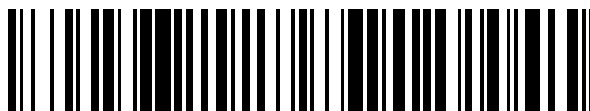


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 391**

51 Int. Cl.:

C25D 3/54 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 11/38 (2006.01)

H01L 23/495 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2001 E 01991592 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 1355745**

54 Título: **Revestimientos antideslustre que intensifican la unión**

30 Prioridad:

21.12.2000 US 257712 P

25.07.2001 US 307722 P

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

04.02.2014

73 Titular/es:

**GBC METALS, LLC (100.0%)
427 NORTH SHAMROCK STREET
EAST ALTON IL 62024, US**

72 Inventor/es:

**CHEN, SZUCHAIN F. y
HOWELL, LEONARD R.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 441 391 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

Revestimientos antideslustre que intensifican la unión

Esta invención se refiere al tratamiento de superficie de cobre y sus aleaciones y, más en particular, a revestimientos que proporcionan resistencia al deslustre y adherencia a la caja envase mejorada para marcos de conductores de circuitos integrados.

La patente U.S. n.º. 5.449.951, expedida a Parthasarathi y Mahulkar (patente "951") da cuenta del uso de un revestimiento de cromo-zinc sobre el marco de conductores de una caja de circuito integrado (IC). El revestimiento de la patente "951", cuando se aplica a un marco de conductor de cobre mejora la adherencia entre el marco de conductores y el material polímero del envase de IC. La patente "951" da cuenta de la aplicación electrolítica del revestimiento desde una solución que comprende exceso de iones hidroxilo (OH), iones cromo hexavalente (Cr(VI)) y iones zinc. La patente "951" se refiere al depósito electrolítico de la patente U.S. n.º. 5.022.968 de Lin y Chao (la patente "968"). La patente "968" da cuenta del uso de hidróxido sódico o hidróxido potásico como fuente de iones hidroxilo.

La patente "951" identifica el depósito sobre el marco de conductores antes de unir el molde del semiconductor a la almohadilla del molde del marco de conductores (a.k.a., almohadilla o pala de unión al molde). Después de la unión, las almohadillas de unión del molde se unen con hilo a conductores asociados del marco de conductores. Para facilitar esta unión con hilo, las zonas asociadas del interior del tablero de los conductores se encubren antes de ser revestidas. Antes de la unión con hilo, se elimina el encubrimiento permitiendo el contacto directo entre cada hilo de unión y el conductor aislado. Alternativamente, el revestimiento se puede aplicar sobre la totalidad de conductores y, posteriormente, eliminar por ataque químico o de otra forma el el punto de la unión del hilo.

Se cree que la contaminación por especies iónicas está asociada con la rotura. Véase *Metalization Contamination*, Microelectronic Defects Database, CALCE Electronic Products and Systems Center, Universidad de Maryland, 12 de abril de 2000 (identificando la contaminación de cloruro y sodio de los compuestos de moldeo, revestimientos del molde, y los revestimientos anexos), y Barnes y Robinson, *The Impact of Ionic Impurities in Die Attach Adhesives on Device Performance*, Proc. of 34th Electronics Components Conf., mayo 1984, pág. 68 (identificando los adhesivos de unión como fuente particular de contaminación iónica).

Con el objetivo de minimizar esta forma de contaminación en aplicaciones de cajas electrónicas, los inventores han desarrollado un procedimiento de tratamiento mejorado que emplea soluciones de electrodeposición exentas de iones sodio. Esto elimina iones sodio residuales que podrían causar fallos residuales en aplicaciones de cajas electrónicas.

Es objeto de la invención un procedimiento definido en la reivindicación 1 y las realizaciones de la invención definidas en las reivindicaciones dependientes.

El cromo de los iones cromo está presente como iones Cr(VI). Preferiblemente las soluciones pueden tener ventajosamente un pH de como mínimo 11,0 y de no más de 13,0. Las soluciones pueden tener una cantidad de estabilizador (por ejemplo, hexafluorosilicato amónico) eficaz para estabilizar la solución de manera que sea sustancialmente protegida de la precipitación de hidróxido de zinc durante el período de tiempo deseado (por ejemplo, como mínimo 3 días).

El revestimiento se aplica preferiblemente por técnicas electrolíticas o de electrodeposición. Es ventajoso aplicar una corriente al objeto o miembro a revestir, por ejemplo un sustrato o un marco de conductores. El electrodeposición es eficaz para revestir partes del objeto con un revestimiento constituido en su mayor parte en peso por una combinación de zinc y cromo. Preferiblemente. El zinc y el cromo se codepositan con una morfología de tipo escamas.

