

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 295**

51 Int. Cl.:

**C09K 3/00** (2006.01)

**C23F 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2007 E 07748813 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1996666**

54 Título: **Composición de prerrecubrimiento para conservante de la soldabilidad orgánico**

30 Prioridad:

**22.03.2006 US 386901**

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

**30.06.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LARSON, BRIAN y  
PAW, WITOLD**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 472 295 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 prerrecubrimiento para conservante de la soldabilidad orgánico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se dirige a un proceso de recubrimiento con conservante de la soldabilidad orgánico para circuiterías de cobre durante la fabricación de tarjetas de circuito impreso. El proceso mejorado de la invención comprende el uso de una cubierta de prerrecubrimiento previa al baño principal con conservante de la soldabilidad orgánico para mejorar la soldabilidad de las superficies de cobre.

**Antecedentes de la invención**

En la fabricación de tarjetas de circuito impreso (TCI) que tienen componentes metálicos que se van a soldar, es necesario proteger el metal de la oxidación para mejorar su soldabilidad. Por lo general, muchos de dichos componentes electrónicos tienen circuitería de cobre sobre los mismos, y también pueden tener cables de oro u otras conexiones eléctricas que se usan generalmente para conectar el componente electrónico con otros componentes electrónicos.

Los procesos usados en la actualidad para proteger el cobre antes de la soldadura normalmente emplean un recubrimiento protector depositado sobre el cobre. Los procesos de la técnica anterior incluyen la nivelación de soldadura de aire caliente (HASL), conservantes de la soldabilidad orgánicos (OSP) y otros acabados superficiales para tarjetas de circuito impreso. El recubrimiento protector protege contra la degradación de la soldabilidad del cobre causada por las diversas etapas del proceso de fabricación.

Los sistemas de recubrimiento de protección del cobre utilizan una serie de etapas que incluyen la limpieza, el micrograbado y el aclarado con ácido seguidos de la formación de un recubrimiento de protección sobre el cobre usando una solución que contiene un agente protector.

En general, primero se limpia la superficie de cobre o de aleación de cobre mediante inmersión de la tarjeta en un limpiador y, a continuación, preferentemente se graba al aguafuerte para aumentar la adhesión del cobre. Luego se sumerge el cobre en una solución que contiene un material orgánico conservante de la soldabilidad tal como triazol, imidazol, bencimidazol o derivados de los mismos. También se puede usar la pulverización u otras formas de recubrimiento.

La limpieza de la TCI se puede realizar usando cualquier número de productos de limpieza incluyendo limpiadores alcalinos, ácidos o neutros, siendo preferentemente un limpiador ácido que comprenda ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido cítrico. Por lo general, la TCI se pone en contacto con el limpiador durante hasta aproximadamente 5 minutos a una temperatura de 26,66 a 48,88 °C (80 a 120 °F).

Preferentemente, se usa un reactivo para el micrograbado de la superficie del cobre. Por lo general, se emplean reactivos para el grabado tales como una sal persulfato acidificada tal como persulfato de sodio o material de tipo sulfúrico/peróxido a 21,11-37,77 °C (70-100 °F) durante aproximadamente 1 min.

A todas las etapas del proceso convencional de OSP les sigue el aclarado del sustrato, normalmente, con agua desionizada. El aclarado se realiza generalmente a temperatura ambiente.

Normalmente, los recubrimientos orgánicos protectores de la soldabilidad comprenden un material tal como un triazol, un imidazol o bencimidazol, o un derivado de los mismos. El sustrato se trata con la solución de OSP para formar una capa protectora sobre la metalurgia del cobre. Esto se realiza generalmente a una temperatura de 35 a 46,11 °C (95-115 °F), preferentemente de aproximadamente 40,55 a 43,33 °C (105-110 °F) durante aproximadamente 15 segundos a 1 minuto.

Se ha emitido una serie de patentes para los recubrimientos de OSP con el objetivo de proporcionar recubrimientos protectores que sean más uniformes y tengan un mejor aspecto, y también con el objetivo de mejorar la soldabilidad.

La patente de EE.UU. N° 5.658.611, concedida a Ishiko *et al.*, proporciona una composición acuosa para la protección de la superficie de las TCI que contiene un derivado de bencimidazol que se ajusta a un pH de 1-5 con un ácido formador de sales de un metal pesado tal como cobre, manganeso y cinc en una cantidad inferior a 50 ppm.

