 2. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepreg tras la inmersión en soldadura**

Material de Prepreg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión
Nelco® N4000-13	44,7 (2,5)	67,9 (3,8)	57,2 (3,2)	67,9 (3,8)	62,6 (3,5)	71,5 (4,0)
Getek® serie-T Prepreg	116,2 (6,5)	139,4 (7,8)	57,2 (3,2)	128,7 (7,2)	39,3 (2,2)	110,8 (6,2)

**Ejemplo 3**

5 Se cocieron de forma intensa 25,2 gramos de melamina y 50 ml de formaldehído (disolución acuosa de 37%) hasta que la melamina se disolvió por completo. Se enfrió la disolución y se añadieron 135 gramos de trietanolamina con buena mezcla, y posteriormente se añadieron 20 ml de ácido acético glacial con mezcla. Se calentó la mezcla a  
10 aproximadamente 66 °C (aproximadamente 150 °F) con mezcla durante veinte minutos. A continuación se enfrió la mezcla, se mezcló con 100 ml de agua y se ajustó el pH hasta aproximadamente 10,5 con una disolución de hidróxido de sodio de 50%. Posteriormente, se diluyó la disolución hasta 500 ml.

15 Se preparó una composición de pos-inmersión por medio de neutralización de 20 ml/l de ácido fosfórico hasta un valor de pH de 12,0 con hidróxido de sodio y posteriormente mediante la adición de 40 ml/l del producto de formaldehído y melamina. Se mantuvo la temperatura de la composición de pos-inmersión en 49 °C (120 °F) y se procesaron los núcleos de cobre y los papeles metalizados como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepreg tras la inmersión en soldadura**

Material de Prepreg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión
Nelco® N4000-13	57,3 (3,2)	128,7 (7,2)	128,7 (7,2)	134,1 (7,5)	26,8 (1,5)	53,6 (3,0)
Getek® serie- T Prepreg	128,7 (7,2)	134,1 (7,5)	71,5 (4,0)	128,7 (7,2)	44,7 (2,5)	110,8 (6,2)
Hitachi® Halogen Free MCL-337 G(N)	26,8 (1,5)	53,6 (3,0)	26,8 (1,5)	53,6 (3,0)	32,2 (1,8)	44,7 (2,5)

**Ejemplo 4**

25 Se mezclaron 25,2 gramos de melamina y 50 ml de formaldehído (disolución acuosa de 37%) y posteriormente se añadieron 6 gotas de una disolución de hidróxido de sodio de 50% en peso. Se coció la mezcla hasta que la melamina se hubo disuelto por completo. Se enfrió la disolución y se añadieron 200 gramos de etilenglicol con buena mezcla, y posteriormente se añadieron 2 ml de ácido acético glacial con mezcla. Se mantuvo la mezcla a una temperatura de aproximadamente 66 °C (aproximadamente 150 °F) con mezcla durante veinte minutos. A  
30 continuación se enfrió la mezcla y se neutralizó hasta un valor de pH de aproximadamente 11,5 con una disolución de hidróxido de sodio de 50% en peso y posteriormente se diluyó hasta 500 ml.

35 Se preparó una composición de pos-inmersión por medio de neutralización de 20 ml/l de ácido fosfórico hasta un valor de pH de 13,0 con hidróxido de sodio y posteriormente mediante la adición de 40 ml/l del producto de formaldehído y melamina. Se mantuvo la temperatura de la composición de pos-inmersión en 49 °C (120 °F) y se procesaron los núcleos de cobre y los papeles metalizados como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepreg tras la inmersión en soldadura**

Material de Prepreg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión
Nelco® N4000-13	44,7 (2,5)	85,8 (4,8)	53,6 (3,0)	92,9 (5,2)	57,2 (3,2)	98,3 (5,5)
Nelco® N4000-11	44,7 (2,5)	71,5 (4,0)	57,2 (3,2)	67,9 (3,8)	57,2 (3,2)	67,9 (3,8)
Hitachi® Halogen Free MCL-337 G(N)	39,3 (2,2)	53,6 (3,0)	44,7 (2,5)	53,6 (3,0)	39,3 (2,2)	53,6 (3,0)

**Ejemplo 5**

Se rebajó el pH de la pos-inmersión preparada en el Ejemplo 4 hasta un valor de 12,4 y se añadieron 20 ml/l de producto de reacción de melamina/formaldehído. Se mantuvo la temperatura de la composición de pos-inmersión en aproximadamente 49 °C (aproximadamente 120 °F), y se procesaron los núcleos de cobre y los papeles metalizados como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepreg tras la inmersión en soldadura**

