

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 384**

51 Int. Cl.:

**C23F 1/18** (2006.01)

**H05K 3/38** (2006.01)

**C23F 1/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2013 PCT/JP2013/055843**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14017115**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2013 E 13762721 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2878705**

54 Título: **Agente de microabrasión para el cobre, solución de reposición del mismo, y método para la producción de una placa de cableado**

30 Prioridad:

**24.07.2012 JP 2012164006**

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

**03.10.2017**

73 Titular/es:

**MEC COMPANY LTD. (100.0%)  
3-4-1, Kuise Minamishimmachi  
Amagasaki-shi, Hyogo 6600822, JP**

72 Inventor/es:

**KURII, MASAYO;  
TAI, KIYOTO y  
NAKAMURA, MAMI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 635 384 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**

Agente de microabrasión para el cobre, solución de reposición del mismo, y método para la producción de una placa de cableado

5

Campo técnico

La invención se refiere a una solución de microabrasión para el cobre, a una solución de reposición para la misma y a un método para la producción de una placa de circuitos.

10

Antecedentes

En la producción de placas de circuitos impresos, la superficie de cobre es rugosa para mejorar la adhesión cuando la superficie de cobre está recubierta con una resistencia al ataque químico, un resistente a la soldadura o similar.

15

Como método para formar rugosidades, convencionalmente se conoce un método de formación de rugosidades en la superficie del cobre con una solución de microabrasión que contiene un compuesto polimérico específico como se describe en el Documento de Patente 1 o una solución de microabrasión que contiene un ácido orgánico específico como se describe en el Documento de Patente 2. De acuerdo con el método de formación de rugosidades anteriormente mencionado, se puede mejorar la adhesión a un resistente a la soldadura y similares porque se forman irregularidades profundas en la superficie de cobre.

20

Documentos de la técnica anterior

25

Documentos de patentes

Documento de Patente 1: Publicación de patente japonesa abierta a consulta n.º 9-41162 (miembro de la familia EP 0855454 A1)

Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa abierta a consulta n.º 9-41163

30

Sumario de la invención

Problemas a resolver por la invención

35

En los últimos años, el estrechamiento de paso (miniaturización del cableado) del cableado de cobre de las placas de circuitos impresos ha progresado rápidamente y cuando la superficie del cableado de cobre se hace rugosa con una solución de microabrasión con el fin de mejorar la adhesión a un resistente a la soldadura y similares, se pueden producir problemas tales como un incremento en la resistencia y la rotura debido a una disminución en la anchura del cableado de cobre que depende del grado de ataque químico. Por lo tanto, se requiere desarrollar una solución de microabrasión que pueda mantener la adhesión a un resistente a la soldadura y similares incluso con un grado de ataque químico bajo. El "grado de ataque químico" se refiere a un grado de ataque químico promedio (cantidad disuelta) en la dirección de la profundidad, y se calcula a partir del peso y la gravedad específica del cobre disuelto mediante una solución de microabrasión y el área de proyección frontal de la superficie de cobre.

40

45

Las soluciones de microabrasión descritas en el Documento de Patente 1 y el Documento de Patente 2 mejoran la adhesión formando irregularidades profundas sobre la superficie del cobre. Por lo tanto, se requiere un cierto grado de ataque químico (por ejemplo, 1,5 µm o más) para mantener la adhesión a una resina de un resistente a la soldadura o similar. En consecuencia, puede ser difícil suprimir un incremento en la resistencia del cableado de cobre en una placa de circuitos impresos que requiere un cableado fino.

50

La presente invención se ha concebido a la vista de problemas asociados con las técnicas convencionales como se ha descrito anteriormente y proporciona una solución de microabrasión que puede mantener la adhesión entre el cobre y una resina o similar incluso con un bajo grado de ataque químico, una solución de reposición añadida a la solución de microabrasión, y un método para la producción de una placa de circuitos usando la solución de microabrasión.

55

Medios para solucionar el problema

Una solución de microabrasión para el cobre de la presente invención consiste en una solución acuosa que contiene un ion cúprico, un ácido orgánico, un ion haluro, un compuesto que contiene un grupo amino que tiene un peso molecular de 17 a 400 y un polímero. El polímero es un polímero soluble en agua que incluye una cadena de poliamina y/o un grupo catiónico y que tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 o superior. Cuando la concentración del compuesto que contiene grupos amino es de A% en peso y la concentración del polímero es de B% en peso, el valor de A/B de la solución de microabrasión de la presente invención es de 50 a 6000.

60

65

El método para la producción de una placa de circuitos de la presente invención es un método para la producción de una placa de circuitos que incluye una capa de cobre, el método que incluye una etapa de tratamiento de formación de rugosidades que consiste en poner la solución de microabrasión en contacto con la superficie de la capa de cobre para formar rugosidades en la superficie.

La solución de reposición de la presente invención es una solución de reposición que se añade a la solución de microabrasión en el método para la producción de una placa de circuitos de la presente invención, la solución de reposición que consiste en una solución acuosa que contiene un ácido orgánico, un ion haluro, un compuesto que contiene un grupo amino que tiene un peso molecular de 17 a 400 y un polímero. El polímero es un polímero soluble en agua que incluye una cadena de poliamina y/o un grupo catiónico y que tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 o superior.

El "cobre" en la presente invención puede consistir en cobre, o puede consistir en una aleación de cobre. El "cobre" en la presente invención se refiere al cobre o a una aleación de cobre. La "capa de cobre" en la presente invención también incluye una capa de patrón de cableado de cobre.

#### Efectos de la invención

Según la presente invención, la adherencia entre el cobre y una resina o similar se puede mantener incluso con un bajo grado de ataque químico porque se pueden formar irregularidades finas únicas en la superficie de la capa de cobre. Por consiguiente, cuando se aplica la solución de microabrasión a, por ejemplo, un pretratamiento para la etapa de recubrimiento con un resistente a la soldadura de una placa de circuitos impresos que requiere un cableado fino, se puede suprimir el incremento de la resistencia y la rotura del cableado de cobre.

#### Breve descripción de los dibujos

[Fig. 1] Una fotografía de superficie de una pieza de ensayo evaluada como de clase "3" en el ensayo de resistencia al calor de soldadura.

[Fig. 2] Una fotografía de superficie de una pieza de ensayo evaluada como de clase "2" en la prueba de resistencia al calor de soldadura.

[Fig. 3] Una fotografía de superficie de una pieza de ensayo evaluada como de clase "1" en el ensayo de resistencia al calor de soldadura.

[Fig. 4] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 3500) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo.

[Fig. 5] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de fotografía: recto cenital, amplificación: 3500) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo.

[Fig. 6] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (amplificación: 10.000) de una sección transversal de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo.

[Fig. 7] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 3500) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo comparativo.

[Fig. 8] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo.

[Fig. 9] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo.

[Fig. 10] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo.

[Fig. 11] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo comparativo.

[Fig. 12] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo comparativo.

[Fig. 13] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo comparativo.

[Fig. 14] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo comparativo.

[Fig. 15] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo comparativo.

[Fig. 16] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) de una superficie de una lámina de cobre sometida a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo comparativo.

[Fig. 17] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 1000) de una superficie de un patrón de cableado de cobre sometido a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo.

[Fig. 18] Una fotografía de un microscopio electrónico de barrido (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 1000) de una superficie de un patrón de cableado de cobre sometido a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión de un ejemplo comparativo.

Modo para realizar la invención

<Solución de microabrasión>

Una solución de microabrasión para el cobre de la presente invención es una solución acuosa que contiene un ion cúprico, un ácido orgánico, un ion haluro, un compuesto que contiene un grupo amino que tiene un peso molecular de 17 a 400 (en lo sucesivo, también denominado simplemente "compuesto que contiene grupos amino") y un polímero. A continuación se describirán los componentes contenidos en la solución de microabrasión para el cobre de la presente invención.

(Ion cúprico)

El ion cúprico actúa como oxidante para oxidar el cobre, y se puede incluir en una solución de microabrasión mezclando una fuente de iones cúpricos. Ejemplos de la fuente de iones cúpricos incluyen sales de cobre de ácidos orgánicos, cloruro cúprico, bromuro cúprico, hidróxido cúprico y óxido cúprico. El ácido orgánico para formar la sal de cobre no está particularmente limitado, pero se prefiere el ácido orgánico descrito posteriormente que tiene un pKa de 5 o inferior para mantener una velocidad de ataque químico apropiada. Las fuentes de iones cúpricos anteriormente mencionadas se pueden usar en combinación de dos o más de los mismos.

La concentración del ion cúprico preferentemente es del 0,01 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 10 % en peso para mantener una velocidad de ataque químico adecuada.

(Ácido orgánico)

El ácido orgánico tiene la función de disolver el cobre oxidado por un ion cúprico, así como la función de ajustar el pH. Se prefiere utilizar un ácido orgánico que tenga un pKa de 5 o inferior desde el punto de vista de la solubilidad del cobre oxidado. Ejemplos del ácido orgánico que tiene un pKa de 5 o inferior incluyen: ácidos grasos saturados tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico y ácido caproico; ácidos grasos insaturados tales como ácido acrílico, ácido crotonico y ácido isocrotonico; ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido pimélico; ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados tales como ácido maleico; ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido ftálico y ácido cinámico; ácidos carboxílicos que tienen un sustituyente, tales como ácidos oxicarboxílicos como el ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico y ácido cítrico, ácido sulfámico, ácido  $\beta$ -cloropropiónico, ácido nicotínico, ácido ascórbico, ácido hidroxipivalico y ácido levulínico; y sus derivados. Los ácidos orgánicos anteriormente mencionados se pueden usar en combinación de dos o más de los mismos.

Preferentemente, la concentración del ácido orgánico en la solución de microabrasión es del 0,1 al 30 % en peso, más preferentemente del 0,5 al 25 % en peso desde el punto de vista de la solubilidad del cobre oxidado.

(Ion haluro)

El ion haluro tiene la función de ayudar a la disolución del cobre a formar una capa de cobre superficial con una adhesión excelente. El ion haluro se puede incluir en una solución de microabrasión mezclando una fuente de iones haluro. Ejemplos de la fuente de iones haluro pueden ser fuentes de iones de un ion cloruro, un ion bromuro y similares. Ejemplos específicos de los mismos incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio, cloruro de amonio, bromuro de potasio, bromuro de sodio, cloruro de cobre, bromuro de cobre, cloruro de zinc, cloruro de hierro y bromuro de estaño. Ejemplos de la fuente de iones haluro incluyen, además de los compuestos anteriormente mencionados, compuestos capaces de disociar un ion haluro en una solución. Las fuentes de iones haluro anteriormente mencionadas se pueden usar en combinación de dos o más de los mismos. Particularmente, se prefiere mezclar una fuente de iones cloruro para formar una capa de cobre superficial con una adhesión excelente. Por ejemplo, el cloruro cúprico se puede usar como compuesto que tiene los dos efectos de una fuente de iones haluro y una fuente de iones cúpricos.

La concentración del ion haluro en la solución de microabrasión preferentemente es del 0,01 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 20 % en peso para formar una capa de cobre superficial con una adhesión excelente.

