

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 408**

51 Int. Cl.:

C04B 9/02	(2006.01)
C09K 3/00	(2006.01)
C23F 11/00	(2006.01)
H05K 3/28	(2006.01)
C23F 11/10	(2006.01)
C23C 22/03	(2006.01)
C23F 11/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2008 PCT/US2008/060801**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2008 WO08131206**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2008 E 08746252 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2142485**

54 Título: **Potenciación de superficie metálica**

30 Prioridad:

18.04.2007 US 736647

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ABYS, JOSEPH, A.;
SUN, SHENLIANG;
FAN, CHONGLUN;
KUDRAK, EDWARD, J. y
WANG, CAI**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 743 408 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Potenciación de superficie metálica

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a métodos y composiciones que mejoran la protección contra la corrosión, la capacidad de soldadura, la resistencia al desgaste y la resistencia al contacto de sustratos de cobre utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos y microelectrónicos.

10

Antecedentes de la invención

Los recubrimientos de superficie metálica se aplican habitualmente a dispositivos electrónicos y objetos decorativos para proporcionar protección contra la corrosión y otras propiedades funcionales deseadas. Los dispositivos electrónicos que comprenden cobre o aleaciones de cobre normalmente comprenden recubrimientos de superficie metálica que proporcionan protección contra la corrosión, alta resistencia al contacto de superficie y resistencia al desgaste.

15

En la industria electrónica, los conectores metálicos y los bastidores de conductores pueden recubrirse con recubrimientos de superficie que comprenden una o más capas metálicas. Por ejemplo, un recubrimiento de superficie metálica puede comprender una capa inferior de metal base y una capa superior de metal precioso. En la fabricación de conectores, la capa inferior de metal base, tal como una capa inferior de níquel, se aplica como recubrimiento sobre el sustrato de cobre o aleación de cobre. El metal base sirve como barrera de difusión. La capa superior de metal precioso, tal como oro, paladio, plata o aleaciones de los mismos, después se aplica como recubrimiento sobre la capa inferior de metal base. La capa superior de metal precioso proporciona resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y alta conductividad. En un recubrimiento de superficie metálica, una capa inferior de níquel aumenta la dureza de una capa superior de oro. Esta superficie metálica se denomina habitualmente "oro endurecido con níquel" o, simplemente, "oro duro". En la fabricación de bastidores de conductores, el sustrato de níquel puede recubrirse primero con una capa de paladio, que después se recubre con una capa superior de oro. Las variaciones en estos recubrimientos implican capas inferiores de aleación de metal base, capas superiores de aleación de metal precioso y recubrimientos de superficie metálica que comprenden dos o más capas inferiores de metal base y/o dos o más capas superiores de metal precioso.

20

25

30

Una desventaja obvia para el uso de metales preciosos tales como el oro y el paladio es el coste. Un conector rentable usa una capa de recubrimiento de metal precioso que es lo más fina posible, sin sacrificar las propiedades funcionales deseadas. En consecuencia, la industria emplea normalmente capas de metal precioso del orden de aproximadamente 1,0 μm de espesor sobre conectores electrónicos. Las capas más finas tienen la desventaja de una porosidad altamente aumentada en el recubrimiento. Con el tiempo de uso, las capas finas que tienen un alto grado de porosidad son ineficaces contra la difusión de metal base y cobre a la superficie. En un entorno corrosivo, el metal base y el cobre expuestos se corroerán y el producto o los productos de corrosión pueden migrar a la superficie del recubrimiento y deteriorar la conductividad del contacto de superficie. Además, una fina capa de metal precioso puede desgastarse durante la aplicación y acortar la vida útil del conector.

35

40

Durante muchos años en la fabricación de placas de circuito impreso (PCI), las placas desnudas que comprenden circuitos de cobre se terminaron con un recubrimiento de soldadura eutéctico de estaño y plomo de acuerdo con el proceso de nivelación de soldadura de aire caliente (NSAC). Debido a la directiva de Restricción de Sustancias Peligrosas (RdSP), la industria se ha alejado del uso de plomo como componente del acabado final de las placas desnudas. Una alternativa final es el oro de inmersión con níquel no electrolítico (OINNE). Otro acabado final alternativo es una capa de desplazamiento por inmersión de plata directamente sobre los circuitos de cobre.

45

50

Con respecto a los acabados finales alternativos de OINNE en la fabricación de PCI, puede aplicarse oro como recubrimiento de superficie metálica sobre sustratos de cobre para resistencia a la corrosión y mayor resistencia al desgaste. Normalmente, el oro no se deposita directamente sobre el sustrato de cobre, sino más bien sobre una capa inferior de metal base interpuesta. La capa inferior de metal base, normalmente níquel depositado sin electrolisis, se deposita sobre el sustrato de cobre o aleación de cobre. El metal base sirve como barrera de difusión. La capa superior de metal precioso, tal como oro, paladio o aleaciones de los mismos, o capas de los mismos, se deposita, normalmente mediante un método de desplazamiento por inmersión, sobre el recubrimiento de capa inferior de metal base. La capa superior de metal precioso (es decir, oro, paladio, una aleación de oro-paladio o una capa de paladio rematada con una capa de oro) proporciona resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y alta conductividad. En el método convencional de oro de inmersión con níquel no electrolítico, una capa inferior de níquel depositada sin electrolisis aumenta la dureza de la capa superior de oro aplicado por baño de inmersión. El OINNE es vulnerable a los contaminantes comunes y es sensible a la alta humedad y tiende a fallar debido a la corrosión.

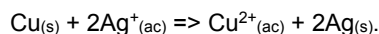
55

60

Otro acabado final alternativo es una capa de desplazamiento por inmersión de plata directamente sobre los circuitos de cobre. La plata generalmente se deposita mediante un baño de desplazamiento por inmersión, en el que los iones de plata presentes en la composición de baño entran en contacto con átomos de cobre de la superficie y se reducen

65

por ellos, de acuerdo con la siguiente reacción:



5 La reacción de reducción-oxidación reduce los iones de plata a plata metal y forma una capa adhesiva de plata sobre el sustrato de cobre. El proceso es autolimitado, ya que una vez que la superficie de cobre está cubierta con una capa de plata, los átomos de cobre ya no están accesibles para reducir los iones de plata adicionales. Los espesores típicos de las películas de desplazamiento por inmersión de plata sobre cobre pueden variar de aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8 micrómetros. Véase, por ejemplo, el documento U.S. 5.955.141; el documento 6.319.543; el documento 6.395.329; y el documento 6.860.925.

15 Un problema particular observado con los recubrimientos de metal precioso aplicados por baño de inmersión, por ejemplo, plata y oro, como acabados finales alternativos en la fabricación de PCI es la corrosión por desplazamiento superficial de sales de cobre en determinadas superficies de contacto de cobre desnudas entre el cobre y el metal precioso. Por ejemplo, los procesos de recubrimiento por desplazamiento de plata por inmersión pueden no recubrir suficientemente el cableado de cobre en la PCI, en particular en agujeros pasantes bañados y vías ciegas de alta relación de aspecto. La corrosión en estos sitios se manifiesta como un anillo anular que rodea las vías y los agujeros pasantes bañados. El documento JP 2003/129257 A desvela un agente de sellado de baño de oro que contiene un compuesto de amina, un tensioactivo y un inhibidor seleccionado entre compuestos de benzotriazol, compuestos de mercaptobenzotiazol y compuestos de triazinatiol. Además, puede haber presente éster de ácido fosfórico. Adicionalmente, desvela un método para potenciar la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste y la resistencia al contacto de un dispositivo electrónico o microelectrónico que comprende un sustrato a base de cobre y una capa a base de metal aplicada por baño de inmersión sobre el mismo, en cuyo método estos materiales se aplican al sustrato bañado. Adicionalmente, el documento US 5 178 916 A desvela un método para fabricar artículos recubiertos con metal resistentes a la corrosión en los que la superficie se expone a una solución líquida de ácidos fosfónicos.

30 Además, la plata es susceptible a la sulfuración por compuestos de azufre reducido (por ejemplo, sulfuro de hidrógeno) presentes en el medio ambiente, en particular en plantas de procesamiento de papel, plantas de procesamiento de caucho y ambientes de alta contaminación. La sulfuración suficiente de la plata puede dar como resultado poros localizados, lo que puede exponer el cobre al medio ambiente. La humedad y los contaminantes ambientales pueden oxidar y sulfurar el cobre, formando sales de cobre que pueden desplazarse superficialmente a través de los poros en la capa de plata.

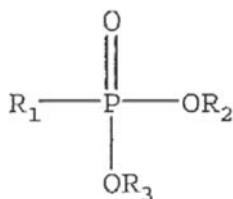
35 En la industria de los conectores sigue existiendo la necesidad de una superficie de recubrimiento metálico que use la menor cantidad posible de metal precioso y que a la vez conserve las ventajas que proporciona la capa superior de metal precioso. Además, sigue existiendo la necesidad de acabados finales de OINNE y plata de inmersión sobre circuitos de cobre en la fabricación de PCI que sean menos vulnerables a la corrosión.

40 **Sumario de la invención**

45 La presente invención es un método para potenciar la resistencia al desgaste, la resistencia a la corrosión y la resistencia al contacto de un dispositivo de cobre o aleación de cobre que está recubierto con una capa de metal base. La capa de metal base puede ser, a su vez, una capa inferior de metal base que esté recubierta con una capa superior de metal precioso. La presente invención permite el uso de capas superiores ultrafinas de metal precioso, conservando a la vez las ventajas de resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y resistencia al contacto.

50 La invención se refiere a un método para potenciar la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste y la resistencia al contacto de un dispositivo que comprende un sustrato de cobre o aleación de cobre y al menos una capa a base de metal sobre una superficie del sustrato. El método comprende exponer el dispositivo a una composición que comprende:

un compuesto de óxido de fósforo;
 un compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno seleccionado entre el grupo que consiste en amina, heterociclo aromático que comprende nitrógeno y una combinación de los mismos; y
 un disolvente que tiene una tensión superficial inferior a 50 mN/m (50 dinas/cm) medida a 25 °C, en el que el disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en aceite mineral parafínico, aceite mineral isoparafínico, disolvente de aceite nafténico, un alcohol que tiene un punto de ebullición de al menos 90 °C, y agua y un tensioactivo, comprendiendo dicho disolvente agua y un tensioactivo; caracterizado porque el compuesto de óxido de fósforo se selecciona entre el grupo que consiste en un ácido fosfónico, una sal de fosfonato, un éster de fosfonato y mezclas de los mismos, y tiene la estructura (I):



Estructura (I)

5 en la que R₁ es un hidrocarbilo que tiene entre uno y 24 átomos de carbono; y R₂ y R₃ son cada uno independientemente o juntos hidrógeno, un catión equilibrador de carga o un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y cuatro átomos de carbono.

10 La invención da como resultado un dispositivo electrónico que comprende un sustrato de cobre que tiene una superficie; y una capa inferior de metal base que tiene una superficie depositada sobre la superficie del sustrato de cobre. Adicionalmente, la superficie del sustrato de cobre comprende una primera película orgánica protectora que comprende un heterociclo aromático que comprende nitrógeno; y la superficie de la capa inferior de metal base comprende una segunda película orgánica protectora que comprende un compuesto de óxido de fósforo seleccionado entre el grupo que consiste en un ácido fosfónico, una sal de fosfonato, un éster de fosfonato y mezclas de los mismos como se ha definido anteriormente.

15 Otros objetos y características en parte serán evidentes y en parte se señalarán a continuación.

Breve descripción de las figuras

20 La FIG. 1 es un gráfico que muestra el aumento de la porosidad a medida que una película que comprende oro endurecido con cobalto disminuye en espesor.

La FIG. 2 es una representación de un compuesto de óxido de fósforo que forma una película protectora sobre una capa inferior de níquel mediante reacción con óxido de níquel que puede estar presente sobre la superficie de la capa inferior de níquel. El compuesto de óxido de fósforo rellena adicionalmente los poros en la capa superior de oro.

25 La FIG. 3 es una representación de un compuesto de óxido de fósforo que forma una película protectora sobre una capa inferior de níquel mediante reacción con óxido de níquel que puede estar presente sobre la superficie de la capa inferior de níquel y un heterociclo aromático que comprende nitrógeno que forma una película protectora sobre un sustrato de cobre o aleación de cobre mediante reacción con cobre superficial. El compuesto de óxido de fósforo rellena adicionalmente los poros en la capa superior de oro y el heterociclo aromático que comprende nitrógeno rellena los poros en la capa inferior de níquel.

30 La FIG. 4 son ejemplos de conectores electrónicos que muestran una cobertura superficial ligera (A), moderada (B), grave (C) y total (D) de óxidos de cobre que se desarrolló durante su vida útil y que puede atribuirse a los recubrimientos de superficie metálicos porosos.

35 La FIG. 5 es una representación de un compuesto de óxido de fósforo que forma una película protectora sobre una capa inferior de níquel mediante reacción con óxido de níquel que puede estar presente sobre la superficie de la capa inferior de níquel, un heterociclo aromático que comprende nitrógeno que forma una película protectora sobre un sustrato de cobre o aleación de cobre mediante reacción con cobre superficial, y un alquil tiol formando una película protectora sobre una capa superior de oro mediante reacción con oro superficial. El compuesto de óxido de fósforo rellena adicionalmente los poros en la capa superior de oro y el heterociclo aromático que comprende nitrógeno rellena los poros en la capa inferior de níquel.

40 Las FIG. 6A, 6B y 6C son fotografías de lingotes de muestra que comprenden un sustrato de aleación de cobre bañado con 2,5 μm de capa inferior de níquel y 0,5 μm de capa superior de oro duro. Los lingotes de muestra estaban (A) sin tratar, (B) se trataron con la composición de tratamiento de superficie convencional del Ejemplo Comparativo 1 y (C) se trataron con la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 1 y después se sometieron a un ensayo de porosidad de SO₂ de 24 horas.

45 La FIG. 7 es un gráfico que muestra el índice de porosidad en función del espesor de la capa superior de oro duro y la composición del tratamiento. Las muestras incluían superficies metálicas sin tratar que tenían espesores de capas de oro duro de 1,0 μm, 0,5 μm y 0,25 μm; superficies metálicas tratadas con la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo comparativo 1 que tenían capas de oro duro de espesores de 0,5 μm y 0,25 μm; y una superficie metálica tratada con la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 1 que tenía un espesor de capa de oro duro de 0,25 μm.

50 La FIG. 8 es una fotografía de lingotes de muestra de cobre recubiertos con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro. Los lingotes de muestra se trataron con una composición de tratamiento de superficie de acuerdo con un método de la presente invención y se sometieron a ensayos de porosidad como se describen en el Ejemplo 8.

55 La FIG. 9 son microfotografías de lingotes de muestra de cobre recubiertos con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro. Los lingotes de muestra se trataron con una composición de tratamiento de superficie de acuerdo con un método de la presente invención y se sometieron a ensayos de porosidad como se describen en el Ejemplo 8.

La FIG. 10 es una fotografía de lingotes de muestra de cobre recubiertos con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro. Algunos de los lingotes de muestra (Fila B) se trataron con una composición de tratamiento de superficie de acuerdo con un método de la presente invención y se sometieron a ensayos de porosidad como se describen en el Ejemplo 9.

5 Las FIG. 11A a 11D son microfotografías de lingotes de muestra de cobre recubiertos con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro. Estos lingotes de muestra de referencia no se trataron con la composición de tratamiento de superficie antes de ser sometidos a ensayos de porosidad como se describen en el Ejemplo 9.

10 Las FIG. 12A a 12D son microfotografías de lingotes de muestra de cobre recubiertos con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro. Estos lingotes de muestra de referencia se trataron con una composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con un método de la presente invención antes de ser sometidos a ensayos de porosidad como se describen en el Ejemplo 9.

15 Las FIG. 13A a 13D son microfotografías de lingotes de muestra de cobre recubiertos con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro. Estos lingotes de muestra de referencia se trataron con una composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con un método de la presente invención antes de ser sometidos a ensayos de porosidad como se describen en el Ejemplo 9.

Las FIG. 14A a 14D son microfotografías de lingotes de muestra de cobre recubiertos con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro. Estos lingotes de muestra de referencia no se trataron con la composición de tratamiento de superficie antes de someterlos a un tratamiento de reflujo a alta temperatura seguido de ensayos de porosidad como se describen en el Ejemplo 10.

20 Las FIG. 15A a 15D son microfotografías de lingotes de muestra de cobre recubiertos con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro. Estos lingotes de muestra de referencia se trataron con una composición de tratamiento de superficie de acuerdo con un método de la presente invención antes de someterlos a un tratamiento de reflujo a temperatura más alta seguido de ensayos de porosidad como se describen en el Ejemplo 10.

25 Las FIG. 16A a 16D son microfotografías de lingotes de muestra de cobre recubiertos con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro. Estos lingotes de muestra de referencia se trataron con una composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con un método de la presente invención antes de someterlos a un tratamiento de reflujo a alta temperatura seguido de ensayos de porosidad como se describen en el Ejemplo 10.