Material de Prepreg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión
Nelco® N4000-13	44,7 (2,5)	98,3 (5,5)	62,6 (3,5)	92,9 (5,2)	71,5 (4,0)	89,4 (5,0)
Nelco® N4000-11	44,7 (2,5)	75,0 (4,2)	57,2 (3,2)	75,0 (4,2)	57,2 (3,2)	71,5 (4,0)
Hitachi® Halogen Free MCL-337 G(N)	32,2 (1,8)	71,5 (4,0)	44,7 (2,5)	75,0 (4,2)	44,7 (2,5)	57,2 (3,2)

**Ejemplo 6**

Se mezclaron 25,2 gramos de melamina y 50 ml de formaldehído (disolución acuosa de 37%) y 2 ml de disolución de hidróxido de sodio de 50%. Se coció la mezcla hasta que la melamina se hubo disuelto por completo. Se enfrió la disolución y se añadieron 200 gramos de etilenglicol con mezcla completa. Posteriormente se añadió ácido sulfúrico concentrado para ajustar el pH a un valor de 1 y se mantuvo la mezcla a una temperatura de aproximadamente 38 °C (aproximadamente 100 °F) durante una hora con agitación ocasional. A continuación se enfrió la mezcla y se neutralizó hasta un valor de pH de aproximadamente 12,0 con una disolución de hidróxido de sodio de 50% en peso. Posteriormente se diluyó la disolución hasta 500 ml.

Se preparó una composición de pos-inmersión por medio de neutralización de 20 ml/l de ácido fosfórico hasta un valor de pH de 12,4 con hidróxido de sodio y posteriormente mediante la adición de 40 ml/l del producto de formaldehído y melamina. Se mantuvo la temperatura de la composición de pos-inmersión en 49 °C (120 °F) y se procesaron los núcleos de cobre y los papeles metalizados como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

**Tabla 6. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepreg tras la inmersión en soldadura**

Material de Prepreg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión
Nelco® N4000-13	44,7 (2,5)	89,4 (5,0)	57,2 (3,2)	85,8 (4,8)	62,6 (3,5)	80,4 (4,5)
Isola® FR406	85,8 (4,8)	98,3 (5,5)	53,6 (3,0)	80,4 (4,5)	32,2 (1,8)	39,3 (2,2)



Material de Prepeg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos- inmersión	Pos- inmersión	Sin pos- inmersión	Pos- inmersión	Sin pos- inmersión	Pos- inmersión
Hitachi® Halogen Free MCL-337 G(N)	32,2 (1,8)	57,2 (3,2)	44,7 (2,5)	71,5 (4,0)	44,7 (2,5)	53,6 (3,0)

**Ejemplo 7**

5 Se añadieron 40 ml/l de producto de reacción de melamina/formaldehído del Ejemplo 6 a la composición de pos-inmersión del Ejemplo 6. Se procesaron los núcleos de cobre y los papeles metalizados como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 7.

**Tabla 7. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepeg tras la inmersión en soldadura**

Material de Prepeg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos- inmersión	Pos- inmersión	Sin pos- inmersión	Pos- inmersión	Sin pos- inmersión	Pos- inmersión
Nelco® N4000-13	44,7 (2,5)	103,7 (5,8)	57,2 (3,2)	85,8 (4,8)	62,6 (3,5)	80,4 (4,5)
Isola® FR406	85,8 (4,8)	98,3 (5,5)	53,6 (3,0)	92,3 (5,2)	32,2 (1,8)	57,2 (3,2)
Hitachi® Halogen Free MCL-337 G(N)	32,2 (1,8)	53,6 (3,0)	44,7 (2,5)	71,5 (4,0)	44,7 (2,5)	53,6 (3,0)

**Ejemplo 8**

15 Se mezclaron 25,2 gramos de melamina y 50 ml de formaldehído (disolución acuosa de 37%) y 0,5 ml de disolución de hidróxido de sodio de 50%. Se coció la mezcla hasta que la melamina se hubo disuelto por completo y posteriormente se enfrió. Se añadieron 100 g de metanol y posteriormente se añadió ácido sulfúrico concentrado para ajustar el pH a un valor de 1. Se mantuvo la temperatura de la mezcla en 38 °C (100 °F) durante una hora. Se enfrió la mezcla y se neutralizó hasta un valor de pH de aproximadamente 12,0 con una disolución de hidróxido de sodio de 50%. A continuación, se diluyó la disolución hasta 500 ml.

20 Se preparó una composición de pos-inmersión por medio de neutralización de 20 ml/l de ácido fosfórico hasta un valor de pH de 12,0 con hidróxido de sodio y posteriormente mediante la adición de 40 ml/l del producto de formaldehído y melamina. El pH final de la composición de pos-inmersión fue de 12,4. Se mantuvo la temperatura de la composición de pos-inmersión en 49 °C (120 °F) y se procesaron los núcleos de cobre y los papeles metalizados como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 8.

