

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 528**

51 Int. Cl.:

C23C 22/52 (2006.01)

H05K 3/38 (2006.01)

C23C 22/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2003 E 03754784 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 1565593**

54 Título: **Proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a superficies metálicas**

30 Prioridad:

26.11.2002 US 304514

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

17.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FERRIER, DONALD

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 438 528 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 mejorar la adhesión de materiales poliméricos a superficies metálicas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a circuitos impresos, y más particularmente a un proceso para fabricar un circuito impreso de multicapa.

10 Antecedentes de la invención

Los circuitos impresos que contienen una o más capas internas de montaje son de uso prominente hoy en día a medida que aumenta la demanda cada vez mayor en cuanto a ahorro de peso y espacio en los dispositivos electrónicos.

15 En la fabricación típica de un circuito impreso de capas múltiples, en primer lugar se preparan capas internas de montaje con patrón por medio de un proceso en el que se somete a formación de patrón un material de sustrato dieléctrico de revestimiento de papel metalizado de cobre con una capa protectora en la imagen positiva del patrón deseado de montaje, seguido de grabado al aguafuerte del cobre expuesto. Tras la retirada de la capa protectora, todavía queda el patrón deseado de montaje de cobre.

20 Una o más capas internas de montaje de cualquier tipo o tipos particulares de patrón de montaje, así como las capas internas de montaje que podrían constituir planos de tierra y planos de energía, se ensamblan para dar lugar a un circuito de capas múltiples por medio de interposición de una o más capas de material de sustrato dieléctrico parcialmente curadas (denominadas capas de "hoja pre-impregnada") entre las capas internas de montaje para formar un material compuesto de capas internas de montaje alternantes 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 de las capas internas de montaje al mismo. El material compuesto curado de este modo tendrá un número de orificios pasantes agujereados a través del mismo, que posteriormente se metalizan para proporcionar un medio para interconectar de manera conductiva todas las capas de montaje. En el transcurso del proceso de metalizado de los orificios pasantes, normalmente se forman patrones deseados de montaje sobre las capas que miran hacia afuera del material compuesto de multi-capas.

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

40 Durante tiempo se ha conocido que la resistencia de la unión adhesiva formada entre el metal de cobre de las capas internas de montaje y las capas de hoja pre-impregnada curada, u otros revestimientos no conductores, en contacto con la misma deja bastante que desear, con el resultado de que el material compuesto de multicapa curado o el revestimiento es susceptible de deslaminado en el procesado posterior y/o uso. En respuesta a este problema, se desarrolló una técnica en la materia para formar, sobre las superficies de cobre de las capas internas de montaje (antes de ensamblarlas con las capas de hojas pre-impregnadas para dar lugar a un material compuesto de multicapa), una capa de óxido de cobre, tal como por medio de oxidación química de las superficies de cobre. Los esfuerzos más tempranos en este sentido (denominados promotores de adhesión "de óxido negro") produjeron una mejora bastante mínima en la unión de las capas internas de montaje a las capas de sustrato dieléctrico 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 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 15 % de ácido sulfúrico para producir "óxido rojo" para servir 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 también variaciones que implican la formación directa de promotor de adhesión de óxido rojo, obteniéndose varios grados de éxito. La mejora más notable en esta técnica viene representada en las patentes de EE.UU. Nos. 4.409.037 y 4.844.981 a Landau, que implican óxidos formados a partir de composiciones oxidantes de contenido relativamente alto de clorito/contenido relativamente bajo en cobre cáustico, y producen resultados sustancialmente mejorados en la adhesión de las capas internas de montaje.

60 Como se ha comentado anteriormente, se proporciona un material compuesto de circuito de multicapa curado y ensamblado con orificios pasantes que posteriormente requieren metalizado con el fin de servir como medio para la interconexión conductiva de las capas de montaje del circuito. El metalizado de los orificios pasantes implica etapas de deslustrado de resina de 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 sobre las

partes de capas internas de montaje expuestas o próximas al orificio pasante. Esta disolución localizada del óxido de cobre, que queda evidenciada por la formación de un anillo o halo rosa alrededor del orificio pasante (debido al color rosa del metal de cobre subyacente expuesto de este modo), puede a su vez conducir a deslaminado localizado del circuito de multicapa.

