

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 707**

51 Int. Cl.:

C23C 22/00	(2006.01)
C23F 11/00	(2006.01)
B05D 3/00	(2006.01)
B05D 3/10	(2006.01)
B05D 7/14	(2006.01)
C23C 22/52	(2006.01)
C23F 1/18	(2006.01)
H05K 3/38	(2006.01)
C09J 171/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2003 PCT/US2003/029382**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2005 WO05017229**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2003 E 03749759 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 1664382**

54 Título: **Potenciación de la adhesión en placas de circuito impreso**

30 Prioridad:

14.07.2003 US 619198

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

12.12.2016

73 Titular/es:

**ENTHONE INC. (100.0%)
350 FRONTAGE ROAD
WEST HAVEN, CONNECTICUT 06516, US**

72 Inventor/es:

**OWEI, ABAYOMI, I.;
NGUYEN, HIEP, X. y
YAKOBSON, ERIC**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 593 707 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

Potenciación de la adhesión en placas de circuito impreso

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a mejorar la adhesión de superficies metálicas, tal como cobre para una capa aislante, en la fabricación de placas de circuito impreso.

10 Una placa de circuito multicapa (MLB) tiene, entre otras cosas, varias capas de metal que definen patrones de circuito, y varias capas aislantes entremedias. Las capas de metal que definen los patrones de circuito hoy en día están normalmente formadas por cobre, y las capas aislantes están formadas normalmente por un material dieléctrico impregnado en fibra resinosa. Estas capas respectivas pueden tener una gran diversidad de espesores. Por ejemplo, pueden ser del orden de solo micrómetros de espesor, o mucho más gruesas.

15 En la fabricación de MLB es deseable mejorar la adherencia entre las capas conductoras y las aislantes para evitar la delaminación en operaciones de fabricación posteriores o en servicio. Se han usado durante años los denominados procesos de "óxido negro" que crean una capa de óxido de cobre fuertemente adherente a la que se adhiere mejor una capa aislante. Los procesos de óxido negro, para la mayor parte de la industria, se han reemplazado por procesos tal como se describe en la Pat. de Estados Unidos n.º 5.800.859, que implican la formación de un revestimiento de conversión organometálica (OMCC). Estos procesos OMCC implican exponer la capa de circuito de cobre a una solución de potenciación de la adhesión, que contiene diversos componentes, incluyendo un oxidante, un inhibidor y un ácido mineral.

20 Una limitación de los procesos OMCC es que, después del procesamiento de varias placas mediante la misma solución, puede formarse un sedimento en la solución a medida que se acumula el cobre. Por lo tanto, la vida útil de una solución está limitada por su tolerancia a la carga de cobre. Otra limitación es que la OMCC debe ser de un color uniforme, tal como, por ejemplo, un color marrón oscuro o chocolate. La industria asocia este color con un revestimiento uniforme que tiene grandes propiedades de adhesión. Se prefiere un color uniforme oscuro porque proporciona un contraste de color con el cobre para facilitar la inspección de defectos. Por ejemplo, proporciona contraste para la inspección del defecto denominado "anillo rosa". Los procesos OMCC que producen revestimiento significativamente más ligeros son generalmente inaceptables, o al menos no deseados para la mayor parte de las aplicaciones. Para un revestimiento más ligero, los defectos "anillo rosa" son sustancialmente más difíciles de detectar.

35 La Pat. de Estados Unidos 5.869.130 desvela una composición de potenciación de la adhesión que contiene polímeros de óxido de etileno, u óxido de polietileno, tal como el vendido con el nombre comercial Carbowax, o los polímeros de óxido de etileno o copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno vendidos por BASF Company con el nombre comercial Pluronic.

40 Resumen de la invención

Es un aspecto de esta invención proporcionar un método y composición de potenciación de la adhesión mejorados, caracterizados por una mejor capacidad para la carga de cobre, buena resistencia al desprendimiento, un color OMCC consistente y uniforme, resistencia al choque térmico, y buena adhesión entre las capas conductoras y aislantes.

50 En resumen, por lo tanto, la invención se refiere a una composición de potenciación de la adhesión para mejorar la adhesión entre una capa conductora de cobre y un material dieléctrico durante la fabricación de una placa de circuito impreso, comprendiendo la composición de potenciación de la adhesión un inhibidor de la corrosión, un ácido inorgánico, un agente de oxidación, y un alcohol que es eficaz para aumentar la carga de cobre en la composición. La composición de potenciación de la adhesión inicialmente está sustancialmente libre de metales de transición que tienen una tendencia a desestabilizar el agente de oxidación.

55 La invención también se refiere a una composición de potenciación de la adhesión para mejorar la adhesión entre una capa conductora de cobre y un material dieléctrico durante la fabricación de una placa de circuito impreso, comprendiendo la composición de potenciación de la adhesión un inhibidor de la corrosión, un ácido inorgánico, un agente de oxidación, un alcohol oligomérico y opcionalmente un tensioactivo aniónico. La composición de potenciación de la adhesión inicialmente está sustancialmente libre de metales de transición que tienen una tendencia a desestabilizar el agente de oxidación.

60 En otro aspecto, la composición de potenciación de la adhesión para mejorar la adhesión entre una capa conductora de cobre y un material dieléctrico por la formación de un revestimiento de conversión organometálica durante la fabricación de una placa de circuito impreso, puede contener un tensioactivo no iónico, tal como un tensioactivo no iónico nonilfenólico.

65

Otro aspecto de la invención es un proceso para mejorar la adhesión entre una capa conductora de cobre y un material dieléctrico durante la fabricación de una placa de circuito impreso, comprendiendo el proceso exponer la capa conductora de cobre a una composición de potenciación de la adhesión que comprende un inhibidor de la corrosión, un ácido inorgánico, un agente de oxidación, y un alcohol que es eficaz para aumentar la carga de cobre en la composición, en el que la composición de potenciación de la adhesión inicialmente está sustancialmente libre de metales de transición que tienen una tendencia a desestabilizar el agente de oxidación, para producir así una superficie de cobre microrrugosa.

Otros aspectos y características serán en parte evidentes y en parte se señalarán en lo sucesivo en el presente documento.

Breve descripción de las figuras

Las figuras 1-17 son fotomicrografías de láminas de cobre tratadas con la composición de potenciación de la adhesión de la invención de acuerdo con los EJEMPLOS 9 a 12.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Esta invención incluye una composición de potenciación de la adhesión, un concentrado de la composición de potenciación de la adhesión, y un método para mejorar la adhesión. El método puede implicar cualquier inmersión, pulverización, u otro proceso empleado en la industria para exponer una capa conductora de cobre en una operación de fabricación de placa de circuito impreso a un promotor de la adhesión. Como una proposición general, el cobre sobre la capa conductora se oxida y parte se solubiliza. El cobre cuproso generalmente domina la superficie, y el cobre cúprico generalmente domina la solución. El cobre cuproso sobre la superficie se une con el inhibidor de la corrosión para formar un complejo de cobre-inhibidor según el cobre se disuelve de la capa de cobre conductora en la química del promotor de la adhesión al mismo tiempo. Esto da como resultado una morfología de superficie microrrugosa de la capa conductora de cobre. Esta superficie de cobre microrrugosa promueve la adhesión con la capa aislante aplicada posteriormente.

Se incorpora peróxido de hidrógeno en la composición de potenciación de la adhesión de la invención como un agente de oxidación para oxidar el cobre sobre el sustrato. El peróxido de hidrógeno está presente en la composición de potenciación de la adhesión a una concentración de al menos aproximadamente el 1 % en peso. La concentración de peróxido de hidrógeno no es de más de aproximadamente el 20 %, y en ciertas realizaciones preferidas, no es de más de aproximadamente el 10 %. Una concentración mucho más preferida de peróxido de hidrógeno es de aproximadamente el 0,5 % en peso de la composición de potenciación de la adhesión a aproximadamente el 4 % en peso. Se ha descubierto que, cuando la concentración de peróxido de hidrógeno en la composición de potenciación de la adhesión es demasiado alta, la estructura de la superficie rugosa de la capa conductora forma una estructura alto dendrítica que es más frágil que el efecto de rugosidad deseado, de manera que forma un enlace más débil que cuando se usan concentraciones inferiores de peróxido de hidrógeno. Además, el OMCC se vuelve opaco si hay sobregabado demasiado peróxido de hidrógeno. Todos los porcentajes en el presente documento son en peso a menos que se indique otra cosa. Además, todas las concentraciones se normalizan de tal forma que se refieren a concentraciones de cada elemento como si se usaran en concentraciones al 100 %. Por ejemplo, en una realización, la solución de H₂O₂ añadida a la es H₂O₂ concentrado al 35 %, en lugar de H₂O₂ concentrado al 100 %. Sin embargo, los números 20 %, 10 %, 4 % etc. proporcionados anteriormente son % de H₂O₂ al 100 % en la composición final, no % de H₂O₂ al 35 % en la composición final.