Los detalles de una o varias realizaciones de la invención se exponen en los dibujos que se acompañan. Otros rasgos, objetivos y ventajas de la invención serán evidentes al considerar la descripción y los dibujos, así como las reivindicaciones.

La Fig. 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un primer revestimiento de acuerdo con los principios de la invención.

La Fig. 2 es una imagen de SEM de un revestimiento de la técnica anterior.

Números de referencia y designaciones iguales en los diversos dibujos indican elementos iguales.

Los iones sodio potencialmente contaminantes generalmente se generan en las sales de hidroxilo y en los compuestos dicromato asociados. Se ha encontrado que la sustitución con rubidio puede proporcionar un

excelente comportamiento en el electrodeposición eliminando la contaminación por iones sodio del medio de la caja electrónica.

En la Tabla I se muestra la solubilidad de algunas sales y compuestos dicromato/cromato:

Tabla I

Catión	Compuestos de hidroxilo	Compuestos dicromato/cromato	Solubilidad (g/l) a temperaturas especificadas
Sodio Na ⁺	NaOH		420 (20°C), 3470 (100°C)
		Na ₂ Cr ₂ O ₇ •2H ₂ O	1800 (20°C), 4330 (98°C)
Potasio K ⁺	KOH		1070 (15°C), 1780 (100°C)
		K ₂ Cr ₂ O ₇	49 (0°C), 1020 (100°C)
Litio Li ⁺	LiOH		128 (20°C)
		Li ₂ Cr ₂ O ₇ •2H ₂ O	1870 (30°C)
Rubidio Rb ⁺	RbOH		1800 (15°C)
		Rb ₂ Cr ₂ O ₇	50 (15°C)
Cesio Cs ⁺	CsOH		3955 (15°C)
		Cs ₂ Cr ₂ O ₄	714 (13°C)
Bario Ba ²⁺	Ba(OH) ₂		56 (15°C)
		BaCr ₂ O ₇	Ligeramente soluble (en frío)
Estroncio Sr ²⁺	Sr(OH) ₂		4,1 (0°C), 218 (100°C)
		SrCrO ₄	1,2 (15°C)

- 5 Para ejemplificar la invención, una hoja de aleación de cobre C110 (>99,90% de Cu, <0,05% de O nominal en peso) oroducida por electrodeposición se limpió electrolíticamente en un dispositivo limpiador alcalino comercial para eliminar de la superficie el lubricante residual, contaminantes, óxidos y similares. Luego se revistió una hoja de muestra comparativa (Muestra Comparativa 1) electrolíticamente en una solución electrolítica de revestimiento que contenía 27,2 g/l de RbOH, 1,77 g/l de ZnO y 1,48 g/l de Na₂Cr₂O₇•2 H₂O con un pH de 12,64. Tal solución se puede obtener disolviendo inicialmente en agua una concentración alta del hidróxido de metal alcalino. Esta concentración inicial permite luego la disolución de óxido de zinc (siendo eficaz la concentración de hidróxido para complejar el zinc formando iones zincato (Zn(OH)₄²⁻)). Se puede usar luego una segunda solución del hidróxido de metal alcalino para diluir la primera solución con el fin de reducir su concentración de zinc a la cuantía deseada, reduciendo también la concentración de hidróxido a la cuantía deseada. Si no se ha añadido ya, en este momento se puede añadir el compuesto cromato o dicromato. Es muy conveniente identificar la composición de la solución de electrodeposición por la concentración equivalente de sus ingredientes, a pesar de que, en solución, los ingredientes se pueden disolver y recombinar sus componentes en parte o en gran parte.

- 20 Para revestir una hoja de muestra de la invención (Muestra 2), el dicromato sódico fue reemplazado por ácido crómico (CrO₃) para eliminar completamente la posibilidad de contaminación por sodio. La solución contenía 28,1 g/l de RbOH, 1,34 g/l de ZnO y 1,27 de ácido crómico, con un pH de 12,93. Para comparación se revistió una tercera muestra de hoja (Muestra 3) en una solución electrolítica de revestimiento que contenía 12 g/l de NaOH, 1,0 g/l de Na₂Cr₂O₇•2H₂O con un pH de 13,40. Se usó también una cuarta hoja de muestra comparativa de esta clase (Muestra 4) para reemplazar NaOH por LiOH en la solución de depósito que contenía 15,4 g/l de LiOH, 1,7 g/l de ZnO y 1,57 g/l de Na₂Cr₂O₇•2H₂O.

