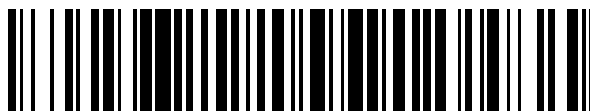


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 841**

51 Int. Cl.:

B32B 7/12	(2006.01)
C09D 5/00	(2006.01)
C08K 5/32	(2006.01)
C23C 22/63	(2006.01)
C23C 22/78	(2006.01)
C23C 22/83	(2006.01)
H05K 3/38	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2010 PCT/US2010/058312**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO11093943**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2010 E 10844927 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2531350**

54 Título: **Proceso de nano óxido para unir cobre/aleación de cobre y resina**

30 Prioridad:

01.02.2010 US 697425

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

04.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DE WANG, MING;
CASTALDI, STEVEN, A. y
FENG, KESHENG**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 718 841 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

Proceso de nano óxido para unir cobre/aleación de cobre y resina

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a circuitos impresos y, más en particular, a un proceso para mejorar la unión entre cobre/aleación de cobre y resina, tal como en placas de circuito impreso multicapa.

10 **Antecedentes de la invención**

Las placas de circuito impreso multicapa se usan para una variedad de aplicaciones eléctricas y proporcionan las ventajas de peso y conservación de espacio en dispositivos electrónicos. Una placa multicapa está comprendida de dos o más capas de circuito, cada capa de circuito separada entre sí por una o más capas de material dieléctrico. Las capas eléctricas se forman aplicando una capa de cobre sobre un sustrato polimérico. Los circuitos impresos se forman, entonces, mediante técnicas bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, las capas interiores de sistemas de circuitos moldeadas se preparan, en primer lugar, mediante un proceso en el que se moldea un material de sustrato dieléctrico revestido con hoja de cobre con resistencia en la imagen positiva del patrón de sistema de circuitos deseado, seguido por grabado químico del cobre expuesto. Cuando se retira la resistencia, permanece el patrón de sistemas de circuitos de cobre deseado.

Una vez se han formado los patrones del circuito, se forma una pila que comprende múltiples capas de circuito separadas entre sí por una capa dieléctrica. La una o más capas interiores de sistemas de circuitos de cualquier tipo o tipos particulares de patrón de sistema de circuitos, así como capas intermedias de sistemas de circuitos que podrían constituir planos de masa y planos de potencia, se ensamblan en un circuito multicapa interponiendo una o más capas de material de sustrato dieléctrico parcialmente curadas (denominadas capas "pre-peg") entre las capas interiores de sistema de circuitos para formar un compuesto de capas interiores de sistemas de circuitos alternas y material de sustrato dieléctrico. A continuación, el sustrato se somete a calor y presión para curar el material de sustrato parcialmente curado y conseguir la unión de las capas interiores de sistemas de circuitos al mismo. El compuesto curado de este modo, a continuación, tendrá un número de agujeros pasantes perforadas a través, que se metalizan, a continuación, para proporcionar medios para interconectar conductivamente todas las capas del sistema de circuitos. En el transcurso del proceso de metalización del agujero pasante, se formarán también normalmente patrones de sistemas de circuitos deseados sobre las capas externas del compuesto multicapa.

La metalización de los agujeros pasantes implica las etapas de eliminación de residuos de resina de las superficies de los orificios, activación catalítica, deposición de cobre sin corriente eléctrica, deposición de cobre electrolítico y similares. Muchas de estas etapas de proceso implican el uso de medio, tal como ácidos, que son capaz de disolver el promotor de la adhesión del óxido de cobre que reviste las porciones de capa interior del sistema de circuitos expuestas en o cerca del agujero pasante. Esta disolución localizada del óxido de cobre, que se evidencia por la formación alrededor del agujero pasante de un anillo rosa o algo (debido al color rosa del metal de cobre subyacente expuesto de este modo), puede, a su vez, llevar a la delaminación localizada en el circuito multicapa.

La técnica está al corriente de este fenómeno de "anillo rosa" y ha dedicado mucho esfuerzo en desarrollar un proceso de fabricación de circuito impreso multicapa que no sea susceptible a tal delaminación localizada. Se conoce desde hace mucho tiempo que la fuerza de la unión adhesiva formada entre el metal de cobre de las capas interiores de sistemas de circuitos y las capas de pre-peg curadas, u otros recubrimientos no conductores, en contacto con las mismas deja algo que desear, con el resultado de que el compuesto multicapa deseado o el recubrimiento sea susceptible de delaminación durante su posterior procesamiento y/o uso. En respuesta a este problema, se han desarrollado técnicas de formación sobre las superficies de cobre de las capas interiores del sistema de circuitos (antes de ensamblarlas con capas de pre-peg en un compuesto multicapa) una capa de óxido de cobre, tal como mediante oxidación química de las superficies de cobre.

Los últimos esfuerzos a este respecto (denominados promotores de la adhesión de "óxido negro") han producido algo de mejora mínima en la unión de las capas interiores de sistemas de circuitos a las capas de sustrato dieléctricas en el circuito de multicapa final, en comparación con la obtenidas sin la disposición de óxido de cobre. Variaciones y/o mejoras posteriores en la técnica de óxido negro incluían métodos en el que se produce un recubrimiento de óxido negro sobre la superficie de cobre, seguido por postratamiento del depósito de óxido negro con 15 % de ácido sulfúrico para producir un "óxido rojo" para que sirva como el promotor de la adhesión, tal como se desvela por A. G. Osborne, "An Alternate Route To Red Oxide For Inner Layers", PC Fab. agosto, 1984. Mejoras notables en esta técnica se representan en las patentes de los EE.UU. n.º 4.409.037 y 4.844.981 a Landau.

Otros enfoques a este problema implican el postratamiento de recubrimiento de promotor de la adhesión de óxido de cobre antes del ensamblaje de las capas interiores del sistema de circuitos y capas de pre-peg en un compuesto multicapa. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. n.º 4.775.444 a Cordani desvela un proceso en el que las superficies de cobre de las capas interiores del sistema de circuitos se proporcionan, en primer lugar, con un recubrimiento de óxido de cobre y, a continuación, se ponen en contacto con una solución de ácido crómico acuoso antes de que se incorporen las capas interiores de sistema de circuitos en el conjunto multicapa. El tratamiento sirve

para estabilizar y/o proteger el recubrimiento de óxido de cobre de que se disuelva en medio ácido que se encuentre en las etapas de procesamiento posteriores (por ejemplo, metalización de agujeros pasantes), minimizando, de este modo, las posibilidades de anillo rosa/delaminación.