Para mejorar la estabilidad de la composición, la composición inicialmente está preferiblemente sustancialmente libre de metales de transición, tal como cobre, que tienen una tendencia a desestabilizar el agente de oxidación. Por ejemplo, se evitan los iones de cobre en la solución inicial, ya que tienen una tendencia a desestabilizar el peróxido de hidrógeno. Este requisito pertenece a la composición inicial ya que se evita el cobre en la composición fresca porque su uso promueve la adhesión. Después del uso, sin embargo, el cobre no se excluye de la composición, de hecho, el cobre tiende a acumularse en la solución durante el uso. La composición está "sustancialmente" libre de metales de transición, ya que cualquier cantidad traza en la composición es suficientemente baja como para no contribuir significativamente a la degradación del agente de oxidación; por ejemplo, suficientemente baja como para no aumentar la tasa de degradación en más de aproximadamente el 10 %. La composición de potenciación de la adhesión comprende ácidos inorgánicos para el fin principal de la solubilización del cobre, y el mantenimiento de otros componentes de la composición en solución. Se emplea tanto HNO₃ como H₂SO₄. Se ha descubierto que, además de solubilizar el Cu, el H₂SO₄ ayuda a moderar la velocidad de grabado y, por lo tanto, ayuda a impedir el sobregabado del sustrato en áreas aisladas. El HNO₃ aumenta la velocidad de grabado; aumenta la solubilidad del Cu; ayuda a impedir la formación de sedimentos prematura; y trabaja sinérgicamente con H₂O₂, H₂SO₄, y el inhibidor de la corrosión para oscurecer el revestimiento. La concentración de ácido total en la composición es del 1 %, al menos el 14 % de la composición. La velocidad de grabado es excesivamente lenta si la concentración de ácido es demasiado alta, con la excepción del ácido nítrico, y puede producir un revestimiento de conversión organometálica que no es uniforme y de color demasiado claro. Por este motivo, el nivel de acidez en composiciones previas se ha seleccionado normalmente para que sea de aproximadamente el 20 %. Sin embargo, en la presente invención, es posible impulsar el nivel de acidez hasta aproximadamente el 25 % y superior, ya que con los demás aditivos

descritos en el presente documento, el revestimiento no se aclara como se esperaría de otro modo con un nivel de ácido elevado a aproximadamente el 25 %. El nivel de ácido total se mantiene normalmente por debajo de aproximadamente el 50 %. En una realización preferida, por lo tanto, hay entre aproximadamente el 22 % y aproximadamente el 28 % de ácido, incluyendo aproximadamente el 20 % de H₂SO₄ (calidad al 50 %) y aproximadamente el 5 % de HNO₃ (calidad al 95 %). En una realización preferida, el ácido inorgánico constituye al menos aproximadamente el 30 % de la composición. Otra realización preferida emplea el 28 % de H₂SO₄ (calidad al 50 %) y el 5 % de HNO₃ (calidad al 95 %). Se emplea HNO₃ en estas realizaciones preferidas porque se ha descubierto que tiene una capacidad única para solubilizar el complejo inhibidor-Cu mejor que otros ácidos minerales. Aunque estos porcentajes son porcentajes de los ácidos en la composición final, y se basan en el uso del ácido concentrado al 100 %, como se ha analizado anteriormente, las formas preferidas de los ácidos añadidas realmente son el 50 % de H₂SO₄ concentrado y aproximadamente el 95 % de HNO₃ concentrado.

Dado que algunas de las composiciones preferidas emplean HNO₃, la composición total se formula para que sea compatible con las mismas. En particular, se evitan específicamente los agentes formadores de complejo a base de tiourea debido a la naturaleza explosiva de los mismos al mezclarse con HNO₃.

En general, se han propuesto triazoles, tetrazoles, imidazoles y mezclas de los mismos como inhibidores de la corrosión en composiciones de potenciación de la adhesión. Los compuestos de benzotriazol (BTA) son mucho más preferidos debido a su eficacia en la quelación de Cu, su eficacia para inhibir la corrosión, y su eficacia para ayudar a oscurecer la superficie OMCC. El compuesto BTUn mucho más preferido actualmente es 1,2,3-benzotriazol, también conocido como aziamino-benceno o benceno azimida, y tiene la fórmula C₆H₄NHN₂. Las concentraciones del inhibidor de la corrosión son al menos el 0,1 %, más preferiblemente más del 0,5 % en peso, y algo más del 1 % en peso. El inhibidor de la corrosión está presente en la composición en una cantidad de no más del 20 %, preferiblemente no más del 10 %, y más preferiblemente menos del 5 % en peso del peso total de la composición de potenciación de la adhesión. Pueden ser deseables concentraciones altas, tal como más del 5 %, ya que pueden permitir una reducción del tiempo de procesamiento. En ciertas realizaciones preferidas, sin embargo, la concentración es menor del 5 % o incluso menor del 1 %.

La invención también emplea diversos aditivos para la composición de potenciación de la adhesión, como se analiza en más detalle a continuación, se seleccionados de entre alcoholes oligoméricos, y derivados de alcohol oligomérico, incluyendo, pero sin limitación sulfatos, sulfonatos y etoxilatos de alcohol.

Una realización de la invención emplea un tensioactivo aniónico sulfonado. Se ha descubierto que, además de humedecer la superficie, este tensioactivo ayuda a estabilizar el H₂O₂. El más particularmente preferido de dichos tensioactivos es ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA). DDBSA está disponible en Ashland Distribution Company de Santa Ana, California; o en Pilot Chemical Company de Santa Fe Springs, California con la designación comercial Calsoft LAS 99. Otros de tales tensioactivos incluyen dodecibenceno sulfonato sódico, disponible en Witco Corporation, Organic Division, de New York, Nueva York, con la designación comercial Witconate 1850; alquilo ramificado benceno sulfonato de isopropil amina disponible en Stepan Company de Northfield, Illinois con la designación comercial Polystep A-11; y TEA dodecibenceno sulfonato disponible en Norman, Fox & Company de Vernon, California con la designación comercial Norfox T-60. Este tensioactivo se usa en una cantidad suficiente para conseguir humedecer la superficie y la estabilización de H₂O₂, cuya cantidad puede variar dependiendo de la composición total del promotor de adhesión. Una realización actualmente preferida incluye al menos aproximadamente el 0,0001 % de tensioactivo aniónico sulfonado. Como una proposición general, la concentración de tensioactivo aniónico sulfonado es de al menos aproximadamente el 0,005 %, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,1 %; y es menor de aproximadamente el 10 %, preferiblemente menor de aproximadamente el 5 %, más preferiblemente menor de aproximadamente el 2 %. Un ejemplo específico emplea el 0,002 % de este tensioactivo, particularmente DDBSA.

Una realización actualmente preferida de la invención también incorpora un tensioactivo aniónico sulfatado. Un ejemplo preferido de este compuesto es 2-etilhexil sulfato sódico, también conocido como sal sódica de 2-etilhexanol sulfato, que tiene la fórmula C₄H₉CH(C₂H₅)CH₂SO₄Na. Está disponible en Niacet Corporation de Niagara Falls, Nueva York con la designación comercial Niaproof 08, que contiene del 38,5 al 40,5 % de 2-etilhexil sulfato sódico y equilibrio hídrico. Las alternativas incluyen tetradecil sulfato sódico disponible en Niacet con la designación comercial Niaproof 4, lauril sulfato sódico disponible en Stepan Company de Northfield, Illinois con la designación comercial Polystep B-5, y n-decil sulfato sódico disponible en Henkel Corporation/Emery Group, Cospha/CD de Ambler, Pennsylvania con la designación comercial Sulfotex 110. La adición de un compuesto de tensioactivo aniónico sulfatado permite sorprendentemente elevar el nivel de acidez, sin el efecto perjudicial esperado de aclarar el revestimiento. Dado que el nivel de acidez puede elevarse de esta manera, la carga de carga de cobre se aumenta. También ayuda a oscurecer el revestimiento. Este compuesto está presente en esta realización en una concentración suficiente para aumentar la carga de cobre sin una aclaración sustancial del revestimiento. La concentración típica es de al menos aproximadamente el 0,001 %, y preferiblemente al menos aproximadamente el 0,1 %. La concentración de tensioactivo aniónico sulfatado no es mayor de aproximadamente el 10 %, y preferiblemente no es mayor de aproximadamente el 5 %. Un intervalo preferido está entre aproximadamente el 0,05 y el 2 %. En una realización preferida, la concentración de tensioactivo aniónico sulfatado es de aproximadamente el 0,5 %. En otra es del 0,15 %.

