

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 783**

51 Int. Cl.:

<b>C04B 9/02</b>	(2006.01)	<b>C09D 7/63</b>	(2008.01)
<b>B32B 15/04</b>	(2006.01)	<b>C23F 11/10</b>	(2006.01)
<b>B28B 19/00</b>	(2006.01)	<b>H05K 3/24</b>	(2006.01)
<b>C09D 5/08</b>	(2006.01)	<b>C08K 5/17</b>	(2006.01)
<b>C23F 11/14</b>	(2006.01)	<b>C08K 5/37</b>	(2006.01)
<b>C23F 11/16</b>	(2006.01)		
<b>C23C 18/54</b>	(2006.01)		
<b>C23C 22/60</b>	(2006.01)		
<b>C23C 22/63</b>	(2006.01)		
<b>H05K 3/28</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2008 PCT/US2008/083912**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2009 WO09067446**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2008 E 08852669 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2220009**

54 Título: **Revestimiento anti-empañado**

30 Prioridad:

**21.11.2007 US 944287**

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

**06.11.2018**

73 Titular/es:

**MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)  
245 Freight Street  
Waterbury, CT 06702 , US**

72 Inventor/es:

**ABYS, JOSEPH A.;  
SUN, SHENLIANG y  
ANTONELLIS, THEODORE**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 688 783 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

Revestimiento anti-empañado

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a métodos y composiciones para mejorar la protección frente a la corrosión, la soldabilidad, y la resistencia al desgaste de sustratos de cobre usados en la fabricación de dispositivos electrónicos y microelectrónicos.

10

**Antecedentes de la invención**

Habitualmente, se aplican revestimientos superficiales metálicos a dispositivos electrónicos y objetos decorativos para proporcionar protección frente a la corrosión y otras propiedades funcionales deseadas. Los dispositivos electrónicos que comprenden sustancias de cobre o de aleación de cobre se revisten por lo general con revestimientos superficiales metálicos que proporcionan protección frente a la corrosión, alta conductividad de contacto superficial, y resistencia al desgaste. Los revestimientos superficiales metálicos comprenden por lo general metales preciosos, en particular plata y oro, que proporcionan una protección superior frente a la corrosión.

15

20

Por ejemplo, en la fabricación de placas de circuitos impresos, se puede depositar una capa delgada de plata sobre la circuitería de cobre como conservante de la soldabilidad. La plata se deposita generalmente mediante revestimiento metálico de desplazamiento por inmersión, en el que los iones de plata presentes en la composición de revestimiento metálico entran en contacto con y se reducen mediante los átomos de cobre superficiales, de acuerdo con la siguiente reacción:

25



La reacción de reducción-oxidación reduce los iones de plata a plata metálica y forma una capa de plata adhesiva sobre el sustrato de cobre. El proceso es autolimitante en que una vez se cubre la superficie de cobre con una capa de plata, los átomos de cobre ya no son accesibles para reducción adicional de iones de plata. El espesor habitual de las películas de desplazamiento por inmersión de plata sobre cobre puede estar entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8 micrómetros. Véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.955.141; 6.319.543; 6.395.329; y 6.860.925.

30

35

En la fabricación de bastidores de conductores y conectores de cobre y como acabado alternativo en la fabricación de PCB, se puede aplicar oro como revestimiento superficial metálico sobre sustratos de cobre para resistencia frente a la corrosión y aumento de la resistencia al desgaste. Por lo general, el oro no se deposita directamente sobre el sustrato de cobre, sino en su lugar sobre una capa inferior de metal base intermedia. La capa inferior de metal base, por lo general níquel depositado no electrolíticamente, se deposita sobre el sustrato de cobre o de aleación de cobre. El metal base sirve como una barrera de difusión. A continuación se deposita la capa superior de metal precioso, tal como oro, paladio o las aleaciones de los mismos, por lo general mediante un método de desplazamiento por inmersión, sobre el revestimiento de capa inferior de metal base. La capa superior de metal precioso proporciona resistencia frente a la corrosión, resistencia al desgaste, y alta conductividad. En el método de inmersión de oro sobre níquel depositado no electrolíticamente convencional (denominado habitualmente ENIG), una capa inferior de níquel depositado no electrolíticamente aumenta la dureza de una capa superior de oro metalizada por inmersión. Esta superficie metálica se denomina habitualmente "oro endurecido con níquel" o simplemente "oro duro". Las variaciones en estos revestimientos implican capas inferiores de aleación de metal base, capas superiores de aleación de metal precioso, y revestimientos superficiales metálicos que comprenden dos o más capas inferiores de metal base y/o dos o más capas superiores de metal precioso.

40

45

50

El documento de Patente JP S60258483 A desvela el uso de una solución de una composición que comprende un mercapto compuesto y un benzotriazol en un disolvente aromático orgánico tal como tolueno y/o cualquier otro disolvente aromático para el tratamiento superficial de un material de cobre revestido con plata para impartir estabilidad de conexión eléctrica durante un periodo prolongado de tiempo.

55

Una desventaja obvia del uso de metales preciosos tales como oro y paladio es el coste. Un conector rentable usa una capa de revestimiento de metal precioso que es tan delgada como sea posible, sin sacrificar las propiedades funcionales deseadas. Por lo tanto, la industria emplea por lo general una capa de metal precioso del orden de aproximadamente 1,0  $\mu\text{m}$  de espesor en los conectores electrónicos. Las capas más delgadas adolecen de la desventaja de una porosidad altamente aumentada en el revestimiento. A lo largo del tiempo de servicio, las capas delgadas que tienen un mayor grado de porosidad son ineficaces frente a la difusión de cobre y metal base a la superficie. En un entorno corrosivo, el metal base expuesto y el cobre se corroerán y el producto o productos de corrosión pueden migrar a la superficie del revestimiento y deteriorar la conductividad por contacto superficial. Además, una capa de metal precioso delgado se puede retirar por desgaste durante su aplicación y acortar el tiempo de vida útil del conector.

60

65

Un problema particular que se observa con los revestimientos de metal precioso metalizados por inmersión, por ejemplo, plata y oro, es la corrosión por fluencia lenta de sales de cobre en ciertas interfaces de cobre desnudo entre el cobre y el metal precioso. Por ejemplo, los procesos de revestimiento metálico de desplazamiento de plata por inmersión pueden no revestir lo suficiente el cableado de cobre en PCB, en particular en orificios pasadores metalizados y vías ciegas de alta relación de aspecto. La corrosión en estas ubicaciones se manifiesta como un anillo anular que rodea las vías y los orificios pasadores metalizados.

Además, la plata es susceptible de sulfuración por parte de compuestos de azufre reducidos (por ejemplo, sulfuro de hidrógeno) presentes en el entorno, en particular en plantas de procesamiento de papel, plantas de procesamiento de caucho, y entornos altamente contaminados. La sulfuración suficiente de la plata puede dar como resultado poros localizados, que pueden exponer el cobre al entorno. La humedad y los contaminantes ambientales pueden oxidar y sulfurar el cobre, formando sales de cobre que pueden fluir lentamente a través de los poros en la capa de plata.

### Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a un método para mejorar la resistencia frente a la corrosión de una superficie de un sustrato de cobre o de aleación de cobre. El método comprende depositar una capa superficial de metal precioso que comprende oro, plata, o una combinación de los mismos, sobre la superficie del sustrato de cobre o de aleación de cobre por revestimiento metálico de desplazamiento por inmersión;

exponer el sustrato de cobre o de aleación de cobre que comprende la capa superficial de metal precioso a una composición acuosa que consiste en (a) una concentración de una primera molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de metal precioso, en el que la primera molécula orgánica se selecciona entre el grupo que consiste en un tiol, un disulfuro, y una combinación de los mismos, (b) una concentración de una segunda molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de cobre, en el que la segunda molécula orgánica comprende un heterociclo aromático que comprende nitrógeno, (c) tensioactivo, (d) agua, y opcionalmente (e) alcohol y/o (f) ajustador de pH alcalino, en el que dicha composición deja una película hidrófoba autoensamblada sobre la superficie.

La invención también se refiere a una composición para mejorar la resistencia frente a la corrosión de una superficie de un sustrato de cobre o de aleación de cobre metalizada con un revestimiento de plata y/o oro mediante metalización por inmersión, consistiendo la composición en:

(a) una primera molécula orgánica en una concentración entre 1 y 10 g/l seleccionada entre el grupo que consiste en un tiol, un disulfuro, y una combinación de los mismos que interactúa con y protege las superficies de metal precioso,

(b) una segunda molécula orgánica en una concentración entre 1 y 10 g/l que comprende un heterociclo aromático que comprende nitrógeno, y las combinaciones de los mismos que interactúa con y protege las superficies de cobre, y

(c) tensioactivo,

(d) agua,

y opcionalmente

(e) alcohol y/o

(f) ajustador de pH alcalino,

en el que dicha composición deja una película hidrófoba autoensamblada sobre la superficie.

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

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una ilustración que representa dos moléculas que se adhieren a y forman una película orgánica protectora sobre las superficies de un sustrato de cobre que tiene una capa de plata metalizada por inmersión sobre la misma.

Las Figuras 2A a 2D son fotografías de una banda metálica pulida de cobre metalizado con plata por inmersión revestida con plata metalizada por inmersión de acuerdo con el método del Ejemplo 1. La banda metálica pulida de cobre revestido con plata se sometió a ensayo de porosidad de acuerdo con el método del Ejemplo 2.

Las Figuras 3A a 3B son fotografías de bandas metálicas pulidas de cobre metalizado con plata por inmersión sometidas a ensayo de porosidad de acuerdo con el método del Ejemplo 4.

Las Figuras 4A a 4F son fotografías de bandas metálicas pulidas de cobre metalizado con plata por inmersión sometidas a ensayo de porosidad de acuerdo con el método del Ejemplo 8.

Las Figuras 5A a 5E son fotografías de bandas metálicas pulidas de cobre metalizado con plata por inmersión sometidas a ensayo de porosidad de acuerdo con el método del Ejemplo 9.

**Descripción detallada de las realizaciones de la invención**

La presente invención se refiere a un método y a una composición para aplicar una película orgánica protectora a un sustrato de cobre que tiene un revestimiento metálico sobre una superficie del mismo. El revestimiento metálico comprende un metal precioso. En una realización, el método y la composición aplican una película orgánica protectora a un revestimiento metálico que comprende plata. En una realización de la misma, el revestimiento metálico que comprende plata se aplica mediante un proceso de metalización de desplazamiento por inmersión. En otra realización, el método y la composición aplican una película orgánica protectora a un revestimiento metálico que comprende oro. En una realización de la misma, el revestimiento metálico que comprende oro se aplica mediante un proceso de metalización de desplazamiento por inmersión.

La película orgánica protectora es particularmente adecuada para su uso en la conservación de la soldabilidad de sustratos de cobre o de aleación de cobre que tienen una capa de metal precioso sobre los mismos. Los sustratos de cobre adecuados para su protección con la película protectora orgánica de la invención incluyen circuitería de cobre en placas de circuitos impresos, portadores de microcircuitos, sustratos semiconductores, bastidores de conductores metálicos, y otros sustratos de cobre que se pueden soldar. Estos sustratos se pueden revestir con revestimientos metálicos que comprenden plata, oro, o una combinación de los mismos.