(Compuesto que contiene grupos amino)

5 El compuesto que contiene grupos amino se mezcla en la solución de microabrasión junto con el polímero descrito más adelante para formar irregularidades finas sobre la superficie de la capa de cobre. El compuesto que contiene grupos amino no está particularmente limitado, siempre que tenga un peso molecular de 17 a 400 e incluya un grupo amino, pero se prefiere un compuesto que tenga un peso molecular de 17 a 250 y que incluya un grupo amino desde el punto de vista de solubilidad. El "grupo amino" se refiere a cualquiera de -NH<sub>2</sub>, -NHR y -NRR' en las que R y R' representan cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado que puede tener un sustituyente. El compuesto que contiene grupos amino para su uso en la presente invención es un compuesto diferente de los ácidos orgánicos descritos anteriormente y diferente de los componentes de bajo peso molecular de los polímeros descritos más adelante.

15 Ejemplos específicos del compuesto que contiene grupos amino incluyen amoniaco, ion amonio, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, anilina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metildietanolamina y similares. Un ion tal como un ion amonio se puede incluir en una solución de microabrasión mezclando una fuente de iones de la misma. Los compuestos que contienen grupos amino se pueden usar en combinación de dos o más de los mismos. Particularmente, se prefieren uno o más seleccionados entre amoniaco, ion amonio y etilendiamina para formar irregularidades finas sobre la superficie de la capa de cobre. Por ejemplo, el cloruro de amonio se puede usar como compuesto que tiene los dos efectos de una fuente de iones haluro y una fuente de ion amonio.

25 Preferentemente, la concentración del compuesto que contiene grupos amino en la solución de microabrasión es del 0,005 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 10 % en peso para formar irregularidades finas sobre la superficie de la capa de cobre.

(Polímero)

30 El polímero para su uso en la presente invención es un polímero soluble en agua que incluye una cadena de poliamina y/o un grupo catiónico y que tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 o superior. El polímero se mezcla en la solución de microabrasión junto con el compuesto que contiene grupos amino anteriormente descrito para formar irregularidades finas sobre la superficie de la capa de cobre. Es preferible un polímero que tiene un peso molecular medio en peso de 1000 a 5.000.000 desde el punto de vista de la solubilidad en agua. El "peso molecular promedio en peso" es un valor obtenido en términos de polietilenglicol por cromatografía de permeación en gel.

35 Ejemplos específicos del polímero incluyen polímeros de tipo sal de amonio cuaternario tales como un polímero de estireno de tipo sal de amonio cuaternario, un polímero de (met)acrilato de aminoalquilo de tipo sal de amonio cuaternario, un polímero de dialilamina de tipo sal de amonio cuaternario y un copolímero de dialilamina-acrilamida de tipo sal de amonio cuaternario, polietilenimina, polímeros de polialquilenpoliamina de una sal de aminoalquil acrilamida, y derivados de celulosa catiónicos. Ejemplos de la sal mencionada anteriormente incluyen sales del ácido clorhídrico. Los polímeros mencionados anteriormente se pueden usar en combinación de dos o más de los mismos. Particularmente, se prefieren uno o más seleccionados entre los polímeros de tipo sal de amonio cuaternario, polietilenimina y polialquilenpoliamina para formar irregularidades finas sobre la superficie de la capa de cobre. Como el polímero, se pueden utilizar los que están disponibles en el mercado como agentes antiestáticos para resinas y fibras, coagulantes poliméricos para el tratamiento de aguas residuales, componentes de acondicionamiento de acondicionadores para el cabello, etc.

50 La concentración del polímero en la solución de microabrasión preferentemente es del 0,0001 al 0,01 % en peso, más preferentemente del 0,0002 al 0,005 % en peso para formar irregularidades finas sobre la superficie de la capa de cobre.

55 En la presente invención, cuando la concentración del compuesto que contiene grupos amino es de A% en peso y la concentración del polímero es de B% en peso, el primero y el último componente se mezclan de manera que el valor de A/B es de 50 a 6000. De esta manera, se forman irregularidades finas únicas adecuadas para la adhesión a una resina sobre la superficie de la capa de cobre, y por lo tanto la adherencia entre el cobre y la resina se puede mantener incluso con un bajo grado de ataque químico. Por consiguiente, cuando la solución de microabrasión de la presente invención se aplica, por ejemplo, a un pretratamiento para la etapa de recubrimiento con un resistente a la soldadura de una placa de circuitos impresos que requiere un cableado fino, se puede suprimir un incremento en la resistencia del cableado de cobre porque la anchura del cableado de cobre se puede mantener fácilmente. Además, puesto que se puede reducir el grado de ataque químico, se puede reducir la frecuencia de reposición de la solución de microabrasión. En consecuencia, es fácil reducir los costes de funcionamiento. El valor de A/B preferentemente es de 100 a 6000, más preferentemente de 300 a 6000 para formar, sobre la superficie de la capa de cobre, irregularidades finas adecuadas para la adhesión a una resina.

En la presente invención, cuando la concentración del ion haluro es de C% en peso y la concentración del polímero es de B% en peso, el valor C/B preferentemente se encuentra entre 1500 y 15.000, más preferentemente entre 1600 y 15.000, lo más preferentemente entre 1800 y 15.000. Cuando el valor de C/B está en el intervalo mencionado, se forman fácilmente irregularidades finas adecuadas para la adhesión a una resina sobre la superficie de la capa de cobre. Cuando la concentración del ion cúprico es de D% en peso y la concentración del polímero es de B% en peso, el valor D/B preferentemente es de 1500 a 10.000, más preferentemente de 1500 a 9500, los más preferentemente 1500 a 9000 desde el mismo punto de vista que antes.

(Otros aditivos)

La solución de microabrasión de la presente invención puede contener componentes distintos de los descritos anteriormente. Por ejemplo, se puede añadir un agente tensioactivo no iónico como agente antiespumante a la solución de microabrasión de la presente invención. Los tensioactivos no iónicos que se pueden usar en la presente invención son aquellos que no tienen cadena de poliamina. Puede añadirse una sal, tal como una sal de sodio o una sal de potasio de un ácido orgánico, para reducir las variaciones de pH durante el tratamiento de formación de rugosidades, y se puede añadir un agente complejante tal como piridina para mejorar la estabilidad de disolución del cobre. Además, se pueden añadir varios aditivos según se requiera. Cuando se añaden estos aditivos, la concentración de los aditivos en la solución de microabrasión es de aproximadamente el 0,0001 al 20 % en peso.

La solución de microabrasión de la presente invención se puede preparar fácilmente disolviendo los componentes anteriormente mencionados en agua sometida a intercambio iónico o similar.

<Método para la producción de la placa de circuitos>

Un método para la producción de una placa de circuitos en la presente invención es un método para la producción de una placa de circuitos que incluye una capa de cobre. El método incluye la etapa de tratamiento de formación de rugosidades poniendo en contacto la disolución de microabrasión descrita anteriormente de la presente invención con la superficie de la capa de cobre para hacer la superficie rugosa. Cuando se produce una placa de circuitos que incluye una pluralidad de capas de cobre, se puede tratar solo una de la pluralidad de capas de cobre con la solución de microabrasión de la presente invención, o se pueden tratar dos o más capas de cobre con la solución de microabrasión de la presente invención.

La etapa de tratamiento de formación de rugosidades no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen un método en el que una solución de microabrasión se pulveriza sobre la superficie de una capa de cobre a tratar y un método en el que una capa de cobre a tratar se sumerge en una solución de microabrasión. Cuando se pulveriza la disolución de microabrasión, se prefiere realizar el ataque químico a una temperatura de la solución de microabrasión de 10 a 40 °C y una presión de pulverización de 0,03 a 0,3 MPa durante 5 a 120 segundos. Cuando la capa de cobre se sumerge, se prefiere llevar a cabo el ataque químico a una temperatura de la solución de microabrasión de 10 a 40 °C durante 5 a 120 segundos. Además, cuando la capa de cobre se sumerge en una solución de microabrasión se prefiere soplar aire en la solución de microabrasión mediante burbujeo o similar, de manera que el ion cuproso generado en la solución de microabrasión por ataque químico de cobre se oxida a un ion cúprico. La eliminación del efluente de la solución de microabrasión de la presente invención después del uso es fácil. El tratamiento de eliminación se puede realizar por un método general simple usando, por ejemplo, un neutralizador, un coagulante polimérico o similar.

En la presente invención, el valor de L\* de la superficie de la capa de cobre después de ponerse en contacto con la solución de microabrasión preferentemente es de 70 o inferior, más preferentemente de 40 a 70. El valor de L\* es el brillo L\* en el sistema de color L\*a\*b\* (JIS Z 8729), y se mide mediante el método descrito en el Ejemplo descrito más adelante. Las irregularidades de la superficie de la capa de cobre tienden a hacerse más finas a medida que disminuye el valor L\*. Cuando se forman irregularidades finas adecuadas para la adhesión a una resina sobre la superficie de la capa de cobre, el valor L\* tiende a caer dentro del intervalo mencionado anteriormente.

El valor L\* de la superficie de la capa de cobre se puede controlar para que caiga dentro del intervalo descrito anteriormente ajustando la relación de mezcla de la solución de microabrasión o ajustando el grado de ataque químico. Es decir, en una realización de la presente invención, se puede ajustar la proporción de mezcla de la solución de microabrasión o se puede ajustar el grado de ataque químico (tiempo de abrasión) de modo que el valor L\* de la superficie de la capa de cobre caiga dentro del intervalo mencionado anteriormente. Por ejemplo, en el método de producción de la presente invención, después de que la superficie de la capa de cobre se someta a un tratamiento de formación de rugosidades con una solución de microabrasión, se puede controlar la cantidad de la solución de reposición descrita más adelante y el tiempo de adición de la solución de reposición al tiempo que se controla el valor L\* de la superficie de la capa de cobre después del tratamiento de formación de rugosidades. El valor L\* es uno de los índices para evaluar la forma de las irregularidades de la superficie de la capa de cobre y no corresponde necesariamente uno a uno con la forma o el tamaño de las irregularidades de la superficie de la capa de cobre. Por lo tanto, un valor de L\* de la superficie de la capa de cobre, que es más adecuado para la adhesión a una resina o similar, puede variar dependiendo de la composición de la solución de microabrasión y similares.

En la presente invención, el grado de ataque químico en la formación de rugosidades sobre la superficie de la capa de cobre preferentemente es de 0,05  $\mu\text{m}$  o superior, más preferentemente de 0,15  $\mu\text{m}$  o superior para mejorar la adhesión a una resina. El grado de ataque químico preferentemente es de 1,0  $\mu\text{m}$  o inferior, más preferentemente de 0,7  $\mu\text{m}$  o inferior para suprimir un incremento de la resistencia y la rotura de cableado reduciendo el grado de ataque químico en un pretratamiento para la etapa de recubrimiento con un resistente a la soldadura, o similar. Al tener en cuenta todo esto, el grado de ataque químico en la formación de rugosidades sobre la superficie de la capa de cobre preferentemente es de 0,05 a 1,0  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,15 a 0,7  $\mu\text{m}$ .