En una realización actualmente preferida, la composición también incluye uno o más derivados de fenol etoxilados como un tensioactivo no iónico. Se ha descubierto que este tensioactivo proporciona el beneficio adicional inesperado de mejorar la resistencia al desprendimiento. En una realización preferida, este tensioactivo es uno o más nonilfenoles etoxilados, tal como polioxietileno nonilfenol. El polioxietileno nonilfenol está disponible en Dow Chemical Company de Midland, Michigan con la designación comercial Tergitol NP9. Las alternativas incluyen un nonilfenol etoxilado disponible en Dow Chemical Company de Midland, Michigan con la designación comercial Tergitol NP8, nonilfenoxipolietoxietanol disponible en Union Carbide Corporation de Danbury, Connecticut con la designación comercial Triton N, y nonilfenol etoxilado (o nonoxinol-2) disponible en Rhone-Poulenc, Surfactant & Specialty Division de New Jersey con la designación comercial Igepal CO-210. La concentración de este tensioactivo se selecciona para que sea suficiente para mejorar la resistencia al desprendimiento. Una realización actualmente preferida incluye al menos aproximadamente el 0,0001 % de un derivado de fenol etoxilado. Como una proposición general, la concentración es de al menos aproximadamente el 0,01 %, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,2 %; y es menor de aproximadamente el 10 %, preferiblemente menor de aproximadamente el 5 %. Un intervalo preferido está entre aproximadamente el 0,0001 % y aproximadamente el 2 %. Una realización a modo de ejemplo contiene el 0,02 %.

Se ha descubierto que incorporar alcoholes que solubilizan el complejo de BTA cobre puede mejorar la carga de cobre de la composición de potenciación de la adhesión. Los alcoholes oligoméricos, o derivados de los mismos, son trietilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicol metil éter, trietilenglicol monometil éter, trietilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol, metanol e isopropanol. Este aditivo está presente en esta realización a una concentración suficiente para aumentar la carga de cobre de la composición. Esta concentración es de al menos aproximadamente el 0,5 %. La concentración de este aditivo no es mayor de aproximadamente el 20 %, y en ciertas realizaciones no es mayor de aproximadamente el 10 %.

Un ejemplo de alcohol preferido que se ha demostrado que es especialmente eficaz es el oligómero trietilenglicol (TEG). En particular, las composiciones que contienen este oligómero tienen una cantidad de carga de cobre de aproximadamente 30 gramos de cobre por litro de solución hasta aproximadamente 35 e incluso aproximadamente 40 g/l en aplicaciones de proceso de inmersión. En aplicaciones de un proceso de pulverización y de un proceso de inmersión inundada, aplicaciones automatizadas y dirigidas, estas composiciones tienen una capacidad de carga de cobre de hasta aproximadamente 45 g/l, e incluso hasta 50 g/l. Este trietilenglicol es un oligomérico ya que es una molécula de masa molecular relativa intermedia con una estructura que comprende un pequeño número de unidades derivadas de moléculas de una masa molecular relativa inferior. Éste difiere de un polímero, que tiene una masa molecular relativa alta. Este trietilenglicol también es oligomérico, ya que sus propiedades varían significativamente con la eliminación de una de sus unidades; al contrario que los compuestos poliméricos, con los que la eliminación de una o algunas unidades tiene un efecto relativamente insignificante sobre las propiedades moleculares. Este trietilenglicol tiene la fórmula molecular $C_6H_{14}O_4$, más específicamente, $HO(C_2H_4O)_3H$, y un peso molecular de 150,17. El trietilenglicol está presente en esta realización a una concentración de al menos aproximadamente el 0,01 %, normalmente al menos aproximadamente el 0,5 %, y en una realización al menos aproximadamente el 0,8 %. La concentración de TEG no es mayor de aproximadamente el 20 %, y preferiblemente no mayor de aproximadamente el 10 %. En una realización actualmente preferida, la concentración de TEG es de aproximadamente el 1 %. El TEG también tiene el efecto añadido de ayudar a estabilizar el H_2O_2 .

La composición opcionalmente también incluye un agente de estabilización adicional para el H_2O_2 . Los agentes de estabilización adecuados incluyen, por ejemplo, ácido dipicolínico, y ácido diglicólico y tiodiglicólico, ácido etilendiaminatetra-acético y sus derivados, sal de magnesio de un ácido aminopolicarboxílico, silicato sódico, fosfatos, fosfonatos y sulfonatos. Cuando la composición incluye un agente estabilizante, preferiblemente el agente estabilizante está presente en una cantidad del 0,001 % o incluso al menos el 0,005 % en peso de la composición de potenciación de la adhesión. Generalmente, no hay más del 1 % en peso en la composición. La composición actualmente preferida contiene un agente estabilizante adicional, pero cuenta principalmente con la función estabilizante del TEG, como se ha descrito anteriormente.

La composición incluye adicionalmente una fuente de iones de haluro. Esta fuente es preferiblemente HCl, y proporciona una concentración de iones de cloruro en el intervalo de 20 a 100 ppm. El rango más preferido para una realización está entre aproximadamente 60 y 65 ppm. Los rangos preferidos son diferentes para las demás realizaciones dependiendo de la composición total y la aplicación. Este aumento del nivel de Cl^- en comparación con las formulaciones previas ayuda a aumentar la relación de cobre cuproso con respecto al cobre cúprico, que se ha descubierto que aumenta la resistencia al desprendimiento. El nivel de Cl^- disminuye y después se estabiliza durante el uso de la composición. Como tal, se prefiere una concentración inicial de iones de Cl^- de entre aproximadamente 20 ppm y aproximadamente 100 ppm en una realización para conseguir un contenido de iones de Cl^- en servicio del orden de aproximadamente 20 a 80 ppm.

La composición de potenciación de la adhesión se fabrica mezclando los componentes en una solución acuosa, preferiblemente usando agua desionizada. De acuerdo con la práctica de seguridad estándar, el peróxido de hidrógeno se añade a la composición de forma diluida.