5 La patente de los EE.UU n° 4.642.161 a Akahoshi y col., la patente de EE.UU. n.° 4.902.551 a Nakaso y col. y la patente de los EE.UU. n.° 4.981.560 a Kajihara y col., y un número de referencias citadas en el presente documento, se refieren a procesos en los que las superficies de cobre de las capas interiores del sistema de circuitos, antes de la incorporación de las capas interiores del sistema de circuitos en un conjunto de circuito multicapa, se tratan, en primer lugar, para proporcionar un recubrimiento de superficie del óxido de cobre promotor de la adhesión. El óxido
10 de cobre formado de este modo se reduce, a continuación a cobre metálico usando agentes reductores y condiciones particulares, tales como boranos de amina. Como consecuencia, el conjunto multicapa que emplea tales capas interiores de sistemas de circuitos no mostrarán formación de anillo rosa puesto que no hay óxido de cobre presente para disolución localizada, y exposición localizada de cobre subyacente, en posterior procesamiento de agujeros pasantes. Como con otras técnicas que se describen en el presente documento, los procesos de este tipo son dudosos en términos de adhesión posible entre las capas de sustrato dieléctrico y las capas interiores del sistema de circuitos de cobre metálico. El documento WO 93/10277 desvela un proceso que implica las etapas de
15 (1) oxidar la superficie de una capa de cobre un una solución oxidante alcalina; (2) reducir la superficie oxidada de la capa de cobre con una solución reductora tal como una solución de un borano de amina; (3) pasivar la superficie reducida de la capa de cobre con una solución pasivante tal como una solución acuosa o no acuosa de 2-mercaptobenzotiazol o sus sales solubles; y (4) unir una capa polimérica a la superficie tratar de la capa de cobre para formar un material compuesto de cobre/polímero multicapa.

Las patentes de los EE.UU. n.° 4.997.722 y 4.997.516 a Adler implican, de forma similar, la formación de un recubrimiento de óxido de cobre sobre las superficies de cobre de capas interiores de sistemas de circuitos, seguido
25 por el tratamiento con una solución reductora especializada para reducir el óxido de cobre en cobre metálico. Aquí de nuevo, sin embargo, puede surgir problemas en términos de adhesión entre las capas dieléctricas y las capas interiores del sistema de circuitos de cobre metálico.

La patente de los EE.UU. n.° 5.289.630 a Ferrier y col. revela un proceso mediante el cual se forma una capa promotora de la adhesión de óxido de cobre en los elementos del circuito seguido por una solución controlada y la retirada de una cantidad sustancial del óxido de cobre de un modo que no afecta negativamente la topografía. En la patente de los EE.UU. n.° 5.869.130 a Ferrier se describen, por ejemplo, variaciones/mejoras de este proceso. La patente de Estados Unidos n.° 6.020.029, también a Ferrier, ofrece la etapa de aumentar la adhesión poniendo en contacto la superficie de metal con una solución alcalina después de que se aplique la composición promotora de la adhesión. Otras mejoras se describen en las patentes de los EE.UU. n.° 6.146.701, 6.162.503, 6.383.272, 6.419.784,
30 6.506.566 y 6.554.948 todas a Ferrier.

El documento US 3.816.186 desvela un baño acuoso para impartir un recubrimiento de superficie marrón a piezas de trabajo de latón, proporcionado mediante una solución acuosa de carbonato cúprico; un tiosulfato o un modificador del color de hidrosulfito; un intensificador del color orgánico; e hidróxido de amonio en una cantidad suficiente para proporcionar un pH de aproximadamente 10,5 a 12,5.
40

Como se describe en el presente documento, los recubrimientos de óxido negro convencionales para unir cobre y aleaciones de cobre a resinas son bien conocidos en la técnica.

45 Las etapas típicas en un proceso de óxido negro incluyen:

- (1) limpiador ácido;
- (2) limpiador alcalino;
- 50 (3) microataque químico;
- (4) pre-inmersión;
- (5) óxido negro;
- (6) post-inmersión; y
- 55 (7) secado en aire caliente.

La composición de microataque químico normalmente ataca químicamente el sustrato de cobre a una profundidad de aproximadamente 1,02 a 1,40 μm (40-55 micropulgadas) y comprende o bien ácido sulfúrico/peróxido o persulfato y se consigue a una temperatura de aproximadamente 32 °C durante aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 minutos. La composición de pre-inmersión usada en este proceso es una solución normalmente del 2-3 % de hidróxido de sodio que se aplica a una temperatura de entre aproximadamente 18-27 °C. A continuación, se aplica el recubrimiento de óxido negro, que comprende normalmente una mezcla de clorito/hidróxido de sodio que se aplica a una temperatura de aproximadamente 70-90 °C durante un período de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 minutos. El proceso de óxido negro se aplica normalmente como una aplicación (o inmersión) vertical. A continuación, el cobre recubierto con óxido negro se somete a una tratamiento post inmersión, que comprende, normalmente, un borano de amina, tal como dimetil amino borano, tal como se describe, por ejemplo, en la patente de los EE.UU n.° 4.643.161 a Akahoshi y que se aplica a una temperatura de
60 65

aproximadamente 35 °C durante aproximadamente 4-5 minutos. En la alternativa, se puede lograr la disolución controlada del cobre. Finalmente, se realiza secado con aire caliente a una temperatura de aproximadamente 66-93 °C durante aproximadamente 6-12 minutos.

5 En un proceso de recubrimiento de "óxido alternativo", que se aplica normalmente en una aplicación horizontal (es decir, con cintas transportadoras), las etapas incluyen normalmente:

- (1) limpiador ácido;
- (2) limpiador alcalino;
- 10 (3) microataque químico;
- (4) pre-inmersión;
- (5) óxido marrón;
- (6) post-inmersión opcional para unión mejorada; y
- (7) secado en aire caliente.

15 La composición de microataque químico normalmente ataca químicamente el sustrato de cobre a una profundidad de aproximadamente 1,02 a 1,52 µm (40-60 micropulgadas) y comprende o bien ácido sulfúrico/peróxido o persulfato y se consigue a una temperatura de aproximadamente 32 °C durante aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 minutos. La composición pre-inmersión que se usa en este proceso es normalmente una
20 solución cáustica o de ácido/peróxido. Posteriormente, se aplica el recubrimiento de conversión alternativo, que comprende normalmente una solución de ácido sulfúrico, un peróxido y aditivos a base de benzotriazol y se aplica a una temperatura de aproximadamente 32-38 °C durante un período de aproximadamente 45 segundos a aproximadamente 1,5 minutos. En este proceso de óxido alternativo, la post inmersión es opcional y se usa, en general, con materiales de alta Tg para una unión potenciada. Finalmente, se realiza secado con aire caliente a una
25 temperatura de aproximadamente 66 a 93 °C durante de 10 a 20 segundos usando un proceso de turbo secado.

Los inventores de la presente invención han encontrado que esto es deseable para proporcionar mejoras adicionales en la unión entre cobre/aleación de cobre y resina en la construcción de una placa de circuito multicapa. También es deseable proporciona un método de recubrimiento de nano óxido de pasivación potenciada que produzca una única
30 unión entre cobre/aleación de cobre sin perfiles y resina. Finalmente, es deseable proporciona un método de recubrimiento potenciado que proporcione ahorros en costes en comparación con los procesos convencionales y reduzca significativamente los costes de tratamiento de residuos para este proceso.