En la presente invención, se prefiere lavar la superficie rugosa de la capa de cobre con una solución acuosa ácida para eliminar la grasa generada después de la etapa de tratamiento de formación de rugosidades. Como disolución acuosa ácida a usar para el lavado, se puede usar ácido clorhídrico, una solución acuosa de ácido sulfúrico, una solución acuosa de ácido nítrico y similares, pero se prefiere el ácido clorhídrico porque tiene menos influencia sobre una forma rugosa y tiene un alto rendimiento de eliminación de grasa. Desde el punto de vista del rendimiento de eliminación de grasa, la concentración de ácido de la solución acuosa ácida preferentemente es del 0,3 al 35 % en peso, más preferentemente del 1 al 10 % en peso. El método de lavado no está particularmente limitado, y ejemplos de los mismos incluyen un método en el que una solución acuosa ácida se pulveriza sobre una capa de cobre superficial rugosa y un método en el que una capa de cobre rugosa se sumerge en una solución acuosa ácida. Cuando se pulveriza la solución acuosa ácida, se prefiere realizar el lavado a una temperatura de la solución acuosa ácida de 15 a 35 °C y una presión de pulverización de 0,03 a 0,3 MPa durante 3 a 30 segundos. Cuando se sumerge la capa de cobre, se prefiere realizar el lavado a una temperatura de la solución acuosa ácida de 15 a 35 °C durante 3 a 30 segundos.

La etapa de tratamiento de formación de rugosidades preferentemente es una etapa de formación de rugosidades sobre la superficie de la capa de cobre mientras se añade una solución de reposición a la solución de microabrasión, en la que la solución de reposición consiste en una solución acuosa que contiene un ácido orgánico, un ion haluro, un compuesto que contiene un grupo amino que tiene un peso molecular de 17 a 400 y un polímero. De acuerdo con esto, las concentraciones de los componentes en la solución de microabrasión durante el tratamiento se pueden mantener adecuadamente. El tiempo de adición de la solución de reposición se puede ajustar apropiadamente de acuerdo con el intervalo de control de concentración de cada componente o similar. Los componentes en la solución de reposición son similares a los componentes contenidos en la solución de microabrasión de la presente invención descrita anteriormente.

Las concentraciones de los componentes en la solución de reposición se ajustan apropiadamente de acuerdo con la concentración inicial de una solución de microabrasión a usar para el tratamiento o similar y, por ejemplo, si la concentración del ácido orgánico es del 0,5 al 30 % en peso, la concentración del ion haluro es del 0,1 al 20 % en peso, la concentración del compuesto que contiene grupos amino que tiene un peso molecular de 17 a 400 es del 0,05 al 20 % en peso y la concentración del polímero es del 0,0001 al 0,02 % en peso, las concentraciones de los componentes en la solución de microabrasión durante el tratamiento se pueden mantener fácilmente.

La solución de reposición se puede preparar fácilmente disolviendo los componentes anteriormente mencionados en agua sometida a intercambio iónico o similar.

Después del tratamiento con la solución de microabrasión de la presente invención, se puede realizar un tratamiento con una solución acuosa de azoles o una solución de alcohol como se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos n.º 3645772 Con el fin de mejorar adicionalmente la adhesión a la resina. Además, después del tratamiento con la solución de microabrasión de la presente invención, se puede realizar un tratamiento de oxidación denominado tratamiento con óxido marrón o tratamiento con óxido negro.

La solución de microabrasión de la presente invención se puede utilizar ampliamente para dar rugosidad a una capa de cobre superficial, etc. En particular, se forman irregularidades finas únicas adecuadas para la adhesión a una resina sobre la superficie de una capa de cobre tratada, dando lugar a una adhesión satisfactoria a resinas de un preimpregnado, un resistente a la soldadura, un resistente de película seca, un resistente de electrodeposición y similares. La solución de microabrasión también proporciona una superficie excelente en cuanto a soldabilidad, y por lo tanto es particularmente útil para la producción de varias placas de circuitos impresos, incluyendo las de matriz de red de clavijas (PGA) y las de matriz de red de bolas (BGA). También es útil para el tratamiento superficial de un marco de plomo. Particularmente, cuando la solución de microabrasión se aplica a un pretratamiento para la etapa de recubrimiento con un resistente a la soldadura de una placa de circuitos impresos que requiere un cableado fino, se puede suprimir un incremento en la resistencia del cableado de cobre porque se puede reducir el grado de ataque químico.

## Ejemplos

Los ejemplos de la presente invención se describen junto con ejemplos comparativos. La presente invención no se debe interpretar que se limita a los Ejemplos siguientes.

## &lt;Tratamiento con la solución de microabrasión&gt;

5 Como placa de ensayo se proporcionó un tejido de vidrio impregnado con resina epoxi laminado con cobre revestido (fabricado por Hitachi Chemical Company, Ltd., nombre comercial: MCL-E-67, 10 cm x 10 cm, espesor 0,2 mm) con láminas de cobre que tienen un espesor de laminado de 35  $\mu\text{m}$  a ambas superficies de un sustrato aislante. A continuación, se pulverizó una superficie de la placa de ensayo a una presión de pulverización de 0,05 MPa con cada una de las soluciones de microabrasión (25 °C) mostradas en las Tablas 1-1 a 1-5, y se realizó el ataque químico con el tiempo de abrasión ajustado de modo que tenga un grado de ataque de 0,5  $\mu\text{m}$  en una superficie de la placa de ensayo. A continuación, se lavó la placa de ensayo con agua y la superficie tratada por ataque químico se sumergió en ácido clorhídrico a una temperatura de 25 °C (concentración de cloruro de hidrógeno: 3,5 % en peso) durante 10 segundos y después se lavó con agua y se secó.

15 Debe observarse que la solución de microabrasión del Ejemplo Comparativo 1 que se muestra en la Tabla 1-1 es idéntica en composición a la solución de microabrasión del Ejemplo 1 en el Documento de Patente 1 JP A 9-41162) descrito arriba. EPOMIN P-1000 que se emplea en el presente documento es una solución acuosa que tiene un contenido de polímero del 30 % en peso y por lo tanto la solución de microabrasión del Ejemplo 1 en el Documento de Patente 1 (Ejemplo Comparativo 1 mostrado en la Tabla 1-1) tiene una concentración de polímero (B) del 0,00015 % en peso.

## 20 &lt;Evaluación de la adhesión por ensayo de resistencia al calor por soldadura&gt;

25 Se laminó un preimpregnado de tejido de vidrio impregnado con resina epoxi (fabricado por Hitachi Chemical Company, Ltd., nombre comercial: GEA-67N, espesor 0,1 mm) a la superficie tratada por ataque químico de la placa de ensayo después del secado por prensa de laminación (presión de la prensa: 30 MPa, temperatura: 170 °C, tiempo: 60 minutos). A continuación, se cortó la parte periférica de la placa laminada para preparar una pieza de ensayo. La pieza de ensayo se dejó en reposo a 120 °C (humedad relativa: 100 %) durante 2 horas y después se sumergió en un baño de soldadura fundido a 220 °C durante 30 segundos de acuerdo con la norma JIS C6481. Las piezas de ensayo después de la inmersión se observaron visualmente, y las evaluaciones se realizaron de la siguiente manera: las que no tenían ampollas se clasificaron como "3" (véase Fig. 1); las que tenían una ampolla con un diámetro máximo inferior a 1 mm se clasificaron como "2" (véase Fig. 2); y aquellas con ampollas de un diámetro máximo de 1 mm o más se clasificaron como "1" (véase Fig. 3). Los resultados se muestran en las Tablas 1-1 a 1-5. No se deben observar ampollas cuando la adhesión entre la lámina de cobre y la resina es satisfactoria.

## 35 &lt;Evaluación de la superficie rugosa por el valor L\*&gt;

Para la superficie tratada por ataque químico de la placa de ensayo después del secado, se seleccionaron arbitrariamente tres áreas, se midieron los valores de L\* en las áreas usando un medidor de diferencia del color fabricado por KONICA MINOLTA, INC (Modelo CR-10) y se calculó su valor promedio. Los resultados se muestran en las Tablas 1-1 a 1-5.



[Tabla 1-1]

	Componentes de mezcla		Compuesto que contiene grupos amino (A)		Polímero (B)	Ion haluro (C)		Ion cúprico (D)	Relación de concentración			Resistencia al calor de soldadura	Valor L*
	Componentes	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)		Tipo	Concentración (% en peso)		A/B	C/B	D/B		
Ejemplo 1	Cloruro de sodio	2,50	Ion amonio	1,4	0,00045	Ion cloruro	3,4	1,7	3107	7527	3720	3	69,0
	Formiato de sodio	2,50											
	Acetato de amonio	6,00											
	Ácido fórmico	5,00											
	Epomin P-1000	0,00150											
	Cloruro cúprico dihidratado	4,50											
Ejemplo 2	Cloruro de sodio	4,00	Ion amonio	0,05	0,00090	Ion cloruro	4,3	1,7	52	4773	1860	3	70,0
	Formiato de sodio	2,50											
	Acetato de amonio	0,20											
	Ácido fórmico	5,00											
	Epomin P-1000	0,00300											
	Cloruro cúprico dihidratado	4,50											
Ejemplo 3	Cloruro de sodio	2,50	Etilendiamina	1,0	0,00045	Ion cloruro	3,4	1,7	2222	7527	3720	3	69,3
	Formiato de sodio	2,50											
	Etilendiamina	1,00											
	Ácido fórmico	5,00											
	Epomin P-1000	0,00150											
	Cloruro cúprico dihidratado	4,50											
Ejemplo Comparativo 1	Cloruro amónico	4,00	Ion amonio	1,3	0,00015	Ion cloruro	2,7	1,8	8960	17707	11667	1	70,1
	Ácido acético	7,00											
	Epomin P-1000	0,00050											
	Acetato cúprico	5,00											
	Cloruro amónico	8,00											
	Ácido fórmico	2,00											
Epomin P-1000	0,00050												
Formiato cúprico	5,00												

	Componentes de mezcla		Compuesto que contiene grupos amino (A)		Polimero (B) Concentración (% en peso)	Ion haluro (C)		Ion cúprico (D) Concentración (% en peso)	Relación de concentración			Resistencia al calor de soldadura	Valor L*
	Componentes	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)		Tipo	Concentración (% en peso)		A/B	C/B	D/B		
Ejemplo Comparativo 2	Cloruro de sodio	4,00	Ion amonio	2,7	0,00015	Ion cloruro	5,3	2,1	17920	35413	13800	1	76,0
	Ácido acrílico	20,00											
	Epomin P-1000 *	0,00050											
	Acetato cúprico	5,00											
	Etilendiamina	1,00											
	Cloruro de sodio	4,00											
Ejemplo Comparativo 3	Ácido acrílico	20,00	Etilendiamina	1,0	0,00015	Ion cloruro	2,4	1,8	6667	16160	11667	1	77,1
	Epomin P-1000 *	0,00050											
	Acetato cúprico	5,00											
	Etilendiamina	1,00											

\* 1: fabricado por Nippon Shokubai Co., Ltd., solución acuosa al 30 % en peso de polietilimina, peso molecular promedio del polimero: 70.000

[Tabla 1-2]