- La superficie de cobre se pone en contacto con la composición de potenciación de la adhesión generalmente sin ningún tratamiento previo. La superficie de cobre puede haberse proporcionado previamente con un revestimiento de inhibición de manchas, por ejemplo, incorporando el inhibidor de manchas en una composición de eliminador de resistivos usada en una etapa inmediatamente anterior del eliminador de resistivos de grabado. Los inhibidores de
- 5 machas usados en dichos eliminadores son, por ejemplo, un triazol u otro revestimiento. Si es así, puede ser deseable limpiar previamente la superficie de cobre con un prefiltro ácido tal como PC 7077 o PC 7086 o PC 7096 (marcas comerciales para productos de Enthone Inc. de West Haven, Connecticut), antes de poner en contacto con la composición. Preferiblemente, antes del contacto con la composición de potenciación de la adhesión, la superficie de cobre estará sustancialmente seca o tendrá únicamente una humedad mínima. Aparte de tal etapa de limpieza,
- 10 es generalmente innecesario realizar cualquier etapa de pretratamiento. En una realización preferida de la invención, la etapa de potenciación de la adhesión va inmediatamente después de una etapa de eliminación de resistivos de grabado o hay una única etapa de prelimpieza entre la etapa de eliminación de resistivos de grabado y la etapa de potenciación de la adhesión.
- 15 El contacto con la composición de potenciación de la adhesión puede ser mediante cualquier medio convencional, por ejemplo, por inmersión en un baño de la composición de potenciación de la adhesión o por pulverización o cualquier otro medio de contacto. El contacto puede ser como parte de un proceso continuo. Como se entiende bien en la técnica, los procesos de inmersión implican simplemente sumergir el sustrato en un baño de la composición durante el periodo deseado. Los procesos de pulverización implican normalmente la aplicación usando una serie de
- 20 mecanismos de tipo espátula automatizados. El método de aplicación no es importante para la invención. Sin embargo, como se ha analizado anteriormente, la tolerancia para la carga de cobre puede ser mayor para los procesos de pulverización que para los procesos de inmersión ya que, por ejemplo, hay más estancamiento en el baño con los procesos de inmersión.
- 25 El contacto de la superficie de cobre con la composición de potenciación de la adhesión es normalmente a una temperatura entre aproximadamente 20 grados C y aproximadamente 40 grados C, aunque también son adecuadas temperaturas razonablemente fuera de este intervalo. El tiempo de contacto generalmente no es menor de 1 segundo, preferiblemente no menor de 5 segundos, y a menudo al menos 10 segundos, mucho más preferiblemente al menos 30 segundos. El tiempo de contacto máximo puede ser de hasta 10 minutos, aunque
- 30 preferiblemente, el tiempo de contacto no es de más de 5 minutos, mucho más preferiblemente no mayor de 2 minutos. Un tiempo de contacto de aproximadamente 1 minuto o menos de 1 minuto es estándar. Si el tiempo de contacto de la composición de potenciación de la adhesión con la superficie de cobre es demasiado largo, hay riesgo de que la superficie de cobre pueda grabarse debido a la disolución y/o que se deposite un depósito, distinto del depósito cristalino microporoso que forma la superficie microrrugosa, sobre la superficie del material conductor.
- 35 Después del contacto de la superficie de cobre con la composición de potenciación de la adhesión para formar la superficie microrrugosa, generalmente una capa previamente impregnada puede colocarse directamente adyacente a la superficie de cobre, y la capa previamente impregnada adherida directamente a la superficie de cobre en la etapa de adhesión, formando una PCB multicapa. Generalmente, en la etapa de adhesión, se aplican calor y presión para iniciar la reacción de adhesión. En la etapa de adhesión, la unión mecánica se debe a la penetración del material polimérico de la capa aislante en la superficie microrrugosa proporcionada en la etapa de potenciación de la adhesión. Aunque puede ser deseable seguir a la etapa de potenciación de la adhesión con una etapa de aclarado especialmente formulada, a menudo es adecuado aclarar solo con agua.
- 40 Una capa de aislamiento previamente impregnada se aplica directamente a la superficie microrrugosa, es decir, preferiblemente sin ninguna deposición de metal intermedia sobre la superficie microrrugosa o similar, aunque opcionalmente con una operación de eliminación o reducción de óxido cúprico posterior al tratamiento para mejorar adicionalmente la fuerza de unión como se desvela en la Pat. de Estados Unidos n.º 6.294.220. Se aplica presión colocando las capas que hay para formar el laminado multicapa de la PCB en una prensa. Cuando se aplica presión,
- 50 es generalmente de 690 a 2758 kPa (100 a 400 psi), preferiblemente de 1034 a 2068 kPa (150 de 300 psi). La temperatura de esta etapa de adhesión será generalmente de al menos aproximadamente 100 grados C, preferiblemente entre aproximadamente 120 grados C y aproximadamente 200 grados C. La etapa de adhesión se realiza generalmente durante cualquier periodo de 5 minutos a 3 horas, más normalmente de 20 minutos a 1 hora, pero durante un tiempo y presión suficientes y a una temperatura suficientemente alta para asegurar una buena adhesión entre la primera y segunda capas. Durante etapa de adhesión, el material polimérico de las capas aislantes, generalmente una resina epoxi, tiende a fluir asegurando que el patrón conductor en el metal se sella sustancialmente entre las capas aislantes, por lo que se evita la penetración posterior de agua y aire. Pueden colocarse varias capas juntas en la etapa de adhesión para realizar la laminación de varias capas en una única
- 55 etapa para formar la MLB.
- 60 Aunque la disposición a modo de ejemplo analizada ampliamente en el presente documento es una capa previamente impregnada adherida a una superficie de cobre, la invención también incluye mejorar la adhesión de otros materiales dieléctricos, ya sea de forma permanente o temporal, al cobre. Por ejemplo, la invención mejora la adhesión entre el cobre y una máscara de soldadura que es dieléctrica. De forma similar, mejora la adhesión del
- 65 cobre con tintas, películas poliméricas fotorresistentes y secas. También tiene aplicación junto con dieléctricos fotoimágenes u otros dieléctricos usados en el contexto de tecnologías de interconexión de alta densidad y

ES 2 593 707 T3

construcción secuencial.

Una forma de la invención es una composición de potenciación de la adhesión lista para usar que puede usarse directamente para inmersión u otra exposición del sustrato. En otra forma, la invención es un concentrado que se diluirá para formar la composición para inmersión u otra exposición.

5

Una composición lista para usar a modo de ejemplo incluye lo siguiente:

- 10 0,5 al 8 % en peso de H₂O₂
 16 al 25 % en peso de H₂SO₄
 0,1 al 10 % en peso de HNO₃
 0,1 al 2 % en peso de 1,2,3-benzotriazol
 0,01 al 5 % en peso de trietilenglicol
 0,05 al 2 % en peso de 2-etiloxosulfonato (Niaproof 08)
 0,0001 al 2 % en peso de ácido dodecilbencenosulfónico (DDBSA)
 15 0,0001 al 2 % en peso de polioxietileno nonilfenol (Tergitol NP9)
 40 al 70 % en peso de agua desionizada

20 Al proporcionarse como un concentrado, los intervalos que se han descrito anteriormente para las proporciones preferidas de los ingredientes, básicamente se duplican, ya que el producto se diluye con, por ejemplo, el 50 % de agua tras la formulación de la composición para su uso. En una realización, el concentrado tiene los siguientes ingredientes:

- 25 32-50 % en peso de H₂SO₄
 0,2 al 20 % en peso de HNO₃
 0,2 al 4 % en peso de 1,2,3-benzotriazol
 0,02 al 10 % en peso de trietilenglicol
 0,002 al 4 % en peso de 2-etiloxosulfonato (Niaproof 08)
 0,0002 al 4 % en peso de ácido dodecilbencenosulfónico (DDBSA)
 30 0,0002 al 4 % en peso de polioxietileno nonilfenol (Tergitol NP9)

El H₂O₂ se añade posteriormente y no se incluye en la formulación del concentrado. Después, este concentrado se incorpora a una solución total en la que, por ejemplo, aproximadamente el 43 % en peso es este concentrado, aproximadamente el 7 % en peso es H₂O₂, y aproximadamente el 50 % en peso es agua.

35 EJEMPLO 1

Se prepararon cinco composiciones de de potenciación de la adhesión de muestra A a E mezclando los componentes en los porcentajes en la Tabla 1 para formar composiciones acuosas.

40

Tabla 1

Materia prima	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	Ejemplo D	Ejemplo E
H ₂ O ₂	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
H ₂ SO ₄	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
HNO ₃	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
1,2,3-Benzotriazol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Trietilenglicol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,9
2-etiloxosulfonato (Niaproof 08)	0,00	0,00	0,00	0,15	0,15
ácido dodecilbeneno sulfónico (DDBSA)	0,00	0,002	0,002	0,002	0,002
Polioxietileno Nonilfenol (Tergitol NP 9)	0,00	0,00	0,002	0,002	0,002
Agua (Desionizada)	58,8	58,8	58,79	58,65	57,75
Resistencia al desprendimiento (lb./pulgada)	5,58	N/A	6,32	N/A	7,0
Clasificación del aspecto del revestimiento*	2	3	4	5	5
Sedimento (Después de 120 h en 40-50 g/l de carga de Cu ⁺⁺ (% en volumen)	10	N/A	N/A	6	0,001
Descenso del % del inhibidor orgánico	3,4	2,29	N/A	1,6	N/A
Estabilidad del cloruro (Descenso en ppm)	2,2	3,25	N/A	2,4	N/A
Peróxido de hidrógeno: Descenso en % en vol.	0,174	0,112	N/A	0,117	N/A

Nota: a) % en peso basado en el 100 % de los Ejemplos y b) N/A = El ensayo no se realizó o no estaba disponible.

- Clave para la Clasificación del aspecto del revestimiento
- 5 = Uniforme de color rojizo pardo oscuro
- 4 = Bastante uniforme de color rojizo pardo oscuro
- 3 = Bastante uniforme de color rojizo pardo
- 2 = No uniforme, color rojizo pardo claro

5 Unas muestras de lámina de cobre (Muestras A a E) de las dimensiones 5 pulgadas x 5 pulgadas x 1 mil (12,7 cm x 12,7 cm x 25 micrómetros) se trataron con las composiciones A a E, respectivamente, por inmersión durante aproximadamente 45 a 60 segundos para formar un revestimiento de conversión organometálica. Después, los sustratos se aclararon y se secaron.