La metalización de desplazamiento por inmersión de plata es un método particularmente preferente de conservación de la soldabilidad de las características conductoras del cobre y los orificios pasadores metalizados de cobre en la fabricación de una placa de circuito impreso (PCB). La metalización por inmersión de plata es un proceso autolimitante que produce capas de plata que tienen espesores habituales entre aproximadamente 0,05 micrómetros y aproximadamente 0,8 micrómetros, por lo general entre aproximadamente 0,15 micrómetros y aproximadamente 0,40 micrómetros. Ciertos procesos y composiciones de inmersión pueden metalizar capas de plata que tienen espesores fuera del intervalo amplio. Como se ha indicado anteriormente, la plata metalizada por inmersión puede no proteger de forma adecuada las superficies de cobre, tal como en ciertas interfases de cobre desnudas entre el cobre y la plata, en particular en orificios pasadores metalizados y vías ciegas de alta relación de aspecto en sustratos de PCB. Además, los revestimientos de plata metalizados por inmersión son susceptibles de formación de poros debido a la sulfuración y oxidación, en particular en entornos altamente contaminados. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método de aplicación de una película orgánica protectora para proporcionar una capa de protección frente a la corrosión sobre superficies de cobre, además del revestimiento de plata metalizado por inmersión. Por lo tanto, en una realización, el método de aplicación de la película orgánica protectora implica exponer el sustrato de cobre que tiene un revestimiento de plata metalizado por inmersión sobre una superficie del mismo a una composición para mejorar la resistencia frente a la corrosión del revestimiento de plata metalizado por inmersión y para mantener la soldabilidad de las líneas conductoras de cobre y los orificios pasadores metalizados de cobre.

Por lo tanto, la presente invención se refiere además a tal composición. La composición de la presente invención comprende una molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de metal precioso. En particular, la molécula orgánica comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de plata, las superficies de oro, o una superficie que comprende tanto plata como oro. Tal molécula orgánica es eficaz para el relleno de poros en la capa de metal precioso, inhibiendo de ese modo la corrosión por fluencia lenta de cobre, y es eficaz para cubrir la superficie del metal precioso con una película orgánica protectora autoensamblada.

La presente invención se refiere además a una composición que comprende una molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre. Tal molécula orgánica es capaz de reaccionar con las superficies de cobre, formando de ese modo una película orgánica protectora autoensamblada capaz de inhibir la exposición al agua, humedad medioambiental, y otros contaminantes que puedan corroer las superficies de cobre.

La presente invención también se refiere además a una composición que comprende una molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de metal precioso y una molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre.

En una realización, la molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de metal precioso comprende un átomo de azufre. Los grupos funcionales que comprenden un átomo de azufre incluyen tioles (mercaptanos) y disulfuros. La composición puede comprender una combinación de tioles (mercaptanos) y disulfuros. Sin el deseo de quedar unidos a ninguna teoría particular, se piensa que el par de electrones no enlazados del átomo de azufre forma un enlace azufre-metal precioso, autoensamblando de ese modo una película protectora orgánica sobre la capa de revestimiento de metal precioso, en el que la película comprende una monocapa autoensamblada que comprende una molécula orgánica que comprende el átomo de azufre unido a la superficie del metal precioso. En una realización, el sustrato de cobre está revestido con una capa de revestimiento de plata depositada, por ejemplo, por metalización de desplazamiento por inmersión, y el átomo de azufre presente en la molécula orgánica forma un enlace azufre-plata. En una realización, el sustrato de cobre está

revestido con una capa de revestimiento de oro depositada, por ejemplo, por metalización de desplazamiento por inmersión, y el átomo de azufre presente en la molécula orgánica forma un enlace azufre-oro. El compuesto que contiene azufre comprende por lo general un componente orgánico que permite la eficacia de la película protectora al hacer la película más hidrófoba y de ese modo más capaz de repeler agua y humedad medioambiental.

5 En una realización, la molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de metal precioso es un tiol. Los tioles tienen la siguiente estructura general (I):



10 en la que  $R_1$  es un hidrocarbilo que tiene de un átomo de carbono a aproximadamente 24 átomos de carbono, un arilo que tiene de aproximadamente cinco a aproximadamente catorce átomos de carbono, o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a aproximadamente 24 átomos de carbono y el arilo tiene de aproximadamente cinco a aproximadamente catorce átomos de carbono. El hidrocarbilo comprende preferentemente entre aproximadamente seis átomos de carbono y aproximadamente 18 átomos de carbono. El arilo comprende preferentemente entre aproximadamente cuatro y aproximadamente diez átomos de carbono. El arilo puede comprender un anillo de cinco miembros o un anillo de seis miembros o un sistema de dos anillos condensados en el que los dos anillos incluyen un anillo de cinco miembros y un anillo de seis miembros o dos anillos de seis miembros. El arilo y el hidrocarbilo pueden estar sustituidos o sin sustituir. Los sustituyentes habituales incluyen grupos alquilo ramificados de cadena de carbono corta, que tienen por lo general de uno a cuatro átomos de carbono, es decir, sustituyentes metilo, etilo, propilo, y butilo y grupos aromáticos tales como fenilo, naftalenilo, y heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno, oxígeno, y azufre. Otros sustituyentes incluyen aminas, tioles, carboxilatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos, sulfonatos, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, hidroxil protegido, ceto, acilo, aciloxi, nitro, ciano, ésteres, y éteres. En una realización preferente, el grupo  $R_1$  es hidrocarbilo, no está sustituido con otros grupos, y es un alquilo de cadena lineal, dado que el alquilo de cadena lineal consigue mejor una monocapa autoensamblada densamente empaquetada deseable sobre el revestimiento superficial de metal precioso. Algunos alquil tioles aplicables para su uso en la composición de la presente invención incluyen, individualmente o en combinación, etanotiol; 1-propanotiol; 2-propanotiol; 2-propeno-1-tiol; 1-butanotiol; 2-butanotiol; 2-metil-1-propanotiol; 2-metil-2-propanotiol; 2-metil-1-butanotiol; 1-pentanotiol; 2,2-dimetil-1-propanotiol; 1-hexanotiol; 1,6-hexanoditiole; 1-heptanotiol; 2-etilhexanotiol; 1-octanotiol; 1,8-octanoditiole; 1-nonanotiol; 1,9-nonanoditiole; 1-decanotiol; 1-adamantanotiol; 1,11-undecanoditiole; 1-undecanotiol; 1-dodecanotiol; terc-dodecilmercaptano; 1-tridecanotiol; 1-tetradecanotiol; 1-pentadecanotiol; 1-hexadecanotiol; 1-heptadecanotiol; 1-octadecanotiol; 1-nonadecanotiol; y 1-icosanotiol.

35 En otra realización preferente, el grupo  $R_1$  comprende un anillo aromático. Los ariltioles también consiguen monocapas autoensambladas densamente empaquetadas altamente hidrófobas sobre el revestimiento superficial de metal precioso. Algunos ariltioles a modo de ejemplo aplicables para su uso en la composición de la presente invención incluyen, individualmente o en combinación, bencenotiol; 2-metilbencenotiol; 3-metilbencenotiol; 4-metilbencenotiol; 2-etilbencenotiol; 3-etilbencenotiol; 4-etilbencenotiol; 2-propilbencenotiol; 3-propilbencenotiol; 4-propilbencenotiol; 2-terc-butilbencenotiol; 4-terc-butilbencenotiol; 4-pentilbencenotiol; 4-hexilbencenotiol; 4-heptilbencenotiol; 4-octilbencenotiol; 4-nonilbencenotiol; 4-decilbencenotiol; bencilmercaptano; 2,4-xilenotiol, furfurilmercaptano; 1-naftalenotiol; 2-naftalenotiol; y 4,4'-dimercaptobifenilo.

45 En una realización, la molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de metal precioso es un disulfuro. Los disulfuros se pueden formar mediante la oxidación de dos tioles y pueden tener la siguiente estructura (II):



50 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y aproximadamente 24 átomos de carbono, un arilo que tiene entre aproximadamente cinco y aproximadamente catorce átomos de carbono, o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a aproximadamente 24 átomos de carbono y el arilo tiene de aproximadamente cinco a aproximadamente catorce átomos de carbono. El hidrocarbilo comprende preferentemente entre aproximadamente seis átomos de carbono y aproximadamente 18 átomos de carbono. El arilo comprende preferentemente entre aproximadamente cuatro y aproximadamente diez átomos de carbono. El arilo puede comprender un anillo de cinco miembros o un anillo de seis miembros o un sistema de dos anillos condensados en el que los dos anillos incluyen un anillo de cinco miembros y un anillo de seis miembros o dos anillos de seis miembros. El arilo y el hidrocarbilo pueden estar sustituidos o sin sustituir. Los sustituyentes habituales incluyen grupos alquilo ramificados de cadena de carbono corta, que tienen por lo general de uno a cuatro átomos de carbono, es decir, sustituyentes metilo, etilo, propilo, y butilo y grupos aromáticos tales como fenilo, naftalenilo, y heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno, oxígeno, y azufre. Otros sustituyentes incluyen aminas, tioles, carboxilatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos, sulfonatos, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, hidroxil protegido, ceto, acilo, aciloxi, nitro, ciano, ésteres, y éteres. En una realización preferente, los hidrocarbilos  $R_1$  y  $R_2$  no están sustituidos con otros grupos y son alquilos de cadena lineal, dado que los alquilos de cadena lineal consiguen mejor una monocapa autoensamblada densamente empaquetada deseable sobre el revestimiento superficial de metal precioso. Algunos disulfuros a modo de ejemplo aplicables para

su uso en la composición de la presente invención incluyen, individualmente o en combinación, disulfuro de dietilo, disulfuro de di-n-propilo, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de dialilo, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-sec-butilo, disulfuro de diisobutilo, disulfuro de di-terc-butilo, disulfuro de di-n-pentilo, disulfuro de di-neopentilo, disulfuro de di-n-hexilo, disulfuro de di-n-heptilo, disulfuro de di-n-octilo, disulfuro de di-n-nonilo, disulfuro de di-n-decilo, disulfuro de di-n-dodecilo, disulfuro de di-n-tridecilo, disulfuro de di-n-tetradecilo, disulfuro de di-n-pentadecilo, disulfuro de di-n-hexadecilo, disulfuro de di-n-heptadecilo, disulfuro de di-n-octadecilo, disulfuro de di-n-decilo; disulfuro de diundecilo, disulfuro de didodecilo, disulfuro de dihexadecilo.