30 Descripción detallada de la realización o realizaciones de la invención

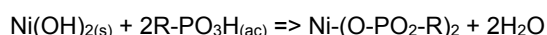
La presente invención se refiere a un método de tratamiento de superficie usando una composición de tratamiento de superficie para aplicar una película orgánica protectora a un recubrimiento de superficie metálica, en particular un recubrimiento de superficie metálica sobre un sustrato de cobre. Se ha descubierto que el tratamiento de superficie es eficaz para potenciar la resistencia a la corrosión, la resistencia al contacto y la resistencia al desgaste de un recubrimiento de superficie metálica que comprende una capa superior de metal precioso significativamente más fina que $1,0\ \mu\text{m}$. Los sustratos de cobre adecuados para protección con la película protectora orgánica de la invención incluyen circuitos de cobre en placas de circuito impreso (PCI), transportadores de chips, sustratos de semiconductores, bastidores de conductores de metal, conectores y otros sustratos de cobre soldables. Un recubrimiento de superficie metálica de ejemplo comprende una capa de metal base. Otro recubrimiento de superficie metálica de ejemplo comprende una capa inferior de metal base y una capa superior de metal precioso.

45 El método de tratamiento de superficie comprende exponer el sustrato de cobre que tiene un recubrimiento de superficie metálica a una composición de tratamiento de superficie que comprende aditivos que son eficaces para bloquear los poros que pueden estar presentes en la capa inferior de metal base y, si está presente, la capa superior de metal precioso. En consecuencia, las composiciones de la presente invención pueden bloquear eficazmente los poros hasta el sustrato de cobre o aleación de cobre. Este bloqueo de poro potenciado es más eficaz para inhibir la corrosión, potenciar la resistencia al desgaste y al contacto, y prolongar la vida útil de los dispositivos electrónicos en comparación con las composiciones conocidas en la técnica. Aunque la presente invención se describe en el contexto de dispositivos electrónicos, el método de tratamiento de superficie y la composición de tratamiento de superficie son aplicables a cualquier objeto que comprenda un sustrato de cobre o aleación de cobre con un recubrimiento de superficie metálica sobre el mismo.

55 La presente invención usa una composición de tratamiento de superficie. La composición de tratamiento de superficie para su uso en el tratamiento de superficie de la presente invención comprende un compuesto de óxido de fósforo, un compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno, seleccionado entre una amina o heterociclo aromático que comprende nitrógeno y un disolvente. Opcionalmente, la composición comprende adicionalmente un compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene azufre, tal como alquil tiol o disulfuro, que proporciona protección adicional sobre el sustrato de cobre y aleación de cobre y, si está presente, una capa superior de metal precioso. El disolvente es un disolvente de tensión superficial baja.

65 La composición de tratamiento de superficie de la presente invención comprende un compuesto de óxido de fósforo. El compuesto de óxido de fósforo se añade a la composición de tratamiento de superficie para reaccionar y transmitir una película orgánica protectora sobre una capa de metal base. El compuesto de óxido de fósforo también puede rellenar poros que pueden estar presentes en una capa superior de metal precioso. Con el fin de conseguir un ahorro de costes, si se usa, la capa superior de metal precioso es preferentemente ultrafina, es decir,

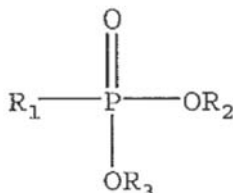
substancialmente más fina que los recubrimientos de metal precioso de aproximadamente 1 μm a 2 μm de espesor conocidos en la técnica. El inconveniente de las capas finas de metal precioso es la porosidad que aumenta rápidamente en función de la disminución del espesor. Véase la FIG. 1, que es un gráfico que muestra aumentos de porosidad a medida que disminuye el espesor de la capa superior de metal precioso. Los aumentos de porosidad son especialmente notables en espesores inferiores a 1 μm . En consecuencia, se añaden compuestos de óxido de fósforo a la composición de tratamiento de superficie de la presente invención para reaccionar con metal base expuesto por poros en la capa superior de metal precioso. El metal base expuesto por poros en la capa superior de metal precioso puede oxidarse fácilmente en un ambiente corrosivo que contiene oxígeno, de manera que contenga óxidos metálicos e hidróxidos metálicos en su superficie. Ventajosamente, el óxido de metal base y el hidróxido de metal sobre la superficie de la capa de metal base reacciona con compuestos de óxido de fósforo para formar un enlace químico entre el óxido de metal y el compuesto de hidróxido de metal y óxido de fósforo. La reacción entre un metal base de ejemplo, tal como el níquel que tiene hidróxidos de superficie y un óxido de fósforo de ejemplo ocurre como se muestra:



Cada óxido de fósforo que tiene la estructura general que se muestra en la reacción anterior puede reaccionar con uno, dos o tres átomos de oxígeno sobre la superficie de la capa de metal base. La reacción hace que el compuesto de óxido de fósforo se una químicamente al óxido de metal base sobre la superficie de la capa de metal base a la vez que se rellenan los poros en la capa inferior de metal precioso como se muestra en la FIG. 2. A este respecto, ha de señalarse que los óxidos de fósforo reaccionan con óxidos e hidróxidos de estaño, níquel, cinc, cromo, hierro, titanio y aluminio, entre otros metales.

Los compuestos de óxido de fósforo adecuados para añadir a las composiciones de la presente invención tienen preferentemente una estructura similar a los tensioactivos micelares, es decir, tienen un grupo cabeza hidrófilo y un componente hidrófobo. Como se ha indicado anteriormente, el grupo cabeza hidrófilo que comprende el resto de óxido de fósforo reacciona y se une a óxidos e hidróxidos metálicos en una reacción de autoensamblaje. El componente hidrófobo forma una película hidrófoba densamente compactada sobre la superficie del metal base, por ejemplo, estaño o níquel, que repele el agua y la humedad ambiental. En consecuencia, los compuestos de óxido de fósforo comprenden restos fosfonato unidos a un grupo hidrófobo. El grupo hidrófobo unido al resto fosfonato puede ser un grupo alquilo, un grupo arilo, un arilalquilo o un grupo alquilarilo.

El compuesto de óxido de fósforo es un derivado de fosfonato que tiene la siguiente estructura general (I):



Estructura (I)

en la que R_1 es un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y 24 átomos de carbono, tal como entre dos átomos de carbono y 24 átomos de carbono; y R_2 y R_3 son cada uno independientemente o juntos hidrógeno, un catión equilibrador de carga o un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y cuatro átomos de carbono. El hidrocarbilo R_1 puede ser de cadena ramificada o de cadena lineal. El hidrocarbilo R_1 puede comprender alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o combinaciones de los mismos, tales como alquilarilo o arilalquilo. Por ejemplo, el hidrocarbilo R_1 puede comprender un grupo fenilo unido al átomo de fósforo al que está unida una cadena de hidrocarbilo, tal como una cadena de alquilo que tiene de uno a 18 átomos de carbono. En otro ejemplo, el hidrocarbilo R_1 puede comprender una cadena de alquilo que tenga de uno a 18 átomos de carbono unidos al átomo de fósforo y que comprenda adicionalmente un grupo fenilo. Preferentemente, el hidrocarbilo R_1 comprende una cadena de alquilo que comprende entre dos átomos de carbono y 24 átomos de carbono, preferentemente entre dos átomos de carbono y 22 átomos de carbono, más preferentemente entre cuatro átomos de carbono y 22 átomos de carbono, incluso más preferentemente entre seis átomos de carbono y 18 átomos de carbono, aún más preferentemente entre ocho y 18 carbonos.

R_2 y/o R_3 pueden ser hidrógeno; en este caso, el compuesto de óxido de fósforo es un ácido fosfónico. R_2 y/o R_3 pueden ser un catión metálico equilibrador de carga, tal como litio, potasio, sodio o calcio. El catión equilibrador de carga también puede ser amonio. Cuando R_2 y/o R_3 comprenden un catión equilibrador de carga (distinto de hidrógeno), el compuesto de óxido de fósforo es una sal de fosfonato. R_2 y/o R_1 pueden ser un hidrocarbilo tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y *tert*-butilo. Cuando R_2 y/o R_3 son hidrocarbilo, el compuesto de óxido de fósforo es un éster de fosfonato.

El compuesto de óxido de fósforo puede comprender un ácido fosfónico, una sal de fosfonato, un éster de fosfonato

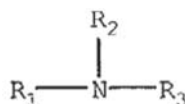
o una mezcla de los mismos. Los compuestos de óxido de fósforo de ejemplo que tienen restos fosfonato unidos a los grupos alquilo aplicables para su uso en las composiciones de tratamiento de superficie de la presente invención incluyen ácido metilfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido n-propilfosfónico, ácido isopropilfosfónico, ácido n-butilfosfónico, ácido iso-butilfosfónico, ácido *terc*-butilfosfónico, ácidos pentilfosfónicos, ácidos hexilfosfónicos, ácidos heptilfosfónicos, ácido n-octilfosfónico, ácido n-decilfosfónico, ácido n-dodecilfosfónico, ácido n-tetradecilfosfónico, ácido n-hexadecilfosfónico, ácido n-octadecilfosfónico, sus sales y sus ésteres. Los compuestos de óxido de fósforo de ejemplo que tienen restos de fosfonato unidos a los otros tipos de hidrocarbilo aplicables para su uso en las composiciones de tratamiento de superficie de la presente invención incluyen ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido (2-isopropilfenil)fosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido (*orto*-tolil)fosfónico, ácido (*meta*-tolil)fosfónico, ácido (*para*-tolil)fosfónico, ácido (4-etilfenil)fosfónico, ácido (2,3-xilil)fosfónico, ácido (2,4-xilil)fosfónico, ácido (2,5-xilil)fosfónico, ácido (3,4-xilil)fosfónico, ácido (3,5-xilil)fosfónico, sus sales y sus ésteres. Entre los compuestos adecuados están, por ejemplo, ácido decilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido vinilfosfónico y una nafta de petróleo 10 (ZC-026) de Zip-Chem Products (Morgan Hill, California).

El compuesto de óxido de fósforo puede añadirse a las composiciones de tratamiento de superficie de la presente invención a una concentración entre el 0,01 % en peso (0,1 g/l) y el 10 % en peso (aproximadamente 100 g/l), preferentemente entre el 0,1 % en peso (1 g/l) y el 5 % en peso (50 g/l), más preferentemente entre el 0,1 % en peso (1 g/l) y el 2 % en peso (20 g/l), tal como el 1 % en peso (10 g/l). El compuesto de óxido de fósforo se añade preferentemente a la composición en al menos el 0,01 % en peso (0,1 g/l) para conseguir un recubrimiento rápido. La concentración máxima del 10 % en peso (100 g/l) se determina mediante la solubilidad del compuesto de óxido de fósforo y, por tanto, puede ser superior o inferior a la cantidad indicada dependiendo de la identidad del compuesto de óxido de fósforo. En una composición preferida, el compuesto es ácido n-octadecilfosfónico añadido en una concentración entre el 0,2 % en peso (2,0 g/l) y el 2 % en peso (20,0 g/l), por ejemplo, el 1 % en peso (10 g/l) o 12,4 g/l.

La composición para el tratamiento de superficie de la presente invención comprende adicionalmente un compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno, tal como una amina o heterociclo aromático que comprende nitrógeno. La amina y/o heterociclo aromático que comprende nitrógeno se añade a la composición de tratamiento de superficie para reaccionar y proteger el sustrato de cobre o aleación de cobre, aunque las capas superiores de metal precioso ultrafinas se caracterizan por una porosidad aumentada (véase la Figura 1), la capa inferior de metal base también puede caracterizarse por un determinado grado de porosidad. En consecuencia, se ha observado que pueden existir poros continuos a través de la capa superior de metal precioso y el metal base. Consúltese la FIG. 3 para una representación de los poros que penetran hasta el sustrato de cobre o aleación de cobre. Las capas inferiores de metal base porosas y las capas superiores de metal precioso caracterizadas por poros que penetran en el sustrato de cobre o aleación de cobre son ineficaces para inhibir la difusión del cobre desde el sustrato a la superficie y son ineficaces para proteger el cobre de la corrosión. En consecuencia, con el tiempo, los óxidos de cobre (I) y (II) pueden formar y cubrir las superficies de conectores electrónicos y sustratos de PCI. La formación grave de óxido puede hacer que los conectores electrónicos sean no conductores e inútiles para su fin previsto. Véase la FIG. 4 para ejemplos de conectores electrónicos que muestran una cobertura de superficie ligera (A), moderada (B), grave (C) y total (D) de óxidos de cobre que se desarrolló durante su vida útil y que puede atribuirse a los recubrimientos de superficie metálicos porosos.

Debido a problemas relacionados con la porosidad de la capa inferior de metal base, el tratamiento de superficie del conector electrónico con una composición que comprende un compuesto de óxido de fósforo puede ser insuficiente para evitar la cobertura de óxido de cobre relacionada con la corrosión de la superficie del componente. En consecuencia, las composiciones de la presente invención comprenden adicionalmente un compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno, tal como una amina o un heterociclo aromático que comprende nitrógeno, que reacciona con el sustrato de cobre o aleación de cobre y rellena los poros en la capa inferior de metal base. El bloqueo de poros usando aminas y/o heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno proporciona una protección adicional contra la difusión de cobre a la superficie del conector electrónico. Los iones de cobre pueden formar complejos con compuestos que comprenden amina y grupo funcional heterocíclico. Algunos de estos complejos, tales como el complejo entre iones de cobre y benzotriazol, son insolubles. Sin pretender quedar ligado a una teoría particular, se cree que tras la exposición de la superficie de cobre o aleación de cobre, los iones de cobre (I) sobre la superficie de cobre y los iones de cobre (II) en solución forman complejo con el nitrógeno en el heterociclo aromático. Estos complejos precipitan sobre la superficie de cobre, formando una película protectora sobre las áreas expuestas del cobre o aleación de cobre. Como alternativa, sin pretender quedar ligado a una teoría particular, también se cree que un par de electrones en el grupo funcional amina forma un enlace nitrógeno-cobre, formando de este modo una película monocapa autoensamblada sobre la capa conductora de cobre, en la que la película comprende el átomo de nitrógeno de la amina unida a la superficie de cobre.

En una realización, la amina es una amina primaria, amina secundaria o una amina terciaria que tiene la siguiente estructura general (III):



Estructura (III)

en la que R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene entre un carbono átomo y 24 átomos de carbono, y al menos uno de entre R_1 , R_2 y R_3 es un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y 24 átomos de carbono. El hidrocarbilo comprende preferentemente entre seis átomos de carbono y 18 átomos de carbono. El hidrocarbilo puede estar sustituido o sin sustituir. Los sustituyentes típicos incluyen grupos alquilo ramificados de cadena de carbono corta, que tienen normalmente de uno a cuatro átomos de carbono, es decir, sustituyentes metilo, etilo, propilo y butilo y grupos aromáticos tales como fenilo, naftenilo, 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 preferida, uno de entre R_1 , R_2 y R_3 es un hidrocarbilo sin sustituir y un alquilo de cadena lineal, mientras que dos de entre R_1 , R_2 y R_3 son hidrógeno, puesto que una amina primaria que comprende un alquilo de cadena lineal consigue mejor una monocapa autoensamblada densamente compactada deseable sobre una superficie de cobre. Los ejemplos de aminas primarias aplicables para su uso en la composición de la presente invención, individualmente o en combinación, incluyen aminoetano, 1-aminopropano, 2-aminopropano, 1-aminobutano, 2-aminobutano, 1-amino-2-metilpropano, 2-amino-2-metilpropano, 1-aminopentano, 2-aminopentano, 3-aminopentano, neo-pentilamina, 1-aminohexano, 1-aminoheptano, 2-aminoheptano, 1-aminooctano, 2-aminooctano, 1-aminononano, 1-aminodecano, 1-aminododecano, 1-aminotridecano, 1-aminotetradecano, 1-aminopentadecano, 1-aminohexadecano, 1-aminoheptadecano y 1-aminooctadecano.

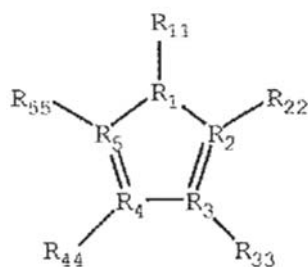
En otra realización, dos de entre R_1 , R_2 y R_3 son hidrocarbilos sin sustituir y alquilos de cadena lineal, mientras que uno de entre R_1 , R_2 y R_3 son hidrógeno, de manera que la amina es una amina secundaria. Las aminas secundarias de ejemplo aplicables para su uso en la composición de la presente invención, individualmente o en combinación con otras aminas, incluyen dietilamina, dipropilaminas, dibutilaminas, dipentilaminas, dihexilaminas, diheptilaminas, dioctilaminas, dinonilaminas, didecilaminas, diundecilaminas, didodecilaminas, ditridecilaminas, ditetradecilaminas, dihexadecilaminas, dioctadecilaminas y otros.

Las aminas terciarias, en las que todos los R_1 , R_2 y R_3 son hidrocarbilos sin sustituir y alquilos de cadena lineal, incluyen trietilamina, tripropilaminas, tributilaminas, tripentilamina, trihexilaminas, triheptilaminas, trioctilaminas, trinonilaminas, tridecilaminas, triundecilaminas, tridodecilaminas, tritridecilaminas, tritetradecilaminas, trihexadecilaminas, trioctadecilaminas y otros.

También son aplicables moléculas funcionales orgánicas que comprenden dos o más aminas, tales como etilendiamina, 2-(diisopropilamino) etilamina, *N,N'*-dietiletilendiamina, *N*-isopropiletilendiamina, *N*-metiletilendiamina, *N,N*-dimetiletilendiamina, 1-dimetilamino-2-propilamina, 3-(dibutilamino)propilamina, 3-(dietilamino)propilamina, 3-(dimetilamino)-1-propilamina, 3-(metilamino)propilamina, *N*-metil-1,3-diaminopropano, *N,N*-dietil-1,3-propanodiamina y otros.