La patente de EE.UU. N° 5.173.130, concedida a Kinoshita *et al.*, describe un proceso para el tratamiento superficial del cobre que comprende sumergir la superficie de cobre en una solución acuosa que contiene un compuesto de bencimidazol que tiene un grupo alquilo de al menos tres átomos de carbono en la posición 2 y un ácido orgánico. Del mismo modo, en las patentes de EE.UU. N° 5.498.301 y 5.560.785, concedidas a Hirao *et al.*, cuya materia objeto de cada una se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad, se describe un agente de tratamiento superficial a base de agua usado para proteger el cobre sobre una tarjeta de circuito impreso con una

excelente resistencia al calor y resistencia a la humedad que usa un compuesto de 2-arilimidazol como principio activo.

5 La patente de EE.UU. N° 5.362.334, concedida a Adams *et al.*, describe una composición y un proceso para el tratamiento de superficies metálicas tales como circuitería de cobre sobre tarjetas de circuito impreso que comprende tratar la superficie con una solución acuosa que comprende un compuesto de bencimidazol que tiene bien un grupo fenilo halogenado, un grupo bencilo halogenado o un grupo etilfenilo halogenado en la posición 2.

10 La patente de EE.UU. N° 5.376.189, concedida a Kukanskis, describe una composición y un proceso para el tratamiento de superficies metálicas tales como el cobre de tarjetas de circuito impreso que comprende tratar la superficie con una solución acuosa que comprende un compuesto de bencimidazol que tiene al menos un grupo de ácido carboxílico o sulfónico directamente o indirectamente unido al compuesto de bencimidazol. Se cree que el grupo de ácido carboxílico o ácido sulfónico aumenta la solubilidad del bencimidazol que proporciona una vida del baño más prolongada y facilidad de operación.

15 La patente de EE.UU. N° 6.635.123, concedida a Cavallotti *et al.*, proporciona la adición de sales de cinc a la solución de OSP para mejorar las características de la superficie de cobre. La adición de las sales de cinc hace que disminuya la oxidación de la superficie, tanto durante la soldadura como durante la exposición a la atmósfera, y mejora la humectabilidad de la superficie de cobre, incluso tras largos períodos de tiempo a temperaturas elevadas. Además, la adición de las sales de cinc mejora la adhesión de la aleación de soldadura de estaño a la superficie.

El documento US 5.560.785 desvela un agente acuoso de tratamiento de superficies usado para proporcionar una capa química sobre una tarjeta de circuito impreso de cobre o de aleación de cobre.

25 El documento US 5.689.266 desvela un método de montaje de una tarjeta de circuito impreso con componentes de paso ultrafino.

30 Otros procesos de la técnica anterior han sugerido la formación de una capa de prerrecubrimiento sobre la superficie de cobre antes de aplicar el recubrimiento protector final. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.373.656, concedida a Parker Jr. *et al.*, describe un método para el tratamiento de tarjetas de circuito impreso de cobre desnudo que comprende someter, en primer lugar, las superficies de cobre a una solución de grabado al aguafuerte suave, estabilizar las superficies mediante el tratamiento con una solución acuosa de ácido fosfórico en combinación con un glicol y, posteriormente, tratar la superficie con un azol (por ejemplo, imidazol).

35 La patente de EE.UU. N° 6.524.644, concedida a Wengenroth, proporciona una etapa de pretratamiento previa al recubrimiento de OSP para proporcionar un recubrimiento protector final mejorado, que comprende un compuesto de bencimidazol y una alcanolamina. Se cree que el recubrimiento de pretratamiento descrito por Wengenroth conserva la soldabilidad de la superficie de cobre, mientras evita sustancialmente que las superficies de oro atraigan el recubrimiento de OSP, lo que podría generar defectos cosméticos en forma de tinción y, posiblemente, reducir la conductividad de la superficie de contacto de oro.

45 Los inventores de la presente invención han determinado que se pueden realizar mejoras adicionales en el proceso de recubrimiento con OSP que producen un recubrimiento más uniforme que tiene un mejor aspecto y color. Con ese fin, los inventores de la presente invención han desarrollado un método de acuerdo con la reivindicación 1. Una vez que un sustrato se ha recubierto con la composición de pretratamiento, el sustrato se puede procesar de la manera normal (es decir, recubriendo con un OSP que comprenda un compuesto de azol).