	Componentes de mezcla		Compuesto que contiene grupos amino (A)		Polímero (B)	Ion haluro (C)		Ion cúprico (D)	Relación de concentración			Resistencia al calor de soldadura	Valor L*
	Componentes	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)		Tipo	Concentración (% en peso)		A/B	C/B	D/B		
Ejemplo 4	Bromuro de sodio	2,50	Ion amonio	1,4	0,00045	Ion bromuro	5,2	1,3	3107	11471	2840	3	69,8
	Formiato de sodio	2,50											
	Acetato de amonio	6,00											
	Ácido fórmico	5,00											
	Epomin P-1000 <sup>1</sup>	0,00150											
	Bromuro cúprico	4,50											
Ejemplo 5	Cloruro de sodio	2,50	Ion amonio	1,4	0,00045	Ion cloruro	3,4	1,7	3107	7527	3720	3	69,0
	Acetato de sodio	2,50											
	Acetato de amonio	6,00											
	Ácido acético	5,00											
	Epomin P-1000 <sup>1</sup>	0,00150											
	Cloruro cúprico dihidratado	4,50											
Ejemplo Comparativo 4	Cloruro de sodio	5,00	Ion amonio	0,02	0,00120	Ion cloruro	5,9	2,6	19	4952	2170	1	79,1
	Formiato de sodio	2,50											
	Acetato de amonio	0,10											
	Ácido fórmico	5,00											
	Epomin P-1000 <sup>1</sup>	0,00400											
	Cloruro cúprico dihidratado	7,00											
Cloruro de sodio	5,00												
Formiato de sodio	2,50												

	Componentes de mezcla		Compuesto que contiene grupos amino (A)		Polímero (B)	Ion haluro (C)		Ion cúprico (D)	Relación de concentración			Resistencia al calor de soldadura	Valor L*
	Componentes	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)		Tipo	Concentración (% en peso)		A/B	C/B	D/B		
Ejemplo Comparativo 5	Acetato de amonio	12,00	Ion amonio	2,8	0,00042	Ion cloruro	5,9	2,6	6657	14148	6200	1	78,2
	Ácido fórmico	5,00											
	Epomin P-1000	0,00140											
	Cloruro cúprico dihidratado	7,00											
	Cloruro de sodio	5,00											
Ejemplo Comparativo 6	Formiato de sodio	2,50	Ion amonio	0,02	0,00069	Ion cloruro	5,9	2,6	34	8612	3774	1	78,3
	Acetato de amonio	0,10											
	Ácido fórmico	5,00											
	Epomin P-1000	0,00230											
	Cloruro cúprico dihidratado	7,00											
Ejemplo Comparativo 7	Cloruro de sodio	4,00	Ion amonio	0,05	0,00120	Ion cloruro	4,3	1,7	39	3580	1395	1	75,5
	Formiato de sodio	2,50											
	Acetato de amonio	0,20											
	Ácido fórmico	5,00											
	Epomin P-1000	0,00400											
Cloruro cúprico dihidratado	4,50												

\* 1: fabricado por Nippon Shokubai Co., Ltd., solución acuosa al 30 % en peso de polietilimina, peso molecular promedio del polímero: 70.000

[Tabla 1-3]

	Componentes de mezcla		Compuesto que contiene grupos amino (A)		Polímero (B)	Ion haluro (C)		Ion cúprico (D)	Relación de concentración			Resistencia al calor de soldadura	Valor L*
	Componentes	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)		Tipo	Concentración (% en peso)		Concentración (% en peso)	A/B	C/B		
Ejemplo 6	Cloruro de sodio	0,25	Ion amonio	1,0	Ion cloruro	3,3	2,8	1115	3480	2968	3	60,5	
	Formiato de sodio	12,00											
	Acetato de amonio	4,50											
	Ácido fórmico	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00200											
Cloruro cúprico dihidratado	7,50												
Ejemplo 7	Cloruro de sodio	0,25	Ion amonio	1,4	Ion cloruro	2,0	1,7	5949	8611	7123	3	68,6	
	Formiato de sodio	12,00											
	Acetato de amonio	6,00											
	Ácido fórmico	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00050											
Cloruro cúprico dihidratado	4,50												
Ejemplo 8	Cloruro de sodio	7,70	Ion amonio	0,82	Ion cloruro	7,6	2,6	1388	12899	4432	3	67,1	
	Formiato de sodio	12,00											
	Acetato de amonio	3,50											
	Ácido fórmico	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00125											
Cloruro cúprico dihidratado	7,00												
Cloruro de sodio	10,00												
Formiato de sodio	12,00												

	Componentes de mezcla		Compuesto que contiene grupos amino (A)		Polímero (B)		Ion haluro (C)		Ion cúprico (D)		Relación de concentración			Resistencia al calor de soldadura	Valor L*
	Componentes	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)	Concentración (% en peso)	Concentración (% en peso)	A/B	C/B	D/B			
Ejemplo 9	Acetato de amonio	3,50	Ion amonio	0,82	0,00059	Ion cloruro	8,8	2,4	1388	14917	4116	3	62,6		
	Ácido fórmico	4,50													
	Unisence FPA1001L*2	0,00125													
	Cloruro cúprico dihidratado	6,50													
Ejemplo 10	Cloruro de sodio	10,60	Ion amonio	0,82	0,00059	Ion cloruro	9,1	2,4	1388	15536	4116	2	65,0		
	Formiato de sodio	12,00													
	Acetato de amonio	3,50													
	Ácido fórmico	4,50													
	Unisence FPA1001L*2	0,00125													
	Cloruro cúprico dihidratado	6,50													

\* 2: fabricado por Senka Corporation, solución acuosa al 47 % en peso de un polímero de tipo sal de amonio cuaternario, peso molecular promedio del polímero: 200.000

[Tabla 1-4]

	Componentes de mezcla		Compuesto que contiene grupos amino (A)		Polimero (B)	Ion haluro (C)		Ion cúprico (D)	Relación de concentración			Resistencia al calor de soldadura	Valor L*
	Componentes	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)		Tipo	Concentración (% en peso)		A/B	C/B	D/B		
Ejemplo 11	Cloruro de sodio	4,50	Ion amonio	1,0	Ion cloruro	4,8	1,9	558	2579	1009	2	75,0	
	Formiato de sodio	12,00											
	Acetato de amonio	4,50											
	Ácido fórmico	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00400											
	Cloruro cúprico dihidratado	5,10											
Ejemplo 12	Cloruro de sodio	4,50	Ion amonio	1,0	Ion cloruro	5,9	2,8	558	3132	1504	3	61,4	
	Formiato de sodio	12,00											
	Acetato de amonio	4,50											
	Ácido fórmico	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00400											
	Cloruro cúprico dihidratado	7,60											
Ejemplo 13	Cloruro de sodio	4,50	Ion amonio	1,0	Ion cloruro	5,9	2,8	744	4176	2005	3	59,8	
	Formiato de sodio	12,00											
	Acetato de amonio	4,50											
	Ácido fórmico	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00300											
	Cloruro cúprico dihidratado	7,60											
	Cloruro amónico	3,00											
	Amoniaco	0,10											
	Ácido fórmico	5,00											

	Componentes de mezcla		Compuesto que contiene grupos amino (A)		Polimero (B)	Ion haluro (C)		Ion cúprico (D)	Relación de concentración			Resistencia al calor de soldadura	Valor L*
	Componentes	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)		Tipo	Concentración (% en peso)		A/B	C/B	D/B		
Ejemplo 14	Polimero de HC 2L <sup>*3</sup>	0,00400	Ion amonio y amoniaco	1,1	0,00080	Ion cloruro	2,0	1,4	1385	2490	1796	3	56,7
	Oxido cúprico	1,80											
	Surfynol 440 <sup>*4</sup>	0,00100											
Ejemplo 15	Cloruro amónico	1,52	Ion amonio y amoniaco	1,0	0,00100	Ion cloruro	1,0	1,8	1011	1009	1756	2	74,4
	Amónico	0,50											
	Ácido fórmico	5,00											
	Polimero de HC 2L <sup>*3</sup>	0,00500											
	Oxido cúprico	2,20											
Surfynol 440 <sup>*4</sup>	0,00100												

\* 2: fabricado por Senka Corporation, solución acuosa al 47 % en peso de un polimero de tipo sal de amonio cuaternario, peso molecular promedio del polimero: 200.000

\* 3: fabricado por Osaka Organic Chemical Industry Ltd., solución acuosa al 20 % en peso de sal de amonio cuaternario, peso molecular promedio del polimero: 200.000

\* 4: fabricado por Nissin Chemical Industry Co., Ltd., tensioactivo no iónico



[Tabla 1-5]

	Componentes de mezcla		Compuesto que contiene grupos amino (A)		Polímero (B) Concentración (% en peso)	Ion haluro (C)		Ion cúprico (D)			Resistencia al calor de soldadura	Valor L*
	Componentes	Concentración (% en peso)	Tipo	Concentración (% en peso)		Tipo	Concentración (% en peso)	A/B	C/B	D/B		
Ejemplo 16	Cloruro amónico	2,30	Ion amonio y amoniaco	0,9	Ion cloruro	1,5	923	1527	1756	3	66,2	
	Amoniaco	0,15										
	Acido fórmico	5,00										
	Polímero de HC 2L* <sup>3</sup>	0,00500										
	Óxido cúprico	2,20										
Surfynol 440 <sup>4</sup>	0,00100											
Ejemplo 17	Cloruro amónico	3,04	Ion amonio y amoniaco	1,2	Ion cloruro	2,0	1171	2019	1756	3	64,2	
	Amoniaco	0,15										
	Acido fórmico	5,00										
	Polímero de HC 2L* <sup>3</sup>	0,00500										
	Óxido cúprico	2,20										
Surfynol 440 <sup>4</sup>	0,00100											
Ejemplo 18	Cloruro amónico	2,00	Ion amonio y amoniaco	0,8	Ion cloruro	1,3	2144	3689	9975	3	70,0	
	Amoniaco	0,10										
	Acido fórmico	10,00										
	Polímero de HC 2L* <sup>3</sup>	0,00180										
	Óxido cúprico	4,50										
Surfynol 440 <sup>4</sup>	0,00100											
Ejemplo 19	Cloruro amónico	2,00	Ion amonio y amoniaco	0,8	Ion cloruro	1,3	2206	3794	11058	2	74,2	
	Amoniaco	0,10										
	Acido fórmico	10,00										
	Polímero de HC 2L* <sup>3</sup>	0,00175										
	Óxido cúprico	4,85										
Surfynol 440 <sup>4</sup>	0,00100											

\* 3: fabricado por Osaka Organic Chemical Industry Ltd., solución acuosa al 20 % en peso de polímero de tipo sal de amonio cuaternario, peso molecular promedio en peso de polímero: 200.000

\* 4: fabricado por Nissin Chemical Industry Co., Ltd., tensioactivo no iónico

Como se muestra en los resultados en las Tablas 1-1 a 1-5, los Ejemplos de la presente invención fueron todos satisfactorios para la evaluación de adhesión ya que se clasificaron como "3" o "2" incluso con un bajo grado de ataque de 0,5  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, los Ejemplos Comparativos fueron todos clasificados como "1". Estos resultados muestran que, de acuerdo con la presente invención, la adherencia entre el cobre y una resina se puede mantener incluso con un bajo grado de ataque químico.