La presente invención describe un proceso para mejorar la adhesión de resinas poliméricas a superficies de cobre o de aleación de cobre de acuerdo con la reivindicación 13, una composición de nano óxido para mejorar la adhesión
35 entre cobre y aleación de cobre y una resina de acuerdo con la reivindicación 1 y una composición post inmersión para potenciar la unión de una superficie de cobre tratada a una resina de acuerdo con la reivindicación 8. El proceso que se indica en el presente documento es particularmente útil en la producción de circuitos impresos multicapa. El proceso que se describe en el presente documento proporciona una adhesión óptima entre cobre o
40 aleación de cobre y resinas poliméricas (es decir, el sistema de circuitos y la capa aislante intermedia), elimina o minimiza el anillo rosa y funciona económicamente, en comparación con procesos convencionales. Finalmente, el proceso que se describe en el presente documento proporciona una unión mejorada entre cobre y materiales de resina de alto rendimiento.

45 **Sumario de la invención**

Es un objeto de la presente invención desarrollar un proceso de nano óxido potenciado único para proporcionar una adhesión superior en resinas tanto convencionales como de alto rendimiento (es decir, alta Tg, sin halógenos y de
50 baja pérdida).

Es otro objeto de la presente invención proporcionar medios para proporcionar capacidad de no ataque químico para mantener la integridad de la señal y cumplir con los requisitos del mercado tecnológico de la situación actual

Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar un proceso que es más respetuoso con el medioambiente y que rentable que procesos de la técnica anterior.
55

Para este fin, en una realización, la presente invención se refiere, en general, a una composición de nano óxido para mejorar la adhesión entre cobre o aleación de cobre y una resina, comprendiendo la composición:

- 60 (a) una sal de clorito tal como clorito de sodio;
- (n) una fuente de alcalinidad tal como un cáustico;
- (c) una sal de fosfato;
- (d) un compuesto nitro orgánico seleccionado entre compuesto nitro aromáticos; y
- (e) un compuesto tio seleccionado entre ácido tiosulfúrico y sales de tiosulfato.

65

La presente invención también se refiere, en general, a una composición post-inmersión para potenciar la unión de una superficie de cobre tratada a una resina, comprendiendo la composición:

- 5 a) una sal de fosfato;
b) una fuente de iones de molibdeno; y
c) un tiazol.

Breve descripción de las figuras

- 10 La Figura 1 ilustra una imagen SEM de una superficie de cobre revestida con una superficie revestida con óxido de cobre.
La Figura 2 ilustra una imagen SEM de una superficie de cobre revestida con un baño que contiene 115 ppm de ácido 3,5-dinitrosalicílico no de acuerdo con la presente invención.
15 La Figura 3 ilustra una imagen SEM estándar de una superficie de cobre revestida con un baño que contiene 115 ppm de ácido 3,5 dinitrosalicílico y 400 ppm de tiosulfato de sodio de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 20 La presente invención se refiere, en general, a un proceso para un recubrimiento de nano óxido de pasivación potenciada en cobre o aleación de cobre para producir una unión única entre cobre/aleación de cobre sin perfiles y una resina.

- 25 Como se describe en el presente documento, se produce una superficie de capa de cobre/aleación de cobre especialmente sembrada con nano óxido tratando la superficie de cobre con una composición alcalina acuosa que incluye un oxidante (tal como clorito), una sal de fosfato, un compuesto nitro aromático como un ligando bidentato (tal como ácido 3,5-dinitrosalicílico), preferentemente un catalizador de transferencia de fase polimérica (tal como PEG 400) y un catalizador reductor de compuesto tio (tal como tiosulfato de sodio) durante un período de tiempo a una temperatura elevada. Otros compuestos similares también resultan útiles en la composición de nano óxido de la invención tal como se describe en el presente documento.

- 30 La presente invención también se dirige a un método de unión potenciado para el recubrimiento de nano óxido de pasivación en el presente documento mediante el uso de un sistema post inmersión alcalina que comprende una sal de fosfato, molibdato y aminotiazol. Basándose en esto, se proporciona una fuerte unión mientras que se lamina con una variedad de resinas, incluidos materiales de alto rendimiento tales como materiales de alta Tg, sin halógenos y de alta velocidad/baja pérdida.

El proceso de nano óxido potenciado de la invención comprende normalmente las siguientes etapas:

- 40 (1) limpiador ácido;
(2) limpiador alcalino;
(3) pre-inmersión;
(4) nano óxido;
(5) unión potenciada post-inmersión; y
45 (6) secado en aire caliente.

Como se observa fácilmente, a diferencia de los procesos convencionales de óxido negro y de óxido alternativo que se describen anteriormente, el recubrimiento de nano óxido potenciado de la invención no requiere una etapa de microataque químico.

- 50 La presente invención también se refiere, en general, a un método de recubrimiento de nano óxido de pasivación potenciada que crea una única unión entre cobre/aleación de cobre sin perfiles y resina.

- La composición pre-inmersión comprende una fuente de alcalinidad, tal como cáustica y una sal de fosfato. El cáustico se normalmente un hidróxido tal como un hidróxido de sodio o hidróxido de potasio siendo el hidróxido de sodio preferente. El hidróxido de sodio está normalmente presente en la composición pre-inmersión a una concentración dentro del intervalo de aproximadamente 10- 40 g/l, preferentemente, aproximadamente 25-30 g/l.

- 60 Las sales de fosfato útiles en esta composición incluyen sales de fosfato de metal alcalino tales como litio, fosfato de sodio y potasio y sales de fosfato de nitrógeno tales como fosfato de amonio y sales de fosfato de metal alcalino solubles en agua. Las sales de fosfato pueden ser o bien mono, dibásicas o bien tribásicas (por ejemplo, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , y Na_3PO_4). Como se conoce en la técnica, Na_3PO_4 se denomina ortofosfato de sodio y deriva de la reacción de ácido ortofosfórico, H_3PO_4 , y tres equivalentes de hidróxido de sodio. Otras sales de fosfato útiles en la presente invención incluyen sales de polifosfato estables en agua tales como ácido difosfórico tetrabásico y tripolifosfato de sodio. Sales preferentes incluyen fosfato dibásico de potasio y sodio. El fosfato de potasio puede comprender una solución de tampón concentrado prefabricado, que comprende ácido fosfórico al 85 % diluido que está ajustado a un pH mediante una cantidad apropiada de 45 % de hidróxido de potasio. El fosfato de potasio está

normalmente presente en la composición pre-inmersión a una concentración dentro del intervalo de aproximadamente 5 -25 g/l, preferentemente, aproximadamente 15-20 g/l. La composición de pre-inmersión se aplica normalmente a la superficie de cobre o aleación de cobre a una temperatura de aproximadamente 50 °C durante aproximadamente 45 segundos a aproximadamente 1,5 minutos.