**Tabla 8. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepeg tras la inmersión en soldadura**

Material de Prepeg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos- inmersión	Pos- inmersión	Sin pos- inmersión	Pos- inmersión	Sin pos- inmersión	Pos- inmersión
Nelco® N4000-13	53,6 (3,0)	92,3 (5,2)	57,2 (3,2)	107,2 (6,0)	62,6 (3,5)	98,3 (5,5)
Gestek® Serie T Prepeg	116,2 (6,5)	121,5 (6,8)	62,6 (3,5)	92,3 (5,2)	32,2 (1,8)	53,6 (3,0)

**Ejemplo 9**

30 Se añadieron 40 ml/l adicionales de producto de reacción de melamina/formaldehído del Ejemplo 8 a la composición de pos-inmersión del Ejemplo 8 y se procesaron los núcleos de cobre y los papeles metalizados como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

35

Tabla 9. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepreg tras la inmersión en soldadura

Material de Prepreg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión
Nelco® N4000-13	53,6 (3,0)	110,8 (6,2)	57,2 (3,2)	107,2 (6,0)	62,6 (3,5)	98,3 (5,5)
Gestek ® Serie T Prepreg	116,2 (6,5)	146,6 (8,2)	62,6 (3,5)	110,8 (6,2)	32,2 (1,8)	75,0 (4,2)

**Ejemplo Comparativo 1**

5 Se preparó una composición de pos-inmersión a partir de una disolución de 20 ml/l de ácido fosfórico que se neutralizó hasta un valor de 12,4. Se mantuvo la temperatura de la composición en 49 °C (120 °F).

Se procesaron los núcleos de cobre y los papeles metalizados como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 10.

10 **Tabla 10. Resistencias de pelado de papeles metalizados de cobre laminados con varios materiales de prepreg tras la inmersión en soldadura**

Material de Prepreg	0 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		30 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)		60 segundos de soldadura kg/m (libras/pulgada)	
	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión	Sin pos-inmersión	Pos-inmersión
Nelco® N4000-13	53,6 (3,0)	57,2 (3,2)	57,2 (3,2)	80,4 (4,5)	62,6 (3,5)	85,8 (4,8)
Gestek ® Serie T Prepreg	116,2 (6,5)	50,0 (2,8)	62,6 (3,5)	21,4 (1,2)	32,2 (1,8)	14,3 (0,8)
Hitachi® Halogen Free MCL-337 G(N)		44,7 (2,5)		62,6 (3,5)		67,9 (3,8)

15 Como se puede observar de forma sencilla a partir de los ejemplos, la composición de pos-inmersión de la invención mejora la adhesión de metal a polímero para un número de materiales bajo una variedad de condiciones de operación. La adhesión de metal a polímero se mejora por encima de cualquier beneficio proporcionado por el propio entorno alcalino fuerte.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la fabricación de tarjetas de circuito impreso, comprendiendo el proceso las etapas de:
- 5 a) poner en contacto una superficie metálica que comprende cobre o aleaciones de cobre con una composición de promoción de la adhesión que comprende un ácido, un oxidante y un inhibidor de corrosión para formar una superficie micro-áspera;
- b) poner en contacto la superficie micro-áspera con una composición acuosa de pos-inmersión de polímero de amina-formaldehído y
- 10 c) unir un material polimérico a la superficie metálica tratada, en el que el material polimérico está seleccionado entre materiales de pre-preg, dieléctricos aptos para formación de imágenes, resinas aptas para formación de imágenes fotográficas, máscaras para soldadura, adhesivos o capas protectoras poliméricas de ataque químico.
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el inhibidor de corrosión de la composición de promoción de la adhesión comprende un benzotriazol.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la superficie metálica se pone en contacto con el inhibidor de corrosión por medio de inmersión.
- 20 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de pos-inmersión de polímero de formaldehído y amina comprende:
- ácido fosfórico;
- 25 un agente de ajuste de pH; y
- una cantidad eficaz de un polímero de producto de reacción de amina-formaldehído, en el que el agente de ajuste de pH es hidróxido de sodio.
- 30 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende formar el producto de reacción de amina-formaldehído por medio de:
- disolver una amina en la disolución acuosa de formaldehído;
- añadir un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina, etilenglicol y metanol;
- añadir un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido acético y ácido sulfúrico;
- 35 diluir la disolución con agua; y
- ajustar el pH de la disolución con un agente de ajuste de pH, en el que el agente de ajuste del pH es hidróxido de sodio.
- 40 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el producto de reacción de amina-formaldehído se ajusta hasta un valor de pH de 10 a 12.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el pH de la disolución de pos-inmersión se encuentra entre 5 y 14.
- 45 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el pH de la disolución de pos-inmersión se encuentra entre 11 y 14.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el pH de la disolución de pos-inmersión se encuentra entre 12 y 13.
- 50 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 ó 6, en el que la amina comprende melamina.