### Sumario de la invención

50 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de recubrimiento con OSP mejorado que usa una composición de pretratamiento antes del recubrimiento de OSP.

Es otro objeto de la presente invención usar el proceso de recubrimiento con OSP mejorado de la invención para preparar componentes electrónicos tales como placas de circuito impreso.

55 Para ese fin, la presente invención se dirige a un método para mejorar la soldabilidad de una superficie de cobre que comprende las etapas de:

- 60 a) poner en contacto una o más superficies de cobre con una composición de pretratamiento que comprende una solución de un ácido carboxílico alifático y un aditivo seleccionado del grupo que consiste en aminas y amoniaco; y tras ello,
- b) poner en contacto la superficie de cobre con una composición conservante de la soldabilidad orgánica que comprende una solución acuosa de uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en triazoles sustituidos o no sustituidos, imidazoles sustituidos o no sustituidos, bencimidazoles sustituidos o no sustituidos, benzotriazoles sustituidos o no sustituidos y azoles sustituidos o no sustituidos.
- 65

**Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

La presente invención se dirige a un sistema de recubrimiento protector mejorado para el recubrimiento de la metalurgia de cobre en tarjetas de circuito impreso (TCI) incluyendo almohadillas de cobre y orificios pasantes.

En la presente invención, se mejora un recubrimiento de OSP a base de azol convencional mediante el uso de una etapa de pretratamiento, donde las superficies de cobre se ponen en contacto con una solución de pretratamiento que comprende un ácido carboxílico alifático y una amina antes del tratamiento con el OSP. Los inventores de la presente invención han encontrado que el uso de la composición de pretratamiento de la invención mejora el recubrimiento protector final sobre las superficies de cobre, y proporciona un recubrimiento más uniforme que también tiene un mejor aspecto y color.

Más concretamente, la presente invención se dirige a un método para mejorar la soldabilidad de una superficie de cobre que comprende las etapas de:

- a) poner en contacto una o más superficies de cobre con una composición de pretratamiento que comprende una solución diluida de un ácido carboxílico alifático y un aditivo seleccionado del grupo que consiste en aminas y amoniaco; y tras ello,
- b) poner en contacto la superficie de cobre con una composición conservante de la soldabilidad orgánica.

La capa de pretratamiento mejorada de la invención es preferentemente una mezcla diluida de un ácido carboxílico alifático y un aditivo seleccionado de entre aminas y amoniaco, aunque, en general, se prefieren las aminas. El ácido carboxílico alifático es preferentemente de una longitud de cadena de C5-C9, incluyendo el ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico y ácido nonanoico. En una realización preferida, el ácido carboxílico alifático es ácido heptanoico. Si se usa, la amina normalmente se selecciona del grupo que consiste en trietanolamina, dimetilamina, dipropilamina, dietanolamina, amoniaco y etanolamina. En una realización preferida, la amina es trietanolamina o un compuesto similar.

Un ejemplo de solución que se puede usar en la práctica de la invención es una solución diluida de ácido heptanoico y trietanolamina a aproximadamente 1 g/l cada uno. Dicha solución es preferentemente aproximadamente equimolar, es decir, contiene aproximadamente el mismo número de moléculas de cada componente, y se puede ver como una solución de una sal entre la trietanolamina y el ácido heptanoico, con un pH de aproximadamente 6. Preferentemente, la concentración del ácido carboxílico alifático y la amina en la solución se puede variar de aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 10 g/l por cada ingrediente, preferentemente de aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 5 g/l por cada ingrediente. La variación de la proporción entre el ácido y la amina y, por tanto, la modificación del pH entre aproximadamente 4,5 y 9,5 es viable en la práctica de la presente invención. La superficie de cobre de una TCI que se separa del prerrecubrimiento es hidrófoba, lo que indica la formación de una película. Esta película se puede adelgazar, modificar o desorber durante el aclarado como se evidencia por la pérdida de la hidrofobicidad de la superficie de cobre.

La composición de pretratamiento de la invención se puede usar a temperatura ambiente o superior. Preferentemente, la etapa de puesta en contacto del componente electrónico con la composición de pretratamiento comprende sumergir el componente electrónico en la composición de pretratamiento. En este caso, el tiempo de permanencia del componente electrónico en la solución puede ser de entre 1 y 5 minutos, preferentemente de aproximadamente 1 a 2 minutos.