5 La técnica es consciente de este fenómeno de "anillo rosa", y ha empleado un esfuerzo amplio en la búsqueda para conseguir un proceso de fabricación de circuito impreso de multi-capa que no sea susceptible de dicho deslaminado localizado. Un enfoque sugerido ha consistido en proporcionar óxido de cobre que favorece la adhesión como revestimiento grueso para retardar su disolución en el procesado posterior simplemente por medio de un volumen
10 inmenso de óxido de cobre presente. Esto se vuelve esencialmente contraproducente, no obstante, debido a que el revestimiento de óxido más grueso es inherentemente menos eficaz que un promotor de adhesión de por sí. Se han satisfecho otras sugerencias relativas a la optimización de las condiciones de prensado/curado para ensamblar el material compuesto de multicapa, pero únicamente con éxito limitado.

15 Otros enfoques para este problema implican el post-tratamiento del revestimiento de promotor de adhesión de óxido de cobre antes de ensamblar las capas internas de montaje y las capas de hojas pre-impregnadas para dar lugar a un material compuesto de multicapa. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º. 4.775.444 de Cordani describe un proceso en el que, en primer lugar, se proporciona un revestimiento de óxido de cobre a las superficies de cobre de las capas internas de montaje y posteriormente se ponen en contacto con una disolución acuosa de ácido crómico
20 antes de incorporar las capas internas de montaje para dar lugar a un 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 encuentre presente en las etapas posteriores del procesado (por ejemplo, a través del metalizado de los orificios pasantes), minimizando de este modo las posibilidades de anillo rosa/deslaminado.

25 La patente de EE.UU. N.º. 4.642.161 de Akahoshi y col., la patente de EE.UU. N.º. 4.902.551 de Nakaso y col, y la patente de EE.UU. N.º. 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 internas de montaje, antes de la incorporación a las capas internas de montaje para dar lugar a un conjunto de circuito, con el fin de proporcionar un revestimiento superficial de óxido de cobre que favorezca la adhesión. El óxido de cobre formado de este modo posteriormente se reduce a cobre metálico usando condiciones y agentes reductores particulares. Como consecuencia de ello, el conjunto de multicapa que emplea dichas capas internas de montaje 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 posterior procesado de orificio pasante. Como ocurre con otras técnicas, no obstante, los procesos de este tipo son presuntos en términos de la adhesión que se puede conseguir entre las
30 capas de sustrato dieléctrico y las capas internas de montaje de cobre metálico. Esto es particularmente así en estos procesos de reducción ya que la superficie de unión de montaje no solo es cobre metálico, sino que también presenta cobre metálico en distintas fases (es decir, (1) cobre-procedente-de-reducción-de-óxido de cobre sobre (2) cobre del papel metalizado de cobre) que es susceptible de separación/deslaminado a lo largo de la frontera de fase.

40 Similarmente, las patentes de EE.UU. Nos. 4.997.722 y 4.997.516 de Alder implican la formación de un revestimiento de óxido de cobre sobre las superficies de cobre de las capas internas de montaje, seguido de tratamiento con una disolución reductora especializada para reducir el óxido de cobre a cobre metálico. Determinadas partes del óxido de cobre aparentemente no se pueden reducir todas hasta cobre metálico (reduciéndose en su lugar hasta óxido cuproso hidratado o hidróxido cuproso), y posteriormente esas especies se disuelven en un ácido no oxidante que no ataca o disuelve las partes ya reducidas a cobre metálico. Como tal, el conjunto de multi-capa que emplea dichas capas internas de montaje 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 del orificio pasante. En este caso, de nuevo, pueden surgir problemas en términos de adhesión entre las capas dieléctricas y las capas metálicas internas de montaje de cobre, en primer lugar porque la superficie de unión es cobre metálico, y en segundo lugar porque el cobre metálico está presente de manera predominante en las distintas fases (es decir, (1) cobre-procedente-de-reducción-de-óxido de cobre sobre (2) cobre de papel metalizado de cobre), una situación con tendencia a separación/deslaminado a lo largo de la frontera de fase.
45

55 La patente de EE.UU. N.º. 5.289.630 de Ferrier y col, revela un proceso en el que se forma una capa de óxido de cobre que favorece la adhesión, 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 negativamente a la topografía.

Otro enfoque de este problema usa una disolución de grabado al aguafuerte basada en ácido sulfúrico/agua oxigenada que contiene benzotriazol y otros componentes orgánicos e inorgánicos para crear una película organometálica sobre la superficie metálica. Posteriormente, esta película se ve implicada en la unión al material polimérico durante una etapa de presión/temperatura elevada. No obstante, generalmente estos baños tienen concentraciones elevadas de benzotriazol y una cantidad significativa de cobre de grabado al aguafuerte (1,52-2,54 μm (60-100 micropulgadas) o más) durante la formación de película. Las formulaciones para reducir la cantidad de cobre grabado al aguafuerte serían beneficiosas por un lado desde el punto de vista de fabricación de tarjetas de circuito de alto rendimiento y por otro para generar cantidades de residuos significativamente menores que los
60
65

procesos convencionales ahora en uso.