En otra realización, el grupo funcional orgánico que interactúa con y protege las superficies de cobre es un heterociclo aromático que comprende nitrógeno. Se cree que los heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno protegen adicionalmente las superficies de cobre mediante interacción con los iones de cobre (I) sobre la superficie de la capa conductora de cobre. La interacción con los iones de cobre (I) forma una película que comprende organometálicos a base de cobre (I) insolubles que precipitan sobre la superficie de la capa conductora de cobre. También se cree que este precipitado es otro mecanismo mediante el cual las aminas, en particular las aminas aromáticas heterocíclicas, forman una película orgánica protectora sobre la superficie de la capa conductora de cobre.

Los heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno adecuado para el uso en la composición de la presente invención comprenden nitrógeno en un anillo de 5 miembros (azoles). Los 5 miembros pueden condensarse con otro anillo aromático de 5 o 6 miembros, que también puede ser un anillo heterocíclico que comprende un átomo de nitrógeno. Adicionalmente, el heterociclo aromático puede comprender uno o más átomos de nitrógeno y, normalmente, el heterociclo aromático comprende entre uno y cuatro átomos de nitrógeno. Los azoles pueden tener la siguiente estructura general (IV):

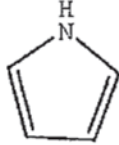
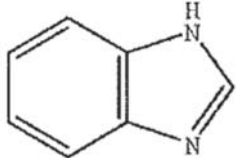
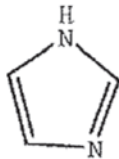
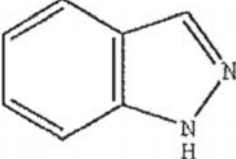
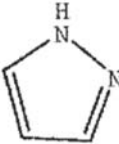
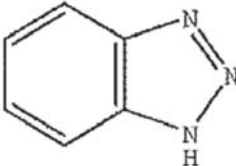
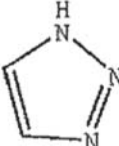
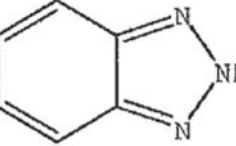
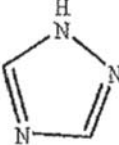
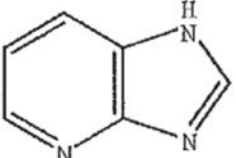
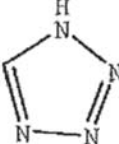
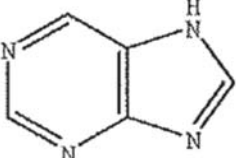
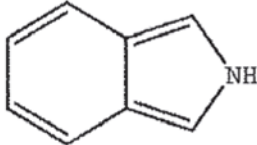
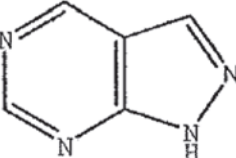
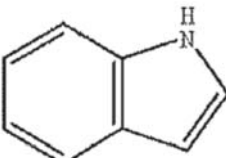
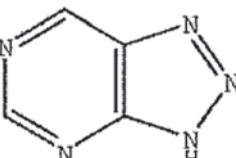


Estructura (IV)

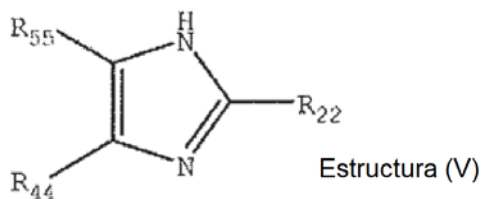
- en la que cada uno de entre R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ es un átomo seleccionado entre el grupo que consiste en carbono y nitrógeno, en la que entre uno y cuatro de entre los grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son nitrógeno y entre uno y cuatro de
- 5 entre los grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son carbono; y R₁₁, R₂₂, R₃₃, R₄₄ y R₅₅ se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, carbono (por ejemplo, alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo), azufre (por ejemplo, sulfhidrilo o tioéter), oxígeno (por ejemplo, hidroxilo o alcoxi), nitrógeno (por ejemplo, amino o nitro) y haluro (por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro).
- 10 Uno cualquiera o más de entre R₁₁, R₂₂, R₃₃, R₄₄ y R₅₅ de la estructura (IV) pueden 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. El grupo alifático puede estar sustituido o sin sustituir. El grupo alifático puede ser de cadena ramificada o de cadena lineal. A menos que se indique lo contrario, un grupo alifático sustituido está sustituido con al menos un átomo distinto de carbono, incluyendo restos en los que un átomo de cadena de carbono está sustituido con un heteroátomo tal como nitrógeno,
- 15 oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre o un átomo de halógeno. El grupo alifático puede estar sustituido con uno o más de entre los siguientes sustituyentes: halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, ariloxi, hidrox, hidrox protegido, hidroxicarbonilo, ceto, acilo, aciloxi, nitro amino, amido, nitro fosfona, ciano, tiol, cetales, acetales, ésteres y éteres.
- 20 En la estructura (IV), cualquier par de R₁₁, R₂₂, R₃₃, R₄₄ y R₅₅ consecutivos (por ejemplo, R₁₁ y R₂₂ o R₂₂ y R₃₃) pueden junto con los átomos de carbono o nitrógeno a los que están unidos formar un cicloalquilo sustituido o sin sustituir o grupo arilo sustituido o sin sustituir con el par correspondiente de R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ consecutivos (por ejemplo, R₁₁ y R₂₂ forman un anillo con R₁ y R₂) de manera que el anillo definido por los grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ se condense con otro anillo. Este anillo puede comprender uno o dos átomos de nitrógeno. Preferentemente, los R₁₁,
- 25 R₂₂, R₃₃, R₄₄ y R₅₅ consecutivos y los correspondientes R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ consecutivos forman un anillo aromático de seis miembros. El grupo arilo puede estar sustituido. A menos que se indique lo contrario, un grupo arilo sustituido está sustituido con al menos un átomo distinto de carbono, incluyendo restos en los que un átomo de cadena de carbono está sustituido con un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre o un átomo de halógeno. El arilo puede estar sustituido con uno o más de entre los siguientes sustituyentes: halógeno,
- 30 heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, ariloxi, hidrox, hidrox protegido, hidroxicarbonilo, ceto, acilo, aciloxi, nitro amino, amido, nitro fosfona, ciano, tiol, cetales, acetales, ésteres y éteres.
- En una realización, el azol de estructura (IV) no está sustituido. Los azoles sin sustituir de ejemplo aplicables para su uso en la composición de la presente invención se muestran en la Tabla 1, incluyendo pirrol (1*H*-azol); imidazol (1,3-
- 35 diazol); pirazol (1,2-diazol); 1,2,3-triazol; 1,2,4-triazol; tetrazol; isoindol; bencimidazol (1,3-benzodiazol); indazol (1,2-benzodiazol); 1*H*-benzotriazol; 2*H*-benzotriazol; imidazo[4,5-*b*]piridina; indol (1*H*-benzo[*b*]pirrol); purina (7*H*-imidazo(4,5-*d*)pirimidina); pirazolo[3,4-*d*]pirimidina; y triazolo[4,5-*d*]pirimidina. Los azoles sin sustituir preferidos incluyen imidazol, triazol, pirazol, bencimidazol, purina, imidazo[4,5-*b*]piridina y benzotriazol. Entre estos, se prefiere en particular el bencimidazol.

40

Tabla 1. Azoles

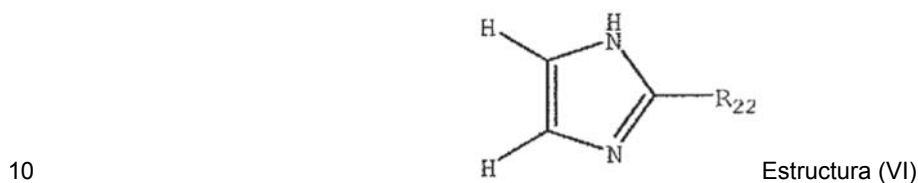
Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
Pirrol (1 <i>H</i> -azol)		Bencimidazol (1,3-benzodiazol)	
Imidazol (1,3-diazol)		Indazol (1,2-benzodiazol)	
Pirazol (1,2-diazol)		1 <i>H</i> -Benzotriazol	
1,2,3-triazol		2 <i>H</i> -Benzotriazol	
1,2,4-triazol		Imidazo[4,5- <i>b</i>]piridina	
Tetrazol		Purina (7 <i>H</i> -imidazo(4,5- <i>d</i>)pirimidina)	
Isoindol		Pirazolo[3,4- <i>d</i>]pirimidina	
Indol (1 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]pirrol)		Triazolo[4,5- <i>d</i>]pirimidina	

5 En una realización, el azol de estructura (IV) es un azol sustituido. Es decir, uno o más de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono y/o átomos de nitrógeno presentes en cualquiera de los azoles cuyas estructuras se muestran en la Tabla 1 anterior pueden estar sustituidos con un grupo funcional como se ha descrito anteriormente en relación con la Estructura IV y, por tanto, son derivados de los azoles que se muestran en la Tabla 1. En una realización, el compuesto de azol es un imidazol sustituido, que tiene la siguiente estructura general (V):



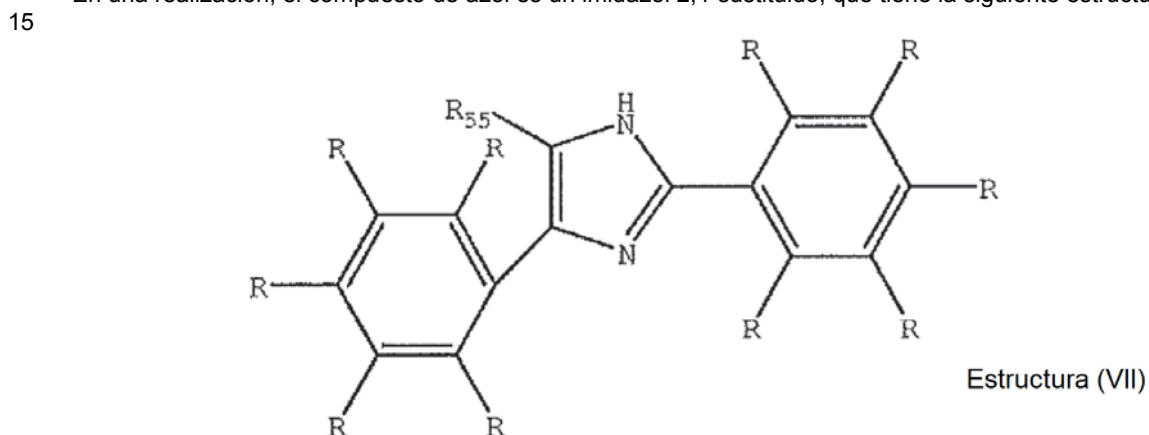
5 en la que R₂₂, R₄₄ y R₅₅ son como se han definido en relación con la estructura (IV).

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



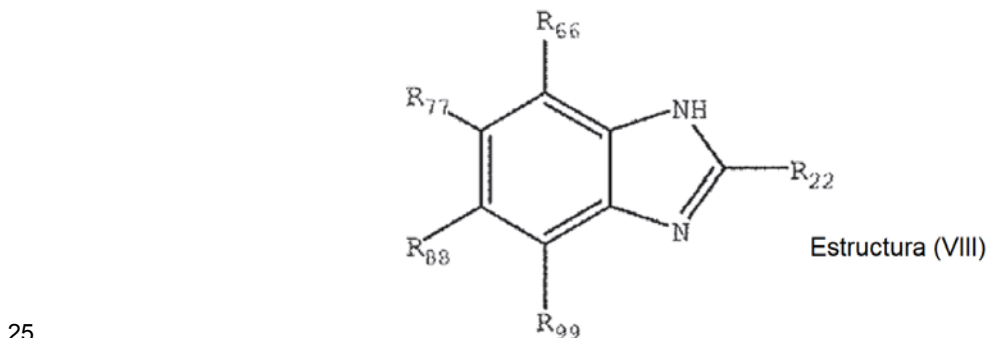
10 en la que R₂₂ es como se ha definido en relación con la estructura (IV).

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



20 en la que R₅₅ 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.

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



25 en la que

R₂₂ es como se ha definido en relación con estructura (IV); y R₆₆, R₇₇, R₈₈ y R₉₉ se seleccionan

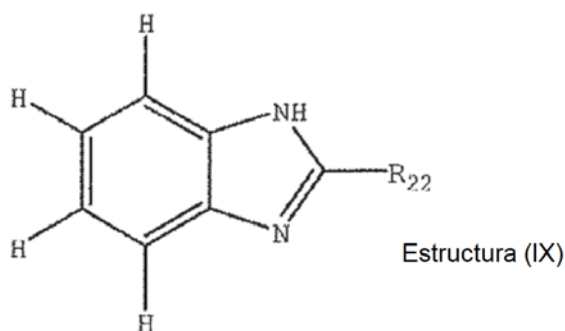
independientemente entre hidrógeno, haluro, nitro e hidrocarbilo sustituido o sin sustituir, alcoxi sustituido o sin sustituir, amino sustituido o sin sustituir y ciano.

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

10 Además, el hidrocarbilo sustituido o sin sustituir puede seleccionarse 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 normalmente tiene de uno a aproximadamente veinticinco átomos de carbono, más normalmente 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, *tert*-butilo, un pentilo, un hexilo, un heptilo, fenilo o bencilo. Los sustituyentes típicos en el hidrocarbilo sustituido incluyen nitro, amino, haluro, ciano, carbonilo, carboxilo, hidroxilo y alcoxi. Un sustituyente preferido es haluro, que puede ser cloruro, bromuro o yoduro. Preferentemente, el sustituyente haluro es cloruro.

15 Adicionalmente, el alcoxi sustituido o sin sustituir y el amino sustituido y sin sustituir tienen normalmente de uno a veinticinco átomos de carbono, más normalmente de uno a doce átomos de carbono, tal como de uno a seis átomos de carbono. Los sustituyentes típicos en el alcoxi sustituido y la amina sustituida incluyen nitro, amino, haluro, ciano, carbonilo, carboxilo, hidroxilo y alcoxi.

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



25 en la que R₂₂ es como se ha definido en relación con la estructura (IV).

30 Los azoles sustituidos de ejemplo incluyen 2-(3,4-diclorobencil)-bencimidazol; 2-bromobencil bencimidazol; 2-bromofenil bencimidazol; 2-bromoetilfenil bencimidazol; 2-clorobencil bencimidazol; 2-clorofenil bencimidazol; y 2-cloroetilfenil bencimidazol.

35 El compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno, es decir, amina o heterociclo aromático que comprende nitrógeno, puede estar presente en la composición a una concentración de al menos el 0,01 % en peso (0,1 g/l). Normalmente, 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 del 10 % en peso (100 g/l). El compuesto orgánico puede estar presente en la composición a una concentración de hasta el límite de solubilidad, de manera que la concentración pueda ser superior o inferior al 10 % en peso. En consecuencia, el compuesto orgánico que contiene nitrógeno puede añadirse a las composiciones de tratamiento de superficie de la presente invención a una concentración entre el 0,01 % en peso (0,1 g/l) y el 10 % en peso (100 g/l), preferentemente entre el 40 0,1 % (1 g/l) en peso y el 1,0 % en peso (10 g/l). La concentración es normalmente igual o superior a esta concentración mínima para conseguir una cobertura adecuada del sustrato para la protección contra la corrosión. Normalmente, la concentración del compuesto orgánico que contiene nitrógeno es de al menos 1,0 g/l, más normalmente de al menos 2,0 g/l. En consecuencia, la concentración puede estar entre 0,1 g/l y el límite de solubilidad en la composición, normalmente entre 1,0 g/l y 10 g/l, más normalmente entre 2,0 g/l y 10 g/l, tal como 45 3 g/l.

50 En una realización preferida, la composición de tratamiento de superficie comprende adicionalmente un compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene azufre. Los compuestos orgánicos que comprenden grupos funcionales que contienen azufre incluyen tioles (mercaptanos), disulfuros, tioéteres, tioaldehídos y tiocetonas. Sin pretender quedar ligado a una teoría particular, se cree que un par de electrones del átomo de azufre forma un enlace azufre-metal precioso, por lo que una película orgánica protectora se autoensambla sobre la capa de recubrimiento de metal precioso, en la que la película comprende un monocapa autoensamblada que comprende una molécula orgánica que comprende el átomo de azufre unido a la superficie del metal precioso. En una 55 realización, el sustrato de cobre se recubre con una capa de recubrimiento de plata depositada mediante, por ejemplo, recubrimiento 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 se recubre con una capa de recubrimiento de oro depositada mediante, por ejemplo, recubrimiento de desplazamiento por inmersión, y el átomo de azufre presente en la molécula orgánica forma un enlace azufre-oro. El compuesto que contiene azufre normalmente comprende un componente orgánico que potencia la eficacia de la película protectora orgánica al hacer que la película sea más hidrófoba y, por tanto, más capaz de repeler el agua y la humedad ambiental.