5 Posteriormente, la composición novedosa de nano óxido se aplica a la superficie de cobre tratada de pre-inmersión. La composición de nano óxido descrita en el presente documento comprende normalmente sal de clorito, un cáustico, una sal de fosfato, un compuesto nitro orgánico seleccionado entre compuestos nitro aromáticos, un compuesto tio seleccionado a partir de ácido tiosulfúrico y sales de tiosulfato y, preferentemente un catalizador de transferencia de fase polimérica tal como polietilenglicol.

10 La sal de clorito (normalmente clorito de sodio) está normalmente presente en la composición de nano óxido a una concentración de entre 150 a 250 g/l, preferentemente aproximadamente de 210 a aproximadamente 225 g/l y se usa preferentemente una solución acuosa concentrada prefabricada.

15 Al igual que la composición de pre-inmersión, el cáustico es preferentemente un hidróxido, tal como hidróxido de sodio y está normalmente presente en la composición a una concentración de entre 5 a 30 g/l, preferentemente de 7 a 10 g/l. Sin embargo, la cantidad de hidróxido usado en la composición de nano óxido depende, en parte, del tipo de resina a la que se unirá el cobre y puede ser necesario determinar la cantidad óptima de hidróxido, dependiendo de la resina que está siendo usada. Por ejemplo, los inventores han encontrado que las resinas epoxi curadas con diaciniamida (DICY), tales como FR406, disponibles por Isola Group, Chandler AZ pueden utilizar una ventana de proceso bastante amplia, dentro del intervalo de aproximadamente 8 a 28 g/l de hidróxido de sodio. Por el contrario, las resinas sin halógeno tales como las disponibles por Hitachi Chemical Co. Ltd., Japón, prefieren una cantidad inferior dentro del intervalo de aproximadamente 5 a 8 g/l de hidróxido de sodio y resinas de alta velocidad/baja pérdida, tales como Iso408 y Iso408HR, disponibles por Isola Group, prefieren una ventana dentro del intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 g/l de hidróxido de sodio.

20 La sal de fosfato puede ser cualquiera de las sales de fosfato descritas anteriormente para su uso en la composición de pre-inmersión de la invención. En una realización, la sal de fosfato es fosfato de potasio y se prepara del mismo modo que se ha descrito anteriormente para la composición de pre-inmersión y también se usa a una concentración similar.

25 Los compuestos nitro orgánicos útiles en la composición de nano óxido de la presente invención son compuesto nitro aromáticos. Algunos ejemplos de compuestos nitro orgánicos particularmente útiles incluyen meta-nitrobencenosulfonato de sodio, para-nitrofenol, ácido 3,5-dinitrosalicílico y ácido 3,5-dinitrobenzoico. En una realización, el compuesto nitro orgánico es ácido 3,5-dinitrobenzoico. El compuesto nitro orgánico se usa normalmente en composición de nano óxido de la invención a una concentración de entre 0,1 a 0,2 g/l.

30 La composición puede también incluir un catalizador de transferencia de fase polimérica tal como un tensioactivo o un polímero soluble en agua. Los inventores han encontrado que un polietilenglicol, tal como PEG400 es particularmente útil y está normalmente presente en la composición a una concentración de entre 0,25 a 1,5 g/l, preferentemente, aproximadamente 0,5 g/l.

35 La composición de nano óxido también incluye un compuesto tio seleccionado entre ácido tiosulfúrico y sales de tiosulfato.

40 La sal de tiosulfato puede comprender tiosulfato de sodio, tiosulfato de potasio y tiosulfato de amonio. Lo más preferente es el tiosulfato de sodio. CUando se usa un ión de tiosulfato, se puede suministrar en cualquier forma soluble de solución, tal como tiosulfato alcalino (por ejemplo, sodio o potasio) o tiosulfato de amonio, siendo el pentahidrato de tiosulfato de sodio la fuente más económica y más fácilmente disponible. El tiosulfato de sodio se añade preferentemente a la composición de nano óxido de la invención justo antes de que se conforme la solución, pre-mezclando la cantidad requerida de cristales con una cantidad adecuada de agua desionizada. Es deseable entonces que la pre-mezcla se incorpore en la solución. La concentración del compuesto tio en la solución se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,2 a 0,8 g/l, preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 0,2 g/l.

45 La presente invención también se refiere, en general, a una composición post inmersión que se aplica después de que se haya aplicado la composición de nano óxido novedosa. Esta composición post inmersión comprende normalmente una sal de fosfato, una fuente de iones de molibdeno y un tiazol. Las sales de fosfato útiles son las mismas que se han descrito para su uso en la pre-inmersión. La concentración de sal de fosfato en la post-inmersión debe ser de 45 a 60 g/l. El pH de la solución post-inmersión debe ajustarse a dentro del intervalo deseado de 9 a 11.

50 Las fuentes adecuadas de iones de molibdeno incluyen cualquier ión que contiene molibdeno soluble en la solución acuosa de la post-inmersión. Fuente preferentes de iones de molibdeno son sales de molibdato, tales como molibdato de sodio y ácido fosfomolíbico. Otras fuentes adecuadas de iones de molibdeno incluyen ácido molíbico, anhídrido molíbico y sales de ácido fosfomolíbico. Es preferente el molibdato de sodio y se usa

normalmente en la post-inmersión a una concentración de 20 a 40 g/l.

5 En una realización, el tiazol es un aminotiazol o un aminotiazol sustituido. Tiazoles sustituidos adecuados incluyen, aunque no de forma limitada a 2-amino tiazol y 2-mercaptobenzotiazol. De estos, es preferente el 2-amino tiazol. El tiazol está típicamente presente en la composición de post-inmersión a una concentración de 5 a 30 g/l, preferentemente, aproximadamente 20 g/l.

En las etapas del proceso, como se ha descrito anteriormente, las etapas son normalmente las siguientes:

- 10 1) Aplicar un limpiador de ácido a una temperatura de aproximadamente 45 a 55 °C durante aproximadamente 45 segundos a aproximadamente 1,5 minutos;
- 15 2) Aplicar un limpiador alcalino a una temperatura de aproximadamente 50 a 60 °C durante aproximadamente de 1 a 2 minutos;
- 3) Aplicar la solución de pre-inmersión a una temperatura de aproximadamente 50 a 55 °C durante aproximadamente 45 segundos a aproximadamente 1,5 minutos;
- 20 4) Aplicar la composición de nano óxido a una temperatura de entre 65 a 75 °C durante aproximadamente 45 segundos a aproximadamente 1,5 minutos;
- 5) Aplicar la composición de post-inmersión a una temperatura de entre 45 a 55 °C durante aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 minutos; y
- 25 6) Realizar un secado con aire caliente a una temperatura de aproximadamente 65 a 95 °C durante de 10 a 20 segundos usando un proceso de turbo secado.