El inventor ha descubierto que se pueden formular baños que contienen niveles menores de benzotriazol y que producen el grabado al aguafuerte de una cantidad mucho menor de cobre, por medio del uso de alquilos insaturados sustituidos con grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos junto con niveles relativamente reducidos de benzotriazol y otros componentes.

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 a una superficie metálica. El proceso comentado implica poner en contacto la superficie metálica con una composición promotora de adhesión que comprende agua oxigenada, un ácido inorgánico, un inhibidor de corrosión y un tensioactivo de amonio cuaternario.

La patente de EE.UU. N°. 5.869.130 expedida a Ferrier describe un proceso para tratar superficies metálicas con una composición que comprende un oxidante, un ácido, un inhibidor de corrosión, una fuente de iones haluro y opcionalmente un polímero soluble en agua con el fin de aumentar la adhesión de materiales poliméricos a la superficie metálica.

La patente de EE.UU. N°. 6.383.272 expedida a Ferrier describe un proceso para tratar superficies metálicas con una composición que comprende un oxidante, un ácido, un inhibidor de corrosión, un benzotriazol con un grupo que extrae electrones en la posición-1, siendo el grupo que extrae electrones un agente de extracción de electrones más fuerte que un grupo hidrógeno, especies mejoradoras de adhesión, estando seleccionadas dichas especies 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, un polímero soluble en agua; y una fuente de iones haluro.

El documento WO-A-01/94033 describe un proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a superficies metálicas.

La presente invención propone un proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a una superficie metálica, especialmente superficies de cobre o aleaciones de cobre. El proceso que se propone en la presente memoria es particularmente útil en la producción de circuitos impresos de multicapa. El proceso propuesto en la presente memoria proporciona adhesión óptima entre las superficies metálica y polimérica (es decir, la capa de montaje y la capa aislante intermedia), elimina o minimiza el anillo rosa y opera de manera rentable, todo en comparación con los procesos convencionales. Además, el proceso propuesto en la presente memoria reduce significativamente la cantidad de cobre grabado al aguafuerte durante la formación de la película promotora de adhesión, dando como resultado la fabricación de tarjetas de circuito de alto rendimiento y la generación de menos residuos que en los procesos convencionales ahora en uso.

Sumario de la invención

El inventor de la presente memoria propone un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a superficies de cobre y aleaciones de cobre. El proceso propuesto comprende:

a) poner en contacto la superficie metálica con una composición promotora de adhesión que comprende:

- 1) agua oxigenada;
- 2) un ácido inorgánico;
- 3) un inhibidor de corrosión;
- 4) un alquilo insaturado sustituido con grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos donde el alquilo insaturado está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido cinámico, etnil ciclohexanol y 2-vinilpiridina; y
- 5) opcionalmente, pero preferentemente, al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en:

- (i) fuentes de iones haluro;
- (ii) compuestos orgánicos nitro;
- (iii) fuentes de especies que mejoran la adhesión, que están 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; y

b) unir el material polimérico a la superficie metálica.

La presente invención también proporciona una composición de acuerdo con la reivindicación 9.

Las características preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

El inventor ha encontrado que el proceso anterior mejora la adhesión de superficies metálicas a los materiales poliméricos, en particular cuando las superficies metálicas comprenden cobre o aleaciones de cobre. El inventor también ha encontrado que el proceso anterior reduce significativamente la cantidad de cobre grabado al aguafuerte durante la formación de película en comparación con las composiciones promotoras de adhesión de la técnica anterior. El proceso propuesto es particularmente apropiado para la producción de tarjetas de circuito impreso de multicapa.

Descripción detallada de la invención

El inventor de la presente memoria ha encontrado que la adhesión entre una superficie metálica y un material polimérico se mejora poniendo en contacto la superficie metálica con una composición promotora de adhesión antes de unir el material polimérico a la superficie metálica. La invención, por tanto, propone un proceso para aumentar la adhesión de una superficie metálica de material polimérico, donde la superficie metálica comprende cobre, a una superficie, comprendiendo dicho proceso:

1) poner en contacto la superficie metálica con una composición promotora de adhesión que comprende