Cuando se comparan los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos Comparativos 4 a 7, los compuestos mezclados en las soluciones de microabrasión de estos Ejemplos y Ejemplos Comparativos son los mismos, y solo sus cantidades de mezcla son diferentes. Del hecho de que los Ejemplos 1 y 2 se clasificaron como "3" para la evaluación de la adhesión, mientras que los Ejemplos Comparativos 4 a 7 se clasificaron como "1" para la evaluación de adhesión, es evidente que en la presente invención se puede mantener la adhesión entre el cobre y la resina incluso con un bajo grado de ataque químico debido a que la solución de microabrasión contiene componentes específicos y su relación de mezcla cae dentro de un intervalo específico.

<Observación de la superficie y observación de la sección transversal>

Se trató una lámina de cobre electrolítico que tenía un grosor de 35  $\mu\text{m}$  en condiciones idénticas a las del tratamiento con la solución de microabrasión del Ejemplo 1, seguido de la observación de la superficie y la sección transversal de la lámina de cobre tratada usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Modelo: JSM-7000F, fabricado por JEOL Ltd.). Las fotografías del SEM obtenidas de este modo se muestran en las Figs. 4 a 6. También se trató una lámina de cobre electrolítica que tenía un espesor de 35  $\mu\text{m}$  en condiciones idénticas a las del tratamiento con la solución de microabrasión del Ejemplo Comparativo 2 y se observó la superficie de la lámina de cobre usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Modelo: JSM-7000F, fabricado por JEOL Ltd.). Una fotografía de SEM obtenida de este modo se muestra en la Fig. 7. De la comparación de la Fig. 4 y la Fig. 7, es evidente que, de acuerdo con la presente invención, pueden formarse irregularidades finas sobre toda la superficie de la capa de cobre incluso con un bajo grado de ataque químico. Se considera que, de acuerdo con la presente invención, el área superficial de la capa de cobre aumenta debido a que se forman un gran número de irregularidades finas sobre toda la superficie, de modo que se consigue una alta adhesión a una resina o similar incluso con un bajo grado de ataque químico.

Para comparar en detalle la forma rugosa obtenida usando la solución de microabrasión de la presente invención y la forma rugosa obtenida usando una solución de microabrasión con un valor de A/B fuera del intervalo de 50 a 6000, se realizaron observaciones con un SEM según el procedimiento que se muestra a continuación.

Se trataron láminas de cobre electrolíticas con un espesor de 35  $\mu\text{m}$  en condiciones idénticas a las de los tratamientos con las soluciones de microabrasión de los Ejemplos 1, 2 y 7 y Ejemplos Comparativos 1, 2 y 4 a 7, respectivamente, seguido de la observación de las superficies de las láminas de cobre tratadas usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Modelo: JSM-7000F, fabricado por JEOL Ltd.). La Fig. 8 (Ejemplo 1), la Fig. 9 (Ejemplo 2), la Fig. 10 (Ejemplo 7), la Fig. 11 (Ejemplo Comparativo 1), la Fig. 12 (Ejemplo Comparativo 2), la Fig. 13 (Ejemplo Comparativo 4), la Fig. 14 (Ejemplo Comparativo 5), la Fig. 15 (Ejemplo Comparativo 6) y la Fig. 16 (Ejemplo Comparativo 7) muestran fotografías de SEM (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 10.000) tomadas en el momento de la observación de SEM.

De la comparación del Ejemplo 1 (Fig. 8) y el Ejemplo 7 (Fig. 10) con el Ejemplo Comparativo 1 (Fig. 11), el Ejemplo Comparativo 2 (Fig. 12) y el Ejemplo Comparativo 5 (Fig. 14), es evidente que se forman diferentes formas rugosas a valores superiores e inferiores a 6000, el límite superior de A/B definido en la presente invención. De la comparación del Ejemplo 2 (Fig. 9) con el Ejemplo Comparativo 4 (Fig. 13), el Ejemplo Comparativo 6 (Fig. 15) y el Ejemplo Comparativo 7 (Fig. 16), es evidente que se forman diferentes formas rugosas a valores superiores e inferiores a 50, el límite inferior de A/B definido en la presente invención. Es decir, en los Ejemplos 1 y 7 con un valor de A/B menor que el límite superior, se obtuvieron formas rugosas más finas en comparación con los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 5 con un valor de A/B mayor que el límite superior, y en el Ejemplo 2 con un valor de A/B mayor que el límite inferior, se obtuvo una forma rugosa más fina en comparación con los Ejemplos Comparativos 4, 6 y 7 con un valor de A/B menor que el límite inferior. Las formas rugosas de los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 5 y los Ejemplos Comparativos 4, 6 y 7 son tales que las proyecciones en forma de cono que tienen una superficie lisa se encuentran en una fila, mientras que las formas rugosas de los Ejemplos 1 y 7 y el Ejemplo 2 son tales que además se producen formas finas y protuberancias finas sobre las superficies de las proyecciones. Por lo tanto, se considera que en los Ejemplos se consiguió una adhesión satisfactoria incluso con un bajo grado de ataque químico debido a que se forma una forma rugosa única sobre la superficie de la capa de cobre cuando se usa la solución de microabrasión de la presente invención.

<Evaluación de la adhesión al resistente a la soldadura>

Una superficie de una lámina de cobre electrolítica que tenía un espesor de 35  $\mu\text{m}$  se pulverizó con la solución de microabrasión (25 °C) de cada Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1 a una presión de pulverización de 0,05 MPa y se realizó el ataque químico con el tiempo de abrasión ajustado de manera que el grado de ataque químico en la

superficie de lámina de cobre electrolítica se convirtió en el valor mostrado en la Tabla 2 siguiente. A continuación, la lámina de cobre se lavó con agua y la superficie tratada por ataque químico se sumergió en ácido clorhídrico a una temperatura de 25 °C (concentración de cloruro de hidrógeno: 3,5 % en peso) durante 10 segundos y después se lavó con agua y se secó. Se aplicó una resina de soldadura líquida fotosensible (fabricada por Hitachi Chemical Company, Ltd., nombre comercial: SR-7300G) con un espesor de 20 µm a la superficie tratada por ataque químico de cada lámina de cobre después del secado y se curó. Entonces, como almohadilla de apoyo, se unió una lámina laminada revestida de cobre (fabricada por Hitachi Chemical Company, Ltd., nombre comercial: MCL-E-67) a la superficie de la capa resistente a la soldadura con una cinta de doble cara, seguido por el corte solamente de la parte de la lámina de cobre electrolítica en forma de línea con una anchura de 1 cm. A continuación, se midió la resistencia al desprendimiento (N/mm) entre la lámina de cobre cortada en forma de línea y la capa resistente a la soldadura de acuerdo con la norma JIS C6481. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

	Solución de microabrasión	Grado de ataque químico (µm)	Resistencia al desprendimiento (N/mm)
Ejemplo de ensayo 1	Ejemplo 1	0,5	0,753
Ejemplo de ensayo 2		0,6	0,807
Ejemplo de ensayo 3		0,7	1,005
Ejemplo de ensayo 4		1,0	1,014
Ejemplo de ensayo 5		1,3	1,019
Ejemplo de ensayo 6		1,4	1,012
Ejemplo de ensayo 7		1,5	1,015
Ejemplo de ensayo 8	Ejemplo Comparativo 1	0,5	0,469
Ejemplo de ensayo 9		0,6	0,512
Ejemplo de ensayo 10		0,7	0,551
Ejemplo de ensayo 11		1,0	0,649
Ejemplo de ensayo 12		1,3	0,793
Ejemplo de ensayo 13		1,4	0,943
Ejemplo de ensayo 14		1,5	1,003

15 Cuando se usó la solución de microabrasión del Ejemplo 1 (Ejemplos de ensayo 1 a 7), la resistencia al desprendimiento alcanzó 1,0 N/mm en el Ejemplo de ensayo 3, donde el grado de ataque químico fue de 0,7 µm.

20 Por otra parte, cuando se utilizó la solución de microabrasión del Ejemplo Comparativo 1 (Ejemplos de ensayo 8 a 14), se necesitó un grado de ataque de 1,5 µm para lograr una resistencia al desprendimiento de 1,0 N/mm (Ejemplo de ensayo 14), y por lo tanto, es evidente que en el Ejemplo 1 se puede conseguir una resistencia al desprendimiento comparable con un grado de ataque químico menor que en el Ejemplo Comparativo 1. Se considera que su resultado es atribuible a una diferencia entre la forma rugosa obtenida por la solución de microabrasión del Ejemplo 1 y la forma rugosa obtenida por la solución de microabrasión del Ejemplo Comparativo 1. Es decir, como se ha descrito anteriormente, se considera que según la solución de microabrasión del Ejemplo 1, se obtiene una forma rugosa fina única diferente a la del Ejemplo Comparativo 1, de manera que se puede asegurar la adherencia entre el cobre y la resina incluso con un bajo grado de ataque químico.

30 <Comparación de formas de cableado>

35 Se proporcionó una placa de cableado con un patrón de cableado de cobre con una línea/espacio (L/S) de 25 µm/25 µm y una altura de 20 µm como placa de ensayo. El patrón de cableado de cobre de la placa de ensayo se pulverizó con la solución de microabrasión (25 °C) de cada Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1 a una presión de pulverización de 0,05 MPa y se realizó el ataque químico con el tiempo de abrasión ajustado para tener un grado de ataque con el cual se consiguió una resistencia al desprendimiento de 1,0 N/mm en la <Evaluación de la adherencia del resistente a la soldadura>. Es decir, el grado de ataque químico fue de 0,7 µm para el Ejemplo 1 y el grado de ataque químico fue de 1,5 µm para el Ejemplo Comparativo 1. Después, la placa de ensayo se lavó con agua y la superficie tratada por ataque se sumergió en ácido clorhídrico a una temperatura de 25 °C (concentración de cloruro de hidrógeno: 3,5 % en peso) durante 10 segundos, y después se lavó con agua y se secó. La Fig. 17 (Ejemplo 1) y la Fig. 18 (Ejemplo Comparativo 1) muestran fotografías de SEM (ángulo de obtención de la fotografía: 45°, amplificación: 1000) tomadas en el momento de la observación con SEM.

45 Al comparar la Fig. 17 y la Fig. 18, es evidente que cuando se usa la solución de microabrasión del Ejemplo Comparativo 1, para conseguir una resistencia al desprendimiento comparable a la del Ejemplo 1, tanto la anchura como la altura del cableado de cobre deben hacerse más pequeñas en comparación con el Ejemplo 1, dando lugar a una disminución en la sección transversal del cableado. A partir de este resultado, es evidente que, de acuerdo con la presente invención, la adhesión a una resina se puede mantener sin disminuir significativamente el área de sección transversal del cableado, de manera que se puede suprimir un incremento en la resistencia del cableado de

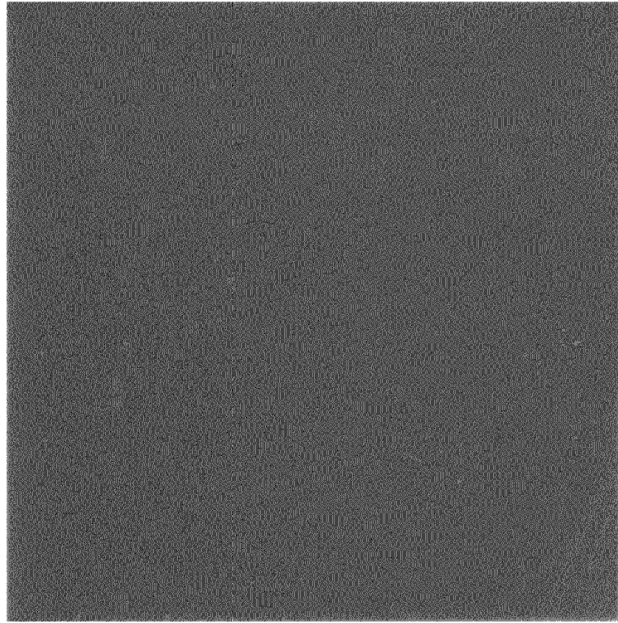
cobre. Además, la presente invención puede ser útil particularmente en la producción de una placa de circuitos impresos de cableado fino que tiene un paso de cableado estrecho (línea/espacio) porque apenas se producen problemas tales como rotura, incluso cuando el cableado de cobre se somete a otro estrechamiento de paso (miniaturización de cableado).