- 25 La limpieza previa y las condiciones de electrodeposición de las Muestras 2-4 fueron las descritas antes. El depósito se realizó en todas las muestras con una corriente de DC de depósito de 1,7 A en una superficie de depósito de 51,6 cm² (multiplicada por dos lados) durante 12 segundos. Luego las muestras se enjuagaron y secaron. La Fig. 1 muestra la morfología de la superficie del revestimiento resultante de la Muestra 1, obtenido con la solución basada en hidróxido de rubidio. Sorprendentemente, la superficie tiene una estructura mucho menor y de tipo de escama a diferencia de la estructura acicular de la Muestra 3 obtenida usando la solución basada en hidróxido sódico (Fig. 2).

La resistencia al deslustre del revestimiento comparativo 1, la muestra inventiva 2 y la muestra comparativa 4 se determinaron mediante un ensayo de maduración a 250°C al aire del laboratorio. La resistencia al deslustre observada fue similar a la obtenida con la muestra comparativa 3. Las propiedades de adherencia de los revestimientos de las Muestras 1-4 se evaluaron usando un ensayo con cinta adhesiva. Se aplicó una cinta adhesiva que se eliminó rápidamente de la muestra revestida. La cuantía en que el adhesivo se separa del vehículo de la película y permanece sobre la muestra es indicación de una adherencia ventajosa. Una cinta adhesiva preferida para tal ensayo es la cinta de oficina Scotch-600 brand, de 3M, St Paul, Minnesota. En los ensayos, todas las Muestras 1-4 retuvieron el adhesivo. Es de señalar que tal comportamiento se alcanzó a pesar de la diferente morfología del revestimiento de la Muestra 1 en comparación con la de la Muestra 3.

En un segundo ensayo de adherencia de muestras tratadas de igual manera que las Muestras comparativas 1 y 3, se encapsuló un extremo de cada par de tiras de aleación de cobre C7025 de 0,15 mm de espesor (96,2% de Cu, 3,0 de Ni, 0,65% de Si, 0,15% de Mg nominal en peso) en un bloque de compuesto de moldeo para obtener una muestra de ensayo. Las muestras se expusieron a vapor de agua a 0,10 MPa durante 96 horas y, después de enfriar, se sumergieron en un baño de soldadura blanda (60 Sn-40 Pb) a 250°C durante 10 segundos para choque térmico. Después de enfriar, se aplicó tensión mecánica a las tiras. Las tiras no tratadas se separaron del compuesto de moldeo a un cizallamiento de 2,59 MPa a lo largo de la interfaz entre la tira y el compuesto. Para tiras tratadas, revestidas con la solución que contenía hidróxido sódico (Muestra Comparativa 3) o la solución que contenía hidróxido de rubidio (Muestra Comparativa 1), se rompieron las propias fibras, lo que indicó una fuerza de cizallamiento de más de 10,1 MPa. Cuando se usó una tira más gruesa C194 (0,38 mm, de 97,5% de Cu, 2,35% de Fe, 0,03% de P y 0,12% de Zn) con un tratamiento usando una solución de RbOH exenta de sodio (como se ha descrito para la Muestra inventiva 2), se obtuvo una resistencia al cizallamiento aún más alta, 13,0 MPa, a las mismas temperaturas de la cámara de humedad y de soldadura blanda descritas antes.

Seguidamente se dan ejemplos de posibles soluciones de depósito y parámetros. Se cree que todos ellos son adecuados para depósito sobre muestras de aleación de cobre después de haber limpiado electrolíticamente tales muestras (en una solución exenta de sodio para evitar posibles residuos de sodio y la posible contaminación asociada). Una corriente de electrodeposición ejemplar es una corriente catódica de 54-1076 A/m² en relación al área total (por ejemplo, ambas superficies de una tira de hoja) aplicada a una temperatura de 30-80°C. Preferiblemente se puede mantener una densidad de corriente de electrodeposición de 108-538 A/m² y una temperatura de la solución de 45-60°C. Los ejemplos incluyen varias fuentes alternativas de cromato exentas de sodio para eliminar posibilidades de contaminación por sodio. Se espera que se podrían obtener resultados similares a los descritos para la Muestra 2.