- a) un oxidante,
- b) un ácido,
- c) un inhibidor de corrosión;
- d) un alquilo insaturado sustituido con grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos donde el alquilo insaturado está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido cinámico, etinil ciclohexanol y 2-vinilpiridina;
- 5) opcionalmente, un compuesto orgánico nitro, preferentemente un compuesto aromático nitro y del modo más preferido un compuesto nitro orgánico seleccionado entre el grupo que consiste en meta-nitrobencenosulfonato de sodio, ácido para-nitrofenol 3,5-dinitrosalicílico y ácido 3,5-dinitrobenzoico;
- 6) opcionalmente, especies mejoradoras de adhesión, que están seleccionadas entre el grupo que consiste en molibdatos, tungstos, tantalatos, niobatos, vanadatos, isopolio o heteropoli ácidos de molibdeno, tungsteno, tántalo, niobio, vanadio y combinaciones de cualquiera de los anteriores; y
- 7) opcionalmente, una fuente de iones haluro;

2) posteriormente unir el material polimérico a la superficie metálica.

Los inventores han encontrado que la composición promotora de adhesión propuesta produce una superficie revestida endurecida sobre el metal. La superficie producida es particularmente apropiada para unirse con materiales poliméricos ya que se logran valores de adhesión significativamente mejorados en comparación con la superficie metálica no tratada. Además la superficie metálica revestida (tratada) mantiene una adhesión mejorada con el tiempo y disminuye la probabilidad de que ocurran cualesquiera reacciones no deseadas con el tiempo entre el metal y el material polimérico. La composición promotora de adhesión propuesta también reduce la cantidad de cobre grabado al aguafuerte durante la formación de película en comparación con las composiciones promotoras de adhesión convencionales.

El proceso propuesto es particularmente apropiado para la fabricación de tarjetas de circuito impresas de multicapa. De este modo, en la presente solicitud, el montaje metálico (normalmente cobre) de las capas internas se trata con la composición promotora de adhesión propuesta en la presente memoria. Tras el tratamiento, seguido de lavado con agua, se unen las capas internas juntas con materiales poliméricos tales como hojas pre-impregnadas o dieléctricos aptos para formación de imágenes, dando como resultado la tarjeta de circuito impreso de multicapa.

La superficie metálica objeto de tratamiento puede comprender una variedad de metales tales como cobre, aleaciones de cobre, níquel y hierro. No obstante, el proceso de la invención produce los mejores resultados cuando las superficies metálicas comprenden cobre o aleaciones de cobre. En el proceso de la presente invención, la superficie metálica comprende cobre. El material polimérico puede comprender una variedad de materiales poliméricos incluyendo materiales de hoja pre-impregnada, dieléctricos aptos para la formación de imágenes, resinas aptas para la formación de imágenes fotográficas, máscaras de soldadura, adhesivos o capas protectoras poliméricas de grabado al aguafuerte.

El oxidante usado en la composición promotora de adhesión es agua oxigenada, que es capaz de oxidar la superficie metálica de la matriz de la composición promotora de adhesión. La concentración de oxidante en la composición promotora de adhesión puede variar de 2 a 60 gramos por litro pero es preferentemente de 3 a 30 gramos por litro.

El ácido utilizado en la composición promotora de adhesión es un ácido inorgánico que es estable en la matriz, no obstante, los inventores han encontrado que los ácidos minerales son particularmente preferidos. Se prefiere especialmente ácido sulfúrico. La concentración del ácido en la composición promotora de adhesión puede variar de 5 a 360 gramos por litro pero es preferentemente de 20 a 110 gramos por litro.

El inhibidor de corrosión usado en la composición de promoción de adhesión es un compuesto que reacciona de forma eficaz con la superficie metálica para formar una capa protectora de complejo. Los inhibidores de corrosión preferidos están seleccionados entre el grupo que consiste en triazoles, benzotriazoles, tetrazoles, imidazoles, bencimidazoles y mezclas de los anteriores. Los benzotriazoles son particularmente preferidos. La concentración del inhibidor de corrosión en la composición promotora de adhesión puede variar de 0,1 a 20 gramos por litro pero es preferentemente de 0,5 a 12 gramos por litro, y del modo más preferido es de 1 a 2 gramos por litro.