En una realización, el compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene azufre es un tiol. Los tioles tienen la siguiente estructura general (X):

10 R_1-S-H Estructura (X)

en la que R_1 es un hidrocarbilo (es decir, alquilo, alquenilo, alquinilo) que tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono, un arilo que tiene de cinco a catorce átomos de carbono o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono y el arilo tiene de cinco a catorce átomos de carbono. El hidrocarbilo comprende preferentemente entre aproximadamente seis átomos de carbono y 18 átomos de carbono. El arilo comprende preferentemente entre cuatro y diez átomos de carbono. El arilo puede comprender un anillo de cinco miembros o un anillo de seis miembros o un sistema condensado de dos anillos 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 típicos incluyen grupos alquilo ramificados de cadena de carbono corta, que tienen normalmente de uno a cuatro átomos de carbono, es decir, sustituyentes metilo, etilo, propilo y butilo, y grupos aromáticos tales como fenilo, naftenilo, y heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno, oxígeno y azufre. Otros sustituyentes incluyen aminas, tioles, carboxilatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos, sulfonatos, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, hidroxi protegido, ceto, acilo, aciloxi, nitro ciano, ésteres y éteres.

25 En una realización, el R_1 de la estructura (X) es el hidrocarbilo y el tiol es un alquil tiol, un alquenil tiol o un alquinil tiol. Los ejemplos de dichos hidrocarbilo tioles aplicables para su uso en la composición de la presente invención incluyen, individualmente o en combinación, etanolol; 1-propanodiol; 2-propanodiol; 2-propeno-1-tiol; 1-butanolol; 2-butanolol; 2-metil-1-propanolol; 2-metil-2-propanolol; 2-metil-1-butanolol; 1-pentanolol; 2,2-dimetil-1-propanolol; 30 1-hexanolol; 1,6-hexanodiolol; 1-heptanolol; 2-etilhexanolol; 1-octanolol; 1,8-octanodiolol; 1-nonanolol; 1,9-nonanodiolol; 1-decanolol; 1-adamantanolol; 1,11-undecanodiolol; 1-undecanolol; 1-dodecatiolol; *terc*-dodecilmercaptano; 1-tridecanolol; 1-tetradecanolol; 1-pentadecanolol; 1-hexadecanolol, 1-heptadecanolol; 1-octadecanolol; 1-nonadecanolol; y 1-icosanolol. En una realización preferida, el R_1 es hidrocarbilo, no está sustituido con otros grupos y es un alquilo de cadena lineal, puesto que el alquilo de cadena lineal consigue mejor una monocapa autoensamblada densamente compactada sobre el recubrimiento de superficie de metal precioso.

En otra realización preferida, el R_1 comprende el arilo o el arilhidrocarbilo. Los aril y arilhidrocarbilo tioles también consiguen monocapas autoensambladas densamente compactadas hidrófobas sobre el recubrimiento de superficie de metal precioso. Los aril y arilhidrocarbilo tioles de ejemplo aplicables para su uso en la composición de la presente invención incluyen, individualmente o en combinación, bencenolol; 2-metilbencenolol; 3-metilbencenolol; 4-metilbencenolol; 2-etilbencenolol; 3-etilbencenolol; 4-etilbencenolol; 2-propilbencenolol; 3-propilbencenolol; 4-propilbencenolol; 2-*terc*-butilbencenolol; 4-*terc*-butilbencenolol; 4-pentilbencenolol; 4-hexilbencenolol; 4-heptilbencenolol; 4-octilbencenolol; 4-nonilbencenolol; 4-decilbencenolol; bencil mercaptano; 2,4-xilenolol, furfural mercaptano; 1-naftalenolol; 2-naftalenolol; y 4,4'-dimercaptobifenilo.

45 En una realización, el compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene azufre es un disulfuro. Los disulfuros pueden formarse mediante la oxidación de dos tioles y pueden tener la siguiente estructura (XI):

50 $R_1-S-S-R_2$ Estructura (XI)

en la que R_1 y R_2 son cada uno independientemente un hidrocarbilo (es decir, alquilo, alquenilo, alquinilo) que tiene entre uno átomo de carbono y 24 átomos de carbono, un arilo que tiene entre cinco y catorce átomos de carbono o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono y el arilo tiene de cinco a catorce átomos de carbono. El hidrocarbilo comprende preferentemente entre seis átomos de carbono y 18 átomos de carbono. El arilo comprende preferentemente entre cuatro y diez átomos de carbono. El arilo puede comprender un anillo de cinco miembros o anillo de seis miembros o un sistema condensado de dos anillos 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. El arilo y el hidrocarbilo pueden estar sustituidos o sin sustituir. Los sustituyentes típicos incluyen grupos alquilo ramificados de cadena de carbono corta, que tienen normalmente de uno a cuatro átomos de carbono, es decir, sustituyentes metilo, etilo, propilo y butilo y grupos aromáticos tales como fenilo, naftenilo, y heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno, oxígeno y azufre. Otros sustituyentes incluyen aminas, tioles, carboxilatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos, sulfonatos, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, hidroxi protegido, ceto, acilo, aciloxi, nitro ciano, ésteres y éteres.

65 En una realización, R_1 y R_2 son cada uno hidrocarbilo y el disulfuro es un di-alquil tiol, un di-alquenil tiol o un di-alquinil tiol. Los disulfuros de ejemplo aplicables para su uso en la composición de la presente invención incluyen,

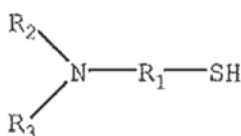
individualmente o en combinación, disulfuro de dietilo, disulfuro de di-n-propilo, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de dialilo, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-sec-butilo, disulfuro de diisobutilo, disulfuro de di-*terc*-butilo, disulfuro de di-n-pentilo, disulfuro de di-neopentilo, disulfuro 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-undecilo, 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-hepta-decilo, disulfuro de di-n-octadecilo, disulfuro de di-n-nonadecilo y disulfuro de di-n-icosilo, entre otros. En una realización preferida, los hidrocarbilos R₁ y R₂ no están sustituidos con otros grupos y son alquilos de cadena lineal, puesto que los alquilos de cadena lineal consiguen mejor una monocapa autoensamblada densamente compactada sobre el recubrimiento de superficie de metal precioso.

En otra realización preferida, R₁ y R₂ son cada uno el arilo o el arilhidrocarbilo. Se cree que el enlace azufre-azufre puede romperse más fácilmente para los disulfuros aromáticos, de manera que el átomo de azufre esté más fácilmente disponible para unirse a plata u oro. Los disulfuros de arilo y arilhidrocarbilo también consiguen monocapas autoensambladas densamente compactadas hidrófobas sobre el recubrimiento de superficie de metal precioso. Los disulfuros de arilo y arilhidrocarbilo de ejemplo aplicables para su uso en la composición de la presente invención incluyen, individualmente o en combinación, disulfuro de dibencilo, disulfuro de ditienilo y disulfuro de 2-naftilo.

La molécula orgánica que comprende al menos un grupo funcional que interactúa con y protege superficies de metal precioso puede añadirse a la composición de la presente invención a una concentración entre el 0,01 % en peso (0,1 g/l) y el 10 % en peso (100 g/l), preferentemente entre el 0,1 % en peso (1,0 g/l) y el 1,0 % en peso (10 g/l). El compuesto que contiene azufre se añade a la composición en al menos 0,1 g/l para conseguir una cobertura y protección adecuadas del recubrimiento de superficie. La concentración máxima de 100 g/l es una estimación basada en la solubilidad del compuesto y, por tanto, puede ser superior o inferior a la cantidad establecida dependiendo de la identidad del compuesto que contiene azufre. En una composición preferida, 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 0,5 g/l y 10,0 g/l, por ejemplo, 5,0 g/l.

En una realización alternativa, el grupo funcional que contiene nitrógeno y el grupo funcional que contiene azufre se encuentran en la misma molécula, lo que hace que la molécula sea una molécula multifuncional. Dicho de otra manera, el compuesto orgánico que comprende el grupo funcional que contiene nitrógeno comprende adicionalmente un grupo funcional que contiene azufre.

En una realización, la molécula multifuncional comprende un grupo funcional que comprende nitrógeno y un tiol. El grupo funcional que contiene nitrógeno puede ser una amina o un heterociclo aromático que comprende nitrógeno. En general, la molécula multifuncional comprende un grupo de enlace de hidrocarbilo que une el grupo funcional que contiene nitrógeno y el tiol a través de una cadena de hidrocarbilo y tiene una estructura general (XII):



Estructura (XII)

en la que R₁ es un hidrocarbilo (es decir, alquilo, alqueno, alquino) que tiene entre uno átomo de carbono y 24 átomos de carbono, un arilo que tiene entre cinco y catorce átomos de carbono o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono y el arilo tiene de cinco a catorce átomos de carbono. El R₂ y R₃ son cada uno independientemente, un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno o un átomo de hidrógeno. Cuando el R₂ y R₃ son el átomo de carbono o el átomo de nitrógeno, los átomos son normalmente parte de un grupo funcional. Por ejemplo, cuando uno o ambos R₂ y R₃ son átomos de carbono, pueden definir un grupo hidrocarbilo (por ejemplo, aminas secundarias y terciarias) o pueden ser parte de un anillo arilo (por ejemplo, anillos aromáticos heterocíclicos que comprenden nitrógeno, tales como imidazol, benzimidazol y otros). Cuando uno o ambos R₂ y R₃ son átomos de nitrógeno, el grupo funcional que contiene nitrógeno es normalmente parte de un anillo aromático heterocíclico, tal como indazol (1,2-benzodiazol), 1H-benzotriazol y 2H-benzotriazol, entre otros.

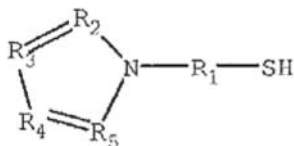
La cadena de carbono del hidrocarbilo R₁ puede comprender entre aproximadamente uno y aproximadamente 24 átomos de carbono. En realizaciones en las que el grupo funcional que contiene nitrógeno es una amina, la cadena de carbono R₁ comprende más normalmente entre seis y 24 átomos de carbono, más normalmente entre 12 y 18 átomos de carbono. En realizaciones en las que el grupo funcional que contiene nitrógeno es un heterociclo aromático que comprende nitrógeno, el enlace de hidrocarbilo R₁ es normalmente más corto, tal como de entre un átomo de carbono y seis átomos de carbono, más normalmente entre un átomo de carbono y cuatro átomos de carbono. La cadena de carbono del hidrocarbilo R₁ puede estar sustituida o sin sustituir. Los sustituyentes típicos incluyen grupos alquilo ramificados de cadena de carbono corta, que tienen normalmente de uno a cuatro átomos de carbono, es decir, sustituyentes metilo, etilo, propilo y butilo y grupos aromáticos tales como fenilo, naftenilo, 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 preferida, el hidrocarbilo R_1 no está sustituido con otros grupos, ya que los hidrocarburos de cadena lineal consiguen mejor la monocapa autoensamblada densamente compactada deseable sobre las superficies de plata y cobre.

5 En una realización, la molécula multifuncional definida por la estructura (XII) comprende una amina y un tiol. La amina puede ser una amina primaria (R_1 es un hidrocarbilo y R_2 y R_3 son ambos hidrógeno), una amina secundaria (R_1 es un hidrocarbilo y uno de entre R_2 y R_3 es un hidrocarbilo mientras que el otro de entre R_2 y R_3 es hidrógeno) o una amina terciaria (R_1 , R_2 y R_3 son cada uno hidrocarbilo). Las moléculas multifuncionales de ejemplo que
10 comprenden una amina y un tiol incluyen cisteína, metionina, 2-aminoetanotiol (cisteamina), 3-aminopropanotiol, 4-aminobutanotiol, 5-aminopentanotiol, 6-aminohexanotiol, 8-aminooctanotiol, 8-aminooctanotiol, 10-aminodecanotiol y 12-aminododecanotiol. Los grupos multifuncionales que comprenden hidrocarburos de cadena relativamente larga pueden tener el grupo funcional amino en ubicaciones distintas del extremo opuesto de la cadena hidrocarbonada del grupo tiol. Por ejemplo, los aminododecanotioles aplicables incluyen aquellos en los que el grupo funcional amino se ubica en cualquiera de los carbonos en la cadena hidrocarbonada.

En una realización, la molécula multifuncional definida por la estructura (XII) comprende un heterociclo aromático que comprende nitrógeno y un tiol. En una realización, el átomo de nitrógeno, R_2 y R_3 de la estructura (XII) y otros dos átomos forman un anillo heterocíclico aromático de 5 miembros. Los otros dos átomos en el anillo de 5 miembros pueden ser átomos de carbono o átomos de nitrógeno. El anillo heterocíclico aromático de 5 miembros puede estar sin condensar (es decir, un pirrol, un imidazol, un pirazol, un triazol o un tetrazol) o puede estar condensado con un anillo de seis miembros (es decir, un isoindol, un indol, un bencimidazol, un indazol, un benzotriazol, una purina o una imidazo[4,5-b]piridina). Véase la Tabla 1 anterior. La molécula multifuncional puede tener la estructura general (XIII):

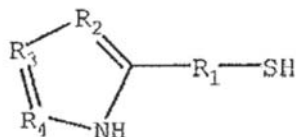
25



Estructura (XIII)

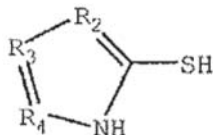
en la que R_1 es hidrocarbilo (es decir, alquilo, alqueno, alquino) y R_2 , R_3 , R_4 , R_5 son nitrógeno, azufre o carbono. La cadena de carbono del hidrocarbilo R_1 puede comprender entre uno y 24 átomos de carbono, dos y aproximadamente 24 átomos de carbono, normalmente entre seis y 24 átomos de carbono, más normalmente entre 12 y 18 átomos de carbono. Cualquiera de entre la cadena de carbono del hidrocarbilo, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 pueden estar sustituidos o sin sustituir. Los sustituyentes típicos incluyen grupos alquilo ramificados de cadena de carbono corta, que tienen normalmente de uno a cuatro átomos de carbono, es decir, sustituyentes metilo, etilo, propilo y butilo y grupos aromáticos tales como fenilo, naftenilo, 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 preferida, el hidrocarbilo R_1 no está sustituido con otros grupos, ya que los hidrocarburos de cadena lineal consiguen mejor la monocapa autoensamblada densamente compactada deseable sobre las superficies de plata y cobre.

40 En otra realización, el átomo de nitrógeno, el R_1 y R_2 de la estructura (XII) y otros dos átomos forman un anillo heterocíclico aromático de 5 miembros. Como alternativa, el R_1 y R_3 de la estructura (XII) y otros dos átomos forman un anillo heterocíclico aromático de 5 miembros. Los otros dos átomos en el anillo de 5 miembros pueden ser átomos de carbono o átomos de nitrógeno. El anillo heterocíclico aromático de 5 miembros puede estar sin condensar (es decir, un pirrol, un imidazol, un pirazol, un triazol o un tetrazol) o puede estar condensado con un
45 anillo de seis miembros (es decir, un isoindol, un indol, un bencimidazol, un indazol, un benzotriazol, una purina o una imidazo[4,5-b]piridina). Véase la Tabla 1 anterior. En esta realización, la molécula multifuncional puede tener cualquiera de las estructuras generales (XIVa) a (XIVd):

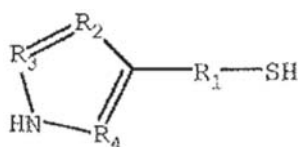


Estructura (XIVa)

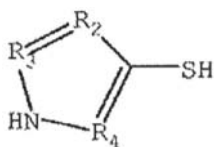
50



Estructura (XIVb)



Estructura (XIVc)



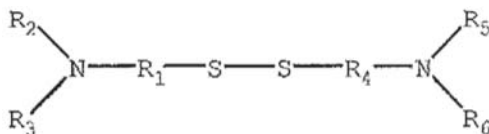
Estructura (XIVd)

- 5 en la que R₁ es hidrocarbilo y R₂, R₃ y R₄ son nitrógeno, azufre o carbono. La cadena de carbono del hidrocarbilo puede comprender entre uno y 24 átomos de carbono, entre dos y 24 átomos de carbono, normalmente entre seis y 24 átomos de carbono, más normalmente entre 12 y 18 átomos de carbono. Cualquiera de entre la cadena de carbono del hidrocarbilo, R₂, R₃ y R₄ puede estar sustituido o sin sustituir. Los sustituyentes típicos incluyen grupos alquilo ramificados de cadena de carbono corta, que tienen normalmente de uno a cuatro átomos de carbono, es
10 decir, sustituyentes metilo, etilo, propilo y butilo y grupos aromáticos tales como fenilo, naftenilo, 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, nitró ciano, ésteres y éteres. En una realización preferida, el hidrocarbilo R₁ no está sustituido con otros grupos, ya que los hidrocarburos de cadena lineal consiguen mejor la monocapa autoensamblada densamente compactada
15 deseable sobre las superficies de plata y cobre.