30 El proceso de la presente invención produce una superficie de cobre preparada que puede laminarse, a continuación, en diversos materiales de alto rendimiento. Ejemplos de materiales de alto rendimiento adecuados incluyen, de alta Tg, sin halógenos y de alta velocidad/baja pérdida. Estos materiales están disponibles, por ejemplo, por Hitachi Chemical Co., Ltd., Japón, con el nombre comercial de MCL-BE-67G(H) y por Isola Group, Chandler, Arizona, con el nombre comercial de Iso408 y Iso408HR, a modo de ejemplo y no como limitación.

35 Como se describe en el presente documento, un estudio SEM/EDX ha revelado que los nanoalambres de óxido de cobre creados con el proceso de la presente invención tienen un diámetro promedio en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 nm. Un estudio SPC sobre peso convencional frente a gravedad específica de nano óxido ha demostrado que los recubrimientos de nano óxido de acuerdo con la presente invención tienen un grosor promedio en el intervalo de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 100 nm. Adicionalmente, los recubrimientos de nano óxido de pasivación potenciada que se describen en el presente documento son útiles en cualquier aplicación dirigida a la unión de cobre/aleación de cobre con un material dieléctrico, en especial, la fabricación de placas de circuitos impresos y envasado y en aplicaciones dedicadas al mercado de electrónica de alta velocidad/baja pérdida.

45 **Ejemplo 1.**

Se preparó un baño de óxido (sin orgánicos) no de acuerdo con la invención reivindicada que comprendía:

225 g/l	clorito de sodio
8,4 g/l	hidróxido de sodio
6,5 g/l	fosfato de potasio

50 El anterior baño se aplicó a una superficie de cobre y se muestra en la Figura 1 una imagen SEM de la superficie de cobre.

Posteriormente, se preparó un baño de nano óxido tal como se ha descrito anteriormente con la adición de 115 ppm de ácido 3,5-dinitrosalicílico no de acuerdo con la invención reivindicada y los resultados se muestran en la Figura 2.

55 Finalmente, se preparó un baño de nano óxido tal como se ha descrito anteriormente con la adición de 115 ppm de ácido 3,5-dinitrosalicílico y 400 ppm de tiosulfato de sodio y los resultados se muestran en la Figura 3.

Ejemplo 2.

60 Se preparó un baño de nano óxido que comprendía:

225 g/l	clorito de sodio
8,4 g/l	hidróxido de sodio
6,5 g/l	fosfato de potasio
115 ppm	ácido 3,5-dinitrosalicílico
400 ppm	tiosulfato de sodio

Este baño se usó para evaluar el efecto de la temperatura del diámetro del nano-alambre en la superficie de cobre.

- 5 Este baño se aplicó a superficies de cobre a temperaturas de 35 °C, 45 °C, 50 °C, 56 °C, 60 °C y 70 °C. La aplicación de la composición a temperaturas superiores produjo nano-alambres que tenían diámetros significativamente inferiores a temperaturas inferiores.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención reivindicada).

10 Una muestra para ensayo de resistencia de pelado establecida por un tamaño de 7,62 cm por 11,43 cm (3 pulgadas por 4,5 pulgadas) de cobre recubierto por ambas caras y el mismo tamaño de hoja de cobre se procesaron por inmersión mediante el siguiente ciclo:

- 15 1) Limpiador ácido de MacDermid a 50 °C durante 1 minuto, seguido por aclarado durante 1 minuto.
 2) Limpiador alcalino de MacDermid R a 50 °C durante 1,5 minutos, seguido por aclarado durante 1,5 minutos.
 3) Baño de pre-inmersión, a 50 ° durante 1 minuto.
 4) Un baño de óxido a 70 °C durante 1 minuto, seguido por aclarado durante 1 minuto.
 5) Secado por soplado de aire comprimido

20 La composición de baño de pre-inmersión comprende:

Hidróxido de sodio	28,0 g/l
Fosfato de potasio	6,55 g/l

25 La composición de baño de óxido comprende:

Clorito de sodio	210 g/l
Hidróxido de sodio	5,6 g/l
Fosfato de potasio	6,55 g/l

Se formó un recubrimiento dorado brillante en todas las superficies de cobre del conjunto de muestra de ensayo.

30 La muestra de ensayo y la hoja se deshumectaron a 110 °C durante 20 minutos antes de estratificarlas con ISOLA 406 Prepreg: 1 del mismo tamaño de 7628 Prepreg (ambos disponibles por Isola Group, Inc., Chandler, AZ) se intercalaron entre 2 del mismo tamaño de prepreg sin flujo 1080 de prepreg de HITACHI HF sin halógeno en la misma construcción. A continuación, los materiales se laminaron con el programa diseñado para cada material.

35 Después de la laminación, las muestras de ensayo se trabajaron mediante enrutamiento, ranurado, colada, disolución de recubrimiento selectiva, desagrado, post horneado durante 2 horas a 110 °C y, a continuación con soldadura de choque a 288 °C durante 3 x 10 segundos y 6 x 10 segundos. Se midió una hoja de cobre de 2,54 cm (una pulgada) de ancho por cada muestra de ensayo para la resistencia de pelado en un analizador de resistencia de pelado.

40 Se observaron las siguientes resistencias de pelado:

TABLA I

Prepreg ISOLA 406	Soldadura de choque a 288 °C	Resistencia de pelado
	0 segundos	1,43 kg/cm (8,0 lb/in)
	3 x 10 segundos	1,16 kg/cm (6,5 lb/in)
	6 x 10 segundos	0,18 kg/cm (1,0 lb/in)
Prepreg HITACHI-HF	Soldadura de choque a 288 °C	Resistencia de pelado
	0 segundos	0,39 kg/cm (2,2 lb/in)
	3 x 10 segundos	0,36 kg/cm (2,0 lb/in)
	6 x 10 segundos	0,30 kg/cm (1,7 lb/in)

Ejemplo 4.

Se usaron el mismo proceso y parámetro de baño que en el Ejemplo 3, excepto en que el baño de nano óxido en este ejemplo 4 también incluía el siguiente sistema de aditivos:

5

ácido 3,5-dinitrosalicílico	0,130 g/l
Poli(etilenglicol)	0,5 g/l
Tiosulfato de sodio	0,2 g/l

Se procesó el mismo vehículo de ensayo que en el Ejemplo 3.
Se observaron las siguientes resistencias de pelado:

10

TABLA II

Prepreg ISOLA 406	Soldadura de choque a 288 °C	
	Resistencia de pelado	
	0 segundos	1,41 kg/cm (7,9 lb/in)
	3 x 10 segundos	1,16 kg/cm (6,5 lb/in)
	6 x 10 segundos	0,63 kg/cm (3,5 lb/in)
Prepreg HITACHI-HF	Soldadura de choque a 288 °C	
	Resistencia de pelado	
	0 segundos	0,63 kg/cm (3,5 lb/in)
	3 x 10 segundos	0,57 kg/cm (3,2 lb/in)
	6 x 10 segundos	0,63 kg/cm (3,5 lb/in)