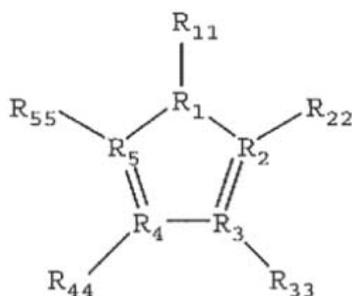
En otra realización preferente,  $R_1$  y  $R_2$  comprenden un anillo aromático. Se piensa que el enlace azufre-azufre se puede romper con mayor facilidad para los disulfuros aromáticos, de un modo tal que el átomo de azufre está más fácilmente disponible para enlazar con la plata o el oro. Los ariltioles también consiguen monocapas autoensambladas densamente empaquetadas altamente hidrófobas sobre el revestimiento superficial de metal precioso. Algunos ariltioles a modo de ejemplo aplicables para su uso en la composición de la presente invención incluyen, individualmente o en combinación, disulfuro de dibencilo, disulfuro de ditienuilo, y disulfuro de 2-naftilo.

La molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de metal precioso se puede añadir a las composiciones de tratamiento superficial de la presente invención en una concentración entre aproximadamente un 0,01 % en peso (aproximadamente 0,1 g/l) y aproximadamente un 10 % en peso (aproximadamente 100 g/l), preferentemente entre aproximadamente un 0,1 % en peso (aproximadamente 1,0 g/l) y aproximadamente un 1,0 % en peso (aproximadamente 10 g/l). El compuesto que contiene azufre se añade a la composición en al menos 0,1 g/l para conseguir un cubrimiento y una protección adecuados del revestimiento superficial. La concentración máxima de aproximadamente 100 g/l es una estimación basada en la solubilidad del compuesto y por lo tanto puede ser mayor o menor que la cantidad indicada dependiendo de la identidad del compuesto que contiene azufre. En una composición preferente, la molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de metal precioso es 1-octadecanotiol añadido en una concentración entre aproximadamente 0,5 g/l y aproximadamente 10,0 g/l, por ejemplo, aproximadamente 5,0 g/l.

En una realización, la molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de cobre comprende un átomo de nitrógeno. Por lo tanto, el grupo funcional es una amina. Una amina es un grupo funcional que comprende nitrógeno, por lo general unido a o que es parte de un grupo funcional orgánico, tal como un hidrocarbilo, un arilo, o un heterociclo aromático. Las aminas aplicables son heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno. La composición puede comprender una combinación de aminas. Sin el deseo de quedar unidos a ninguna teoría particular, se piensa que el par de electrones no enlazado del grupo funcional amina forma un enlace nitrógeno-cobre, formando de ese modo una película orgánica protectora sobre la capa conductora de cobre, en la que la película comprende el átomo de nitrógeno de la amina unido a la superficie de cobre y el sustituyente orgánico.

El grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre es un heterociclo aromático que comprende nitrógeno. Se piensa que los heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno protegen además las superficies de cobre mediante la interacción con los iones de cobre(I) de la superficie de la capa conductora de cobre. La interacción con los iones de cobre(I) forma una película que comprende un compuesto organometálico basado en cobre(I) insoluble que precipita sobre la superficie de la capa conductora de cobre. También se piensa que este precipitado es otro mecanismo mediante el que las aminas, en particular las aminas heterocíclicas, aromáticas, forman una película orgánica protectora sobre la superficie de la capa conductora de cobre.

Los heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno adecuados para su uso en la composición de la presente invención comprenden nitrógeno en un anillo de 5 miembros (azoles). El anillo de 5 miembros puede estar condensado a otro anillo aromático de 5 miembros o 6 miembros, que también puede ser un anillo heterocíclico que comprende un átomo de nitrógeno. Además, el heterociclo aromático puede comprender uno o más átomos de nitrógeno y, por lo general, el heterociclo aromático comprende entre uno y cuatro átomos de nitrógeno. Los azoles pueden tener la siguiente estructura general (IV):



Estructura (IV)

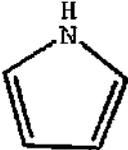
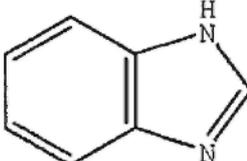
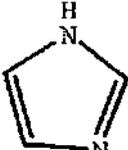
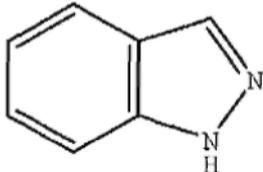
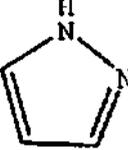
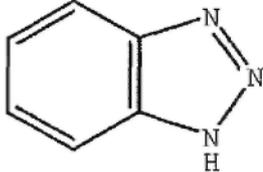
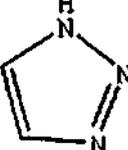
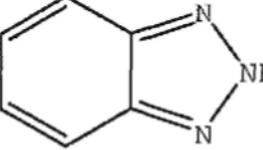
en la que cada uno de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  es un átomo seleccionado entre el grupo que consiste en carbono y nitrógeno en la que entre uno y cuatro de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  son nitrógeno y entre uno y cuatro de los

grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  son carbono; y  $R_{11}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{44}$ , y  $R_{55}$  se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, carbono, azufre, oxígeno, nitrógeno.

- 5 Uno cualquiera o más de  $R_{11}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{44}$ , y  $R_{55}$  de la estructura (I) puede ser carbono en la que el carbono es parte de un grupo alifático que tiene entre un átomo de carbono y 24 átomos de carbono o parte de un grupo arilo que tiene entre dos átomos de carbono y catorce átomos de carbono. El grupo alifático y el grupo arilo pueden estar sustituidos o sin sustituir. El grupo alifático puede ser de cadena ramificada o de cadena lineal. A menos que se indique de otro modo, un grupo alifático sustituido o un grupo arilo sustituido está sustituido con al menos un átomo distinto de carbono, incluyendo restos en los que el átomo de cadena de carbono está sustituido con un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre, o un átomo de halógeno. El grupo alifático o el grupo arilo puede estar sustituido con uno o más de los siguientes sustituyentes: halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinoxí, ariloxi, hidroxí, hidroxí protegido, hidroxycarbonilo, ceto, acilo, aciloxi, nitro, amino, amido, nitro, fosfono, ciano, tiol, cetales, acetales, ésteres, y éteres.
- 10
- 15 En la estructura (IV), cualquier par de  $R_{11}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{44}$ , y  $R_{55}$  consecutivos (por ejemplo,  $R_{11}$  y  $R_{22}$  o  $R_{22}$  y  $R_{33}$ ) se pueden tomar conjuntamente con los átomos de carbono o nitrógeno a los que están unidos para formar un grupo cicloalquilo sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir con el correspondiente par de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  consecutivos (por ejemplo,  $R_{11}$  y  $R_{22}$  forman un anillo con  $R_1$  y  $R_2$ ) de un modo tal que el anillo definido por los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  está condensado a otro anillo. Este anillo puede comprender uno o dos átomos de
- 20 nitrógeno. Preferentemente, los grupos consecutivos  $R_{11}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{44}$ , y  $R_{55}$  y los correspondientes grupos consecutivos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  forman un anillo aromático de seis miembros.

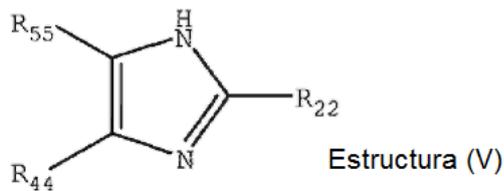
- En una realización, el azol de estructura (IV) no está sustituido. Algunos azoles sin sustituir a modo de ejemplo aplicables para su uso en la composición de la presente invención se muestran en la Tabla I. Los azoles sin sustituir preferentes incluyen imidazol, triazol, pirazol, benzoimidazol, purina, imidazo[4,5-b]piridina, y benzotriazol. Entre
- 25 estos, el benzoimidazol es particularmente preferente.

Tabla I. Azoles

Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
Pirrol (1H-azol)		Benzoimidazol (1,3-benzodiazol)	
Imidazol (1,3-diazol)		Indazol (1,2-benzodiazol)	
Pirazol (1,2-diazol)		1H-Benzotriazol	
1,2,3-triazol		2H-Benzotriazol	

Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
1,2,4-triazol		Imidazo[4,5-b]piridina	
Tetrazol		Purina (7H-Imidazo(4,5-d) pirimidina)	
Isoindol		Pirazolo[3,4-d]pirimidina	
Indol (1H-Benzo[b]pirrol)		Triazolo[4,5-d]pirimidina	

En una realización, el azol de estructura (IV) es un azol sustituido. En una realización, el compuesto de azol es un imidazol sustituido, que tiene la siguiente estructura general (V):

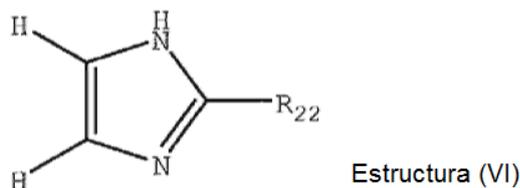


5

en la que  $R_{22}$ ,  $R_{44}$ , y  $R_{55}$  son como se han definido con respecto a la estructura (IV).

10

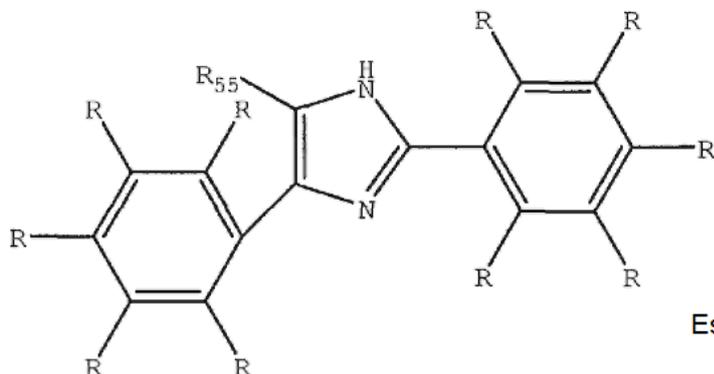
En una realización, el compuesto de azol es un imidazol 2-sustituido, que tiene la siguiente estructura general (VI):



15

en la que  $R_{22}$  es como se ha definido con respecto a la estructura (IV).

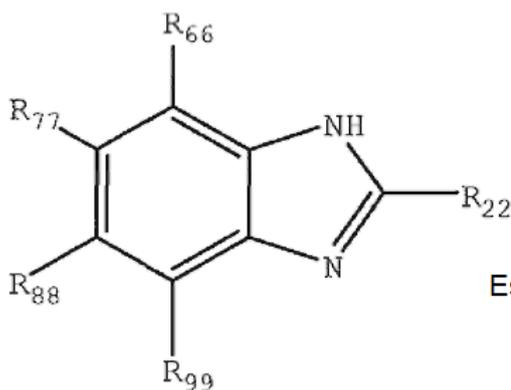
En una realización, el compuesto de azol es un imidazol 2,4-sustituido, que tiene la siguiente estructura general (VII):



Estructura (VII)

5 en la que R<sub>55</sub> puede ser hidrógeno o metilo, y los diversos grupos R pueden ser hidrógeno, alquilo, haluro, alcoxi, alquilamino, ciano, y nitro. Preferentemente, los grupos A son hidrógeno o haluro. El haluro puede ser cloruro, bromuro, o yoduro, y preferentemente, el haluro es cloruro.