El inventor ha encontrado que la inclusión de compuestos nitro orgánicos, preferentemente compuestos nitro aromáticos, en la composición promotora de adhesión da lugar a una composición que reacciona con una superficie metálica, en particular cobre o aleaciones de cobre, para dar lugar a una superficie metálica revestida de conversión uniforme que se une bien a los materiales poliméricos, mientras que tiene lugar el grabado al agua fuerte de la superficie metálica a tasas relativamente bajas. Las bajas tasas de grabado al agua fuerte del metal son ventajosas por al menos tres motivos. En primer lugar, una tasa baja de grabado al agua fuerte retira menos metal de la superficie, dejando de este modo más corte transversal intacto del metal original. Lo anterior es particularmente importante para trazas de circuito con tolerancias de impedancia o resistencia que se deben mantener ya que estas propiedades están directamente relacionadas con el área de corte transversal del circuito. En segundo lugar, las tasas bajas de grabado al agua fuerte del metal permiten la oportunidad de reprocesar partes defectuosas. Finalmente, las tasas bajas de grabado al agua fuerte del metal reducen la tasa con la cual se acumula el metal en la composición promotora de adhesión. Debido a que la acumulación de la composición promotora de adhesión tiene un efecto sobre la vida útil última de la composición, las tasas bajas de grabado al agua fuerte conducen a una mayor vida útil para las disoluciones promotoras de adhesión en términos de pie cuadrado máximo de metal que se puede procesar por galón de la composición promotora de adhesión.

Los compuestos orgánicos nitro que se pueden utilizar en la composición promotora de adhesión de la presente invención son preferentemente compuestos nitro aromáticos. Algunos ejemplos de compuestos nitro aromáticos particularmente útiles son meta-nitrobencenosulfonato de sodio, para-nitrofenol, ácido 3,5-dinitrosalicílico y ácido 3,5-dinitrobenzoico. La concentración del compuesto nitro orgánico en la composición promotora de adhesión, si se usa, puede variar de 0,05 a 25 gramos por litro, pero es preferentemente de 0,1 a 10 gramos por litro y del modo más preferido es de 0,2 a 2 gramos por litro.

La fuente de especies mejoradoras de adhesión puede ser cualquier material que suministre especies seleccionadas entre el grupo que consiste en molibdatos, tungstos, tantalatos, niobatos, vanadatos y sus mezclas a la composición promotora de adhesión. Dichas fuentes incluyen sales de metal alcalino de molibdatos, tungstato, tantalatos, niobatos, vanadatos y sus mezclas tales como molibdato de sodio (o potasio), tungstato, niobato o vanadato, y heteropoli ácidos o isopoli ácidos de molibdeno, tungsteno, tántalo, niobio o vanadio. De este modo, los molibdatos o tungstos que incluyen hetero átomos tales como fósforo, silicio, cobalto, manganeso y tungsteno son apropiados. Fuentes preferidas incluyen iso y hetero poliácidos de molibdeno, tungsteno, niobio, vanadio y sus mezclas tales como ácido molíbdico, ácido vanádico o ácido túngstico. La fuente más preferida de especies mejoradoras de adhesión es ácido molíbdico. La concentración de especies mejoradoras de adhesión en la composición promotora de adhesión, si se usan, puede variar de 1 mg/l a 500 mg/l (basada en el contenido de ión mejorador de adhesión) pero es preferentemente de 5 mg/l a 200 mg/l.

Preferentemente, la composición promotora de adhesión también contiene una fuente de iones haluro, que son compuestos que proporcionan iones haluro en la matriz de la composición promotora de adhesión. Preferentemente, las fuentes de iones haluro son sales de metal alcalino tales como cloruro de sodio o cloruro de potasio, oxohaluros tales como clorato de sodio o clorato de potasio, o haluros que portan ácidos minerales tales como ácido clorhídrico. Preferentemente, la fuente de iones haluro proporciona iones cloruro a la composición promotora de adhesión y del modo más preferido la fuente de iones haluro proporciona iones clorato a la composición promotora de adhesión. La concentración de la fuente de iones haluro en la composición promotora de adhesión, si se usa, puede variar de 5 a 500 miligramos por litro pero es preferentemente de 10 a 50 miligramos por litro, todo ello basado en el contenido de ión haluro.

La composición promotora de adhesión también contiene un alquilo insaturado sustituido con grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos. Los compuestos de alquilo insaturados son ácido cinámico, etnil ciclohexanol, y 2-vinilpiridina. La concentración de compuesto de alquilo insaturado puede variar de 0 a 25 gramos por litro, pero es preferentemente de 0,1 a 2 gramos por litro.

De este modo, la composición promotora de adhesión debería contener un ácido, un oxidante, un inhibidor de corrosión, un alquilo insaturado sustituido con grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos y preferentemente uno o más materiales seleccionados entre el grupo que consiste en (i) fuentes de iones haluro, (ii) fuentes de especies mejoradoras de adhesión, y (iii) fuentes de compuestos nitro orgánicos.