Las moléculas multifuncionales de ejemplo que comprenden un heterociclo aromático que comprende nitrógeno y un tiol para su uso en la composición anticorrosión y para su uso en una película protectora sobre superficies de plata y cobre de inmersión incluyen:

- 20 2-mercaptobencimidazol; 2-mercapto-5-metilbencimidazol; 2-mercapto-5-nitrobencimidazol; 5-amino-2-mercaptobencimidazol; 5-etoxi-2-mercaptobencimidazol; 5-(difluorometoxi)-2-mercapto-1*H*-bencimidazol; 2-mercapto-1-metilimidazol; 1-metil-1*H*-bencimidazol-2-tiol; 1-[2-(dimetilamino)etil]-1*H*-tetrazol-5-tiol, 1-(4-hidroxifenil)-1*H*-tetrazol-5-tiol; 1-(2-metoxifenil)-4-(4-nitrofenil)-1*H*-imidazol-2-tiol; 1-(2-metilfenil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-imidazol-2-tiol;
25 4-feniltiazol-2-tiol; 1*H*-1,2,4-triazol-3-tiol; 2-tiazolina-2-tiol; 4-amino-6-mercaptopirazol[3,4-*d*]pirimidina; 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol; 4-amino-5-(4-piridil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol; 4-amino-5-fenil-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol; 2-mercapto-5-metilamino-1,3,4-tiadiazol; 5-mercapto-1-metiltetrazol; 1-fenil-1*H*-tetrazol-5-tiol; y otras moléculas compatibles con el baño que tengan grupos funcionales azol y tiol.

- 30 En una realización, la molécula multifuncional comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno y un disulfuro. Esta molécula multifuncional es sustancialmente similar a la molécula que comprende un grupo funcional que comprende nitrógeno y el tiol, excepto porque dos tioles están unidos entre sí a través de un enlace disulfuro, -S-S-. En consecuencia, la molécula multifuncional puede tener la siguiente estructura general (XV):



Estructura (XV)

- 35 en la que R₁ y R₄ son hidrocarbilo (es decir, alquilo, alquenilo, alquinilo) que tiene entre uno átomo de carbono y 24 átomos de carbono, un arilo que tiene entre cinco y catorce átomos de carbono o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono y el arilo tiene de cinco a catorce átomos de carbono. Los R₂, R₃, R₅, R₆ son cada uno independientemente, un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno o un átomo de hidrógeno. Cuando los R₂, R₃, R₅, R₆ son el átomo de carbono o el átomo de nitrógeno, los átomos son normalmente parte de un grupo funcional. Por ejemplo, cuando uno o ambos R₂ y R₃ son átomos de carbono, pueden definir un grupo hidrocarbilo (por ejemplo, aminas secundarias y terciarias) o pueden ser parte de un anillo arilo (por ejemplo, anillos aromáticos heterocíclicos que comprenden nitrógeno, tales como imidazol, bencimidazol y otros). Cuando uno o ambos R₂ y R₃ son átomos de nitrógeno, el grupo funcional que contiene nitrógeno es normalmente parte de un anillo aromático heterocíclico, tal como indazol (1,2-benzodiazol), 1*H*-benzotriazol y 2*H*-benzotriazol, entre otros.
40

- La cadena de carbono del hidrocarbilo puede comprender entre aproximadamente uno y aproximadamente 24 átomos de carbono. En realizaciones en las que el grupo funcional que contiene nitrógeno es una amina, la cadena de carbono comprende más normalmente entre seis y 24 átomos de carbono, más normalmente entre 12 y 18 átomos de carbono. En realizaciones en las que el grupo funcional que contiene nitrógeno es un heterociclo
50

aromático que comprende nitrógeno, el enlace hidrocarbilo es normalmente más corto tal como de entre un átomo de carbono y seis átomos de carbono, más normalmente entre un átomo de carbono y cuatro átomos de carbono. La cadena de carbono del hidrocarbilo puede estar sustituida o sin sustituir. Los sustituyentes típicos incluyen grupos alquilo ramificados de cadena de carbono corta, que tienen normalmente de uno a cuatro átomos de carbono, es decir, sustituyentes metilo, etilo, propilo y butilo y grupos aromáticos tales como fenilo, naftenilo, y heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno, oxígeno y azufre. Otros sustituyentes incluyen aminas, tioles, carboxilatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos, sulfonatos, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, hidroxilo protegido, ceto, acilo, aciloxi, nitro ciano, ésteres y éteres. En una realización preferida, los hidrocarbilos R₁ y R₂ no están sustituidos con otros grupos, ya que los hidrocarburos de cadena lineal consiguen mejor la monocapa autoensamblada densamente compactada deseable sobre las superficies de plata y cobre.

Las moléculas de ejemplo que comprenden un grupo funcional que comprende nitrógeno y un disulfuro incluyen disulfuro de 2,2'-dipiridilo, disulfuro de 4,4'-dipiridilo, disulfuro de 2-aminofenilo, disulfuro de 4-aminofenilo, cistamina (habitualmente disponible como la sal de diclorhidrato), disulfuro de bis(2-aminoetilo), disulfuro de bis(3-aminopropilo), disulfuro de bis(4-aminobutilo), disulfuro de bis(5-aminopentilo), disulfuro de bis(6-aminohexilo), disulfuro de bis(7-aminoheptilo), disulfuro de bis(8-aminooctilo), disulfuro de bis(10-aminododecilo) y disulfuros con cadenas de carbono más largas.

La molécula multifuncional puede estar presente en la composición anticorrosión a una concentración típica de 3 g/l. La concentración está normalmente a esta concentración mínima para conseguir una cobertura adecuada del sustrato para la protección contra la corrosión. Normalmente, la concentración de la molécula multifuncional es de al menos 0,01 g/l, más normalmente de al menos 0,1 g/l, incluso más normalmente de al menos 1 g/l. La molécula multifuncional puede estar presente en la composición anticorrosión a una concentración de hasta su límite de solubilidad, normalmente de como máximo 100 g/l. Normalmente, la concentración de la molécula multifuncional es inferior a 10 g/l, más normalmente inferior a 6 g/l. En consecuencia, la concentración de la molécula multifuncional puede estar entre 0,1 g/l y 10 g/l, normalmente entre 1 g/l y 6 g/l, tal como en una realización 3 g/l.

En un ejemplo no de acuerdo con la invención, los compuestos de óxido de fósforo descritos anteriormente, los compuestos orgánicos que comprenden grupos funcionales que contienen nitrógeno (aminas y heterociclos aromáticos que comprenden nitrógeno) y opcionalmente, los compuestos orgánicos que comprenden grupos funcionales que contienen azufre (tioles y disulfuros) se disuelven en un sistema de disolventes orgánico. El disolvente tiene preferentemente una tensión superficial baja, de manera que la composición pueda cubrir adecuadamente la superficie del conector electrónico y los poros húmedos que puedan existir en la capa superior de metal precioso y la capa inferior de metal base. La humectación adecuada de los poros en estas capas metálicas de superficie es importante para la eficacia de la composición. Es decir, la humectación adecuada de los poros permite que los aditivos en la composición de tratamiento de superficie penetren en los poros y reaccionen con los óxidos de metal base y la superficie de los sustratos de cobre o aleación de cobre. Además, el disolvente es preferentemente un disolvente hidrófobo de manera que pueda disolver adecuadamente los componentes hidrófobos de la composición de tratamiento de superficie, en particular los ácidos n-alquil fosfónicos de cadena hidrocarbonada larga.

Los disolventes aplicables tienen preferentemente una tensión superficial inferior a 50 dinas/cm medida a 25 °C. (Conversión de unidades: 1 dina/cm = 1 nN/m; Ensayo convencional de tensión superficial ASTM D971). Preferentemente, la tensión superficial del disolvente es inferior a 45 dinas/cm medida a 25 °C, más preferentemente, la tensión superficial del disolvente es inferior a 40 dinas/cm medida a 25 °C, tal como inferior a 35 dinas/cm medida a 25 °C. Los disolventes de tensión superficial baja son ventajosos tanto desde el punto de vista de la solubilidad como desde el punto de vista de la humectación. Los disolventes de tensión superficial baja permiten que la composición de tratamiento de superficie de la presente invención penetre en cualquier poro que pueda estar presente sobre el recubrimiento de superficie metálica protector. Los disolventes preferidos incluyen disolventes ISOPAR®, aceites nafténicos, alcoholes tales como 2-octanol y el método de la invención comprende agua con tensioactivos añadidos.

Una clase de disolventes que tienen tensión superficial baja son los disolventes de aceite mineral parafínicos e isoparafínicos comercializados con el nombre comercial ISOPAR® (Exxon Mobil Corporation, Fairfax, VA). Los disolventes ISOPAR aplicables incluyen ISOPAR-C, ISOPARE, ISOPAR-G, ISOPAR-H, ISOPAR-K, ISOPAR-L, ISOPAR-M e ISOPAR-V. Todos estos disolventes ISOPAR® tienen tensiones superficiales inferiores a 30 dinas/cm medidas a 25 °C.

Otra clase de disolventes de tensión superficial baja son los aceites nafténicos, tales como los que se comercializan con el nombre comercial RENOIL (Renkert Oil, Elverson, PA). Los aceites nafténicos se caracterizan por cicloalcanos altamente saturados. Los disolventes RENOIL aplicables incluyen 40-S, 60B, 100HT, 200-S, 535, 775-S, 2000-S y 3710.

Los solventes adicionales de tensión superficial baja aplicables incluyen alcoholes. Los alcoholes tienden a tener tensiones superficiales bajas de manera que puedan usarse como disolvente primario. Los alcoholes reducen la tensión superficial del agua cuando se usan como disolventes complementarios en sistemas de disolventes de base

acuosa. El etanol y el isopropanol, por ejemplo, tienen tensiones superficiales de 22 dinas/cm medidas a 20 °C.

Puesto que el proceso de tratamiento de superficie puede ocurrir a temperaturas elevadas, el alcohol es preferentemente un alcohol de baja volatilidad y alto punto de ebullición, que tiene un punto de ebullición de al menos 90 °C y preferentemente al menos 110 °C, incluso más preferentemente al menos 150 °C. Los alcoholes de alto punto de ebullición de ejemplo para su uso en las composiciones de OSP incluyen aquellos que tienen tres o más átomos de carbono, tales como n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, *terc*-butanol, iso-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, otros pentanoles, 1-hexanol, otros hexanoles, heptanoles, 1-octanol, 2-octanol y otros octanoles, 1-decanol y otros decanoles, fenol, alcohol bencílico, alcohol furfúrico y alcohol tetrahidrofurfúrico. Preferentemente, el alcohol tiene cuatro o más átomos de carbono, incluyendo 1-butanol, 2-butanol, *terc*-butanol, iso-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, otros pentanoles, 1-hexanol, otros hexanoles, heptanoles, 1-octanol, 2-octanol y otros octanoles, 1-decanol y otros decanoles, fenol, alcohol bencílico, alcohol furfúrico y alcohol tetrahidrofurfúrico.

Las características de punto de ebullición del alcohol no son estrictamente críticas y pueden usarse alcoholes relativamente volátiles. Los alcoholes de ejemplo para su uso en las composiciones de tratamiento de superficie incluyen dioles, trioles y polioles superiores. Los alcoholes adecuados incluyen etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, *terc*-butanol, iso-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, otros pentanoles, 1-hexanol, otros hexanoles, heptanoles, 1-octanol, 2-octanol y otros octanoles, 1-decanol y otros decanoles, fenol, alcohol bencílico, 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, 1-metoxi-2-propanol, 3-metoxi-1-propanol, 3-etoxi-1-propanol, etc. Después hay dioles insaturados, tales como buteno-diol, hexeno-diol y acetilénicos tales como butino diol. Un triol adecuado es glicerol. Los alcoholes adicionales incluyen trietilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicol metil éter, trietilenglicol monometil éter, trietilenglicol dimetil éter, propilenglicol, dipropilenglicol, alcohol alílico, alcohol furfúrico y alcohol tetrahidrofurfúrico.

En un ejemplo no de acuerdo con el método de la invención, el sistema de disolventes de tensión superficial baja comprende agua y un alcohol seleccionado entre los enumerados anteriormente como disolvente complementario. El alcohol puede usarse para potenciar la solubilidad de las moléculas orgánicas y reducir la tensión superficial del sistema de disolventes a por debajo de 50 dinas/cm, medida a 25 °C, mientras que el uso de agua como disolvente primario es ventajoso por perspectivas tanto de coste como medioambientales. Además, se ha observado que la composición de tratamiento de superficie de la presente invención funciona bien para conservar la capacidad de soldadura de las superficies de cobre incluso cuando el procesamiento arrastra una porción significativa de agua a la composición de tratamiento. Se ha observado que tanto como un 1 volumen equivalente de agua no afecta negativamente a la calidad de la composición de tratamiento de superficie. Dicho de otra manera, una solución inicial de 1 litro puede diluirse con agua a un volumen total de 2 litros y la composición sigue siendo eficaz en el tratamiento de superficies de cobre. El alcohol puede estar presente en la composición a una concentración inicial de al menos 10 ml/l. Normalmente, la concentración del alcohol es de al menos 100 ml/l, más normalmente de al menos 150 ml/l. El alcohol puede estar presente en la composición a una concentración de hasta su límite de solubilidad en agua. Está dentro del alcance de la invención emplear sistemas de disolventes compuestos enteramente de alcohol. En los sistemas de disolventes acuosos en los que el alcohol es un disolvente complementario, la concentración del alcohol puede ser de tanto como 750 ml/l, 650 ml o menos, tal como de 600 ml/l o 500 ml/l, más normalmente inferior a 200 ml/l. En consecuencia, la concentración de alcohol puede estar entre 10 ml/l y 750 ml/l, normalmente entre 150 ml/l y 500 ml/l.

En el método de la invención se añade un tensioactivo a un sistema de disolventes de base acuosa. Los tensioactivos consiguen una reducción de la tensión superficial acuosa relativamente grande en concentraciones y adicionalmente potencian la humectabilidad del cobre y otras superficies metálicas. El tensioactivo puede ser catiónico, aniónico, no iónico o zwitteriónico. Puede usarse un tensioactivo particular solo o en combinación con otros tensioactivos. Una clase de tensioactivos comprende un grupo cabeza hidrófilo y una cola hidrófoba. Los grupos cabeza hidrófilos asociados a tensioactivos aniónicos incluyen carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato y fosfonato. Los grupos cabeza hidrófilos asociados a tensioactivos catiónicos incluyen amina, sulfonio y fosfonio. Las aminas cuaternarias incluyen amonio cuaternario, piridinio, biperidinio e imidazolio. Los grupos cabeza hidrófilos asociados a tensioactivos no iónicos incluyen alcohol y amida. Los grupos cabeza hidrófilos asociados a tensioactivos zwitteriónicos incluyen betaína. La cola hidrófila normalmente comprende una cadena hidrocarbonada. La cadena hidrocarbonada normalmente comprende entre aproximadamente seis y aproximadamente 24 átomos de carbono, más normalmente entre aproximadamente ocho y aproximadamente 16 átomos de carbono.

Los tensioactivos aniónicos de ejemplo incluyen fosfonatos de alquilo, fosfatos de alquil éter, sulfatos de alquilo, sulfatos de alquil éter, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquil éter, éteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, sulfonatos de alquil arilo y sulfosuccinatos. Los tensioactivos aniónicos incluyen cualquier éster de sulfato, tal como los que se venden con el nombre comercial Genapol (de Clariant, incluyendo Genapol LRO líquido, la pasta Genapol LRO, Genapol NH, Genapol LSA/IRA, Genapol LSS/S28, Genapol LST 40, Genapol XRO, etc.), y Triton (de Dow Chemical, incluyendo Triton QS-15 y Triton W-30). Los ésteres de sulfato aniónicos incluyen: lauril sulfato de sodio, laureth sulfato de sodio (1 EO), laureth sulfato de sodio (2 EO), laureth de 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, non-oxinol-6 sulfato de sodio, cumeno sulfato de sodio, nonoxinol-6 sulfato de amonio y sulfatos de poliéter. También son aplicables ésteres de sulfonato tales como α -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 disódico, laureth sulfosuccinato disódico. Otros tensioactivos aniónicos más incluyen cocoil isetonato de sodio, fosfato de laurilo, cualquiera de la serie ULTRAPHOS de ésteres de fosfato, Cyastat® 609 (Metosulfato de N,N-Bis(2-hidroxietil)-N-(3'-Dodeciloxi-2'-Hidroxipropil) Metil Amonio) y Cyastat® LS (Metilsulfato de (3-Lauramidopropil) trimetilamonio), disponible en Cytec Industries. Los ésteres de fosfato adicionales incluyen Triton H-55, Triton H-66, Triton QS-44 y Triton XQS-20, disponibles en Dow Chemical.

Los tensioactivos catiónicos de ejemplo incluyen sales de amonio cuaternario tales como cloruro de dodecil trimetil amonio, sales de cetil trimetil amonio de bromuro y cloruro, sales de hexadecil trimetil amonio de bromuro y cloruro, sales de alquil bencil dimetil amonio de cloruro y bromuro y similares. A este respecto, se prefieren en particular tensioactivos tales como Lodyne 106A (tensioactivo catiónico de cloruro de fluoroalquil amonio 28-30 %) y Ammonyx 4002 (tensioactivo catiónico de cloruro de octadecil dimetil bencil amonio).

En una realización preferida, el tensioactivo es no iónico. Una clase de tensioactivos no iónicos incluye aquellos que comprenden grupos poliéter, a base de, por ejemplo, unidades de repetición de óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO). Estos tensioactivos son normalmente no iónicos. Los tensioactivos que tienen una cadena de poliéter pueden comprender entre 1 y 36 unidades de repetición de EO, entre 1 y 36 unidades de repetición de PO o una combinación de entre 1 y 36 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Más normalmente, la cadena de poliéter comprende entre 2 y 24 unidades de repetición de EO, entre 2 y 24 unidades de repetición de PO o una combinación de entre 2 y 24 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Incluso más normalmente, la cadena de poliéter comprende entre 6 y 15 unidades de repetición de EO, entre 6 y 15 unidades de repetición de PO o una combinación de entre 6 y 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 PO, por ejemplo, un bloque de unidades de repetición de EO abarcado por dos bloques de unidades de repetición de PO o un bloque de unidades de repetición de PO abarcado por dos bloques de unidades de repetición de EO. Otra clase de tensioactivos de poliéter comprende unidades de repetición de PO y EO alternantes. Dentro de estas clases de tensioactivos están los polietilen glicoles, polipropilén glicoles y polipropilén glicol/polietilén glicoles.