10 En una realización, el compuesto de azol es un derivado de benzoimidazol, que tiene la siguiente estructura general (VIII):



Estructura (VIII)

en la que

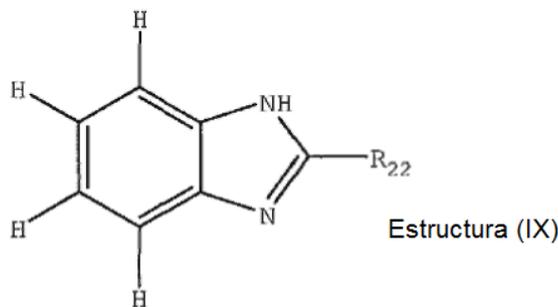
15 R<sub>22</sub> es como se ha definido con respecto a la estructura (IV); y R<sub>66</sub>, R<sub>77</sub>, R<sub>88</sub>, y R<sub>99</sub> se seleccionan independientemente entre halógeno, haluro, nitro, e hidrocarbilo sustituido o sin sustituir, alcoxi sustituido o sin sustituir, amino sustituido o sin sustituir, y ciano.

20 En el contexto de la estructura (VIII), el haluro se puede seleccionar entre cloruro, bromuro, y yoduro. Preferentemente, el haluro es cloruro.

Además, el hidrocarbilo sustituido o sin sustituir se puede seleccionar entre alquilo sustituido o sin sustituir, alqueno sustituido o sin sustituir, alquino sustituido o sin sustituir, y arilo sustituido o sin sustituir. El hidrocarbilo sustituido o sin sustituir tiene por lo general de uno a aproximadamente veinticinco átomos de carbono, más habitualmente de uno a aproximadamente doce átomos de carbono, tal como de uno a aproximadamente siete átomos de carbono. El hidrocarbilo puede ser metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, un pentilo, un hexilo, un heptilo, fenilo, o bencilo. Los sustituyentes habituales en el hidrocarbilo sustituido incluyen nitro, amino, haluro, ciano, carbonilo, carboxilo, hidroxilo, y alcoxi. Un sustituyente preferente es haluro, que puede ser cloruro, bromuro, o yoduro. Preferentemente, el sustituyente haluro es cloruro.

30 Además, el alcoxi sustituido o sin sustituir y el amino sustituido o sin sustituir tienen por lo general de uno a aproximadamente veinticinco átomos de carbono, más habitualmente de uno a aproximadamente doce átomos de carbono, tal como de uno a aproximadamente seis átomos de carbono. Los sustituyentes habituales en el alcoxi sustituido y el amino sustituido incluyen nitro, amino, haluro, ciano, carbonilo, carboxilo, hidroxilo, y alcoxi.

35 En una realización, el componente de azol es un benzoimidazol 2-sustituido, que tiene la siguiente estructura general (IX):



en la que  $R_{22}$  es como se ha definido con respecto a la estructura (IV).

5 Algunos azoles sustituidos a modo de ejemplo incluyen 2-(3,4-diclorobencil)-benzimidazol; 2-bromobencil benzimidazol; 2-bromofenil benzimidazol; 2-bromoetilfenil benzimidazol; 2-clorobencil benzimidazol; 2-clorofenil benzimidazol; y 2-cloroetilfenil benzimidazol.

10 La molécula que comprende al menos un grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre puede estar presente en la composición en una concentración de al menos aproximadamente 0,1 g/l. Por lo general, la concentración es o está por encima de esta concentración mínima para conseguir un cubrimiento adecuado del sustrato para protección frente a la corrosión. Por lo general, la concentración de la molécula que comprende al menos un grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre es al menos aproximadamente 1,0 g/l, más habitualmente al menos aproximadamente 4,0 g/l. La molécula que comprende al menos un grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre puede estar presente en la composición en una concentración hasta el límite de solubilidad. Por lo general, la concentración de la molécula que comprende al menos un grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre es como máximo aproximadamente 10,0 g/l. Por lo tanto, la concentración de la molécula que comprende al menos un grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre puede estar entre aproximadamente 0,1 g/l hasta el límite de solubilidad de la composición, por lo general entre aproximadamente 1,0 g/l y aproximadamente 10 g/l, más habitualmente entre aproximadamente 4,0 g/l y aproximadamente 10 g/l.

La composición es una solución acuosa que comprende las moléculas orgánicas que se han descrito anteriormente.

25 La composición de la presente invención comprende un tensioactivo y puede comprender un alcohol y un ajustador de pH alcalino.

La incorporación de un alcohol en la composición mejora la solubilidad de las moléculas orgánicas. Los alcoholes aplicables incluyen alcoholes, dioles, trioles, y polioles superiores. Los alcoholes adecuados incluyen etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, etilenglicol, propano-1,2-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, propano-1,3-diol, hexano-1,4-diol hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, etc. A continuación se encuentran los dioles insaturados, tales como butanodiol, hexanodiol, y compuestos acetilénicos tales como butinodiol. Un triol adecuado es glicerol. Algunos alcoholes adicionales incluyen trietilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicol metil éter, trietilenglicol monometil éter, trietilenglicol dimetil éter, propilenglicol, dipropilenglicol, alcohol alílico, alcohol furfúrico, y alcohol tetrahidrofurfúrico.

El alcohol puede estar presente en la composición en una concentración de al menos aproximadamente 10 ml/l. Por lo general, la concentración del alcohol es al menos aproximadamente 100 ml/l, más habitualmente al menos aproximadamente 150 ml/l. El alcohol puede estar presente en la composición en una concentración hasta su límite de solubilidad en agua. Está dentro del alcance de la invención emplear sistemas de disolventes comprendidos completamente por alcohol. En sistemas de disolventes acuosos en los que el alcohol es un disolvente complementario, la concentración del alcohol es por lo general menos de aproximadamente 500 ml/l, más habitualmente menos de aproximadamente 200 ml/l. Por lo tanto, la concentración de alcohol puede estar entre aproximadamente 10 ml/l y aproximadamente 500 ml/l, por lo general entre aproximadamente 150 ml/l y aproximadamente 200 ml/l.

Se añade un tensioactivo para mejorar la humectabilidad de las superficies de cobre y plata. El tensioactivo puede ser catiónico, aniónico, no iónico, o zwitteriónico. Se puede usar un tensioactivo particular solo o en combinación con otros tensioactivos. Una clase de tensioactivos comprende un grupo de cabeza hidrófilo y una cola hidrófoba. Los grupos de cabeza hidrófilos asociados a los tensioactivos aniónicos incluyen carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato, y fosfonato. Los grupos de cabeza hidrófilos asociados a tensioactivos catiónicos incluyen amonio cuaternario, sulfonio, y fosfonio. Las aminas cuaternarias incluyen amonio cuaternario, piridinio, bupiridinio, e imidazolio. Los grupos de cabeza hidrófilos asociados a tensioactivos no iónicos incluyen alcohol y amida. Los grupos de cabeza

hidrófilos asociados a tensioactivos zwitteriónicos incluyen betaína. La cola hidrófoba comprende por lo general una cadena de hidrocarburo. La cadena de hidrocarburo comprende por lo general entre aproximadamente seis y aproximadamente 24 átomos de carbono, más habitualmente entre aproximadamente ocho y aproximadamente 16 átomos de carbono.

5 Algunos tensioactivos aniónicos a modo de ejemplo incluyen alquil fosfonatos, alquil éter fosfonatos, alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, alquil sulfonatos, alquil éter sulfonatos, éteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, alquil aril sulfonatos y sulfosuccinatos. Los tensioactivos aniónicos incluyen cualquier éster de sulfato, tal como los que se comercializan con el nombre comercial ULTRAFAX, incluyendo, lauril sulfato de sodio, laureth sulfato de sodio (2 EO), laureth sodio, laureth sulfato de sodio (3 EO), lauril sulfato de amonio, laureth sulfato de amonio, TEA-lauril sulfato, TEA-laureth sulfato, MEA-lauril sulfato, MEA-laureth sulfato, lauril sulfato de potasio, laureth sulfato de potasio, decil sulfato de sodio, octil/decil sulfato de sodio, 2-etilhexil sulfato de sodio, octil sulfato de sodio, nonoxinol-4 sulfato de sodio, nonoxinol-6 sulfato de sodio, cumeno sulfato de sodio, nonoxinol-6 sulfato de amonio; ésteres de sulfonato tales como  $\alpha$ -olefina sulfonato de sodio, xileno sulfonato de amonio, xileno sulfonato de sodio, tolueno sulfonato de sodio, dodecil benceno sulfonato, y lignosulfonatos; tensioactivos de sulfosuccinato tales como lauril sulfosuccinato de disodio, laureth sulfosuccinato de disodio; y otros que incluyen cocoil isetionato de sodio, lauril fosfato, cualquiera de los ésteres de fosfato de la serie ULTRAPHOS, Cyastat® 609 (N,N-bis(2-hidroxietil)-N-(3'-dodeciloxi-2'-hidroxipropil) metil amonio metosulfato) y Cyastat® LS ((3-lauramidopropil) trimetilamonio metilsulfato), disponible en Cytec Industries.

20 Algunos tensioactivos catiónicos a modo de ejemplo incluyen sales de amonio cuaternario tales como cloruro de dodecil dimetil amonio, sales de bromuro y cloruro de cetil trimetil amonio, sales de bromuro y cloruro de hexadecil trimetil amonio, sales de cloruro y bromuro de alquil dimetil bencil amonio, y similares. A este respecto, son particularmente preferentes los tensioactivos tales como Lodyne 106A (tensioactivo catiónico de cloruro de fluoroalquil amonio al 28-30 %) y Ammonyx 4002 (tensioactivo catiónico de cloruro de octadecil dimetil bencil amonio).

30 En una realización preferente, el tensioactivo es no iónico. Una clase de tensioactivos no iónicos incluye los que comprenden grupos poliéter basados, por ejemplo, en unidades de repetición de óxido de etileno (EO) y/o unidades de repetición de óxido de propileno (PO). Estos tensioactivos son por lo general no iónicos. Los tensioactivos que tienen una cadena de poliéter pueden comprender entre aproximadamente 1 y aproximadamente 36 unidades de repetición de PO, o una combinación de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 36 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Más habitualmente, la cadena de poliéter comprende entre aproximadamente 2 y aproximadamente 24 unidades de repetición de EO, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 24 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Incluso más habitualmente, la cadena de poliéter comprende entre aproximadamente 6 y aproximadamente 15 unidades de repetición de EO, entre aproximadamente 6 y aproximadamente 15 unidades de repetición de PO, o una combinación de entre aproximadamente 6 y aproximadamente 15 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Estos tensioactivos pueden comprender bloques de unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO, por ejemplo, un bloque de unidades de repetición de EO rodeado por dos bloques de unidades de repetición de PO o un bloque de unidades de repetición de PO rodeado por dos bloques de unidades de repetición de EO. Otra clase de tensioactivos de poliéter comprende unidades de repetición alternantes de PO y EO. Dentro de estas clases de tensioactivos se encuentran los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, y los polipropilenglicol/polietilenglicoles.