Se puede tratar la superficie metálica con la composición promotora de adhesión de una variedad de formas, incluyendo inmersión, pulverización o inmersión. La temperatura de la composición promotora de adhesión durante el tratamiento puede variar de 27 °C (80 °F) a 66 °C (150 °F), pero es preferentemente de 32 °C (90 °F) a 49 °C (120 °F). El tiempo de tratamiento varía dependiendo de la temperatura y el método de tratamiento pero puede variar de

15 segundos a 15 minutos y es preferentemente de 1 a 2 minutos.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención pero no deberían interpretarse como limitantes. Se usó el siguiente ciclo en el proceso de los paneles de funda de revestimiento de cobre y papeles metalizados de cobre en todos los ejemplos siguientes.

5

	<u>Tiempo</u>
Prelimpiar con ácido, temperatura ambiente	10 segundos
Lavar con agua fría -	20 segundos
Limpiador alcalino 54 °C (130 °F)	2 minutos
Lavar con agua fría	2 minutos
Preinmersión*, temperatura ambiente	1 minutos
Disolución de ensayo, 38 °C (100 °F)	1 minuto
Lavar con agua fría	1 minuto
Secar con aire forzado	1 minuto

* La preinmersión usada consistió en 2 gramos por litro de benzotriazol en agua a un pH de aproximadamente 10.

10 Para cada ejemplo, se procesaron paneles y papeles metalizados de cobre a través del ciclo convencional comentado anteriormente con el Baño de Ejemplo especificado.

Ejemplo 1

15 Un Baño de Ejemplo de la siguiente composición estaba formado por:

- 4,5 % en volumen de ácido sulfúrico concentrado
- 1,2 gramos/litro de benzotriazol
- 0,7 g/l de ácido 3,5-dinitrosalicílico
- 20 0,15 g/l de ácido cinámico
- 15 mg/l de cloruro de sodio
- 10 mg/l de ácido molíbdico
- 1,1 % en volumen de agua oxigenada de 50 %

25 Una superficie de cobre procesada con este baño dio como resultado una superficie marrón uniforme. Se retiraron aproximadamente 0,64 μm (25 $\mu\text{pulgadas}$) de cobre durante el procesado.

Ejemplo 2

30 Un Baño de Ejemplo de la siguiente composición estaba formado por:

- 2,0 % en volumen de ácido sulfúrico concentrado
- 1,2 gramos/litro de benzotriazol
- 0,4 g/l de ácido 3,5-dinitrosalicílico
- 35 0,1 g/l de ácido cinámico
- 15 mg/l de cloruro de sodio
- 10 mg/l de ácido molíbdico
- 1,2 % en volumen de agua oxigenada de 50 %

40 Una superficie de cobre procesada con este baño dio como resultado una superficie marrón/púrpura uniforme. Se retiraron aproximadamente 0,58 μm (23 $\mu\text{pulgadas}$) de cobre durante el procesado.

Ejemplo 3

45 Un Baño de Ejemplo de la siguiente composición estaba formado por:

- 5,0 % en volumen de ácido sulfúrico concentrado
- 1,2 gramos/litro de benzotriazol
- 0,6 g/l de ácido 3,5-dinitrosalicílico
- 50 0,8 g/ de etinil ciclohexanol
- 15 mg/l de cloruro de sodio
- 10 mg/l de ácido molíbdico
- 1,1 % en volumen de agua oxigenada de 50 %

55 Una superficie de cobre procesada con este baño dio como resultado una superficie púrpura ligeramente no uniforme. Se retiraron aproximadamente 0,64 μm (25 $\mu\text{pulgadas}$) de cobre durante el procesado.

Ejemplo 4

Un Baño de Ejemplo de la siguiente composición estaba formado por:

- 5 5,0 % en volumen de ácido sulfúrico concentrado
 1,2 gramos/litro de benzotriazol
 0,6 g/l de ácido 3,5-dinitrosalicílico
 1,1 g/l de 2-vinilpiridina
 15 mg/l de cloruro de sodio
 10 10 mg/l de ácido molíbdico
 1,1 % en volumen de agua oxigenada de 50 %

Una superficie de cobre procesada con este baño dio como resultado una superficie púrpura ligeramente no uniforme. Se retiraron aproximadamente 0,74 μm (29 $\mu\text{pulgadas}$) de cobre durante el procesado.