Ejemplo 5. (para evaluar el efecto de usar adicionalmente un baño de post-inmersión de acuerdo con la reivindicación 8)

15 Se usó el mismo proceso exacto y parámetros de ensayo que en el Ejemplo 3 excepto en que la siguiente concentración de baño cambia:

El baño de pre-inmersión comprendía lo siguiente:

Hidróxido de sodio	28,0 g/l
Fosfato de potasio	18,0 g/l

20 El baño de óxido comprendía lo siguiente:

Clorito de sodio	210 g/l
Hidróxido de sodio	5,6 g/l
Fosfato de potasio	16,5 g/l

El baño de post-inmersión comprendía lo siguiente:

Ácido fosfórico (85 %)	20 ml/l
Hidróxido de potasio (45 %)	45+ ml/l ta pH a temperatura ambiente de 10,50
Molibdato de sodio	30 g/l
2-aminotiazol	20 g/l

25

El vehículo de ensayo se procesó como en el Ejemplo 3 y se observaron las siguientes resistencias de pelado:

TABLA III

Prepreg ISOLA 408	Soldadura de choque a 288 °C	
	Resistencia de pelado	
	0 segundos	0,89 kg/cm (5,0 lb/in)
	3 x 10 segundos	0,79 kg/cm (4,4 lb/in)
	6 x 10 segundos	0,68 kg/cm (3,8 lb/in)

30 **Ejemplo 6.** (para evaluar el efecto de usar adicionalmente un baño de post-inmersión de acuerdo con la reivindicación 8)

Se usaron el mismo proceso y parámetros de ensayo que en el Ejemplo 5 excepto en que se sometió a ensayo una hoja tratada a la inversa (RTF) y se sustituyeron las hojas de cobre no recubiertas estándares anteriores.

35

El mismo vehículo de ensayo se procesó como en el Ejemplo 5 y se observaron las siguientes resistencias de pelado:

TABLA IV

Prepreg ISOLA 406	Soldadura de choque a 288 °C	Resistencia de pelado
	0 segundos	1,11 kg/cm (6,2 lb/in)
	3 x 10 segundos	0,98 kg/cm (5,5 lb/in)
	6 x 10 segundos	0,89 kg/cm (5,0 lb/in)
Prepreg HITACHI-HF	Soldadura de choque a 288 °C	Resistencia de pelado
	0 segundos	0,98 kg/cm (5,5 lb/in)
	3 x 10 segundos	0,89 kg/cm (5,0 lb/in)
	6 x 10 segundos	0,80 kg/cm (4,5 lb/in)

5 Por lo tanto, se puede observar que la presente invención proporciona una resistencia de pelado excelente bajo diversas condiciones y usando diversos materiales.

10 La Tabla V proporciona una comparación del proceso de nano óxido potenciado que se describe en el presente documento con los procesos de óxido negro y óxido alternativo convencionales de la técnica anterior.

Tabla V. Comparación de proceso de nano óxido con respecto a los procesos de óxido de la técnica anterior

Perspectiva	Óxido negro convencional	Óxido alternativo	Nano óxido potenciado
Microataque químico	Sí	Sí	n.º
Número de etapas de procesamiento	6	5 (6 con potenciación)	5
Aplicación	Vertical	Horizontal y vertical	Horizontal y vertical
Tiempo de ciclo total	50±5 minutos	8± 1 minutos (etapa opcional puede requerir 2-3 minutos adicionales)	9±1 minutos
Costes totales	Alto	Rentable	Ahorro económico
Coste de tratamiento de residuos	Alto	Alto	Bajo

15 Finalmente, en el proceso de nano óxido potenciado de la presente invención, la aplicación puede ser o bien horizontal o bien vertical, que proporciona una aplicación personalizada real, que incluye el uso de materiales de alto rendimiento. El proceso de nano óxido potenciado que se describe en el presente documento también pueden significantes ahorros económicos, especialmente, en comparación con ambos procesos de óxido negro y óxido alternativo convencionales. El proceso de nano óxido potenciado usa solo aproximadamente 1/10 del consumo químico del proceso de óxido negro convencional y tiene un consumo de aditivos muy bajo, debido al recubrimiento de pasivación autodeterminado. El coste de tratamiento de residuos del proceso de nano óxido potenciado de la invención también es bajo en comparación con ambos de los procesos de óxido negro y óxido alternativo convencionales puesto que no hay cobre con ataque químico y muchos menos precipitados de óxido y residuos orgánicos debido al mecanismo de pasivación.

25 También debe entenderse que las siguientes reivindicaciones están previstas para cubrir todos los rasgos genéricos y específicos de la invención que se describe en el presente documento y todas las afirmaciones del alcance de la invención que como cuestión del lenguaje pudieran entrar entre estas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de nano óxido para mejorar la adhesión entre cobre o aleación de cobre y una resina, comprendiendo la composición:
- 5 (a) una sal de clorito;
(n) fuente de alcalinidad;
(c) una sal de fosfato;
(d) un compuesto nitro orgánico seleccionado entre compuesto nitro aromáticos; y
10 (e) un compuesto tio seleccionado entre ácido tiosulfúrico y sales de tiosulfato.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde la concentración de sal de clorito es de entre 150 a 250 g/l.
3. La composición según la reivindicación 1, en donde la fuente de alcalinidad se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, opcionalmente, en donde la fuente de alcalinidad es hidróxido de sodio, o en donde la concentración de fuente de alcalinidad es de entre 5 a 30 g/l.
4. La composición según la reivindicación 1, en donde la sal de fosfato se selecciona entre el grupo que consiste en fosfato de litio, fosfato de sodio y fosfato de potasio, opcionalmente, en donde la sal de fosfato es fosfato de potasio, o en donde la concentración de la sal de fosfato es de entre 5 a 25 g/l.
5. La composición según la reivindicación 1, en donde el compuesto nitro orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en meta-nitrobenzono sulfonato de sodio, para-nitrofenol, ácido 3,5-dinitrosalicílico y ácido 3,5-dinitrobenzoico, opcionalmente, en donde el compuesto nitro orgánico es ácido 3,5-dinitrosalicílico, o en donde la concentración de compuesto nitro orgánico es de entre 0,1 a 0,2 g/l.
6. La composición según la reivindicación 1, en donde el compuesto tio es una sal de tiosulfato seleccionada entre el grupo que consiste en tiosulfato de sodio, tiosulfato de potasio, tiosulfato de amonio y combinaciones de uno o más de los anteriores, opcionalmente, en donde el compuesto tio es tio sulfato de sodio, o en donde la concentración del compuesto tio es de entre 0,2 a 0,8 g/l.
7. La composición según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un tensioactivo o un polímero soluble en agua, opcionalmente, en donde la concentración del tensioactivo o polímero soluble en agua es de entre 0,25 a 1,5 g/l.
8. Una composición post-inmersión para potenciar la unión de una superficie de cobre tratada a una resina, comprendiendo la composición:
- a) una sal de fosfato;
b) una fuente de iones de molibdeno; y
45 c) un tiazol.
9. La composición de post-inmersión de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la sal de fosfato se selecciona entre el grupo que consiste en fosfato de litio, fosfato de sodio y fosfato de potasio, opcionalmente, en donde la sal de fosfato comprende fosfato de potasio, opcionalmente, en donde adicionalmente la concentración de sal de fosfato es de entre 5 g/l a 25 g/l.
10. La composición de post-inmersión de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la fuente de iones de molibdeno se selecciona entre el grupo que consiste en molibdato de sodio, ácido fosfomolibdico, ácido molibdico, anhídrido molibdico y sales de ácido fosfomolibdico, opcionalmente, en donde la fuente de iones de molibdeno es molibdato de sodio, o en donde la concentración de fuente de iones de molibdeno es de entre 20 a 40 g/l.
11. La composición de post-inmersión de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el tiazol se selecciona entre el grupo que consiste en aminotiazoles y aminotiazoles sustituidos, opcionalmente, en donde el tiazol es 2-aminotiazol, o en donde la concentración del tiazol es de entre 5 a 30 g/l.
12. La composición de post-inmersión de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la composición tiene un pH entre 9 y 11.
13. Un método de adhesión en aumento entre una capa de cobre o de aleación de cobre y una resina polimérica, comprendiendo el método las etapas de:

- a) aplicar una composición de pre-inmersión a la capa de cobre;
- b) aplicar una composición de nano óxido de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 7 a la capa de cobre tratada;
- c) aplicar una composición post-inmersión a la superficie tratada con nano óxido, y
- d) a continuación, unir una resina a la superficie de cobre tratada.

5
10
14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde no se realiza una etapa de microataque químico, o en donde la composición de post-inmersión es una composición de acuerdo con la reivindicación 8 o cualquiera una de las reivindicaciones 10 a 12, opcionalmente, en donde la composición de post-inmersión se aplica a una temperatura de entre 45 a 55 °C.

15
15. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la composición pre-inmersión comprende una sal de fosfato y una fuente de alcalinidad, opcionalmente, en donde el recubrimiento de nano óxido se aplica a una temperatura de entre 65 a 75 °C.

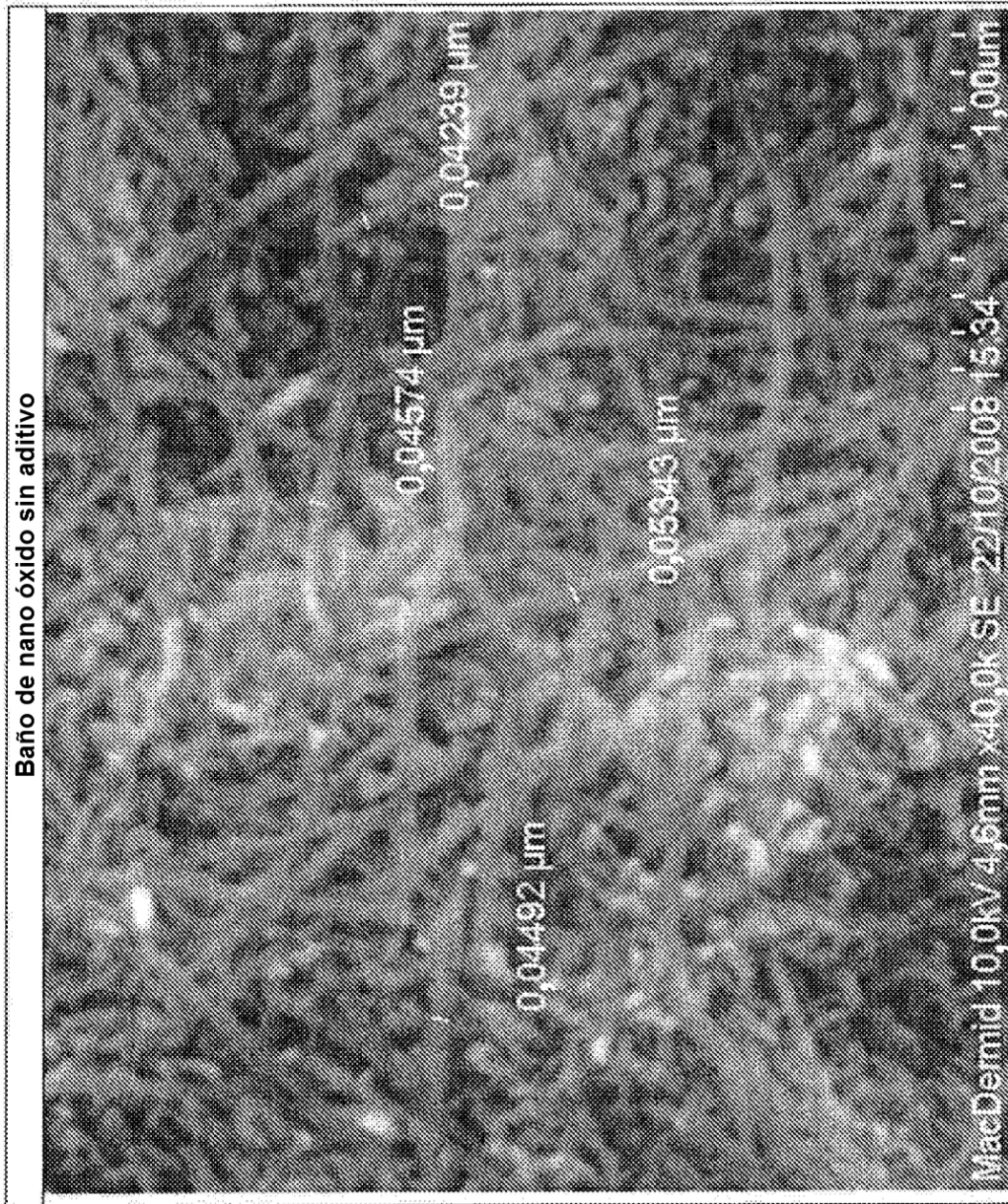


FIG. 1

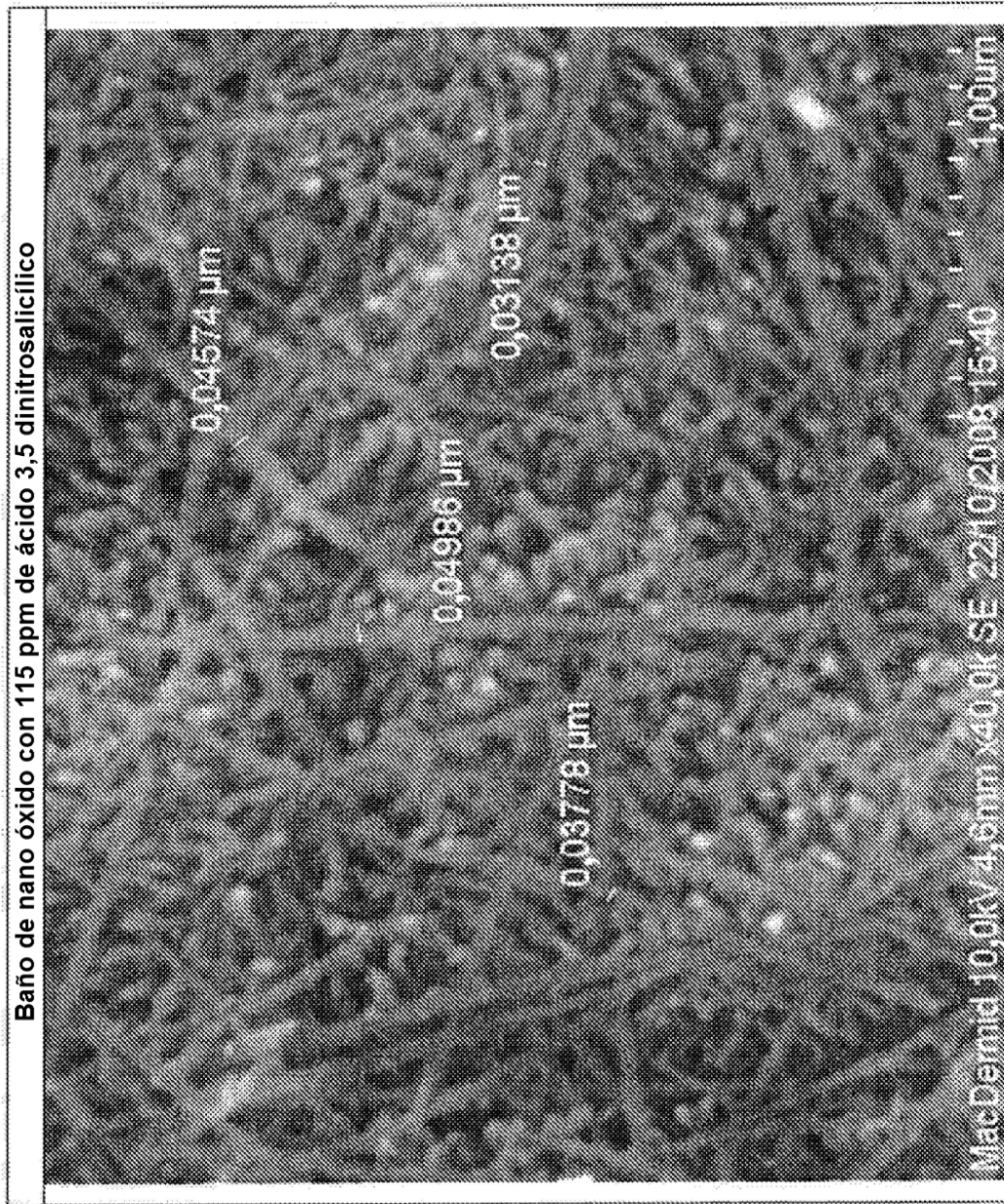


FIG. 2

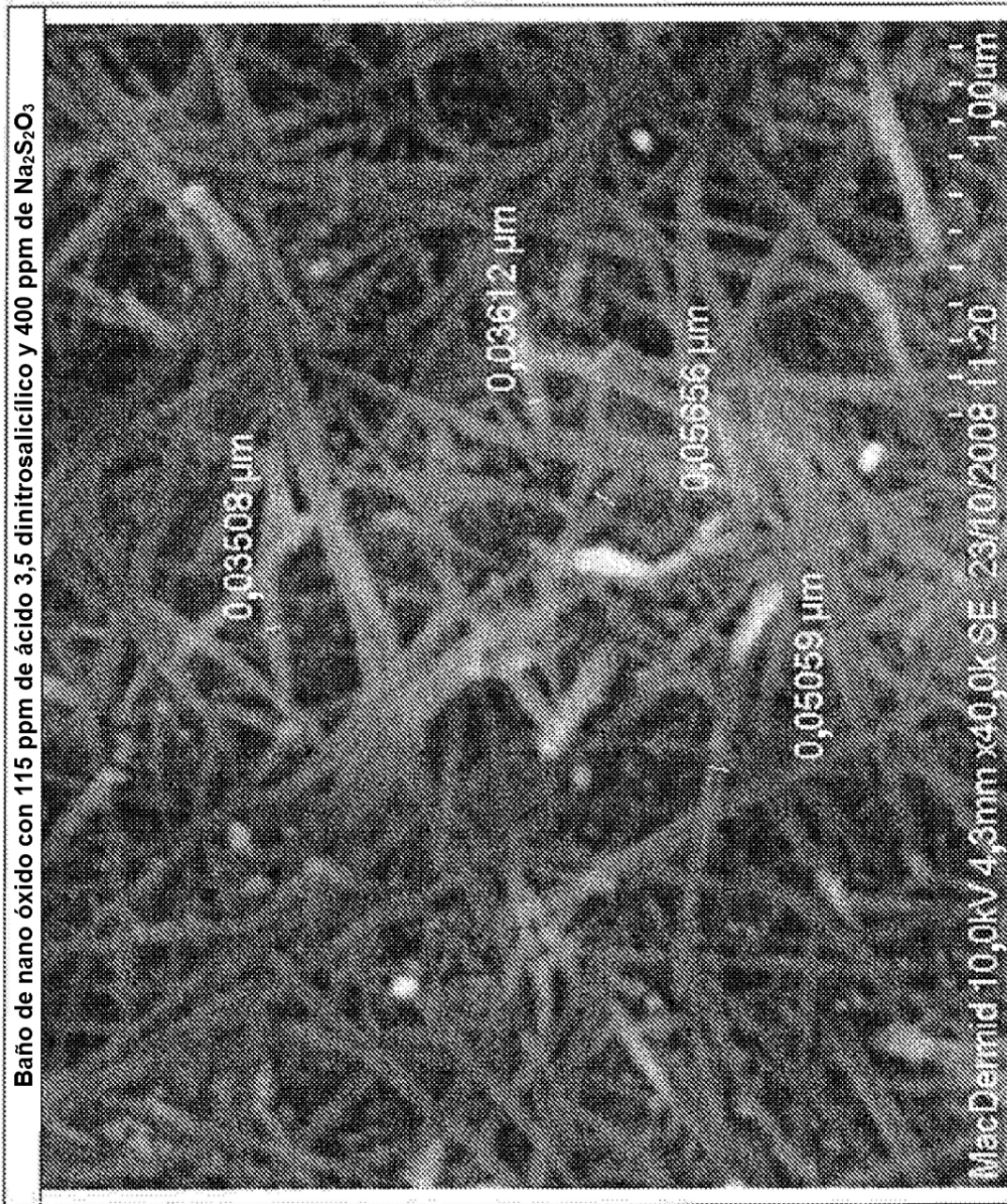


FIG. 3