45 Otra clase más de tensioactivos no iónicos comprende unidades de repetición de EO, PO, o EO/PO construidas sobre un grupo base alcohol o fenol, tal como glicerol éteres, butanol éteres, pentanol éteres, hexanol éteres, octanol éteres, nonanol éteres, decanol éteres, dodecanol éteres, tetradecanol éteres, fenol éteres, fenol sustituido con alquilo éteres,  $\alpha$ -naftol éteres, y  $\beta$ -naftol éteres. Con respecto a los fenol sustituido con alquilo éteres, el grupo fenol está sustituido con una cadena de hidrocarburo que tiene entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como aproximadamente 8 (octilfenol) o aproximadamente 9 átomos de carbono (nonilfenol). La cadena de poliéter puede comprender entre aproximadamente 1 y aproximadamente 24 unidades de repetición de EO, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 24 unidades de repetición de PO, o una combinación de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 24 unidades de repetición de EO y PO. Más habitualmente, la cadena de poliéter comprende entre aproximadamente 8 y aproximadamente 16 unidades de repetición de EO, entre aproximadamente 8 y aproximadamente 16 unidades de repetición de PO, o una combinación de entre aproximadamente 8 y aproximadamente 16 unidades de repetición de EO y PO. Incluso más habitualmente, la cadena de poliéter comprende aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 11, o aproximadamente 12 unidades de repetición de EO; aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 11, o aproximadamente 12 unidades de repetición de PO; o una combinación de aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 11, o aproximadamente 12 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO.

65 Un tensioactivo no iónico derivado de  $\beta$ -naftol a modo de ejemplo es Lugalvan BNO12 que es un etoxilato de  $\beta$ -naftol que tiene 12 unidades monoméricas de óxido de etileno unidas al grupo hidroxilo del naftol. Un tensioactivo similar es Polymax NPA-15, que es un nonilfenol polietoxilado. Otro tensioactivo es el tensioactivo no iónico Triton®-X100, que es un etoxilato de octilfenol, que tiene por lo general aproximadamente 9 o 10 unidades de repetición de EO.

Algunos tensioactivos no iónicos adicionales disponibles en el mercado incluyen la serie de tensioactivos Pluronic®, disponibles en BASF. Los tensioactivos Pluronic® incluyen la serie P de copolímeros en bloque de EO/PO, que incluye P65, P84, P85, P103, P104, P105, y P123, disponible en BASF; la serie F de copolímeros en bloque de EO/PO, que incluye F108, F127, F38, F68, F77, F87, F88, F98, disponible en BASF; y la serie L de copolímeros en bloque de EO/PO, que incluye L10, L101, L121, L31, L35, L44, L61, L62, L64, L81, y L92, disponible en BASF.

Algunos tensioactivos no iónicos adicionales disponibles en el mercado incluyen los fluorotensioactivos no iónicos etoxilados solubles en agua disponibles en DuPont y comercializados con el nombre comercial Zonil®, que incluyen Zonil® FSN (tensioactivo no iónico de monoéter con polietilenglicol Telomar B), Zonil® FSN-100, Zonil® FS-300, Zonil® FS-500, Zonil® FS-510, Zonil® FS-610, Zonil® FSP, y Zonil® UR. Otros tensioactivos no iónicos incluyen condensados de aminas, tales como cocoamida DEA y cocoamida MEA, comercializados con el nombre comercial ULTRAFAX. Otras clases de tensioactivos no iónicos incluyen ácidos grasos etoxilados (polietoxiésteres) que comprenden un ácido graso esterificado con un grupo poliéter que comprende por lo general entre aproximadamente 1 y aproximadamente 36 unidades de repetición de EO. Los ésteres de glicerol comprenden uno, dos, o tres grupos ácido graso en una base de glicerol.

El tensioactivo puede estar presente en la composición preferente en una concentración de al menos aproximadamente 0,01 g/l. Numerosos tensioactivos proporcionan una humectación eficaz en concentraciones muy bajas. La concentración mínima se puede ajustar para conseguir la humectación adecuada, que depende en parte de la identidad del tensioactivo. Por lo general, la concentración de tensioactivo es al menos aproximadamente 0,1 g/l, más habitualmente al menos aproximadamente 0,5 g/l. El tensioactivo puede estar presente en la composición anticorrosión en una concentración de menos de aproximadamente 10,0 g/l. Por lo general, la concentración de tensioactivo es menos de aproximadamente 5,0 g/l, más habitualmente menos de aproximadamente 2,0 g/l.

La composición la presente invención tiene preferentemente un pH entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 12,0, por lo general entre aproximadamente 7,0 y aproximadamente 11,0. La composición es preferentemente alcalina debido a que en una solución alcalina, la formación del revestimiento orgánico protector es más rápida que su formación en una solución ácida. El ajuste alcalino se puede conseguir usando agentes de ajuste de pH alcalino, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxidos de aminas cuaternarias, tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, y similares. Por lo general, la concentración del ajustador de pH alcalino es suficiente para conseguir el pH alcalino deseado y puede estar entre aproximadamente 0,01 g/l y aproximadamente 10,0 g/l, por lo general entre aproximadamente 0,01 g/l y aproximadamente 2,0 g/l, lo más habitualmente entre aproximadamente 0,1 g/l y aproximadamente 0,5 g/l.

En una realización particularmente preferente, la composición no contiene ningún hidróxido de metal alcalino, y solo se usa un agente alternativo tal como tetraborato de sodio para el ajuste de pH.

En una realización, el revestimiento de metal precioso comprende plata. La capa de revestimiento de plata se puede depositar sobre el sustrato de cobre mediante un método de revestimiento de plata metalizada por inmersión conocido en la técnica. Por ejemplo, es aplicable el método de revestimiento de un sustrato de cobre con plata metalizada por inmersión que se describe en el documento de Publicación de Estados Unidos n.º 2006/0024430. Las químicas disponibles en el mercado para revestir plata por inmersión incluyen AlphaSTAR®, disponible en Enthone Inc. (West Haven, CT).

En una realización, el revestimiento de metal precioso comprende oro. La capa de revestimiento de oro se puede depositar sobre el sustrato de cobre mediante un método de revestimiento de oro metalizado por inmersión conocido en la técnica. Por lo general, el revestimiento de oro metalizado por inmersión se deposita sobre una capa inferior de metal base, que se deposita directamente sobre el sustrato de cobre. Las capas inferiores de metal base habituales incluyen capas de níquel y capas de cobalto, cada una de las cuales se puede depositar mediante deposición no electrolítica. Por ejemplo, una química disponible en el mercado para depositar un revestimiento de oro por inmersión sobre una capa inferior de níquel no electrolítica es SELREX® Select, disponible en Enthone Inc. (West Haven, CT).

La composición se puede aplicar al sustrato de cualquier forma suficiente para conseguir un cubrimiento adecuado de la superficie del sustrato. Por adecuado se pretende indicar que el método de exposición asegure que las áreas de cobre desnudo queden cubiertas con la composición, por ejemplo, las interfases de cobre-plata en vías ciegas de alta relación de aspecto y los orificios pasadores metalizados en sustratos de PCB que tienen acabados de plata por inmersión y los poros que puedan estar presentes en el revestimiento de plata por inmersión. El cubrimiento adecuado asegura que las moléculas de la composición puedan interactuar con las superficies de cobre desnudo y las superficies de metal precioso de una forma suficiente para formar una película orgánica protectora sobre las superficies de cobre y metal precioso. La exposición puede ser por inundación, baño, cascada, o pulverización. Los tiempos de exposición habituales pueden ser al menos aproximadamente 10 segundos, tal como entre aproximadamente 30 segundos y aproximadamente 120 segundos, o entre aproximadamente 30 segundos y aproximadamente 60 segundos. Por lo tanto, el método de la presente invención consigue un rápido revestimiento del sustrato. La temperatura de la composición puede variar entre la temperatura ambiente hasta aproximadamente

55 °C, tal como entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 45 °C o entre aproximadamente 25 °C y aproximadamente 45 °C. Para mejorar la exposición de las áreas de cobre desnudo al revestimiento, la exposición puede ir acompañada, por ejemplo, por frotado, cepillado, enjuagado, agitación, agitado, etc. Después de la exposición del sustrato de cobre a la composición, el sustrato se puede aclarar, por lo general con agua desionizada durante entre aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 2 minutos.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una película orgánica protectora aplicada sobre un revestimiento de plata metalizado por inmersión depositado sobre un sustrato de cobre soldable. La exposición del sustrato de cobre que tiene un revestimiento de plata metalizado por inmersión sobre el mismo a la composición de la presente invención da como resultado una película orgánica protectora tanto sobre las superficies de plata como sobre las superficies de cobre expuestas. La película orgánica protectora comprende tanto la molécula que comprende al menos un grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre como la molécula que comprende al menos un grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de plata. Una representación de esta película orgánica protectora se muestra en la Figura 1, en la que los grupos funcionales de las moléculas que constituyen la película orgánica protectora se muestran interactuando tanto con el sustrato de cobre como con el revestimiento de plata por inmersión, por ejemplo, el azol interactúa con y protege la superficie de cobre y el grupo mercaptano interactúa con y protege la capa de plata.

Las moléculas interactúan con y forman una película orgánica protectora sobre las superficies de cobre y de metal precioso mediante adsorción de autoensamblado. Por lo tanto, las moléculas se autoensamblan en una monocapa sobre las superficies de cobre y de plata. Por lo tanto, la película orgánica protectora es una película hidrófoba relativamente densa que puede proporcionar una protección mejorada frente a la humedad atmosférica que, a su vez, mejora la resistencia del revestimiento de plata por inmersión frente a la corrosión y la sulfuración.

La película orgánica protectora de la presente invención se puede caracterizar además por una elevada estabilidad térmica, en particular a las temperaturas que se alcanzan habitualmente durante la soldadura por reflujo sin plomo. Los revestimientos orgánicos protectores de la presente invención pueden soportar mejor las temperaturas de reflujo en comparación con los revestimientos orgánicos convencionales (tales como OSP) como se muestra mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico. Por ejemplo, un revestimiento orgánico protector es estable a temperaturas tan altas como aproximadamente 254 °C, mientras que solo se pierde un 5 % de la película a temperaturas tan altas como 274 °C. Esto se compara de forma favorable con las temperaturas habituales de reflujo para la soldadura eutéctica sin plomo que por lo general refluje a temperaturas entre aproximadamente 230 °C y aproximadamente 240 °C. Además, el revestimiento orgánico protector puede soportar múltiples procesos de soldadura por reflujo sin plomo.

Finalmente, se ha observado que el revestimiento orgánico protector no tiene un impacto negativo en el aspecto visual ni en la soldabilidad del sustrato de cobre. La soldabilidad se muestra mediante el ensayo de equilibrio de humectación y la resistencia de contacto.

Habiendo descrito la invención con detalle, será evidente que son posibles modificaciones y variaciones sin apartarse del ámbito de la invención que se define en las reivindicaciones anexas.

#### **Ejemplo 1. Metalización de plata por inmersión sobre un sustrato de cobre (no forma parte de la invención)**

Un sustrato laminado FR-4 revestido con cobre se metalizó con una capa de plata por inmersión usando química AlphaSTAR® (disponible en Enthone Inc., West Haven, Conn.). El sustrato laminado FR-4 revestido con cobre se sumergió en un baño de metalización de plata por inmersión que comprendía:

Iones de plata (3,0 g/l)  
Aditivos AlphaSTAR® (300 ml/l)  
Resto agua.