Tabla II

Fuente de hidróxido	Fuente de zinc	Fuente de cromo	Densidad de la corriente de depósito y tiempo
25 g/l de RbOH	1,25 g/l de ZnO	0,96 g/l de CrO ₃	108 A/m ² • 10s
30 g/l de RbOH	1,25 g/l de ZnO	1,13 g/l de Rb ₂ Cr ₂ O ₇	108 A/m ² • 10s
10 g/l de RbOH	0,25 g/l de ZnO	0,2 g/l de Rb ₂ Cr ₂ O ₇	54 A/m ² • 20 s
300 g/l de RbOH	15 g/l de ZnO	13 g/l de Rb ₂ Cr ₂ O ₇	1076 A/m ² • 5 s

Se espera que los baños y las condiciones de depósito expuestas en la Tabla II proporcionarán resultados del tratamiento de superficie similares a las dadas en los otros ejemplos. El procedimiento de esta invención se puede aplicar a cualquier material o pieza de cobre o aleación de cobre deseado (como, por ejemplo, un marco de conductores u otro elemento deseado de una caja electrónica) para el que se desea una adherencia a los polímeros mejorada.

En la técnica anterior, típicamente se añade un compuesto que contiene Si, por ejemplo metasilicato sódico, para prolongar la vida hasta caducidad de la solución de electrodeposición. La típica solución de electrodeposición sin la adición de Si podría tener precipitados de hidróxido de zinc en aproximadamente 0,5-2 horas a la temperatura operativa. Con la adición de Si, la vida hasta caducidad de la solución de electrodeposición se prolonga a unos pocos días. La solución se puede luego filtrar y ajustar a las composiciones especificadas y reutilizarla.

En los ensayos anteriores, para demostrar una solución de depósito exenta de sodio o de bajo contenido de sodio, se añadió todavía metasilicato sódico al baño para prolongar la vida hasta caducidad. Los inventores creen que una pequeña cantidad de Na (en el intervalo de partes por millón (ppm)) de la fuente de Si no afectaría al comportamiento de la solución de depósito. Se ha identificado como fuente de Si exenta de Na el hexafluorosilicato amónico y se dan ejemplos más adelante. Se puede emplear esta fuente, si se desea, para tener una solución más

completamente exenta de sodio.

5 Se revistió a 56°C usando una densidad de corriente de 10 mA/cm² durante 10 segundos una solución que contenía 37 g/l de RbOH, 2,0 g/l de Zn como óxido de zinc, 0,5 g/l de Cr como ácido crómico y 82 ppm de Si como hexafluorosilicato amónico (1,37 g/l). Los resultados de adherencia de cinta revelaron una transferencia del 100% del adhesivo a la superficie de metal revestida. La misma solución se ajustó a 2,35 g/l de Zn y 40,6 g/l de RbOH, no variándose las otras condiciones, obteniéndose los resultados de 100% de adherencia de la cinta. La misma solución se ajustó además a 3,14 g/l de Zn y 52,4 g/l de RbOH, siendo los resultaos de 199% de adherencia de la cinta. En este momento se determinó la concentración de Si, que resultó ser de 75,8 ppm (se cree que un intervalo de 20-150 ppm es ventajoso). Esta solución era estable durante aproximadamente 4 días antes de observarse precipitados. Así, parece demostrado que el Si es responsable de la prolongación de la vida hasta caducidad del baño de electrodeposición. Para este fin podrían servir otros compuestos químicos que contienen Si. Podrían ser ejemplos compuestos silicato de metal alcalino o alcalinotérreo (diferentes de Na y K).

15 Se han descrito una o varias realizaciones de la presente invención. Sin embargo, se entenderá que se pueden hacer varias modificaciones sin desviarse del alcance de la invención. Por ejemplo, se puede utilizar diversos materiales de marco para conductores y se pueden optimizar para aplicaciones o necesidades particulares los parámetros eléctricos y químicos. Consecuentemente, en el ámbito de las reivindicaciones siguientes están incluidas otras realizaciones..

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para mejorar la adherencia de un objeto de cobre o aleación de cobre a un polímero, procedimiento que comprende aplicar un revestimiento al objeto de cobre o aleación de cobre, revestimiento que consiste en su mayor parte en peso en una combinación de zinc y cromo, en el que el objeto de cobre o aleación de cobre se expone a una solución acuosa que comprende cantidades eficaces de iones hidroxilo (OH^-), iones que contienen Zn y iones que contienen Cr, caracterizado porque la solución está exenta de iones sodio y comprende iones rubidio (Rb^+) para equilibrar la valencia de OH^- , y los iones que contienen Cr están presentes como ácido crómico o como un compuesto dicromato de rubidio.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución tiene un pH de no más de 13,0.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la solución tiene un pH entre 11,0 y 13,0.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se aplica una corriente a través del objeto eficaz para revestir el objeto con un revestimiento consistente en su mayor parte en peso en una combinación de Zn y Cr codepositados.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el objeto es una superficie de cobre o aleación de cobre, procedimiento que además comprende pasar una corriente a través de la superficie para revestir la superficie con un revestimiento consistente en su mayor parte en peso en una combinación de Zn y Cr.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los iones que contienen Cr están presentes en su mayor parte como ácido crómico.