EJEMPLO 2

10 Las muestras A, C y E se unieron a un material previamente impregnado 370 FRA por compresión y cocción. Se adhirió cinta de litógrafo #616 disponible en 3M Company de St. Paul, Minnesota al lado de cobre de la muestra. Las dimensiones de cada pieza de cinta fueron aproximadamente 1/8 pulgadas x 5 pulgadas (,3 cm x 12,7 cm). Después, la cinta se retiró para separar la lámina de cobre de la previamente impregnada mediante el uso de un comprobador de resistencia al desprendimiento (Modelo TA620-30) disponible en CECO de Garden Grove, California. La resistencia al desprendimiento de las muestras A, C y E fue de 5,58, 6,32 y 7,0 lb/pulgada, (991, 1131
15 y 1253 g/cm), respectivamente. Estos resultados revelan que el promotor de la adhesión que emplea un alcohol oligomérico (trietilenglicol), el tensioactivo aniónico sulfatado (Niaproof 08), y el tensioactivo aniónico sulfonado (DDBSA) proporcionaron la mejor adhesión.

EJEMPLO 3

20 Las muestras se inspeccionaron visualmente para comprobar el aspecto del revestimiento y clasificaron en una escala de 1 a 5 de oscuridad creciente y uniformidad, correspondiendo 5 a uniforme de color rojizo pardo oscuro, correspondiendo 4 a bastante uniforme de color rojizo pardo oscuro, correspondiendo 3 a bastante uniforme de color rojizo pardo, y correspondiendo 2 a no uniforme de color rojizo pardo claro. El aspecto del revestimiento se
25 calificaron como se muestra en la Tabla 1, revelando que se obtuvieron los mejores aspectos del revestimiento con las composiciones D y E.

EJEMPLO 4

30 Se ensayó la formación de sedimento en las composiciones A, D y E añadiendo 40-50 g/l de Cu⁺⁺ y dejándolas en reposo en condiciones ambientales durante 120 horas. El volumen de sedimento formado como un porcentaje del volumen total de las soluciones se presenta en la Tabla 1. Estos resultados revelan que la inclusión del alcohol oligomérico (trietilenglicol) tiene un impacto positivo sustancial sobre la carga de cobre. En particular, se forma
35 menos de aproximadamente del 0,1 % en volumen de sedimento que contiene Cu en 120 horas en condiciones ambientales cuando la composición se carga con entre 40 y 50 g/litro de iones de Cu.

EJEMPLO 5

40 Las muestras A, B y D, se ensayaron para comprobar la estabilidad del inhibidor orgánico 1,2,3-benzotriazol (BTA). El análisis por espectrofotómetro UV Vis reveló el % de descenso del inhibidor orgánico después de aproximadamente 120 horas que se presenta en la Tabla 1. El rendimiento más estable se consiguió con la composición D.

EJEMPLO 6

45 Las muestras A, B y D se ensayaron para comprobar la titulación volumétrica de la estabilidad del cloruro. El descenso en ppm en la concentración de iones de cloruro después 120 horas se presenta en la Tabla 1. Los rendimientos eran comparables entre sí, ilustrando que los aditivos de la invención no afectan negativamente a la
50 estabilidad del cloruro.

EJEMPLO 7

55 Las muestras A, B y D se ensayaron para comprobar la estabilidad del peróxido de hidrógeno por titulación volumétrica. El % de descenso en la concentración de peróxido de hidrógeno después de 120 horas se presenta en la Tabla 1. Los rendimientos fueron comparables entre sí, ilustrando que los aditivos de la invención no afectan negativamente a la estabilidad del peróxido de hidrógeno.

EJEMPLO 8

Las láminas de cobre tratadas del lado del tambor (DSTF) tratadas con cada una de las composiciones de potenciación de la adhesión A a E del EJEMPLO 1 por inmersión durante aproximadamente 45 a 60 segundos se ensayaron para comprobar las características de delaminación a alta temperatura de acuerdo con la prueba T260 (IPC-TM-650 Sec. 2.2.24.1; The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits, Northbrook, Illinois, Estados Unidos). Las muestras de láminas de cobre eran DSTF (láminas de cobre tratadas del lado del tambor), y el laminado fue 370 FR4 Pre-preg. De acuerdo con este ensayo, una muestra se pone en un horno TMA y se calienta a 260 grados C con un aumento de temperatura controlado. Una sonda registra cualquier cambio que corresponda a un evento irreversible, tal como la delaminación. Se registra un tiempo desde que se alcanza la temperatura de 260 grados C hasta la delaminación. En este caso, los tiempos se registran como se indica a continuación:

Muestra A - 16,87 min.
 Muestra B - 18,51 min.
 Muestra C - 15,50 min.
 Muestra D - 14,81 min.
 Muestra E - 16,11 min.

EJEMPLO 9

Láminas de cobre convencionales se trataron con la composición E del EJEMPLO 1 por inmersión durante aproximadamente 45 a 60 segundos en condiciones de tratamiento variadas añadiendo cobre para simular situaciones en las que la composición ha acumulado cargas de cobre de 10 g/l, 30 g/l, y 50 g/l en servicio. Las figuras 1 a 4 presentan fotomicrografías SEM a 2000 x que ilustran la morfología de la superficie tras el tratamiento con el compuesto E sin carga de cobre (0 g/l) (figura 1), carga de 10 g/l (figura 2), carga de 30 g/l (figura 3), y carga de 50 g/l (figura 4). Estas figuras demuestran una morfología de la superficie consistente con buena adhesión en niveles de carga de cobre al menos tal altos como de 30 g/l, y ninguna diferencia sustancial en la morfología entre cargas de cobre de 0, 10 y 30 g/l.

EJEMPLO 10

Láminas de cobre de elongación a alta temperatura (HTE) se trataron con la composición E del EJEMPLO 1 por inmersión durante aproximadamente 45 a 60 segundos en condiciones de tratamiento variadas añadiendo cobre para simular situaciones en las que la composición ha acumulado cargas de cobre de 10 g/l, 30 g/l y 50 g/l en servicio. Las figuras 5 a 8 presentan fotomicrografías SEM a 2000 x que ilustran la morfología de la superficie tras el tratamiento con la composición E sin ninguna carga de cobre (0 g/l) (figura 5), carga de 10 g/l (figura 6), carga de 30 g/l (figura 7), y carga de 50 g/l (figura 8). Estas figuras demuestran una morfología de la superficie consistente con buena adhesión en niveles de carga de cobre de al menos tanto como 30 g/l, y ninguna diferencia sustancial en la morfología entre cargas de cobre de 0, 10 y 30 g/l.

EJEMPLO 11

Se trataron láminas de cobre convencionales con las composiciones A, B, C, D y E del EJEMPLO 1 por inmersión durante 45 a 60 segundos. Las figuras 9 a 13 presentan fotomicrografías SEM a 2000 x que ilustran la morfología de la superficie tras el tratamiento con estas cinco composiciones, respectivamente.

EJEMPLO 12

Laminas de cobre tratadas del lado del tambor (DSTF) se trataron con la composición E del EJEMPLO 1 por inmersión durante aproximadamente 45 a 60 segundos en condiciones de tratamiento variadas añadiendo cobre para simular situaciones en las que la composición ha acumulado cargas de cobre de 10 g/l, 30 g/l y 50 g/l en servicio. Las figuras 14 a 17 presentan fotomicrografías SEM a 2000 x que ilustran la morfología de la superficie tras el tratamiento con la composición E sin carga de cobre (0 g/l) (figura 14), carga de 10 g/l (figura 15), carga de 30 g/l (figura 16), y carga de 50 g/l (figura 17). Estas figuras demuestran una morfología de la superficie consistente con buena adhesión en niveles de carga de cobre de al menos tanto como 30 g/l.

Al presentar los de la presente invención o la realización o realizaciones preferidas de la misma, los artículos "un", "una", "el/la" y "dicho/dicha" pretenden hacer referencia a que hay uno o más de los elementos. Las expresiones "que comprende", "que incluye" y "que tiene" pretenden ser inclusivas y referirse a que puede haber elementos adicionales distintos de los elementos enumerados.