El sustrato laminado FR-4 revestido con cobre se sumergió en el baño de metalización de plata por inmersión durante tres minutos para depositar capas delgadas de plata sobre el revestimiento de cobre, teniendo las capas de plata un espesor aproximado de aproximadamente 0,2 µm. Una fotografía del sustrato laminado recientemente metalizado con plata se muestra en la Figura 2A. La fotografía muestra un revestimiento de plata lustroso.

#### **Ejemplo 2. Ensayo de porosidad de sulfuro de hidrógeno de revestimiento de plata metalizado por inmersión sobre un sustrato de cobre (no forma parte de la invención)**

El sustrato laminado FR-4 revestido con cobre metalizado recientemente con plata del Ejemplo 1 se sometió a un ensayo de porosidad en una atmósfera sulfurante durante diez minutos. En el ensayo, el sustrato se expuso a dos atmósferas ambiente, comprendiendo cada una un gas que contenía azufre. En un primer desecador de vidrio (de 150 mm de diámetro interior), se desprendió vapor de SO<sub>2</sub> colocando un vaso de precipitados que contenía 150 ml de una solución al 6 % de ácido sulfuroso en el mismo y sellando el desecador. En un segundo desecador de vidrio (de 150 mm de diámetro interior), se desprendió vapor de H<sub>2</sub>S colocando un vaso de precipitados que contenía 1 ml

de una solución al 23,5 % de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  en 100 ml de agua destilada en el mismo y sellando el desecador. El ensayo se llevó a cabo colocando el sustrato laminado en los desecadores que comprendían vapor de  $\text{SO}_2$  en primer lugar durante 24 horas y a continuación colocando el sustrato laminado en los desecadores que comprendían vapor de  $\text{H}_2\text{S}$ .

5 Se tomaron fotografías del sustrato laminado después de dos minutos (Figura 2B) de exposición de  $\text{H}_2\text{S}$ , después de cinco minutos (Figura 2C) de exposición de  $\text{H}_2\text{S}$ , y después de diez minutos (Figura 2D) de exposición de  $\text{H}_2\text{S}$ . El cobre del sustrato laminado se va decolorando poco a poco debido a la formación de sulfuros de plata ( $\text{AgS}_x$ ), óxidos de cobre ( $\text{CuO}_x$ ), y sulfuros de cobre ( $\text{CuS}_x$ ). Por lo tanto, es evidente que el revestimiento de plata metalizada por inmersión autolimitante puede no ser suficiente para proteger al cobre de la corrosión.

**Ejemplo 3. Aplicación de un revestimiento orgánico protector que comprende un compuesto de mercaptano a un revestimiento de plata metalizada por inmersión sobre un sustrato de cobre (no forma parte de la invención)**

15 Tres sustratos laminados FR-4 revestidos con cobre se metalizaron usando la química de AlphaSTAR® de acuerdo con el método que se muestra en el Ejemplo 1. Los sustratos laminados FR-4 revestidos con cobre se sumergieron en una composición de tratamiento posterior disponible en el mercado que comprendía un compuesto de mercaptano. La composición de tratamiento posterior fue Evabrite WS® (disponible en Enthone Inc., West Haven, Conn.). La composición de tratamiento posterior comprendió los siguientes componentes:

20 1 % en peso/volumen de aditivos Evabrite WS®  
Resto agua.

25 Los sustratos laminados se sumergieron de acuerdo con los parámetros que se muestran en la Tabla II. Después de la inmersión, se determinó el % atómico relativo de cada uno de los elementos plata, carbono, oxígeno, y azufre sobre la superficie de los sustratos laminados metalizados con plata con Evabrite WS® mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Los resultados se muestran en la Tabla III.

30 Tabla II. Parámetros de inversión

Número del sustrato laminado	Temperatura	Duración
1	25 °C	30 segundos
2	25 °C	5 minutos
3	50 °C	30 segundos

Tabla III.

% atómico de Ag, C, O, y S sobre la superficie de los sustratos laminados metalizados con plata				
Número del sustrato laminado	% Atómico relativo del elemento			
	Ag	C	O	S
Tras metalizado	52,9	34,1	13	0
1	37,6	54,3	6,5	1,5
2	30,9	60,7	6,9	1,5
3	23,4	72,6	1,5	2,6

35 El cubrimiento superficial, de acuerdo con el % atómico relativo de azufre y carbono, de mercaptano no aumentó considerablemente con el aumento del tiempo de inmersión de 30 segundos a 5 minutos. Además, la inmersión de cinco minutos no condujo a una reducción apreciable en el oxígeno superficial en comparación con la inmersión durante 30 segundos. Por lo tanto, se puede aplicar un revestimiento de mercaptano eficaz en un tiempo tan bajo como 30 segundos.

40 El cubrimiento superficial aumentó en al menos un 50 %, según se mide mediante el % atómico relativo de azufre, cuando el sustrato laminado metalizado con plata se sumergió en la composición de Evabrite WS® a 50 °C. Además, el % atómico de oxígeno superficial se redujo considerablemente cuando el sustrato laminado se sumergió en la composición a 50 °C. Sin el deseo de quedar unidos a ninguna teoría particular, se piensa que la mayor temperatura catalizó la formación de la monocapa autoensamblada de mercaptano sobre el revestimiento de plata.

45 Es decir, la mayor temperatura catalizó la formación de enlaces químicos entre átomos de plata y azufre y catalizó la ruptura de enlaces entre átomos de plata y oxígeno. Además, se piensa que las mayores temperaturas redujeron la tensión superficial de la composición, lo que provoca una mejor humectación y de ese modo una mejor penetración

por parte de las moléculas de mercaptano en los poros de plata. Con una mejor penetración en los poros, se puede concluir que el mercaptano bloquea de forma más eficaz la migración de átomos de cobre a través de los poros de plata e inhibe la oxidación del cobre.

5 **Ejemplo 4. Ensayo de porosidad de sulfuro de hidrógeno de sustrato laminado metalizado con plata no revestido y sustrato laminado metalizado con plata revestido con mercaptano (no forma parte de la invención)**

10 Para determinar la eficacia del uso de las composiciones Evabrite WS® para proteger el sustrato laminado metalizado con plata frente a la corrosión, el Sustrato Laminado 1 del Ejemplo 3 y un Sustrato Laminado metalizado recientemente con plata metalizado de acuerdo con el método del Ejemplo 1 sin ningún tratamiento posterior se sometieron a un ensayo de porosidad de H<sub>2</sub>S durante diez minutos, como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 2. Se muestra una fotografía del sustrato laminado metalizado con plata sin tratar en la Figura 3A, y el sustrato laminado metalizado con plata tratado con Evabrite WS® se muestra en la Figura 3B. El sustrato laminado metalizado con plata tratado con Evabrite WS® retuvo su color blanco lustroso de la plata mientras que el sustrato laminado metalizado con plata sin tratar se empañó y decoloró.

20 **Ejemplo 5. Composición de tratamiento posterior que comprende un compuesto que comprende un grupo funcional mercaptano (no forma parte de la invención)**

Se preparó una composición de tratamiento posterior que tenía los siguientes componentes:

0,08 % en peso/volumen de 1-octadecanotiol  
Resto agua.

25 **Ejemplo 6. Composición de tratamiento posterior que comprende un compuesto que comprende un heterociclo aromático que comprende nitrógeno (no forma parte de la invención)**

Se preparó una composición de tratamiento posterior que tenía los siguientes componentes:

0,09 % en peso/volumen de 2-(3,4-diclorobencil)-benzoimidazol  
Resto agua.

35 **Ejemplo 7. Composición de tratamiento posterior que comprende un compuesto que comprende un heterociclo aromático que comprende nitrógeno y un compuesto que comprende un grupo funcional mercaptano (no forma parte de la invención)**

Se preparó una composición de tratamiento posterior que tenía los siguientes componentes:

1 % en peso/volumen de aditivos de Evabrite WS®  
0,09 % en peso/volumen de 2-(3,4-diclorobencil)-benzoimidazol  
Resto agua.

45 **Ejemplo 8. Ensayo de porosidad de sulfuro de hidrógeno de bandas metálicas pulidas de cobre metalizadas con plata sin tratamiento y con tratamiento posterior (no forma parte de la invención)**

Se sometieron varios sustratos laminados FR-4 revestidos con cobre metalizados con plata por inmersión a un ensayo de porosidad de H<sub>2</sub>S (exposición de 45 minutos a vapor de H<sub>2</sub>S), como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 2. Los sustratos laminados FR-4 revestidos con cobre metalizados con plata por inmersión se dejaron sin tratar o bien se trataron posteriormente con las composiciones que se describen en los Ejemplos 3, 5, 6, y 7. La Tabla IV muestra las bandas metálicas pulidas identificadas con la composición de tratamiento posterior de acuerdo con el Número de Ejemplo y el aspecto de las bandas metálicas pulidas después de ensayo de porosidad de H<sub>2</sub>S de 45 minutos. Se tomaron fotografías (Figuras 4A a 4F) de cada banda metálica pulida después del ensayo de porosidad de H<sub>2</sub>S de 45 minutos.

Tabla IV.

Número	Composición de tratamiento posterior	Aspecto	Figura 4
4	Sin tratamiento	Azul oscuro	A
5	Ejemplo 6	Pardo/azul	B
6	Ejemplo 3, banda metálica 1	Pardo	C
7	Ejemplo 5	Ligeramente pardo	D
8	Ejemplo 7	Sin empañado	E

Número	Composición de tratamiento posterior	Aspecto	Figura 4
9	Ejemplo 3, banda metálica 3	Sin empañado	F

Las bandas metálicas pulidas 8 y 9, representadas en las Figuras 4E y 4F, muestran poco o ningún empañamiento después de 45 minutos de exposición a H<sub>2</sub>S. Por lo tanto, los métodos de tratamiento posterior que implican la aplicación de un mercaptano a temperaturas elevadas o la aplicación de un mercaptano y un heterociclo aromático que comprende nitrógeno son medios eficaces para inhibir el empañado incluso en condiciones ambientales altamente corrosivas.

**Ejemplo 9. Ensayo de cocción después de ensayo de porosidad de sulfuro de hidrógeno de bandas metálicas pulidas de cobre metalizadas con plata sin tratamiento y con tratamiento posterior (no forma parte de la invención)**

Seis sustratos laminados FR-4 revestidos con cobre metalizados con plata por inmersión se dejaron sin tratar o se sometieron a tratamiento posterior de la misma forma que las bandas metálicas pulidas 4-9 del Ejemplo 8. Los seis sustratos laminados FR-4 revestidos con cobre metalizados con plata se sometieron a un ensayo de porosidad de H<sub>2</sub>S (exposición de 45 minutos a vapor de H<sub>2</sub>S) seguido de cocido durante 5 minutos de 250 a 257 °C. Se tomaron fotografías (Figuras 5A a 5E) de cada sustrato laminado después de este tratamiento. El sustrato laminado que se representa en la Figura 5D, que se trató con mercaptano y un heterociclo aromático que comprende nitrógeno exhibió el menor empañado/corrosión en comparación con los demás tratamientos posteriores.