15

Ejemplo Comparativo 1

Un Baño de Ejemplo de la siguiente composición estaba formado por:

- 20 2,0 % en volumen de ácido sulfúrico concentrado
 1,2 gramos/litro de benzotriazol
 0,4 g/l de ácido 3,5-dinitrosalicílico
 15 mg/l de cloruro de sodio
 10 mg/l de ácido molíbdico
 25 1,1 % en volumen de agua oxigenada de 50 %

Una superficie de cobre procesada con este baño dio como resultado una superficie uniforme de color rosa oscuro. Se retiraron aproximadamente 0,51 μm (20 $\mu\text{pulgadas}$) de cobre durante el procesado.

Ejemplo Comparativo 2

Un Baño de Ejemplo de la siguiente composición estaba formado por:

- 35 4,5 % en volumen de ácido sulfúrico concentrado
 1,2 gramos/litro de benzotriazol
 0,6 g/l de ácido 3,5-dinitrosalicílico
 40 15 mg/l de cloruro de sodio
 10 mg/l de ácido molíbdico
 45 1,1 % en volumen de agua oxigenada de 50 %

Una superficie de cobre procesada con este baño dio como resultado una superficie uniforme de color rosa oscuro. Se retiraron aproximadamente 0,71 μm (28 $\mu\text{pulgadas}$) de cobre durante el procesado.

- 50 Tras el procesado, se secaron los paneles y papeles metalizados durante 30 minutos a 110 °C (230 °F), posteriormente se laminaron a 177 °C (350 °C) y presión de 1,378 MPa (200 libras por pulgada cuadrada) durante 45 minutos con resina epoxi/vidrio NELCO N4205-2 (disponible en NELCO Company) para proporcionar los paneles de ensayo. Se secaron los paneles decapados durante 2 horas a 110 °C (230 °F), posteriormente se sumergieron en una soldadura de estaño/plomo fundido a 288 °C (550 °F) durante cero, treinta y sesenta segundos, y se midió la intensidad de enlace entre el papel metalizado de cobre y la resina epoxi/vidrio. Se midió la intensidad del enlace de
 55 cobre a la resina por medio de decapado de las bandas de papel metalizado a partir de la resina y los resultados se presentan en la Tabla I siguiente.

Tabla I. Intensidad de Enlace entre Papel Metalizado de Cobre y Resina Epoxi/Vidrio

Ejemplo	0 segundos	30 segundos	60 segundos	Cambio de color
1	(7,8 lib./pul.) 1,39 kg/ cm	(6,2 lib./pul.) 1,11 kg/ cm	(4,8 lib./pul.) 0,86 kg/ cm	Ligero
2	(7,5 lib./pul.) 1,34 kg/ cm	(6,2 lib./pul.) 1,11 kg/ cm	(4,8 lib./pul.) 0,86 kg/ cm	Ligero
3	(6,8 lib./pul.) 1,22 kg/ cm	(6,8 lib./pul.) 1,22 kg/ cm	(4,8 lib./pul.) 0,86 kg/ cm	Ligero

ES 2 438 528 T3

Ejemplo	0 segundos	30 segundos	60 segundos	Cambio de color
4	(5,8 lib./pul.) 1 ,04 kg/ cm	(5,8 lib./pul.) 1 ,04 kg/ cm	(4,5 lib./pul.) 0,80 kg/ cm	Muy ligero
Comparativo 1	(7,2 lib./pul.) 1,29 kg/ cm	(5,8 lib./pul.) 1,04 kg/ cm	(4,5 lib./pul.) 0,80 kg/ cm	Ligero
Comparativo 2	(7,0 lib./pul.) 1,25 kg/ cm	(5,0 lib./pul.) 0,89 kg/ cm	(2,8 lib./pul.) 0,50 kg/ cm	Si