También se puede realizar una etapa de aclarado entre la etapa de pretratamiento y la etapa del conservante de la soldabilidad orgánico para eliminar el exceso de solución de pretratamiento.

Se ha desarrollado una serie de soluciones de OSP que se pueden usar para formar el recubrimiento de OSP, habiéndose citado ejemplos de varias de las mismas en el presente documento. Sin embargo, se puede usar cualquier solución de OSP adecuada descrita en la técnica anterior para proporcionar el recubrimiento final sobre la metalurgia del sustrato. Preferentemente, el conservante de la soldabilidad orgánico comprende al menos un azol, y más preferentemente, el azol es un imidazol.

A la etapa de la composición de pretratamiento de la presente invención le sigue, preferentemente tras el aclarado, la aplicación de un conservante de la soldabilidad orgánico. El conservante de la soldabilidad orgánico es preferentemente una solución acuosa de un triazol sustituido o no sustituido, imidazol sustituido o no sustituido, sustituido o no sustituido, becimidazol sustituido o no sustituido, benzotriazol sustituido o no sustituido y/o azol sustituido o no sustituido. Los inventores han encontrado que los imidazoles o bencimidazoles sustituidos con un grupo alquilo en la posición 2 o la posición 5 son los más beneficiosos. Se prefiere particularmente el 5-metilbencimidazol. La concentración de los azoles anteriores en la solución acuosa de OSP es preferentemente de 0,5 a 50 g/l, y el pH es preferentemente de aproximadamente 3 a 11. La superficie de cobre se pone en contacto con la solución de OSP por inmersión, pulverización o inundación a una temperatura de la temperatura ambiente a aproximadamente 82,22 °C (180 °F).

El beneficio de usar el prerrecubrimiento de la invención es que se obtiene un mejor recubrimiento de conservante de la soldabilidad orgánico, lo que proporciona un recubrimiento más uniforme, que también tiene un mejor aspecto. Como resultado de ello, también se mejora la soldabilidad.

5 Tras el tratamiento con el OSP, el sustrato se aclara y se seca, por lo general, mediante aire forzado seco. A continuación, se puede soldar el sustrato, estando protegido contra la oxidación hasta que se realiza la etapa de soldadura.

10 Por lo tanto, se puede ver que la presente invención proporciona una superficie de cobre soldable mejorada mediante el uso de una nueva composición de prerrecubrimiento previa a un conservante de la soldabilidad orgánico.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de mejora de la soldabilidad de una superficie de cobre que comprende las etapas de:
  - 5 a) poner en contacto la superficie de cobre con una composición de pretratamiento que comprende una solución de un ácido carboxílico alifático y un aditivo seleccionado del grupo que consiste en aminas y amoníaco; y tras ello,
  - 10 b) poner en contacto la superficie de cobre con una composición conservante de la soldabilidad orgánica que comprende una solución acuosa de uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en triazoles sustituidos o no sustituidos, imidazoles sustituidos o no sustituidos, bencimidazoles sustituidos o no sustituidos, benzotriazoles sustituidos o no sustituidos y azoles sustituidos o no sustituidos.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ácido carboxílico alifático es seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos con de 5 a 9 carbonos.  
15
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, donde el ácido carboxílico alifático comprende ácido heptanoico.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde se usa el aditivo y comprende una amina que es seleccionada del grupo que consiste en trietanolamina, dimetilamina, dipropilamina, dietanolamina, amoníaco y etanolamina.  
20
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la amina es trietanolamina.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde el ácido carboxílico alifático y la amina están cada uno presente en la composición de pretratamiento a una concentración de 1 a 10 g/l.  
25
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el pH de la solución de pretratamiento es de entre 4,5 y 9,5.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el pH de la solución de pretratamiento es de aproximadamente 6,0.  
30
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde se realiza una etapa de aclarado entre la etapa de pretratamiento y la etapa del conservante de la soldabilidad orgánico.
- 35 10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha etapa de puesta en contacto de la superficie de cobre con la composición de pretratamiento comprende sumergir la superficie de cobre en la composición de pretratamiento.
- 40 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, donde la superficie de cobre es sumergida en la composición de pretratamiento durante 1 a 5 minutos.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición conservante de la soldabilidad orgánica comprende al menos un azol.
- 45 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde el al menos un azol es un imidazol.