Cuando se presentan los elementos de la presente invención o la realización o realizaciones preferentes de la misma, se pretende que los artículos "un", "uno", "una", "el", "la", "dicho" y "dicha" indiquen que existen uno o más elementos. Por ejemplo, que la descripción precedente y las siguientes reivindicaciones se refieran a "una" capa indica que pueden existir una o más de tales capas. Los términos "comprender", "incluir" y "tener" se pretende que sean inclusive e indiquen que pueden existir elementos adicionales distintos a los elementos enumerados.

## REIVINDICACIONES

1. Método para mejorar la resistencia frente a la corrosión de una superficie de un sustrato de cobre o de aleación de cobre, comprendiendo el método:

- 5 depositar una capa superficial de metal precioso que comprende oro, plata, o una combinación de los mismos, sobre la superficie del sustrato de cobre o de aleación de cobre mediante metalización de desplazamiento por inmersión;
- 10 exponer el sustrato de cobre o de aleación de cobre que comprende la capa superficial de metal precioso a una composición acuosa que consiste en (a) una concentración de una primera molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de metal precioso, en la que la primera molécula orgánica se selecciona entre el grupo que consiste en un tiol, un disulfuro, y una combinación de los mismos, (b) una concentración de una segunda molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege las superficies de cobre, en la que la segunda molécula orgánica
- 15 comprende un heterociclo aromático que comprende nitrógeno, (c) tensioactivo, (d) agua, y opcionalmente (e) alcohol y/o (f) ajustador de pH alcalino, en el que dicha composición deja una película hidrófoba autoensamblada sobre la superficie.

20 2. El método de la reivindicación 1 en el que la primera molécula orgánica es el tiol que tiene la siguiente estructura general (I):



25 en la que  $R_1$  es un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y aproximadamente 24 átomos de carbono o un arilo que tiene entre aproximadamente cinco y aproximadamente catorce átomos de carbono.

30 3. El método de la reivindicación 2 en el que el tiol se selecciona entre el grupo que consiste en etanotiol; 1-propanotiol; 2-propanotiol; 2-propeno-1-tiol; 1-butanotiol; 2-butanotiol; 2-metil-1-propanotiol; 2-metil-2-propanotiol; 2-metil-1-butanotiol; 1-pentanotiol; 2,2-dimetil-1-propanotiol; 1-hexanotiol; 1,6-hexanoditio; 1-heptanotiol; 2-etilhexanotiol; 1-octanotiol; 1,8-octanoditio; 1-nonanotiol; 1,9-nonanoditio; 1-decanotiol; 1-adamantanotiol; 1,11-undecanoditio; 1-undecanotiol; 1-dodecanotiol; terc-dodecilmercaptano; 1-tridecanotiol; 1-tetradecanotiol; 1-pentadecanotiol; 1-hexadecanotiol; 1-heptadecanotiol; 1-octadecanotiol; 1-nonadecanotiol; y 1-icosanotiol; y las combinaciones de los mismos.

35 4. El método de la reivindicación 2 en el que el tiol se selecciona entre el grupo que consiste en bencenotiol; 2-metilbencenotiol; 3-metilbencenotiol; 4-metilbencenotiol; 2-etilbencenotiol; 3-etilbencenotiol; 4-etilbencenotiol; 2-propilbencenotiol; 3-propilbencenotiol; 4-propilbencenotiol; 2-terc-butilbencenotiol; 4-terc-butilbencenotiol; 4-pentilbencenotiol; 4-hexilbencenotiol; 4-heptilbencenotiol; 4-octilbencenotiol; 4-nonilbencenotiol; 4-decilbencenotiol; bencilmercaptano; 2,4-xilenotiol, furfurilmercaptano; 1-naftalenotiol; 2-naftalenotiol; 4,4'-dimercaptobifenilo; y las combinaciones de los mismos.

40

5. El método de la reivindicación 1 en el que la primera molécula orgánica es el disulfuro que tiene la siguiente estructura (II):

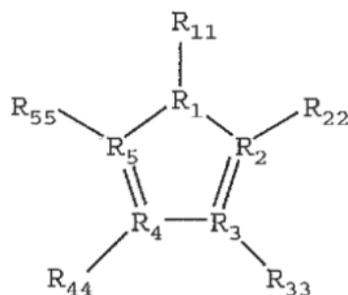


50 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y aproximadamente 24 átomos de carbono o un arilo que tiene entre aproximadamente cinco y aproximadamente catorce átomos de carbono.

6. El método de la reivindicación 5 en el que el disulfuro se selecciona entre el grupo que consiste en disulfuro de dietilo, disulfuro de di-n-propilo, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de dialilo, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-sec-butilo, disulfuro de diisobutilo, disulfuro de di-terc-butilo, disulfuro de di-n-pentilo, disulfuro de dineopentilo, disulfuro de di-n-hexilo, disulfuro de di-n-heptilo, di-sulfuro de di-n-octilo, disulfuro de di-n-nonilo, disulfuro de di-n-decilo, disulfuro de di-n-dodecilo, disulfuro de di-n-tridecilo, disulfuro de di-n-tetradecilo, disulfuro de di-n-pentadecilo, disulfuro de di-n-hexadecilo, disulfuro de di-n-heptadecilo, disulfuro de di-n-octadecilo, di-sulfuro de di-n-decilo; disulfuro de diundecilo, disulfuro de didodecilo, disulfuro de dihexadecilo, disulfuro de dibencilo, disulfuro de ditienu, disulfuro de 2-naftilo, y las combinaciones de los mismos.

55

60 7. El método de la reivindicación 1 en el que la segunda molécula orgánica es un azol que tiene la siguiente estructura general (IV):



Estructura (IV)

5 en la que cada uno de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  es un átomo seleccionado entre el grupo que consiste en carbono y nitrógeno en la que entre uno y cuatro de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  son nitrógeno y entre uno y cuatro de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  son carbono; y  $R_{11}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{44}$ , y  $R_{55}$  se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, carbono, azufre, oxígeno, y nitrógeno,

10 en la que en la estructura (IV), cada par de  $R_{11}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{44}$ , y  $R_{55}$  consecutivos pueden formar conjuntamente con el átomo de carbono o nitrógeno al que están unidos un grupo cicloalquilo sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir con el par correspondiente de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  consecutivos de un modo tal que el anillo definido por los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  esté condensado al otro anillo.

8. El método de la reivindicación 7 en el que el azol se selecciona entre el grupo que consiste en pirrol (1*H*-azol); imidazol (1,3-diazol); pirazol (1,2-diazol); 1,2,3-triazol; 1,2,4-triazol; tetrazol; isoindol; indol (1*H*-benzo[*b*]pirrol); benzoimidazol (1,3-benzodiazol); indazol (1,2-benzodiazol); 1*H*-benzotriazol; 2*H*-benzotriazol; imidazo[4,5-*b*]piridina; purina (7*H*-imidazo(4,5-*d*)pirimidina); pirazolo[3,4-*d*]pirimidina; triazolo[4,5-*d*]pirimidina; y las combinaciones de los mismos.

9. El método de la reivindicación 7 en el que el azol se selecciona entre el grupo que consiste en 2-(3,4-diclorobencil)-benzoimidazol; 2-bromobencil benzoimidazol; 2-bromofenil benzoimidazol; 2-bromoetilfenil benzoimidazol; 2-clorobencil benzoimidazol; 2-clorofenil benzoimidazol; 2-cloroetilfenil benzoimidazol; y las combinaciones de los mismos.

10. Composición para mejorar la resistencia frente a la corrosión de una superficie de un sustrato de cobre o de aleación de cobre metalizado con un revestimiento de plata y/o oro mediante metalización por inmersión, consistiendo la composición en:

- (a) una primera molécula orgánica en una concentración entre 1 y 10 g/l seleccionada entre el grupo que consiste en un tiol, un disulfuro, y una combinación de los mismos que interactúa con y protege las superficies de metal precioso,
- 30 (b) una segunda molécula orgánica en una concentración entre 1 y 10 g/l que comprende un heterociclo aromático que comprende nitrógeno, y las combinaciones de los mismos que interactúa con y protege las superficies de cobre, y
- (c) tensioactivo,
- 35 (d) agua,

y opcionalmente

- (e) alcohol y/o
- 40 (e) ajustador de pH alcalino,

en la que dicha composición deja una película hidrófoba autoensamblada sobre la superficie.

11. La composición de la reivindicación 10 en la que la primera molécula orgánica es el tiol que tiene la siguiente estructura general (I):



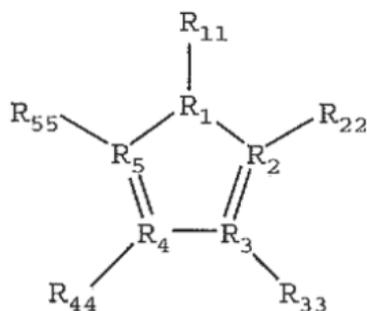
50 en la que  $R_1$  es un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y aproximadamente 24 átomos de carbono o un arilo que tiene entre aproximadamente cinco y aproximadamente catorce átomos de carbono.

12. La composición de la reivindicación 10 en la que la primera molécula orgánica es el disulfuro que tiene la siguiente estructura (II):



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno independientemente un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y aproximadamente 24 átomos de carbono o un arilo que tiene entre aproximadamente cinco y aproximadamente catorce átomos de carbono.

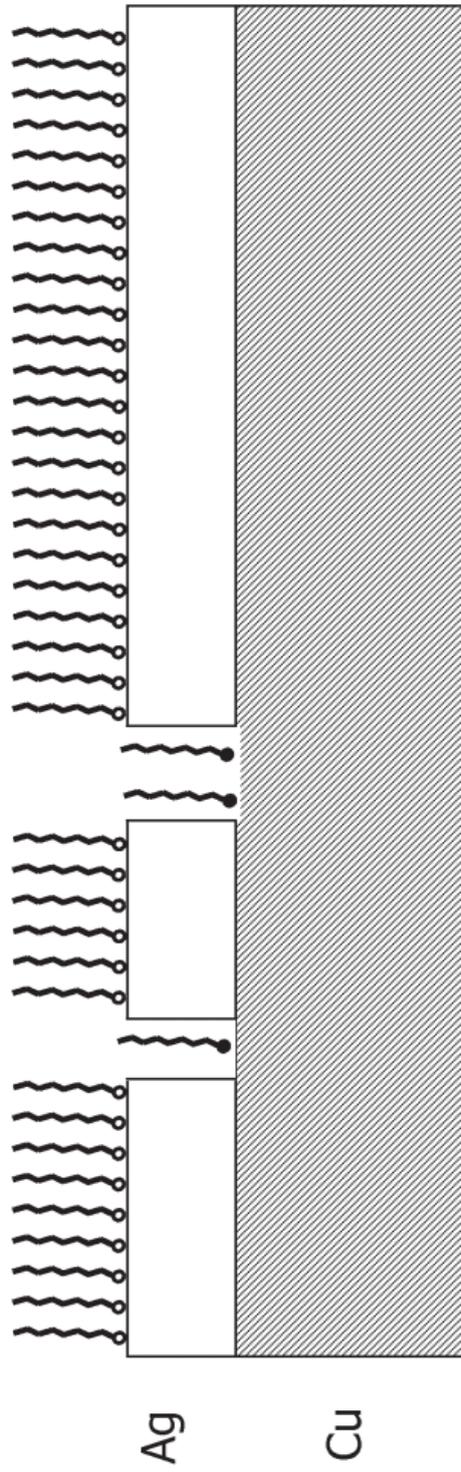
- 5 13. La composición de la reivindicación 10 en la que la segunda molécula orgánica es un azol que tiene la siguiente estructura general (IV):



Estructura (IV)

- 10 en la que cada uno de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  es un átomo seleccionado entre el grupo que consiste en carbono y nitrógeno en la que entre uno y cuatro de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  son nitrógeno y entre uno y cuatro de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  son carbono; y  $R_{11}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{44}$ , y  $R_{55}$  se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, carbono, azufre, oxígeno, y nitrógeno,
- 15 en la que en la estructura (IV), cada par de  $R_{11}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{33}$ ,  $R_{44}$ , y  $R_{55}$  consecutivos pueden formar conjuntamente con el átomo de carbono o nitrógeno al que están unidos un grupo cicloalquilo sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir con el par correspondiente de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  consecutivos de un modo tal que el anillo definido por los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  esté condensado al otro anillo.