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

Un tensioactivo no iónico derivado de β -naftol de ejemplo es Lugalvan BNO12 que es un β -naftoletoxilato que tiene 12 unidades monoméricas de óxido de etileno unidas al grupo naftol hidroxilo. Un tensioactivo similar es Polymax NPA-15, que es un nonilfenol polietoxilado. Los nonilfenoles polietoxilados también se comercializan con el nombre comercial Tergitol® de Dow Chemical e incluyen Tergitol® NP-4, Tergitol® NP-6, Tergitol® NP-7, Tergitol® NP-8, Tergitol® NP-9, Tergitol® NP-10, Tergitol® NP-11, Tergitol® NP-12, Tergitol® NP-13, Tergitol® NP-15 y Tergitol® NP-30. Otro tensioactivo es el tensioactivo no iónico Triton®-X100, que es un etoxilato de nonilfenol, que normalmente tiene aproximadamente 9 o 10 unidades de repetición de EO. Tensioactivos no iónicos adicionales disponibles en el mercado incluyen la serie de tensioactivos Plutonic®, disponible en BASF. Los tensioactivos Pluronic® incluyen la serie P de copolímeros de bloques EO/PO, incluyendo P65, P84, P85, P103, P104, P105 y P123, disponible en BASF; la serie F de los copolímeros de bloques EO/PO, incluyendo F108, F127, F38, F68, F77, F87, F88, F98, disponible en BASF; la serie L de los copolímeros de bloques EO/PO, incluyendo L10, L101, L121, L31, L35, L44, L61, L62, L64, L81 y L92, disponible en BASF. Otra clase de tensioactivos de poliéter no iónicos incluye tensioactivos de baja espuma, tales como la serie Triton CF, incluyendo Triton CF-10, Triton CF-21, Triton CF-32, Triton CF-76, Triton CF-87 y la serie Triton DF, incluyendo Triton DF-12, Triton DF-16, Triton DF-18 y Triton DF-20.

Los tensioactivos no iónicos adicionales disponibles en el mercado incluyen fluorotensioactivos no iónicos etoxilados e hidrosolubles disponibles en DuPont y comercializados con el nombre comercial Zonyl®, incluyendo Zonyl® FSN (tensioactivo no iónico Telomar B monoéter con polietilén glicol), Zonyl® FSN-100, Zonyl® FS-300, Zonyl® FS-500, Zonyl® FS-510, Zonyl® FS-610, Zonyl® FSP y Zonyl® UR. Otros tensioactivos no iónicos incluyen los condensados de amina, tales como cocoamida DEA y cocoamida MEA, comercializados con el nombre comercial ULTRAFAX. Otras clases de tensioactivos no iónicos incluyen ácidos grasos etoxilados ácidos (polietoxi-ésteres) que

- comprenden un ácido graso esterificado con un grupo poliéter que normalmente comprende entre 1 y 60 unidades de repetición de EO, tal como entre 1 y 40 unidades de repetición de EO, tal como 25 unidades de repetición de EO, 30 unidades de repetición de EO, 36 unidades de repetición de EO o 40 unidades de repetición de EO. Los ésteres de glicerol comprenden uno, dos o tres grupos de ácido graso sobre una base de glicerol. Dichos tensioactivos de ejemplo incluyen Cremophor® EL disponible en BASF y la serie Emulsogen EL, incluyendo Emulsogen EL, Emulsogen EL-250, Emulsogen EL-300 y Emulsogen EL-400, disponible en Clariant. Otra clase más de tensioactivos no iónicos incluye poliglucósidos de alquilo, tales como Triton BG-10 y Triton CG-110, disponibles en Dow Chemical.
- 5
- 10 Normalmente, el tensioactivo o la mezcla de tensioactivos pueden añadirse a una concentración acuosa a concentraciones relativamente bajas, tales como de 0,01 g/l a 10 g/l y proporcionan una humectación eficaz y una reducción de la tensión superficial. En el contexto de la presente invención, la concentración total de los tensioactivos en la mezcla de tensioactivos es normalmente superior a la que se encuentra convencionalmente, tal como al menos 10 g/l, al menos 15 g/l, al menos 20 g/l e incluso al menos 25 g/l. La concentración de tensioactivo puede limitarse a menos de 150 g/l o preferentemente a menos de 100 g/l para evitar la formación de espuma.
- 15 Normalmente, la concentración de tensioactivo puede estar entre 10 g/l y 150 g/l, tal como entre 20 g/l y 100 g/l y aún más normalmente entre 20 g/l y 80 g/l, tal como entre 35 g/l y 55 g/l.
- La composición acuosa de la presente invención tiene preferentemente un pH entre 1,0 y 12,0, normalmente entre 7,0 y 11,0. La composición es preferentemente alcalina porque en solución alcalina, la formación del recubrimiento orgánico protector es más rápida que su formación en solución ácida. El ajuste alcalino puede conseguirse usando agentes de ajuste de pH alcalino, tales como hidróxido de sodio, hidróxido potásico, hidróxidos de aminas cuaternarias, tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio y similares. Normalmente, la concentración del ajustador de pH alcalino es suficiente para conseguir el pH alcalino deseado y puede estar entre
- 20 0,01 g/l y 10,0 g/l, normalmente entre 0,01 g/l y 2,0 g/l, más normalmente entre 0,1 g/l y 0,5 g/l.
- 25 En una realización particularmente preferida, la composición no contiene ningún hidróxido de metal alcalino y solo se usa un agente alternativo tal como tetraborato de sodio para el ajuste del pH.
- 30 Las realizaciones de la invención se muestran en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2. Composiciones utilizadas en el método de la invención

	Concentraciones (% en peso)				
	A	B	C	D	E
Composición 1					
Agua caliente	93,13	48,6	57,6	84,45	93,31
Triton BG-10	4	10,3	15	4	2,98
Emulsogen EL	0,28	2,8	2	5	1,28
1-octadecatiol	0,8	3,5	1,5	3	0,64
Genapol LRO Líquido	0,09	33	21	0,05	0,09
Ácido octilfosfónico	1,2	1	2	3	1,2
Benzotriazol	0,5	0,8	0,9	0,5	0,5
Composición 2					
Agua caliente	93,13	48,6	57,6	84,45	48,5
Triton DF-20	4	10,3	15	4	6,7
Emulsogen EL	0,28	2,8	2	5	3,8
1-octadecatiol	0,8	3,5	1,5	3	5
Genapol LRO Líquido	0,09	33	21	0,05	12
Ácido octilfosfónico	1,2	1	2	3	12
Benzotriazol	0,5	0,8	0,9	0,5	12

(continuación)

	Concentraciones (% en peso)				
	A	B	C	D	E
Composición 3					
Agua caliente	93,41	51,4	59,6	89,45	52,3
Triton CF-21	4	10,3	15	4	6,7
1-octadecatiol	0,8	3,5	1,5	3	5
Genapol LRO Líquido	0,09	33	21	0,05	12
Ácido octilfosfónico	1,2	1	2	3	12
Benzotriazol	0,5	0,8	0,9	0,5	12
Composición 4					
Agua caliente	93,22	81,6	78,6	84,5	60,5
Triton CF-32	4	10,3	15	4	6,7
Emulsogen EL	0,28	2,8	2	5	3,8
1-octadecatiol	0,8	3,5	1,5	3	5
Ácido octilfosfónico	1,2	1	2	3	12
Benzotriazol	0,5	0,8	0,9	0,5	12
Composición 5					
Agua caliente	93,22	81,6	78,6	84,5	60,5
Triton H-55	4	10,3	15	4	6,7
Emulsogen EL	0,28	2,8	2	5	3,8
1-octadecatiol	0,8	3,5	1,5	3	5
Ácido octilfosfónico	1,2	1	2	3	12
Benzotriazol	0,5	0,8	0,9	0,5	12
Composición 6					
Agua caliente	93,22	81,6	78,6	84,5	60,5
Triton QS-15	4	10,3	15	4	6,7
Emulsogen EL	0,28	2,8	2	5	3,8
1-octadecatiol	0,8	3,5	1,5	3	5
Ácido octilfosfónico	1,2	1	2	3	12
Benzotriazol	0,5	0,8	0,9	0,5	12

5 Son dispositivos electrónicos aplicables para el tratamiento de superficie con el método de la presente invención normalmente cables de cobre o aleación de cobre y conectores electrónicos. Los sustratos adicionales incluyen circuitos de cobre en placas de circuito impreso. Estos cables de cobre o aleación de cobre, conectores y circuitos de cobre normalmente están recubiertos con un recubrimiento de superficie metálica. El recubrimiento de superficie metálica puede aplicarse como recubrimiento electrolíticamente sobre el sustrato de cobre o aleación de cobre, puede depositarse por deposición sin electrolisis o puede depositarse por recubrimiento de inmersión. El recubrimiento de superficie metálica normalmente puede comprender una, dos o más de dos capas metálicas. En

realizaciones que comprenden dos o más de dos capas metálicas, la primera capa puede describirse como una capa inferior y es normalmente una capa de metal base depositada sobre una superficie del sustrato de cobre o aleación de cobre. Una capa metálica depositada sobre una superficie de la capa de metal base puede denominarse una capa superior. La capa superior es normalmente una capa de metal precioso depositada sobre una superficie de la capa de metal base. La capa inferior de metal base puede comprender uno o más de un metal base, presente como una capa de aleación de metal base o como dos capas de metal base distintas. De manera similar, la capa superior de metal precioso puede comprender un metal precioso, más de un metal precioso o una aleación de un metal precioso y un metal base. La capa de metal precioso puede comprender una capa de aleación de metal precioso o dos capas de metal precioso distintas. En aquellas realizaciones en las que el recubrimiento de superficie metálica comprende solo una capa, la capa individual puede comprender una capa inferior de metal base o una capa de metal precioso. La capa inferior de metal base puede comprender un recubrimiento de metal base puro o un recubrimiento de aleación de metal base con otro metal base o un metal precioso. De manera similar, la capa superior de metal precioso puede comprender un recubrimiento de metal precioso puro o un recubrimiento de aleación de metal precioso con otro metal precioso o un metal base.

Los metales base aplicables para la capa inferior incluyen níquel, estaño, cinc, cromo, titanio, aluminio, tantalio, circonio, hafnio, molibdeno, wolframio, aleaciones de estos metales entre sí y otras aleaciones de cada uno de estos metales. Las aleaciones de níquel aplicables incluyen níquel-aluminio-titanio, níquel-cobre, níquel-cobre-aluminio, níquel-cromo-hierro, níquel-cromo-cobalto y níquel-cromo-molibdeno. Las aleaciones de estaño aplicables incluyen estaño-plomo; estaño-cobre; estaño-plata; estaño-plata-cobre; estaño-plata-cobre-antimonio; estaño-cinc; estaño-cinc-bismuto; estaño-antimonio; estaño-indio-plata-bismuto; estaño-bismuto-plata; estaño-bismuto; y estaño-indio. Los metales base pueden alearse con metales preciosos, normalmente paladio.

Los metales preciosos aplicables para la capa superior incluyen oro, plata, platino, paladio y aleaciones de cualquiera de estos metales preciosos con otro metal precioso. Un recubrimiento preferido de metal precioso es oro. Un ejemplo de una aleación de metal precioso puede ser una aleación de oro y paladio. La capa superior de metal precioso puede ser tan gruesa como de 1 micrómetro, 2 micrómetros o más de 2 micrómetros, tal como 3 micrómetros, 4 micrómetros o incluso 5 micrómetros. Pueden usarse capas más gruesas de metal precioso en ambientes hostiles, tales como áreas de alta contaminación. Las capas más gruesas de metal precioso aumentan el coste del recubrimiento de superficie metálica. En consecuencia, la capa superior de metal precioso puede ser más fina que los espesores descritos anteriormente, tal como 0,5 micrómetros, 0,25 micrómetros o incluso 0,1 micrómetros. En consecuencia, la capa superior de metal precioso puede ser de entre 0,1 micrómetros y 5 micrómetros, preferentemente entre 0,1 micrómetros y 1 micrómetro, incluso más preferentemente entre 0,25 micrómetros y 1 micrómetro.

Se sabe que el oro se endurece con la capa inferior de níquel, por lo que un acabado de conector que comprende una capa inferior de níquel y una capa superior de oro se conoce habitualmente como un acabado de oro "endurecido" o "duro". La capa inferior de níquel puede aplicarse como baño mediante productos químicos disponibles en el mercado. Para el baño de níquel electrolítico, pueden usarse los productos químicos SULFAMEX® disponibles en Enthone Inc., tales como SULFAMEX® MLS. La capa superior de oro puede aplicarse como baño con productos químicos disponibles en el mercado, tales como los productos químicos AUTRONEX® aplicables al baño de oro endurecido con níquel, también disponible en Enthone Inc. En el contexto de recubrimientos de superficie metálica sobre circuitos de cobre en PCI, la capa de níquel se deposita normalmente por deposición sin electrolisis, seguida de inmersión en oro. En este contexto, el acabado final se denomina oro de inmersión con níquel no electrolítico u OINNE. Las capas de níquel y oro pueden aplicarse como baño mediante productos químicos disponibles en el mercado.

En una realización, el dispositivo electrónico comprende un sustrato de cobre o aleación de cobre recubierto con un recubrimiento de superficie metálica que comprende una capa de metal base que comprende níquel o aleación de níquel. En esta realización, el recubrimiento de superficie metálica puede tratarse en la superficie con una composición que comprende un compuesto de óxido de fósforo y un heterociclo aromático que comprende nitrógeno. En consecuencia, la aplicación de la composición de tratamiento de superficie al recubrimiento de superficie metálica usando ISOPAR® como disolvente, por ejemplo, como ejemplo no de acuerdo con la invención, permite que el heterociclo aromático que comprende nitrógeno, que puede ser benzotriazol, por ejemplo, penetre en poros que pueden estar presentes en la capa de níquel. El heterociclo aromático puede reaccionar con el sustrato de cobre o aleación de cobre y formar una película protectora sobre el sustrato de cobre o aleación de cobre y rellenar los poros en la capa de níquel. Adicionalmente, el compuesto de óxido de fósforo puede formar una película orgánica protectora sobre la capa de níquel.

En otra realización, el dispositivo electrónico comprende un sustrato de cobre o aleación de cobre recubierto con un recubrimiento de superficie metálica que comprende una capa inferior de metal base que comprende níquel o aleación de níquel y una capa superior de metal precioso que comprende oro o aleación de oro. En esta realización, el recubrimiento de superficie metálica puede tratarse en la superficie con una composición que comprende un compuesto de óxido de fósforo y un heterociclo aromático que comprende nitrógeno. En consecuencia, la aplicación de la composición de tratamiento de superficie al recubrimiento de superficie metálica usando ISOPAR® como disolvente, por ejemplo, como ejemplo no de acuerdo con la invención, permite que el heterociclo aromático que

comprende nitrógeno, que puede ser benzotriazol, por ejemplo, penetre en poros que pueden estar presentes en la capa de níquel. El heterociclo aromático puede reaccionar con el sustrato de cobre o aleación de cobre y formar una película protectora sobre el sustrato de cobre o aleación de cobre y rellenar los poros en la capa de níquel. Adicionalmente, el compuesto de óxido de fósforo puede formar una película orgánica protectora sobre la capa de níquel y rellenar los poros que pueden estar presentes en la capa de oro. Esta realización se ejemplifica en la FIG. 3.

En otra realización más, el dispositivo electrónico comprende un sustrato de cobre o aleación de cobre recubierto con un recubrimiento de superficie metálica que comprende una capa inferior de metal base que comprende níquel o aleación de níquel y una capa superior de metal precioso que comprende oro o aleación de oro. En esta realización, el recubrimiento de superficie metálica se trata en la superficie con una composición que comprende preferentemente un compuesto de óxido de fósforo, un compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno, tal como amina o heterociclo aromático que comprende nitrógeno y un compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene azufre, tal como un alquil tiol o disulfuro. El compuesto de óxido de fósforo y el compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno (amina o heterociclo aromático que comprende nitrógeno) actúan para proteger el dispositivo electrónico como se ha explicado en la realización anterior. La adición del compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene azufre (alquil tiol o disulfuro) proporciona un medio adicional de protección del dispositivo electrónico. El alquil tiol reacciona con y forma una película protectora sobre la capa superior de oro. Además, el alquil tiol puede penetrar en los poros que pueden estar presentes en la capa inferior de níquel para reaccionar con y formar una película protectora sobre el sustrato de cobre o aleación de cobre y rellenar los poros en la capa inferior de níquel. Esta realización se ejemplifica en la FIG. 5.

En otra realización más, el recubrimiento de metal precioso comprende plata. La capa de recubrimiento de plata puede depositarse sobre el sustrato de cobre mediante un método de recubrimiento de plata por baño de inmersión conocido en la técnica. Por ejemplo, el método de recubrimiento de un sustrato de cobre con baño de plata por inmersión que se describe en la Pub. de los EE.UU. N.º 2006/0024430, es aplicable. Los productos químicos disponibles en el mercado para el recubrimiento de plata por inmersión incluyen AlphaSTAR®, disponible en Enthone Inc. (West Haven, CT).