Lo anterior se refiere a un número limitado de realizaciones que se han proporcionado únicamente con fines de ilustración. Se pretende que el alcance de la invención se define por las reivindicaciones adjuntas, y que haya modificaciones de las realizaciones anteriores que no se aparten del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de potenciación de la adhesión para mejorar la adhesión entre una capa conductora de cobre y un material dieléctrico durante la fabricación de una placa de circuito impreso, comprendiendo la composición de potenciación de la adhesión al menos el 0,1 % en peso y no más del 20 % en peso de un inhibidor de la corrosión que comprende un triazol, un tetrazol o un imidazol, al menos el 14 % en peso de un ácido inorgánico que comprende H_2SO_4 y HNO_3 , un agente de oxidación que comprende al menos el 1 % en peso peróxido de hidrógeno y no más del 20 % en peso peróxido de hidrógeno, ión cloruro en una concentración de entre 20 ppm y 100 ppm, y un alcohol que es un alcohol oligomérico o un derivado de alcohol oligomérico, dicho alcohol constituye entre el 0,5 % en peso y el 20 % en peso de la composición para aumentar la carga de cobre en la composición, y en donde la composición de potenciación de la adhesión está inicialmente sustancialmente libre de metales de transición que tienen una tendencia a desestabilizar el agente de oxidación.
2. La composición de potenciación de la adhesión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el alcohol oligomérico se selecciona entre el grupo que consiste en trietilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicol metil éter, trietilenglicol monometil éter y trietilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol.
3. La composición de potenciación de la adhesión de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el alcohol es trietilenglicol.
4. La composición de potenciación de la adhesión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que menos de aproximadamente el 0,1 % en volumen de sedimento que contiene Cu se forma en 120 horas en condiciones ambientales cuando la composición se carga con entre 40 y 50 g/litro de iones de Cu.
5. La composición de potenciación de la adhesión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 que comprende adicionalmente un tensioactivo aniónico.
6. La composición de potenciación de la adhesión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende adicionalmente un tensioactivo aniónico seleccionado entre sulfatos, sulfonatos y etoxilatos de alcohol.
7. La composición de potenciación de la adhesión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende adicionalmente ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA) como un tensioactivo aniónico.
8. La composición de potenciación de la adhesión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende adicionalmente un tensioactivo no iónico.
9. La composición de potenciación de la adhesión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende adicionalmente un derivado de alcohol etoxilado como un tensioactivo no iónico.
10. La composición de potenciación de la adhesión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende adicionalmente polioxietileno nonilfenol como un tensioactivo no iónico.
11. La composición de potenciación de la adhesión de la reivindicación 1, en donde la composición está sustancialmente libre de agentes formadores de complejo a base de tiourea, y el inhibidor de la corrosión es benzotriazol, el ácido inorgánico comprende ácido sulfúrico y ácido nítrico, el agente de oxidación es peróxido de hidrógeno y el alcohol es trietilenglicol en las siguientes proporciones en porcentaje en peso:
- 0,5 al 8 % en peso de H_2O_2
 16 al 25 % en peso de H_2SO_4
 0,1 al 10 % en peso de HNO_3
 0,1 al 2 % en peso de 1,2,3-benzotriazol
 0,01 al 5 % en peso de trietilenglicol.
12. La composición de potenciación de la adhesión de la reivindicación 1, en donde la composición está sustancialmente libre de agentes formadores de complejo a base de tiourea, y el inhibidor de la corrosión es benzotriazol, el ácido inorgánico comprende ácido sulfúrico y ácido nítrico, el agente de oxidación es peróxido de hidrógeno y el alcohol es trietilenglicol en las siguientes proporciones:
- 0,5 al 8 % en peso de H_2O_2
 16 al 25 % en peso de H_2SO_4
 0,1 al 10 % en peso de HNO_3
 0,1 al 2 % en peso de 1,2,3-benzotriazol
 0,01 al 5 % en peso de trietilenglicol;
- y en donde la composición comprende adicionalmente lo siguiente:

0,05 al 2 % en peso de 2-etiloxosulfonato
0,0001 al 2 % en peso de ácido dodecibencenosulfónico
0,0001 al 2 % en peso de polioxietileno nonilfenol.

- 5 13. Un proceso para mejorar la adhesión entre una capa conductora de cobre y un material dieléctrico durante la fabricación de una placa de circuito impreso, comprendiendo el proceso exponer la capa conductora de cobre a la composición de potenciación de la adhesión de una de las reivindicaciones 1-12 para producir así una superficie de cobre microrrugosa.