5

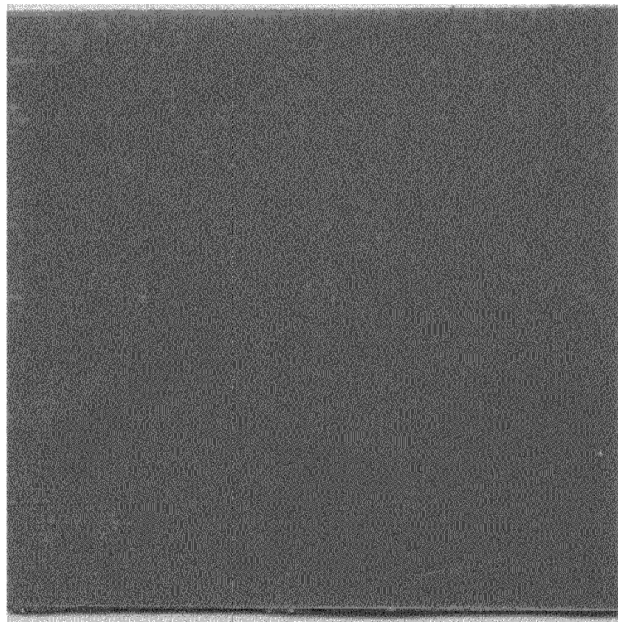
**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una solución de microabrasión para el cobre, que consiste en una solución acuosa que contiene: un ion cúprico; un ácido orgánico; un ion haluro; un compuesto que contiene un grupo amino que tiene un peso molecular de 17 a 400; y un polímero, en el que el polímero es un polímero soluble en agua que incluye una cadena de poliamina y/o un grupo catiónico y que tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 o superior y en el que la concentración del compuesto que contiene grupos amino es de A% en peso y la concentración del polímero es de B% en peso, y el valor de A/B es de 50 a 6000.
- 10 2. Solución de microabrasión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que cuando la concentración del ion haluro es de C% en peso y la concentración del polímero es de B% en peso, un valor de C/B es de 1500 a 15000.
- 15 3. Solución de microabrasión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que cuando una concentración del ion cúprico es de D% en peso y la concentración del polímero es de B% en peso, un valor D/B es de 1500 a 10000.
- 20 4. Solución de microabrasión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la concentración del polímero es del 0,0001 al 0,01 % en peso.
5. Solución de microabrasión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compuesto que contiene grupos amino es al menos uno seleccionado entre amoniaco, ion amonio y etilendiamina.
- 25 6. Solución de microabrasión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el polímero es al menos uno seleccionado de un polímero de tipo sal de amonio cuaternario, polietilenimina y polialquilenpoliamina.
7. Un método para la producción de una placa de circuitos que incluye una capa de cobre, el método que comprende:
- 30 etapa de tratamiento de formación de rugosidades de puesta en contacto de la solución de microabrasión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con una superficie de una capa de cobre para hacer la superficie rugosa.
- 35 8. El método para la producción de una placa de circuitos de acuerdo con la reivindicación 7, en el que un valor de  $L^*$  de la superficie de la capa de cobre después de ponerse en contacto con la solución de microabrasión es de 70 o menos.
9. El método para la producción de una placa de circuitos de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que un grado de ataque químico promedio en la dirección de profundidad en el momento de la formación de rugosidades en la superficie de la capa de cobre es de 0,05 a 1,0  $\mu\text{m}$ .
- 40 10. El método para la producción de una placa de circuitos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la superficie rugosa de la capa de cobre se lava con una solución acuosa ácida después de la etapa de tratamiento de formación de rugosidades.
- 45 11. El método para la producción de una placa de circuitos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la etapa de tratamiento de formación de rugosidades es una etapa de formación de rugosidades sobre la superficie de la capa de cobre mientras se añade una solución de reposición a la solución de microabrasión, la solución de reposición que consiste en una solución acuosa que contiene: un ácido orgánico; un ion haluro; un compuesto que contiene un grupo amino que tiene un peso molecular de 17 a 400; y un polímero, y
- 50 el polímero contenido en la solución de reposición es un polímero soluble en agua que incluye una cadena de poliamina y/o un grupo catiónico y que tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 o superior.

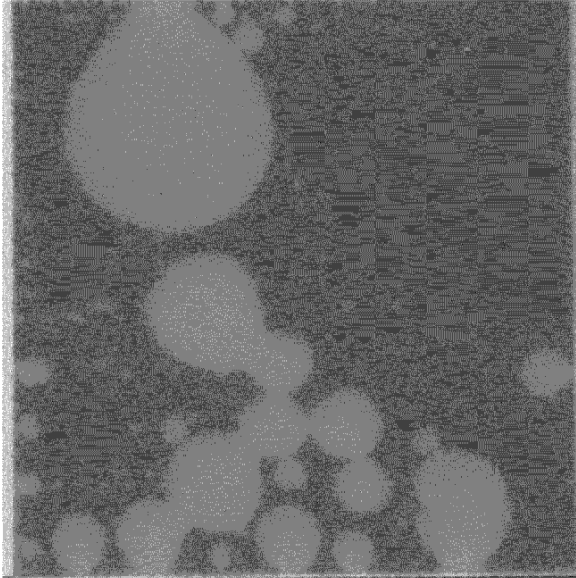
[Fig. 1]



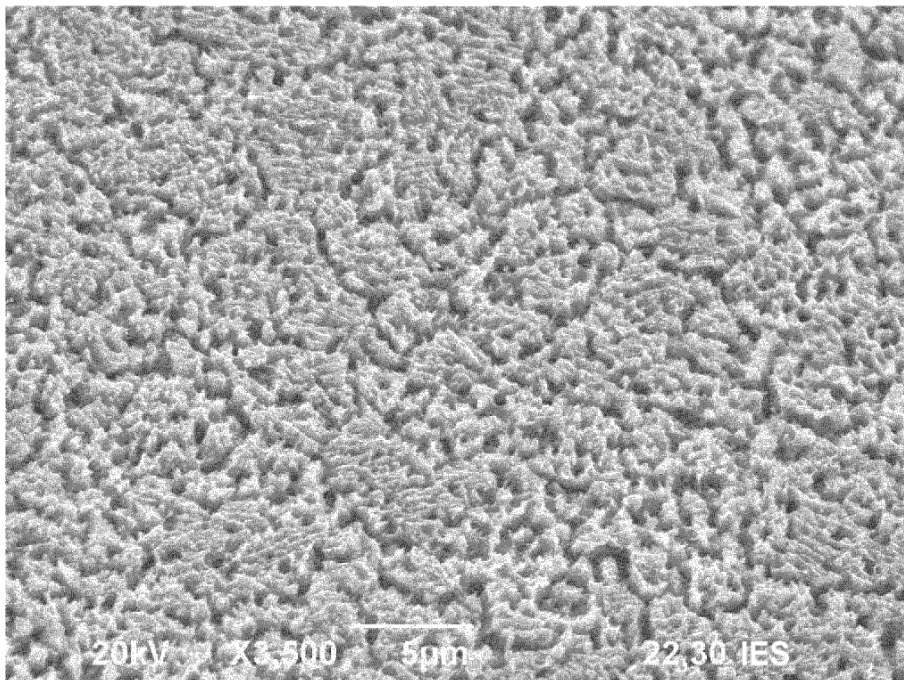
[Fig. 2]



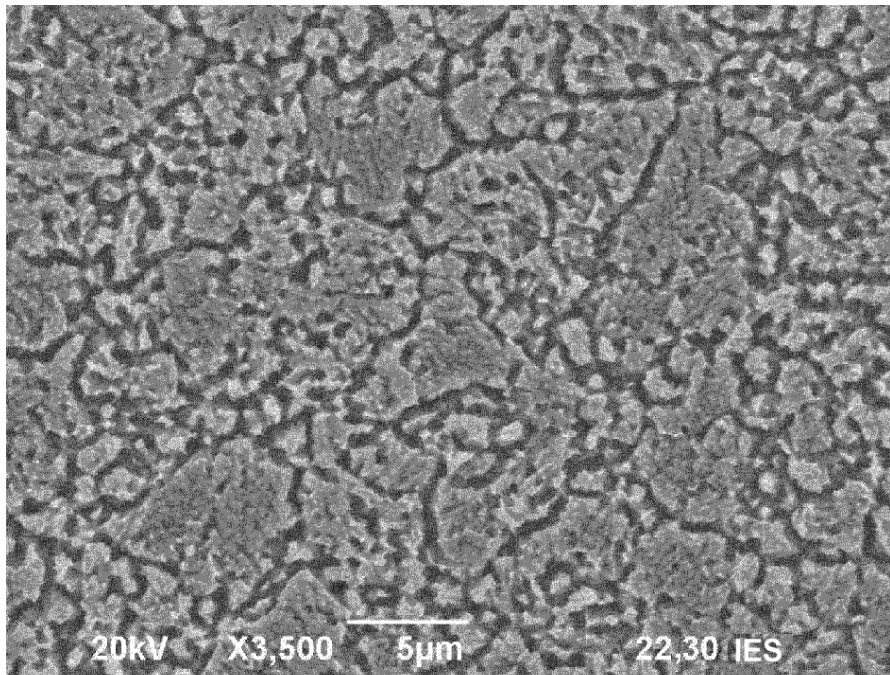
[Fig. 3]