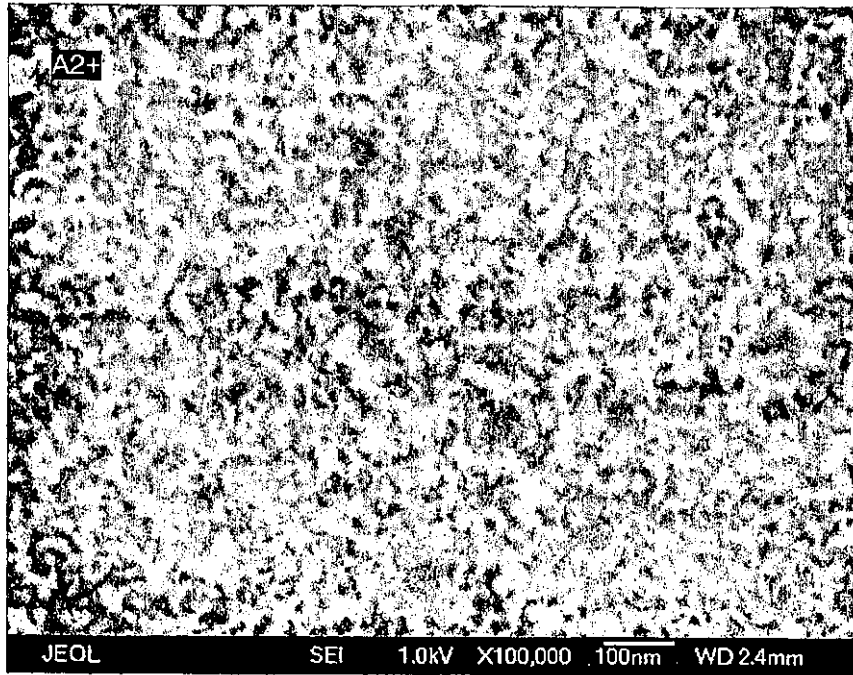


FIG.1

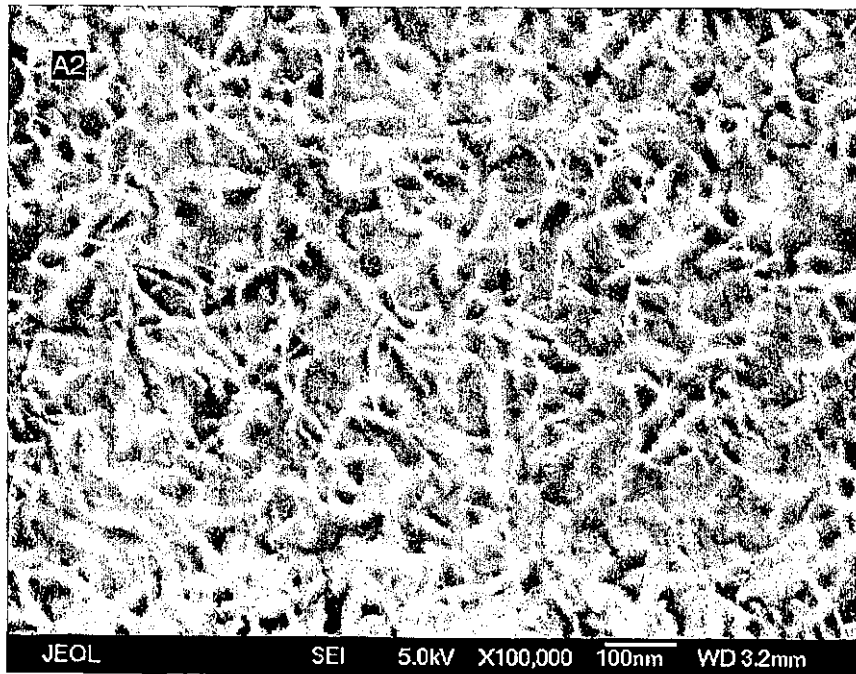


FIG.2