FIG. 1



R-SH  
R-N

FIG. 2A

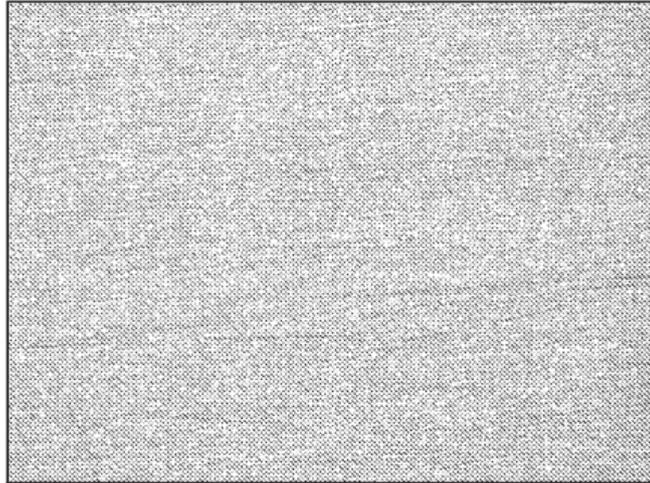


FIG. 2B



FIG. 2C



FIG. 2D



FIG. 3A



FIG. 3B

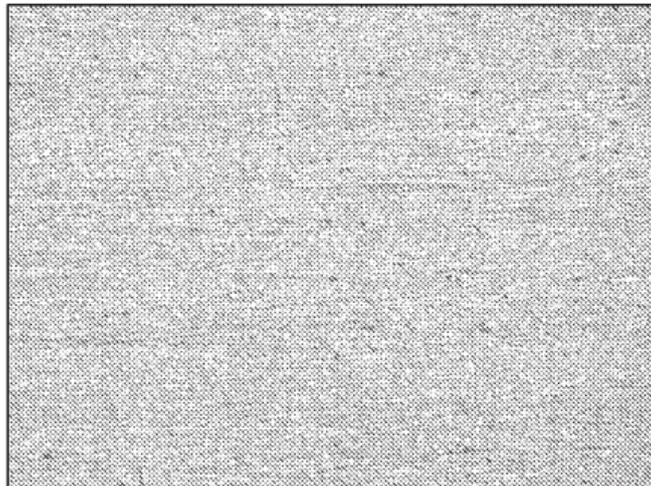


FIG. 4A

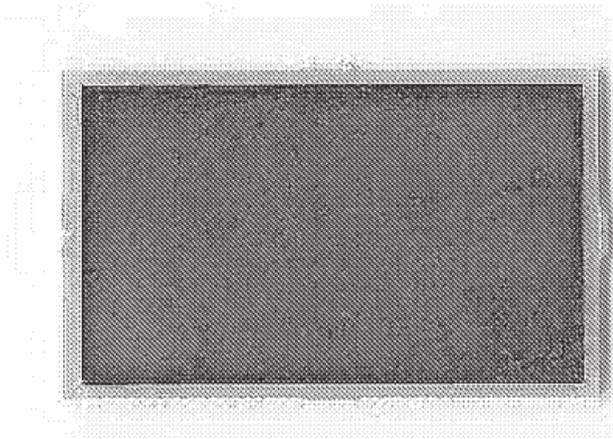


FIG. 4B

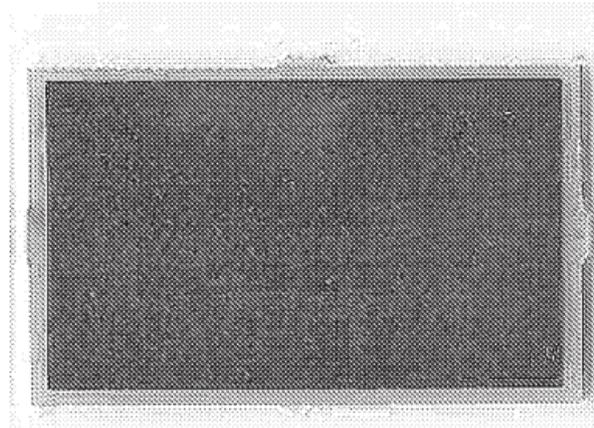


FIG. 4C

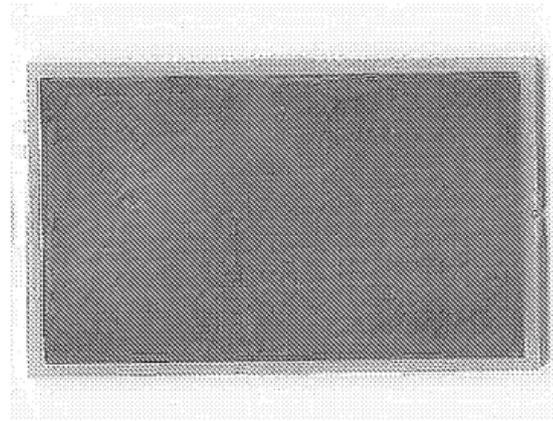


FIG. 4D

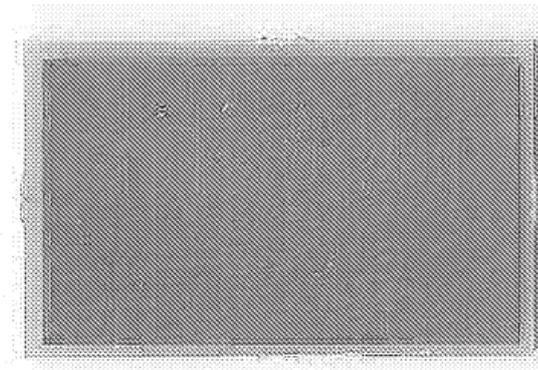


FIG. 4E

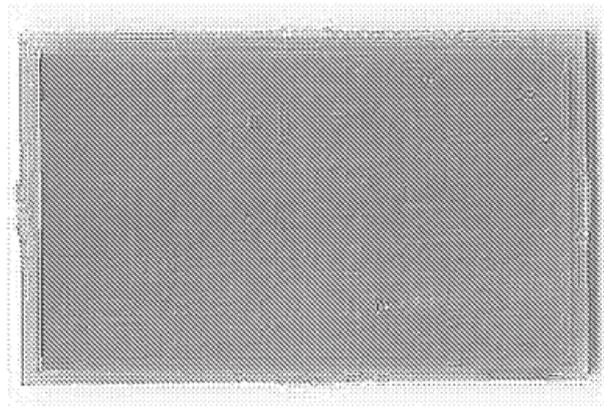


FIG. 4F

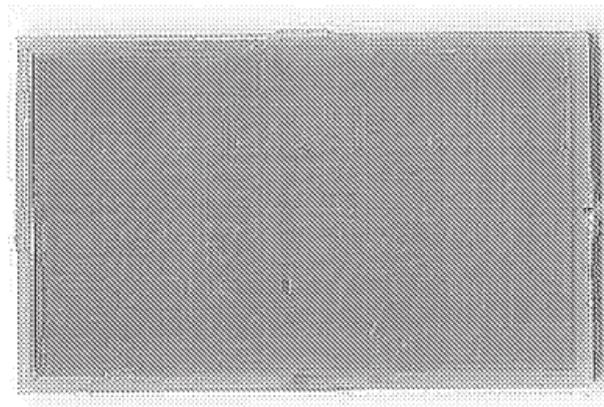


FIG. 5A

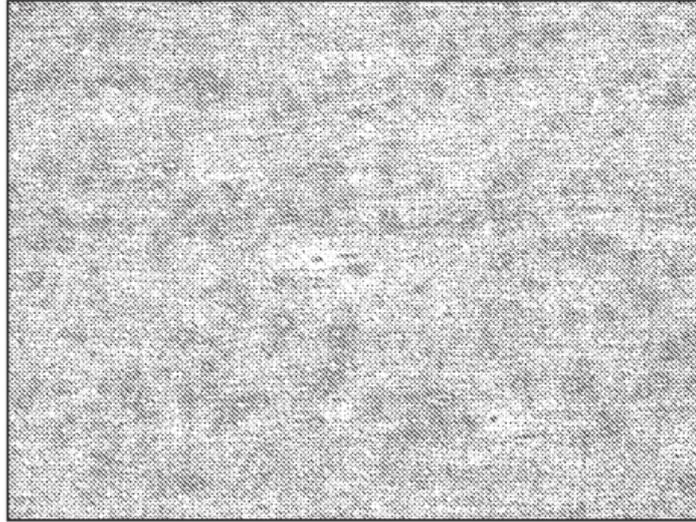


FIG. 5B

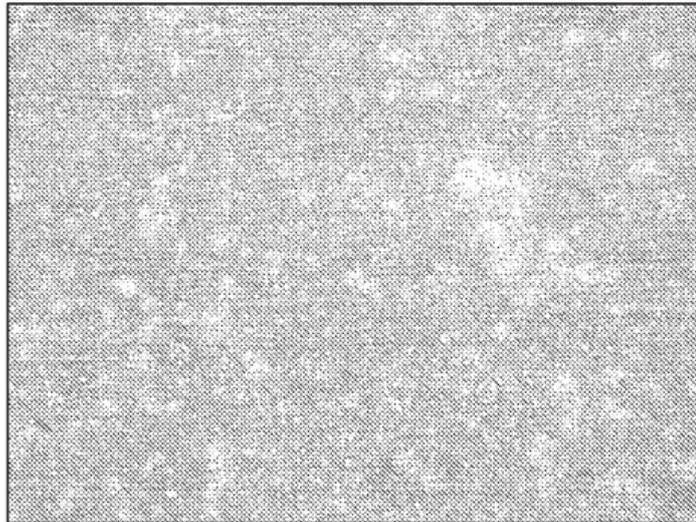


FIG. 5C



FIG. 5D



FIG. 5E