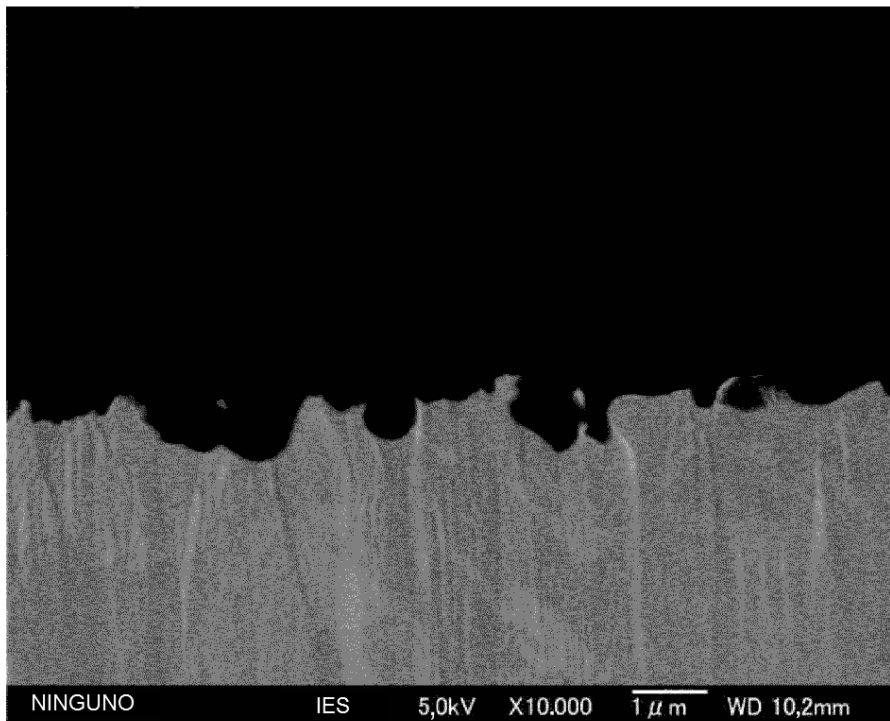
[Fig. 4]



[Fig. 5]

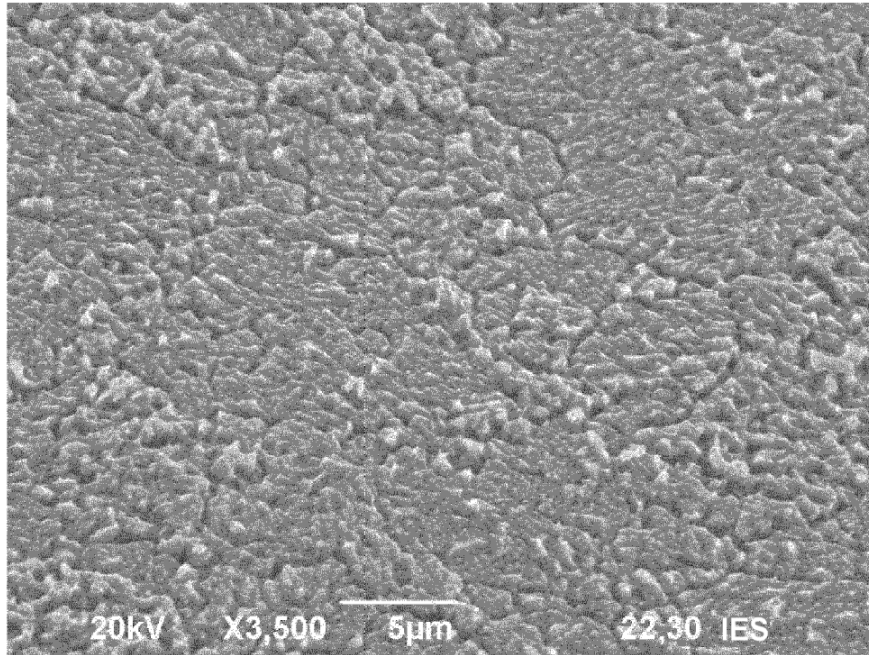


[Fig. 6]

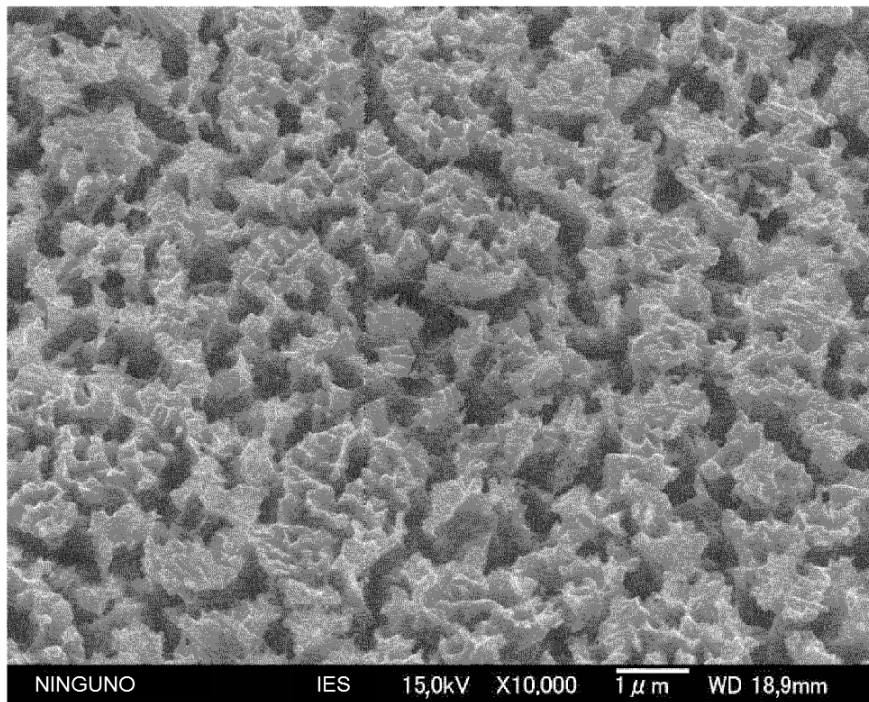




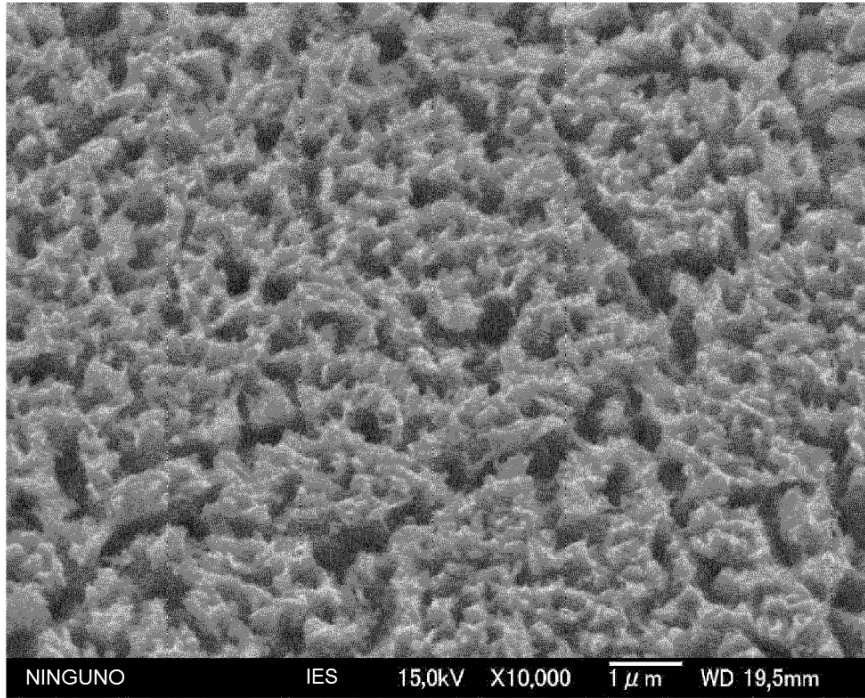
[Fig. 7]



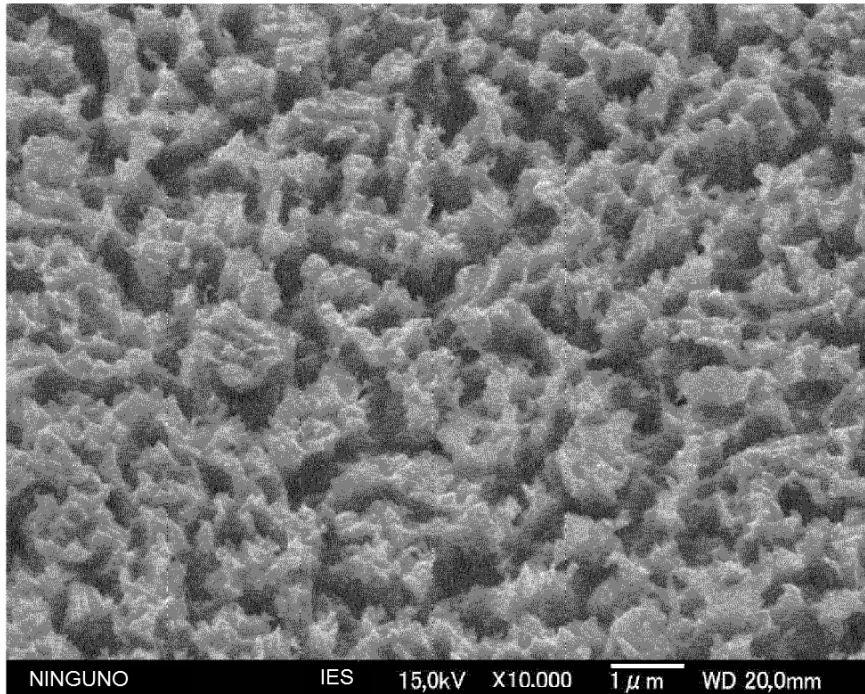
[Fig. 8]



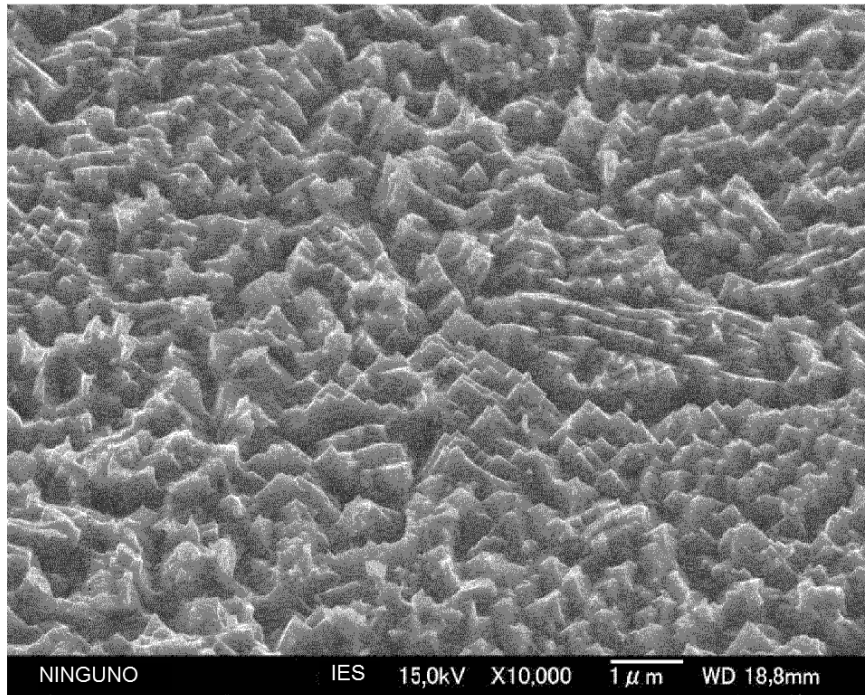
[Fig. 9]