5 Resulta evidente, a partir de los ejemplos, que la adición de alquilos insaturados con sustituyentes cíclicos aromáticos o no aromáticos a composiciones promotoras de adhesión usadas para unirse a una preparación, proporciona un aspecto cosmético mejorado y una adhesión aceptable de los materiales poliméricos a superficies de cobre tratadas en comparación con los micro-grabados al aguafuerte de composiciones similares en ausencia de estos materiales.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie metálica, donde la superficie metálica comprende cobre, comprendiendo dicho proceso:
- 5 a) poner en contacto la superficie metálica con una composición promotora de adhesión que comprende:
- 1) agua oxigenada;
 2) un ácido inorgánico;
 10 3) un inhibidor de corrosión;
 4) un alquilo insaturado sustituido con grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos donde el alquilo insaturado está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido cinámico, etinil ciclohexanol y 2-vinilpiridina; y
 5) opcionalmente, pero preferentemente, al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en:
- 15 (i) fuentes de iones haluro;
 (ii) compuestos orgánicos nitro;
 (iii) fuentes de especies que mejoran la adhesión, que están seleccionadas entre el grupo que consiste en molibdatos, tungstos, tantalatos, niobatos, vanadatos, isopoli o heteropoli ácidos de molibdeno, tungsteno, tántalo, niobio, vanadio y combinaciones de cualquiera de los anteriores; y
- 20 b) unir el material polimérico a la superficie metálica.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el inhibidor de corrosión está seleccionado entre el grupo que consiste en triazoles, benzotriazoles, imidazoles, bencimidazoles, tetrazoles y mezclas de los anteriores.
- 25 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, donde el inhibidor de corrosión es benzotriazol.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde dicha composición promotora de adhesión comprende:
- 30 1) de 2 a 60 gramos por litro de agua oxigenada;
 2) de 5 a 360 gramos por litro del ácido inorgánico;
 3) de 0,1 a 20 gramos por litro de benzotriazol como inhibidor de corrosión;
 4) un alquilo insaturado sustituido con grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos donde el alquilo insaturado está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido cinámico, etinil ciclohexanol y 2-vinilpiridina; y
 35 5) opcionalmente, pero preferentemente, al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en:
- (i) fuentes de iones haluro;
 (ii) compuestos orgánicos nitro;
 (iii) fuentes de especies mejoradoras de adhesión, que están seleccionadas entre el grupo que consiste en molibdatos, tungstos, tantalatos, niobatos, vanadatos, isopoli o heteropoli ácidos de molibdeno, tungsteno, tántalo, niobio, vanadio y combinaciones de cualquiera de los anteriores.
- 40 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4, donde la concentración de benzotriazol es de 1 a 2 gramos por litro.
- 45 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 4, donde la especie mejoradora de adhesión está presente y comprende iones molibdato.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 4, donde el oxidante es agua oxigenada y la concentración de agua oxigenada es de 3 a 30 gramos por litro.
- 50 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 4, donde la concentración de ácido inorgánico es de 20 a 110 gramos por litro.
- 55 9. Una composición útil para el tratamiento de superficies metálicas antes de unir materiales poliméricos a las superficies metálicas, comprendiendo dicha composición;
- a) agua oxigenada;
 b) un ácido inorgánico;
 60 c) un inhibidor de corrosión;
 d) un alquilo insaturado sustituido con grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos donde el alquilo insaturado está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido cinámico, etinil ciclohexanol y 2-vinilpiridina; y
 e) opcionalmente, pero preferentemente, al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en:
- 65 (i) fuentes de iones haluro;
 (ii) compuestos orgánicos nitro;

(iii) fuentes de especies que mejoran la adhesión, que están seleccionadas entre el grupo que consiste en molibdatos, tungstos, tantalatos, niobatos, vanadatos, isopoli o heteropoli ácidos de molibdeno, tungsteno, tántalo, niobio, vanadio y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

- 5 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, donde el oxidante es agua oxigenada y la concentración de agua oxigenada es de 3 a 30 gramos por litro.
11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, donde la especie mejoradora de adhesión está presente y comprende iones de molibdato.
- 10 12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, la reivindicación 10 o la reivindicación 11, donde el inhibidor de corrosión está seleccionado entre el grupo que consiste en triazoles, benzotriazoles, imidazoles, tetrazoles, bencimidazoles y mezclas de los anteriores.
- 15 13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 12, donde el inhibidor de corrosión es benzotriazol.
14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende
- 20 a) de 2 a 60 gramos por litro de agua oxigenada;
b) de 5 a 360 gramos por litro del ácido inorgánico;
c) de 0,1 a 20 gramos por litro de benzotriazol;
d) un alquilo insaturado sustituido con grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos donde el alquilo sustituido están seleccionado entre el grupo que consiste en ácido cinámico, etinil ciclohexanol y 2-vinilpiridina; y
e) opcionalmente, pero preferentemente, al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en:
- 25 (i) fuentes de iones haluro;
(ii) compuestos orgánicos nitro;
(iii) fuentes de especies mejoradoras de adhesión, que están seleccionadas entre el grupo que consiste en molibdatos, tungstos, tantalatos, niobatos, vanadatos, isopoli o heteropoli ácidos de molibdeno, tungsteno, 30 tántalo, niobio, vanadio y combinaciones de cualquiera de los anteriores.
15. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14 donde la concentración de benzotriazol es de 1 a 2 gramos por litro.
- 35 16. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 14 donde la concentración del ácido inorgánico es de 20 a 110 gramos por litro.