Otras composiciones de superficie metálica que pueden protegerse usando la composición de tratamiento de superficie de la presente invención incluyen Cu-Ni-Pd-Au-Sn, Cu-Ni-Pd-Au-Sn, Cu-Ni-Sn y Cu-Ag.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de potenciación de la resistencia a la corrosión de un sustrato de cobre soldable que tiene un recubrimiento de metal precioso sobre una superficie del mismo. La composición de tratamiento de superficie utilizada en la presente invención puede aplicarse al dispositivo electrónico por inmersión, inundación o inmersión por pulverización, a condición de que el método de aplicación humedezca suficientemente la superficie del dispositivo electrónico durante un tiempo suficiente para que los aditivos penetren en los poros que pueden estar presentes en el recubrimiento de superficie metálica y formen una película protectora sobre el recubrimiento.

La duración de la exposición no es estrictamente crítica para la eficacia de la invención y puede depender en parte de los aspectos de ingeniería del proceso. Los tiempos de exposición típicos pueden ser tan pequeños como 1 segundo y tan largos como de 10 minutos, más normalmente entre 5 segundos y 360 segundos. En la práctica, el tiempo de exposición puede estar entre 60 segundos y 300 segundos, tal como entre 120 y 300 segundos, o, en algunas realizaciones, puede ser tan corto como de entre 15 segundos y 60 segundos, tal como entre 30 segundos y 60 segundos. En vista de estos tiempos de exposición relativamente cortos, el método de la presente invención consigue un recubrimiento del sustrato rápido. La temperatura de la composición de tratamiento de superficie puede variar entre 20 °C y 75 °C, normalmente entre 25 °C y 55 °C, tal como entre 45 °C y 55 °C. La exposición a la composición de tratamiento de superficie puede potenciarse con frotado, cepillado, exprimido, agitación y movimiento. En particular, se ha demostrado que la agitación es un medio eficaz de potenciación de la capacidad de la composición para aplicar un recubrimiento orgánico protector al sustrato. La agitación puede ser vigorosa. Después de exponer el sustrato a la composición de tratamiento de superficie, el sustrato puede aclararse, normalmente con agua desionizada durante entre 10 segundos y 2 minutos.

Las moléculas interactúan con y forman una película orgánica protectora sobre las superficies de cobre y metal precioso mediante adsorción autoensamblada. En consecuencia, las moléculas se autoensamblan en una monocapa sobre las diversas superficies metálicas. En consecuencia, la película orgánica protectora es una película hidrófoba relativamente densa que puede proporcionar una protección potenciada contra la humedad atmosférica, lo que a su vez, potencia la resistencia del recubrimiento de plata por inmersión a la corrosión y a la sulfuración.

La película orgánica protectora resultante del método de la presente invención puede caracterizarse adicionalmente por una alta estabilidad térmica, en particular a temperaturas alcanzadas habitualmente durante el reflujo sin plomo. Los recubrimientos orgánicos protectores resultantes del método de la presente invención pueden resistir mejor las temperaturas de reflujo en comparación con los recubrimientos orgánicos convencionales (tales como OSP) como se demuestra por calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico. Por ejemplo, un recubrimiento orgánico protector es estable a temperaturas tan altas como de 254 °C, mientras que solo el 5 % de la película se

pierde a temperaturas tan altas como de 274 °C. Esto se compara favorablemente con las temperaturas de reflujo típicas para la soldadura eutéctica de estaño-plomo que normalmente refluje a temperaturas entre 230 °C y 240 °C. Además, el recubrimiento orgánico protector puede soportar múltiples procesos de reflujo sin plomo.

- 5 Por último, se ha observado que el recubrimiento orgánico protector no tiene ningún impacto negativo en el aspecto visual y la capacidad de soldadura del sustrato de cobre. La capacidad de soldadura se demuestra mediante ensayos de equilibrio de humectación y resistencia al contacto.

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

Ejemplo ilustrativo 1. Composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con la invención.

15 Se preparó una composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con la presente invención en un disolvente de aceite mineral de tensión superficial baja y que tenía los siguientes componentes:

ácido n-decilsulfónico (12,4 g)
benzotriazol (3 g)
ISOPAR-H (hasta 1 l)

20 La solución se preparó mediante la adición de 12,4 gramos de ácido n-decilsulfónico y 3,0 gramos de benzotriazol a 1 litro de ISOPAR® hasta que todos los sólidos se disolvieron completamente.

Ejemplo comparativo 1. Composición de tratamiento de superficie convencional.

25 Se preparó una composición de tratamiento de superficie comparativa de la presente invención que tenía los siguientes componentes:

30 ácido n-diclorosulfónico (12,4 g)
ISOPAR-H (hasta 1 l)

La solución se preparó de una manera similar a la descrita anteriormente en el Ejemplo 1, excepto porque no se añadió benzotriazol.

Ejemplo 2. Composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con la invención.

Se preparó una composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con la presente invención en un disolvente de aceite mineral de tensión superficial baja y que tenía los siguientes componentes:

40 ácido n-decilsulfónico (12,4 g)
benzotriazol (3 g)
n-octadecil mercaptano (5 g)
ISOPAR-H (hasta 1 l).

Ejemplo ilustrativo 3. Composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con la invención.

Se preparó una composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con la presente invención en un disolvente de aceite mineral de tensión superficial baja y que tenía los siguientes componentes:

50 ácido n-decilsulfónico (1,3 g)
benzotriazol (2,7 g)
ISOPAR-H (685 g)
2-octanol (44 g).

Ejemplo ilustrativo 4. Tratamiento del sustrato de cobre que comprende una capa inferior de níquel y una capa superior de oro con soluciones del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

60 Se bañaron tres lingotes de muestra de cobre (aleación de cobre 725) con un recubrimiento de superficie metálica. El recubrimiento de superficie metálica comprendía una capa de metal base que comprendía níquel (espesor de 2,5 micrómetros) y una capa superior de metal precioso que comprendía oro (espesor de 0,5 micrómetros). Las capas inferiores de níquel se aplicaron como baño con SULFAMEX® MLS, disponible en Enthone Inc. Las capas superiores de oro se aplicaron como baño con una capa superior de oro usando AUTRONEX®, disponible en Enthone Inc. El baño de oro se realizó de acuerdo con el folleto técnico proporcionado por Enthone Inc.

65 Después de aplicar como baño capas superficiales de níquel/oro sobre los lingotes de muestra de cobre: (A) un lingote de muestra se dejó sin tratar, (B) un lingote de muestra se trató con la composición de tratamiento de

superficie del Ejemplo comparativo 1 y (C) un lingote de muestra se trató con la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 1. El tratamiento en las composiciones del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 implicó sumergir los lingotes de muestra en la composición durante 3 minutos mientras las composiciones se calentaban a una temperatura de 45 °C.

5 **Ejemplo ilustrativo 5. Ensayos de porosidad de sustratos de cobre tratados y sin tratar que tenían una capa inferior de níquel y una capa superior de oro.**

10 Los lingotes de muestra del Ejemplo 4 se sometieron a un ensayo de porosidad de SO₂ de veinticuatro horas. El ensayo de porosidad se basa en la norma ASTM B799. El protocolo convencional implica exponer los lingotes de muestra de cobre a vapor de SO₂ durante 90 minutos seguido de exposición a vapor de H₂S durante 15 minutos. En cuanto a este ejemplo, el ensayo convencional se modificó aumentando el tiempo de exposición al vapor de SO₂ a 24 horas.

15 Los ensayos de porosidad se realizaron en dos desecadores de vidrio, cada uno con un diámetro interno de 150 mm. En un primer desecador de vidrio, se generó vapor de SO₂ a partir de un 6 % de ácido sulfuroso (150 ml). En un segundo desecador de vidrio, se generó vapor de H₂S a partir de una solución al 23,5 % de (NH₄)₂S (1 ml en 100 ml de agua desionizada). Los lingotes de muestra se sometieron a ensayo exponiéndolos a vapor de SO₂ en el primer desecador de vidrio durante 24 horas y después a vapor de H₂S en el segundo desecador de vidrio durante 20 15 minutos.

Después del ensayo, los lingotes de muestra se inspeccionaron visualmente para determinar la corrosión de superficie. Los resultados se muestran en las FIG. 6A, 6B y 6C, que son fotografías de los lingotes de muestra. La FIG. 6A, que es una fotografía del lingote de muestra sin tratar, muestra una corrosión de superficie sustancial. La FIG. 6B, que es una fotografía del lingote de muestra tratado con una composición de tratamiento de superficie convencional (Ejemplo Comparativo 1), muestra una corrosión de superficie sustancialmente reducida en comparación con el lingote de muestra sin tratar. La FIG. 6C, que es una fotografía del lingote de muestra tratado con una composición de tratamiento de superficie no de acuerdo la presente invención (Ejemplo 1), muestra una corrosión de superficie extremadamente menor en comparación con el lingote de muestra sin tratar y el lingote de muestra tratado con la composición de tratamiento de superficie comparativa.

Ejemplo ilustrativo 6. Ensayos de porosidad de sustratos de cobre que tenían capas de oro gruesas y finas.

Se sometieron a ensayo lingotes de muestra de aleación de cobre que tenían una capa inferior de níquel y una capa superior de oro sobre los mismos para determinar la resistencia a la corrosión. Los espesores de la capa superior de oro se variaron para determinar si las capas superiores de oro más finas pueden proporcionar suficiente resistencia a la corrosión si se tratan con la composición de tratamiento de superficie de la presente invención. Se bañaron seis lingotes de muestra de aleación de cobre con una capa inferior de níquel (espesor de 2,5 micrómetros). La capa inferior de níquel se depositó usando SULFAMEX® MLS, disponible en Enthone Inc. Se bañaron seis lingotes de muestra con una capa superior de oro usando AUTRONEX, disponible en Enthone Inc. El baño de oro se realizó de acuerdo con el folleto técnico proporcionado por Enthone Inc. Los espesores de la capa superior de oro se variaron y los sustratos se trataron o no se trataron en una composición de tratamiento de superficie como se muestra en la siguiente Tabla 3:

45 **Tabla 3.**

Designación del lingote de muestra	Espesor de la capa superior de oro	Condiciones de tratamiento
A	1,0 micrómetro	Sin tratar
B	0,5 micrómetros	Sin tratar
C	0,5 micrómetros	Tratado con Composición del Ejemplo Comparativo 1
D	0,25 micrómetros	Sin tratar
E	0,25 micrómetros	Tratado con Composición del Ejemplo Comparativo 1
F	0,25 micrómetros	Tratado con Composición del Ejemplo 1

Después del tratamiento, los seis lingotes de muestra se sometieron al ensayo de porosidad ASTM B799 similar al que se describe en el Ejemplo 5. En este ejemplo, se siguió la norma, de manera que la duración de la exposición a vapor de SO₂ fue de 1,5 horas. Después del ensayo, el índice de porosidad de cada lingote de muestra se determinó usando un microscopio óptico o un MEB. Estos datos se usaron para construir el gráfico que se muestra en la FIG. 7. A partir del gráfico, es evidente que el lingote de muestra de cobre (F) bañado con una capa superior de oro muy fina de 0,25 μm y tratado con la composición del Ejemplo 1 tenía una resistencia a la corrosión, según lo determinado mediante el índice de porosidad, comparable a la del lingote de muestra de cobre sin tratar (A) bañado

con una capa superior de oro duro de 1,0 μm de espesor y el lingote de muestra de cobre (C) bañado con una capa de oro duro de 0,5 μm de espesor y tratado con la composición de tratamiento de superficie convencional del Ejemplo Comparativo 1. Permitiendo el uso de una capa superior de oro más fina, los costes de fabricación pueden reducirse.

5

Ejemplo ilustrativo 7. Composición de tratamiento de superficie no de acuerdo con la invención.

Se preparó una composición de tratamiento de superficie no de acuerdo la presente invención en un disolvente mixto de alcohol/agua de tensión superficial baja y que tenía los siguientes componentes:

10

ácido n-octadecilfosfónico (3,0 g)
2-mercaptobencimidazol (1,0 g)
2-butoxietanol (500 ml)
Agua (250 ml)

15

La solución se preparó añadiendo 3,0 gramos de ácido n-octadecilfosfónico a 500 ml de 2-butoxietanol. La solución se calentó a 50 °C durante 1 hora para facilitar la disolución del ácido n-octadecilfosfónico. A continuación, se añadieron 250 ml de agua y, por último, el 2-mercaptobencimidazol. Los componentes se añadieron mientras se mantenía la temperatura de la solución a 50 °C y la solución se calentó a la presente temperatura durante 1 hora para disolver los componentes.

20

Ejemplo de la invención 8. Ensayos de porosidad de sustratos de cobre tratados y sin tratar que tenían una capa inferior de níquel y una capa superior de oro.

Se recubrieron nueve lingotes de muestra de cobre con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 4. Un lingote de muestra de cobre no se trató en ninguna solución de postratamiento y sirvió como lingote de muestra de referencia. De acuerdo con un método de la invención, uno de cada uno de los ocho lingotes de muestra restantes se expuso a la composición de tratamiento de superficie que comprendía 1-octadecatiol (al 0,64 % en peso), ácido octilfosfónico (al 1,2 % en peso) y benzotriazol (al 0,5 % en peso), en agua con tensioactivos aniónicos y no iónicos.

30

Los lingotes de muestra se trataron de acuerdo con las condiciones que se muestran en la siguiente Tabla 4:

Tabla 4.

Columna					
Fila	Temperatura	1	2	3	4
A	50 °C	10 segundos	30 segundos	2 minutos	5 minutos
B	35 °C	10 segundos	30 segundos	2 minutos	5 minutos

35

Los nueve lingotes de muestra se sometieron a ensayos de porosidad de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 5 (24 horas en atmósfera de ambiente de SO_2 ; 15 minutos en atmósfera de ambiente de H_2S) y se inspeccionaron visualmente. Se muestran fotografías de los nueve lingotes de muestra en la FIG. 8. La Fila A incluye los lingotes de muestra tratados a la temperatura de composición de 50 °C, durante respectivamente, 10 segundos (A1), 30 segundos (A2), 2 minutos (A3) y 5 minutos (A4), mientras que la Fila B incluye los lingotes de muestra tratados a la temperatura de composición de 35 °C, durante respectivamente, 10 segundos (B1), 30 segundos (B2), 2 minutos (B3) y 5 minutos (B4). El lingote de muestra en la Fila C es el lingote de muestra de referencia, que presentó corrosión visible.

40

La FIG. 9 muestra microfotografías de cada lingote de muestra. A este nivel de detalle, el lingote de muestra de referencia (Fila C) aparece sustancialmente corroído, mientras que los lingotes de muestra de la Fila B tratados durante 10 segundos (B1) y 30 segundos (B2) muestran una corrosión significativa pero menor. Los lingotes de muestra restantes muestran menores grados de corrosión, mientras que el lingote de muestra A4 no presenta sustancialmente ninguna corrosión.

45

Ejemplo de la invención 9. Ensayos de porosidad de sustratos de cobre tratados y sin tratar que tenían una capa inferior de níquel y una capa superior de oro.

Se recubrieron doce lingotes de muestra de cobre con capas inferiores de níquel y capas superiores de oro de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 4. El espesor de las capas superiores de oro se varió, de manera que 3 lingotes de muestra se recubrieron con un recubrimiento de oro de 1,0 micrómetro de espesor, 3 lingotes de muestra se recubrieron con un recubrimiento de oro de 0,5 micrómetros, 3 lingotes de muestra se recubrieron con un recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros y 3 lingotes de muestra se recubrieron con un recubrimiento de oro de 0,1 micrómetro.

50

55

Cuatro de los lingotes de muestra (uno de cada espesor de recubrimiento de oro) no se trataron en ninguna composición de post-tratamiento y sirvieron como lingotes de muestra de referencia. Cuatro de los lingotes de muestra (uno de cada espesor de recubrimiento de oro) se trataron de acuerdo con un método ilustrativo en la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 7 y cuatro de los lingotes de muestra (uno de cada espesor de recubrimiento de oro) se trataron de acuerdo con un método de la invención en la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 8. Los doce lingotes de muestra se sometieron a ensayos de porosidad de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 5 (24 horas en atmósfera de ambiente de SO₂; 15 minutos en atmósfera de ambiente de H₂S) y se inspeccionaron visualmente.

Las fotografías de los doce lingotes de muestra se muestran en la FIG. 10. Los lingotes de muestra de la Fila A son los lingotes de muestra de referencia que tienen un recubrimiento de oro de 1 micrómetro (A1), un recubrimiento de oro de 0,5 micrómetros (A2), un recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros (A3) y un recubrimiento de oro de 0,1 micrómetros (A4). Incluso el lingote de muestra que tenía la capa superior de oro de 1 micrómetro de espesor presentó algo de corrosión, mientras que los lingotes de muestra que tenían capas de oro muy finas presentaron corrosión significativa. Véanse también las FIG. 11A (recubrimiento de oro de 1 micrómetro de espesor), 11B (recubrimiento de oro de 0,5 micrómetros de espesor), 11C (recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros de espesor) y 11D (recubrimiento de oro de 0,1 micrómetros de espesor), que son microfotografías de los lingotes de muestra de referencia. A este nivel de detalle, es evidente que los recubrimientos de oro sin tratar, incluso con un espesor de un micrómetro, son susceptibles a la corrosión.