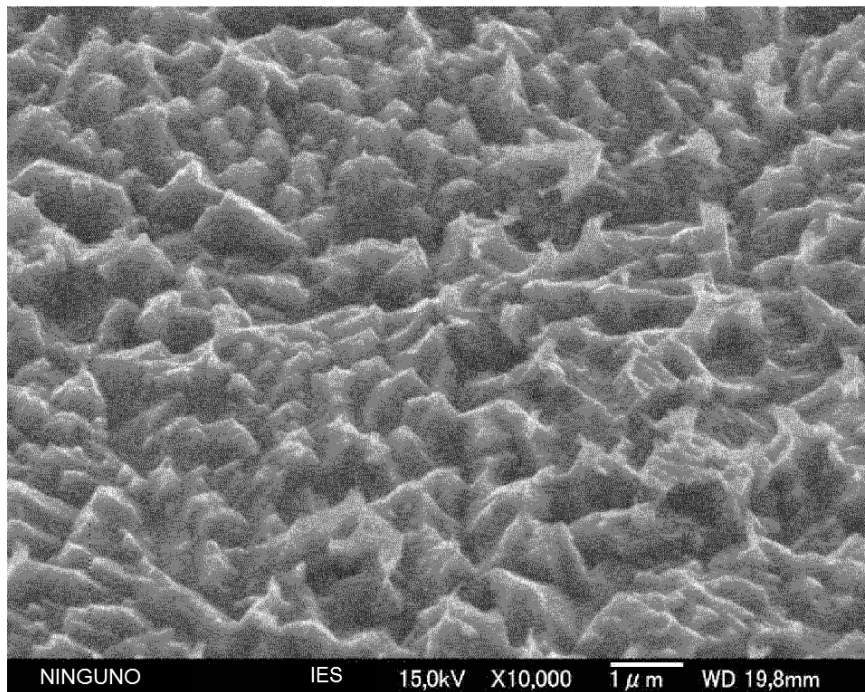
[Fig. 10]



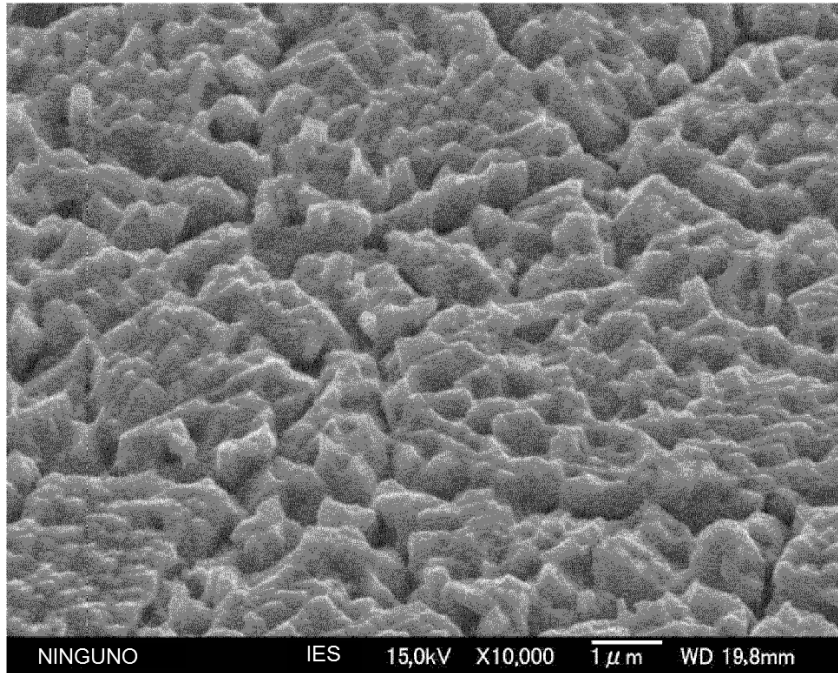
[Fig. 11]



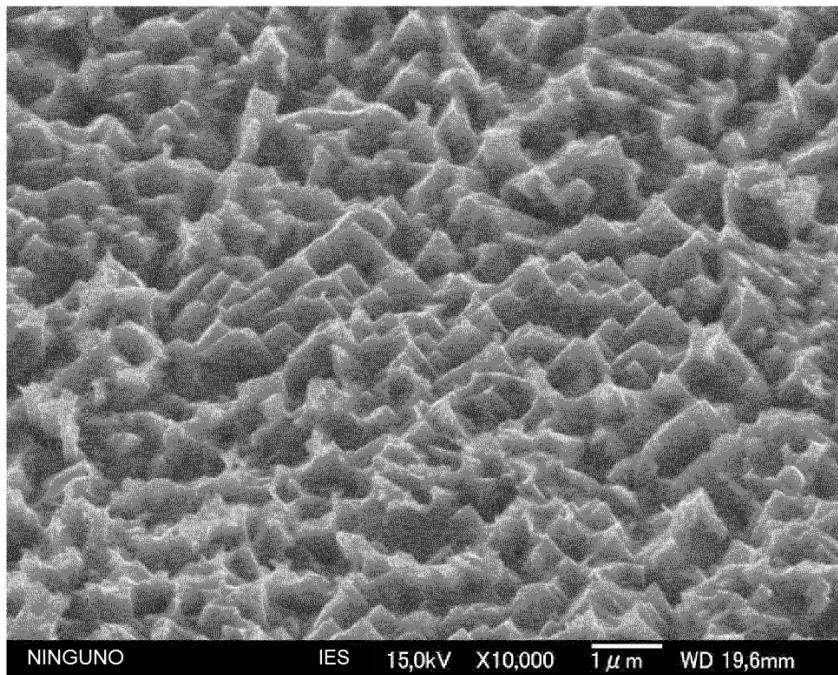
[Fig. 12]



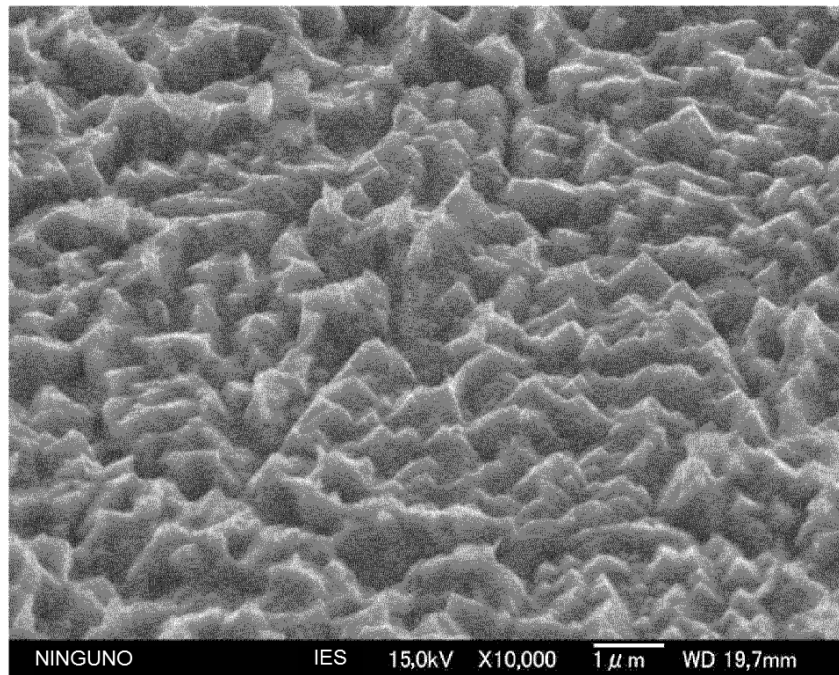
[Fig. 13]



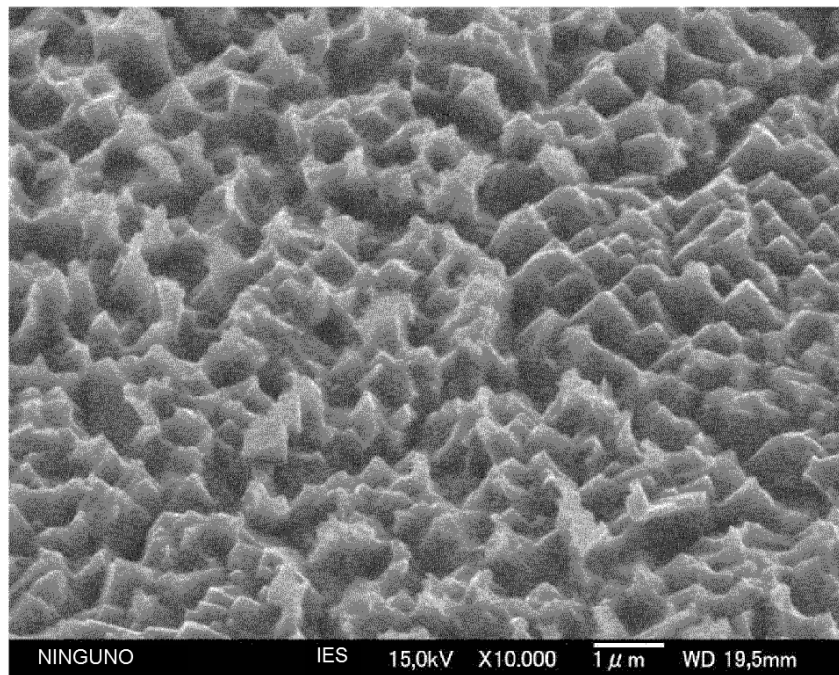
[Fig. 14]



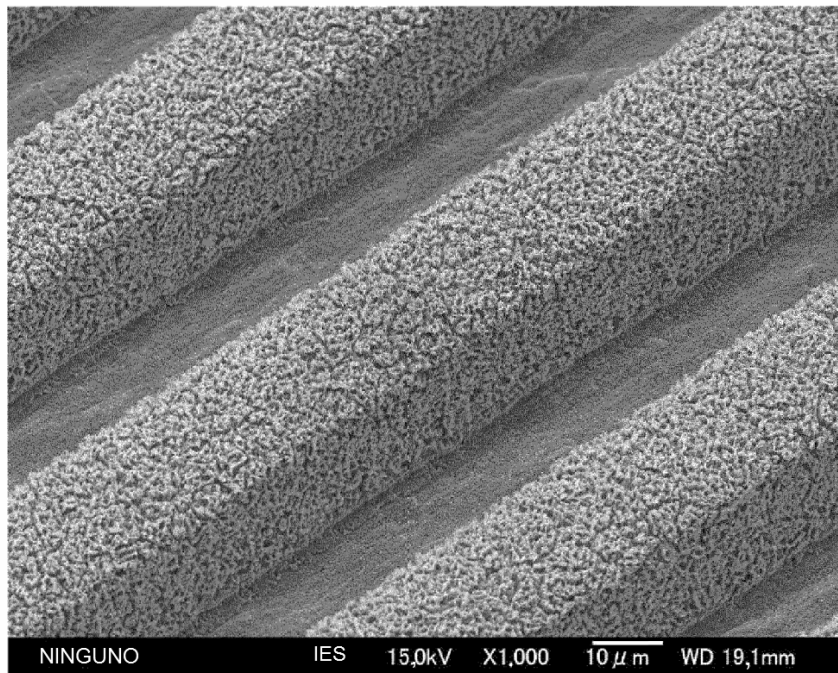
[Fig. 15]



[Fig. 16]



[Fig. 17]



[Fig. 18]