FIG. 1

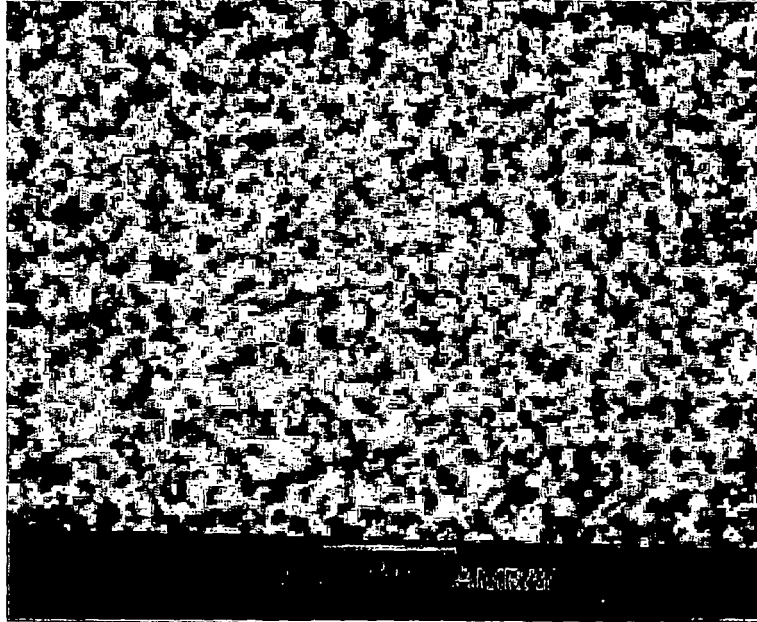


FIG. 2

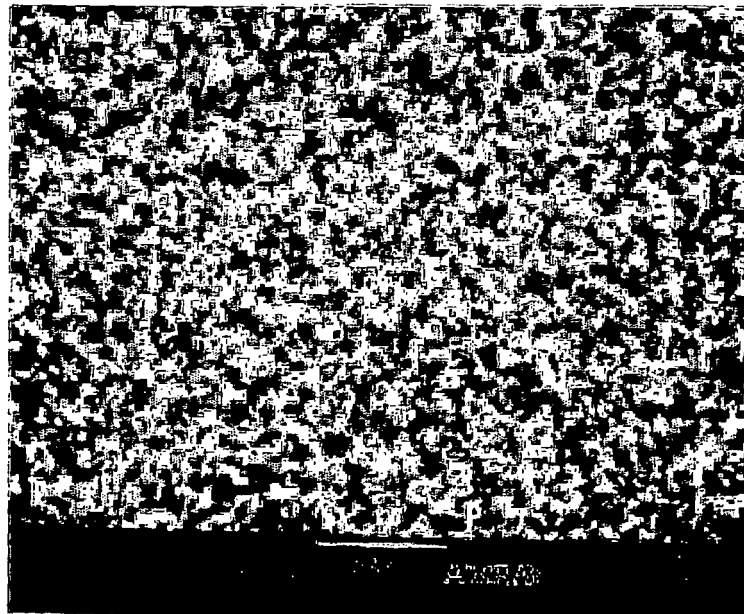


FIG. 3

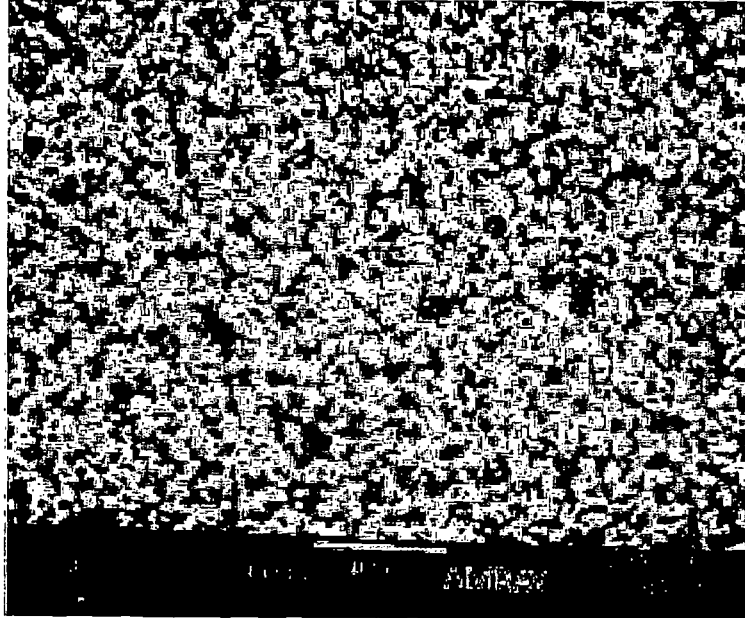


FIG. 4

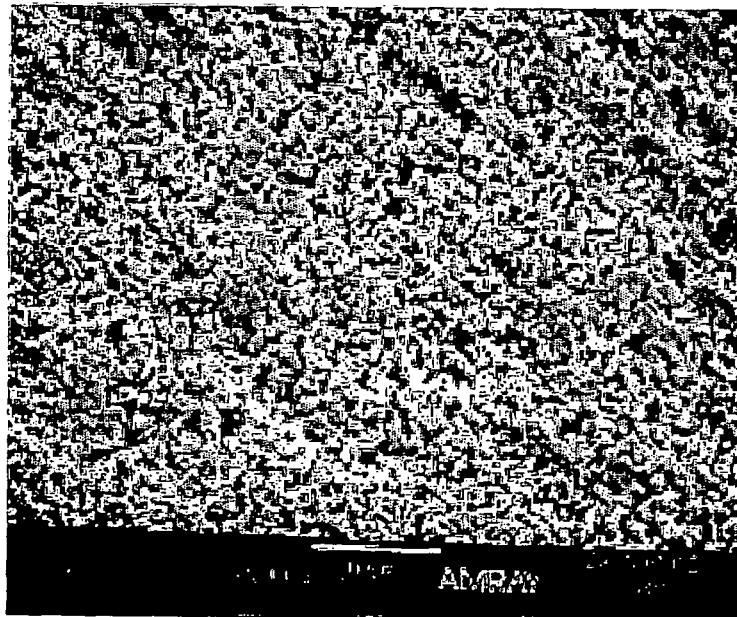


FIG. 5

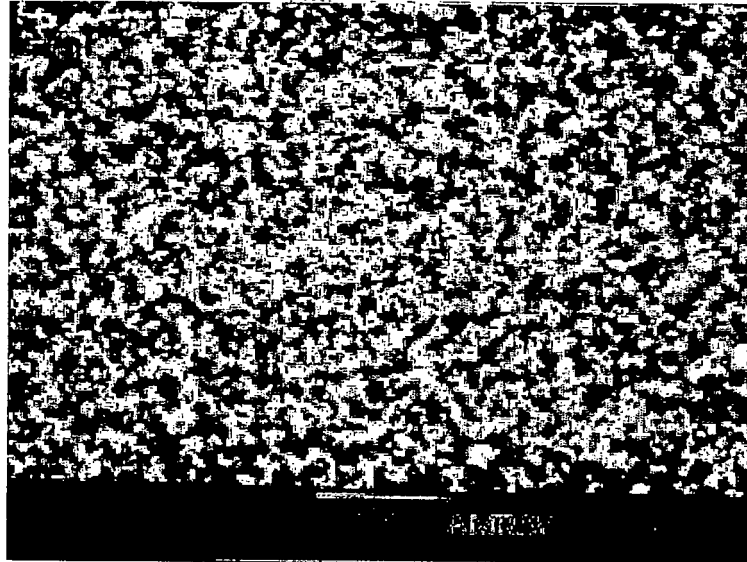


FIG. 6

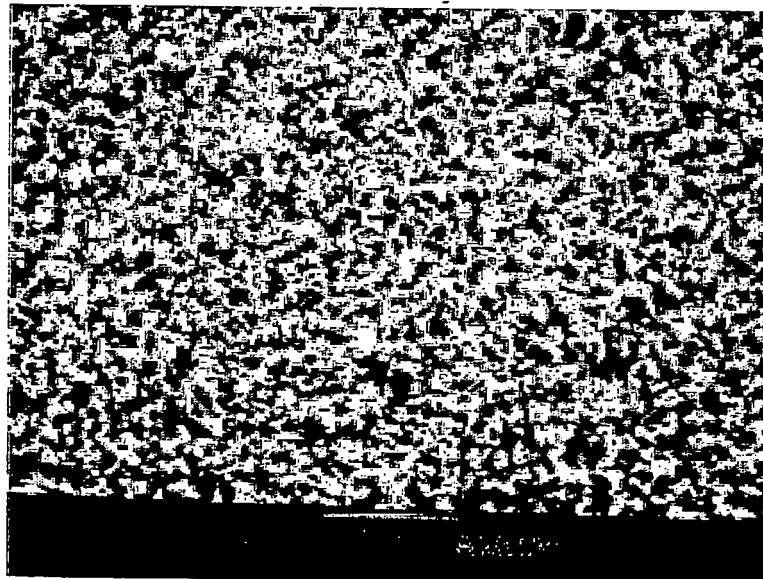


FIG. 7

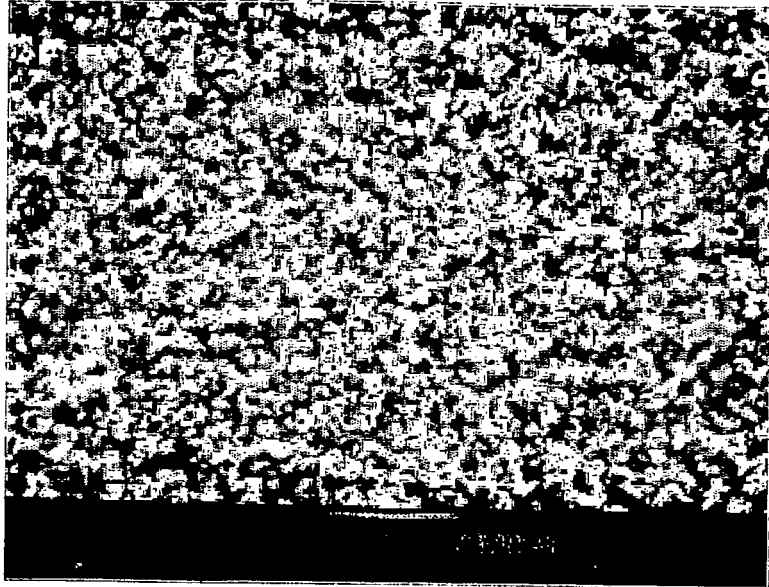


FIG. 8

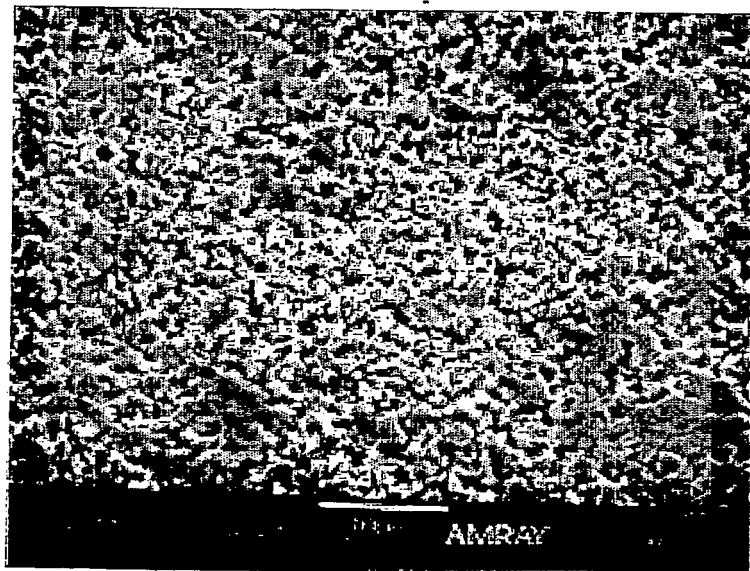


FIG. 9



FIG. 10

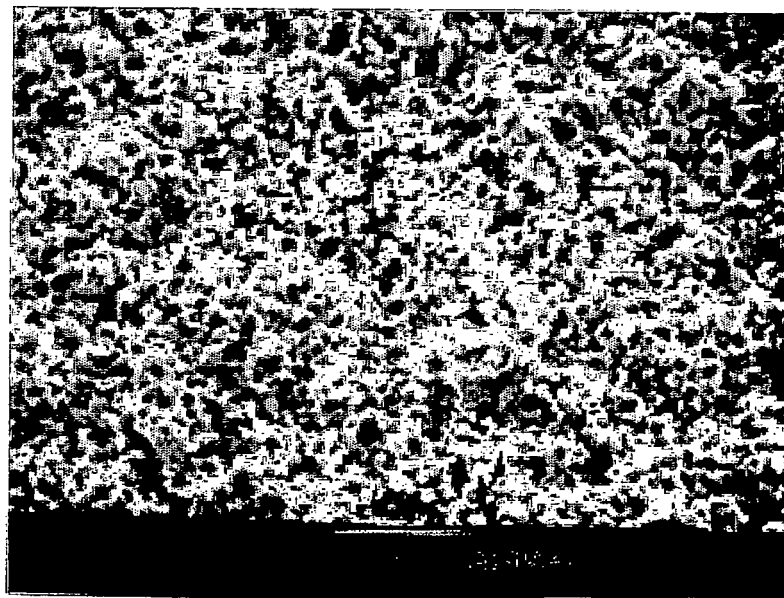


FIG. 11

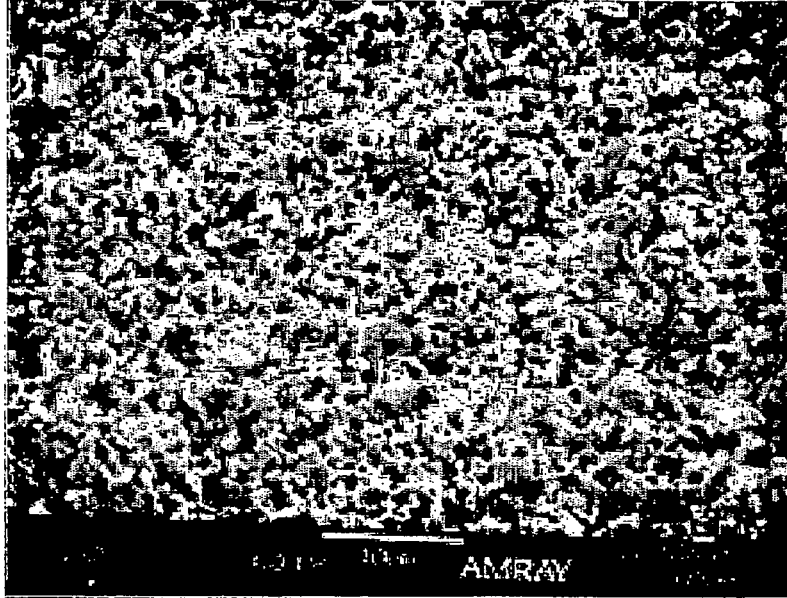


FIG. 12

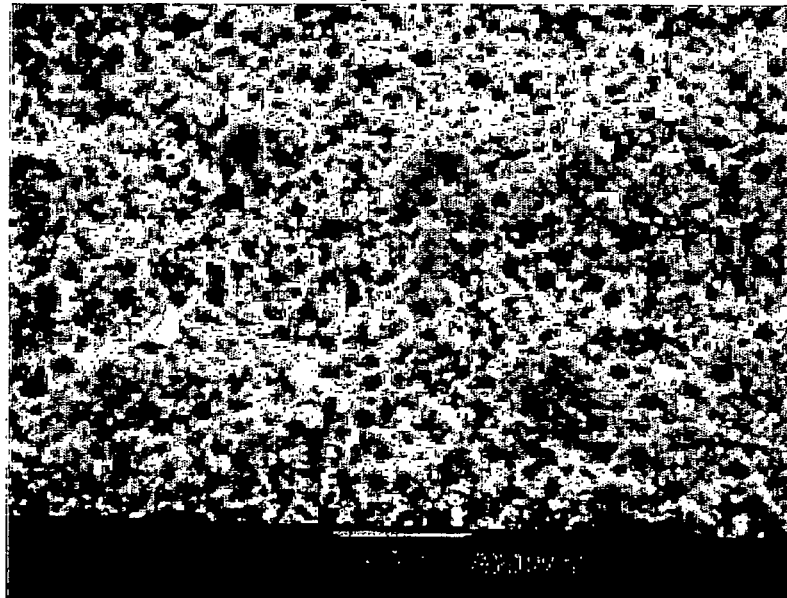


FIG. 13

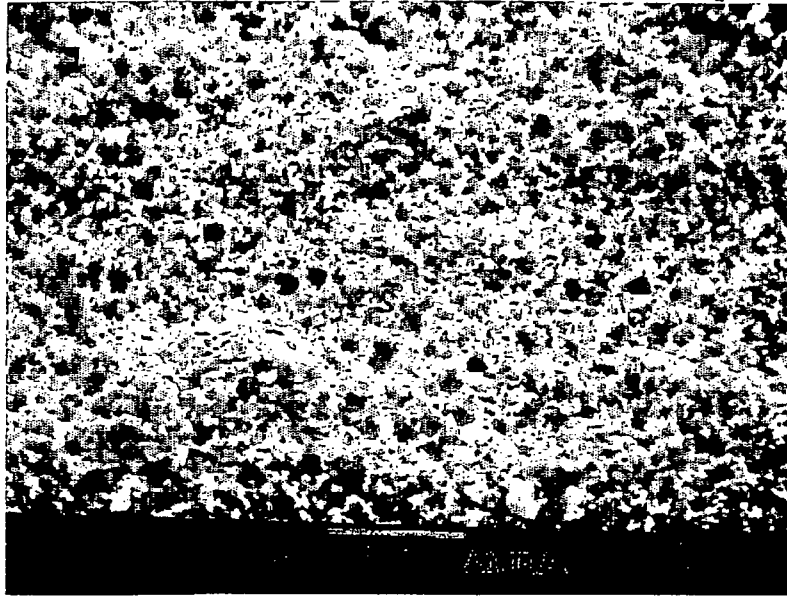


FIG. 14

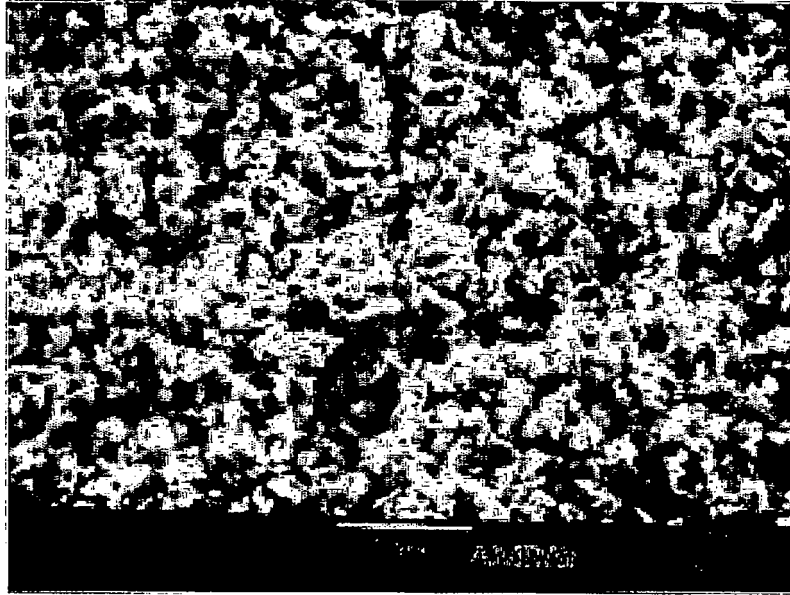


FIG. 15

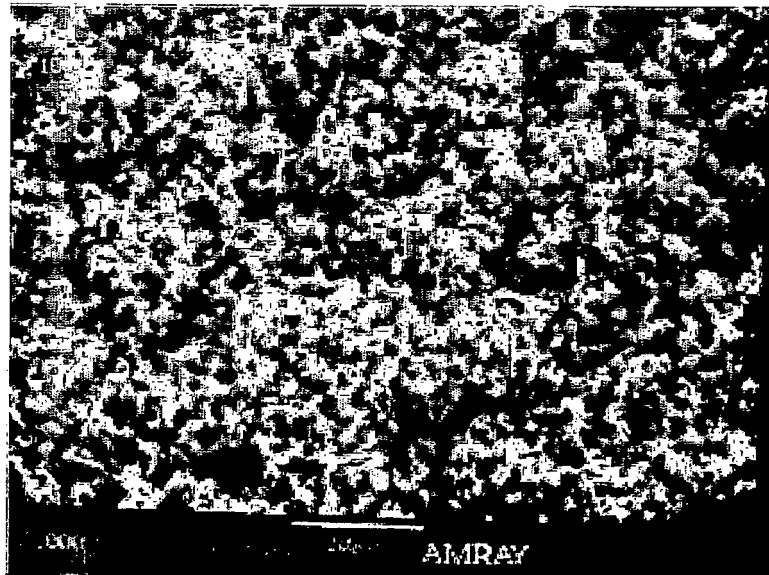


FIG. 16



FIG. 17