Con referencia nuevamente a la FIG. 10, los lingotes de muestra de la Fila B se trataron de acuerdo con un método de la invención con la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 8. Estos lingotes de muestra se bañaron con un recubrimiento de oro de 1 micrómetro (B1), un recubrimiento de oro de 0,5 micromotores (B2), un recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros (B3) y un recubrimiento de oro de 0,1 micrómetro (B4). Los lingotes de muestra tratados en la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 8 presentaron poca o ninguna corrosión, incluso cuando la capa de oro es muy fina. Véanse también las FIG. 12A (recubrimiento de oro de 1 micrómetro de espesor), 12B (recubrimiento de oro de 0,5 micrómetros de espesor), 12C (recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros de espesor) y 12D (recubrimiento de oro de 0,1 micrómetros de espesor), que son microfotografías de los lingotes de muestra de referencia. A este nivel de detalle, es evidente que los recubrimientos de oro tratados resistieron la corrosión incluso cuando los lingotes de muestra están recubiertos con capas de oro muy finas,

Con referencia nuevamente a la FIG. 10, los lingotes de muestra de la Fila C se trataron de acuerdo con un método ilustrativo con la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 7. Estos lingotes de muestra se bañaron con un recubrimiento de oro de 1 micrómetro (C1), un recubrimiento de oro de 0,5 micrómetros (C2), un recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros (C3) y un recubrimiento de oro de 0,1 micrómetros (C4). Aunque el lingote de muestra en C4 presentó algo de corrosión, los lingotes de muestra restantes tratados en la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 7 presentaron poca o ninguna corrosión visualmente aparente. Véanse también las FIG. 13A (recubrimiento de oro de 1 micrómetro de espesor), 13B (recubrimiento de oro de 0,5 micrómetros de espesor), 13C (recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros de espesor) y 13D (recubrimiento de oro de 0,1 micrómetros de espesor), que son microfotografías de los lingotes de muestra de referencia. A este nivel de detalle, la corrosión de los lingotes de muestra que tenían recubrimientos de oro de 0,1 micrómetros y 0,25 micrómetros de espesor era evidente, mientras que los lingotes de muestra que tenían recubrimientos de oro de 0,5 y 1 micrómetros mostraron muy poca corrosión.

Ejemplo de la invención 10. Ensayos de porosidad de sustratos de cobre tratados y sin tratar que tenían una capa inferior de níquel y una capa superior de oro.

Los doce lingotes de muestra de cobre del Ejemplo 9 se sometieron a un tratamiento de reflujo sin Pb a alta temperatura y después se sometieron a ensayos de porosidad (10 horas en atmósfera de ambiente de SO₂; 15 minutos en atmósfera de ambiente de H₂S). Se muestran microfotografías de los lingotes de muestra de cobre refluídos en las FIG. 14 a 16.

Las FIG. 14A (recubrimiento de oro de 1 micrómetro de espesor), 14B (recubrimiento de oro de 0,5 micrómetros de espesor), 14C (recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros de espesor) y 14D (recubrimiento de oro de 0,1 micrómetros de espesor) son microfotografías de los lingotes de muestra de referencia después de un perfil de reflujo. Cada lingote de muestra presenta una corrosión sustancial, incluso el lingote de muestra que se muestra en la FIG. 14A, con un recubrimiento de oro de 1 micrómetro de espesor.

Las FIG. 15A (recubrimiento de oro de 1 micrómetro de espesor), 15B (recubrimiento de oro de 0,5 micrómetros de espesor), 15C (recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros de espesor) y 15D (recubrimiento de oro de 0,1 micrómetros de espesor) son microfotografías de los lingotes de muestra tratados de acuerdo con un método de la invención usando la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 8 después de un perfil de reflujo. Aunque los lingotes de muestra que tenían el recubrimiento muy fino (FIG. 15D) presentaron una corrosión sustancial, los lingotes de muestra que tenían recubrimientos de oro más gruesos presentaron una corrosión sustancialmente disminuida en comparación con los equivalentes de referencia que se muestran en la FIG. 14.

- Las FIG. 16A (recubrimiento de oro de 1 micrómetro de espesor), 16B (recubrimiento de oro de 0,5 micrómetros de espesor), 16C (recubrimiento de oro de 0,25 micrómetros de espesor) y 16D (recubrimiento de oro de 0,1 micrómetros de espesor) son microfotografías de los lingotes de muestra tratados de acuerdo con un método ilustrativo usando la composición de tratamiento de superficie del Ejemplo 7 después de un perfil de reflujo. Aunque los lingotes de muestra que tenían el recubrimiento muy fino (FIG. 16D) presentaron una corrosión sustancial, los lingotes de muestra que tenían recubrimientos de oro más gruesos presentaron una corrosión sustancialmente disminuida en comparación con los equivalentes de referencia que se muestran en la FIG. 14.
- 5
- 10 En vista de lo anterior, se verá que se consiguen los diversos objetos de la invención y se alcanzan otros resultados ventajosos.
- Cuando se introducen elementos de la presente invención o la o las realizaciones preferidas de la misma, los artículos "un", "una", "el", "la" y "dicho", "dicha" pretenden hacer referencia a uno o más de los elementos. Por ejemplo, que la divulgación anterior y las siguientes reivindicaciones se refieran a "una" capa significa que puede haber una o más de dichas capas. Las expresiones "que comprende", "incluir" y "tener" pretenden ser incluyentes y hacen referencia a que puede haber elementos adicionales además de los elementos enumerados.
- 15
- 20 Como pueden hacerse diversos cambios en lo anterior sin desviarse del alcance de la invención, se pretende que todas las materias contenidas en la descripción anterior y que se muestran en los dibujos adjuntos se interpreten como ilustrativas y de ninguna manera en sentido limitante.

REIVINDICACIONES

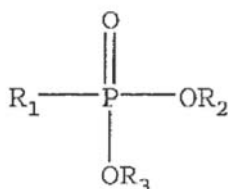
1. Un método para potenciar la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste y la resistencia al contacto de un dispositivo electrónico o microelectrónico que comprende un sustrato de cobre o aleación de cobre y al menos una capa a base de metal sobre una superficie del sustrato, comprendiendo el método exponer el dispositivo a una composición que comprende:

un compuesto de óxido de fósforo;

un compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno seleccionado entre el grupo que consiste en amina, heterociclo aromático que comprende nitrógeno y una combinación de los mismos; y

un disolvente que tiene una tensión superficial inferior a 50 mN/m (50 dinas/cm) medida a 25 °C, en el que el disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en aceite mineral parafínico, aceite mineral isoparafínico, disolvente de aceite nafténico, un alcohol que tiene un punto de ebullición de al menos 90 °C, y agua y un tensioactivo, comprendiendo dicho disolvente agua y un tensioactivo;

caracterizado porque el compuesto de óxido de fósforo se selecciona entre el grupo que consiste en un ácido fosfónico, una sal de fosfonato, un éster de fosfonato y mezclas de los mismos y tiene la estructura (1):



Estructura (I)

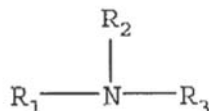
en la que R₁ es un hidrocarbilo que tiene entre uno y 24 átomos de carbono; y

R₂ y R₃ son cada uno independientemente o juntos hidrógeno, un catión equilibrador de carga o un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y cuatro átomos de carbono.

2. El método de la reivindicación 1 en el que el compuesto de óxido de fósforo se selecciona entre el grupo que consiste en ácido metilfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido n-propilfosfónico, ácido isopropilfosfónico, ácido n-butilfosfónico, ácido isobutilfosfónico, ácido *terc*-butilfosfónico, ácidos pentilfosfónicos, ácidos hexilfosfónicos, ácidos heptilfosfónicos, ácido n-octilfosfónico, ácido n-decilfosfónico, ácido n-dodecilfosfónico, ácido n-tetradecilfosfónico, ácido n-hexadecilfosfónico, ácido n-octadecilfosfónico, sales de los mismos, ésteres de los mismos y combinaciones de los mismos.

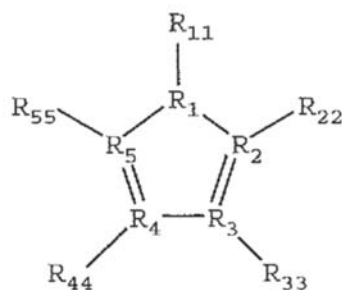
3. El método de la reivindicación 1 en el que el compuesto de óxido de fósforo se selecciona entre el grupo que consiste en ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido difenilfosfónico, ácido (2-isopropilfenil)fosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido (orto-tolil)fosfónico, ácido (meta-tolil)fosfónico, ácido (para-tolil)fosfónico, ácido (4-etilfenil)fosfónico, ácido (2,3-xilil)fosfónico, ácido (2,4-xilil)fosfónico, ácido (2,5-xilil)fosfónico, ácido (3,4-xilil)fosfónico, ácido (3,5-xilil)fosfónico, sales de los mismos, ésteres de los mismos y combinaciones de los mismos.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3 en el que el compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno es la amina y tiene la estructura (III) o la estructura (IV):



Estructura (III)

en la que R₁, R₂ y R₃ son cada uno independientemente hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene entre un carbono átomo y 24 átomos de carbono, y al menos uno de entre R₁, R₂ y R₃ es un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y 24 átomos de carbono;



Estructura (IV)

5 en la que R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son un átomo seleccionado entre el grupo que consiste en carbono y nitrógeno en la que entre uno y cuatro de los R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son nitrógeno y entre uno y cuatro de entre los grupos R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son carbono; y
 R₁₁, R₂₂, R₃₃, R₄₄ y R₅₅ se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, carbono, azufre, oxígeno y nitrógeno.

10 5. El método de la reivindicación 4 en el que:

la amina es una amina primaria seleccionada entre el grupo que consiste en aminoetano, 1-aminopropano, 2-aminopropano, 1-aminobutano, 2-aminobutano, 1-amino-2-metilpropano, 2-amino-2-metilpropano, 1-aminopentano, 2-aminopentano, 3-aminopentano, neo-pentilamina, 1-aminohexano, 1-aminohexano, 2-aminohexano, 1-aminooctano, 2-aminooctano, 1-aminononano, 1-aminodecano, 1-aminododecano, 1-aminotridecano, 1-aminotetradecano, 1-aminopentadecano, 1-aminohexadecano, 1-aminohexadecano, 1-aminooctadecano y combinaciones de los mismos;

la amina es una amina secundaria seleccionada entre el grupo que consiste en dietilamina, dipropilaminas, dibutilaminas, dipentilaminas, dihexilaminas, diheptilaminas, dioctilaminas, dinonilaminas, didecilaminas, diundecilaminas, didodecilaminas, ditridecilaminas, ditetradecilaminas, dihexadecilaminas, dioctadecilaminas y combinaciones de las mismas;

la amina es una amina terciaria seleccionada entre el grupo que consiste en trietilamina, tripropilaminas, tributilaminas, tripentilamina, trihexilaminas, triheptilaminas, trioctilaminas, trinonilaminas, tridecilaminas, triundecilaminas, tridodecilaminas, tritridecilaminas, tritetradecilaminas, trihexadecilaminas, trioctadecilaminas y combinaciones de las mismas; o

la amina es una poliamina seleccionada entre el grupo que consiste en etilendiamina, 2-(diisopropilamino)etilamina, *N,N'*-dietiletilendiamina, *N*-isopropiletilendiamina, *N*-metiletilendiamina, *N,N*-dimetiletilendiamina, 1-dimetilamino-2-propilamina, 3-(dibutilamino)propilamina, 3-(dietilamino)propilamina, 3-(dimetilamino)-1-propilamina, 3-(metilamino)propilamina, *N*-metil-1,3-diaminopropano y *N,N*-dietil-1,3-propanodiamina.

30 6. El método de la reivindicación 4 en el que el heterociclo aromático que comprende nitrógeno 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; bencimidazol (1,3-benzodiazol); indazol (1,2-benzodiazol); 1*H*-benzotriazol; 2*H*-benzotriazol; imidazo[4,5-*b*]piridina; indol (1*H*-benzo[*b*]pirrol); purina (7*H*-imidazo(4,5-*d*)pirimidina); pirazolo[3,4-*d*]pirimidina; triazolo[4,5-*d*]pirimidina; derivados de los mismos y combinaciones de los mismos.

35 7. El método de la reivindicación 6, en el que el heterociclo aromático que comprende nitrógeno se selecciona entre el grupo que consiste en imidazol (1,3-diazol), bencimidazol (1,3-benzodiazol), 1*H*-benzotriazol y 2*H*-benzotriazol.

40 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que una concentración del compuesto de óxido de fósforo está entre el 0,1 % en peso y el 5 % en peso y una concentración del heterociclo aromático que comprende nitrógeno está entre el 0,1 % en peso y el 1,0 % en peso.

45 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el disolvente comprende el alcohol y adicionalmente en el que el alcohol se selecciona entre el grupo que consiste en *n*-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, *terc*-butanol, isobutanol, 1-pentanol, 2-pentanol, otros pentanoles, 1-hexanol, otros hexanoles, heptanoles, 1-octanol, 2-octanol y otros octanoles, 1-decanol y otros decanoles, fenol, alcohol bencílico, alcohol furfúrico, alcohol tetrahidrofurfúrico y combinaciones de los mismos.

50 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el disolvente comprende el agua y el tensioactivo y adicionalmente en el que el tensioactivo comprende un poliéter, un éster de glicerol etoxilado, un éster de sulfato y combinaciones de los mismos.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición comprende adicionalmente un tiol que tiene la siguiente estructura general (V):

R₁-S-H Estructura (V)

5 en la que R₁ es un hidrocarbilo que tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono, un arilo que tiene de cinco a catorce átomos de carbono o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono y el arilo tiene de cinco a catorce átomos de carbono.

12. El método de la reivindicación 11 en el que:

10 R₁ es el hidrocarbilo y 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-etil-hexanotiol; 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; 1-icosanotiol; y combinaciones de los mismos; o

15 el R₁ comprende el arilo o el arilhidrocarbilo y 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; bencil mercaptano; 2,4-xilenotiol, furfural mercaptano; 1-naftalenotiol; 2-naftalenotiol; 4,4'-dimercaptobifenilo; y combinaciones de los mismos.

25 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición comprende adicionalmente un disulfuro que tiene la siguiente estructura general (VI):

R₁-S-S-R₂ Estructura (VI)

30 en la que R₁ y R₂ son cada uno independientemente un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y 24 átomos de carbono, un arilo que tiene entre cinco y catorce átomos de carbono o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono y el arilo tiene de cinco a catorce átomos de carbono.

35 14. El método de la reivindicación 13 en el que:

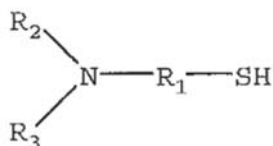
40 el R₁ y R₂ son cada uno hidrocarbilo y el disulfuro se selecciona entre el grupo que consiste en disulfuro de dietilo, disulfuro de di-n-propilo, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de dialilo, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-sec-butilo, disulfuro de diisobutilo, disulfuro de di-*terc*-butilo, disulfuro de di-n-pentilo, disulfuro de 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-undecilo, 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-nonadecilo y disulfuro de di-n-icosilo, entre otros; o

45 R₁ y R₂ son cada uno el arilo o el arilhidrocarbilo y el disulfuro se selecciona entre el grupo que consiste en disulfuro de dibencilo, disulfuro de ditienilo, disulfuro de 2-naftilo y combinaciones de los mismos.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto orgánico que comprende un grupo funcional que contiene nitrógeno comprende adicionalmente un grupo funcional que contiene azufre.

16. El método de la reivindicación 15 en el que:

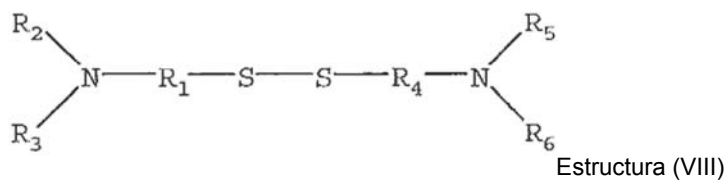
50 el compuesto orgánico comprende un grupo de enlace de hidrocarbilo que une el grupo funcional que contiene nitrógeno y un tiol a través de una cadena de hidrocarbilo y tiene una estructura general (VII):



Estructura (VII)

55 en la que R₁ es un hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y 24 átomos de carbono, un arilo que tiene entre cinco y catorce átomos de carbono o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono y el arilo tiene de cinco a catorce átomos de carbono; y el R₂ y R₃ son cada uno independientemente, un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno o un átomo de hidrógeno; o el compuesto orgánico comprende un grupo de enlace de hidrocarbilo que une el grupo funcional que contiene

nitrógeno y un disulfuro a través de una cadena de hidrocarbilo y tiene una estructura general (VIII):



- 5 en la que R_1 y R_4 son hidrocarbilo que tiene entre un átomo de carbono y 24 átomos de carbono, un arilo que tiene entre cinco y catorce átomos de carbono o un arilhidrocarbilo en el que el hidrocarbilo tiene de un átomo de carbono a 24 átomos de carbono y el arilo tiene de cinco a catorce átomos de carbono; y R_2 , R_3 , R_5 , R_6 son cada uno independientemente, un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno o un átomo de hidrógeno.

10

FIG. 1

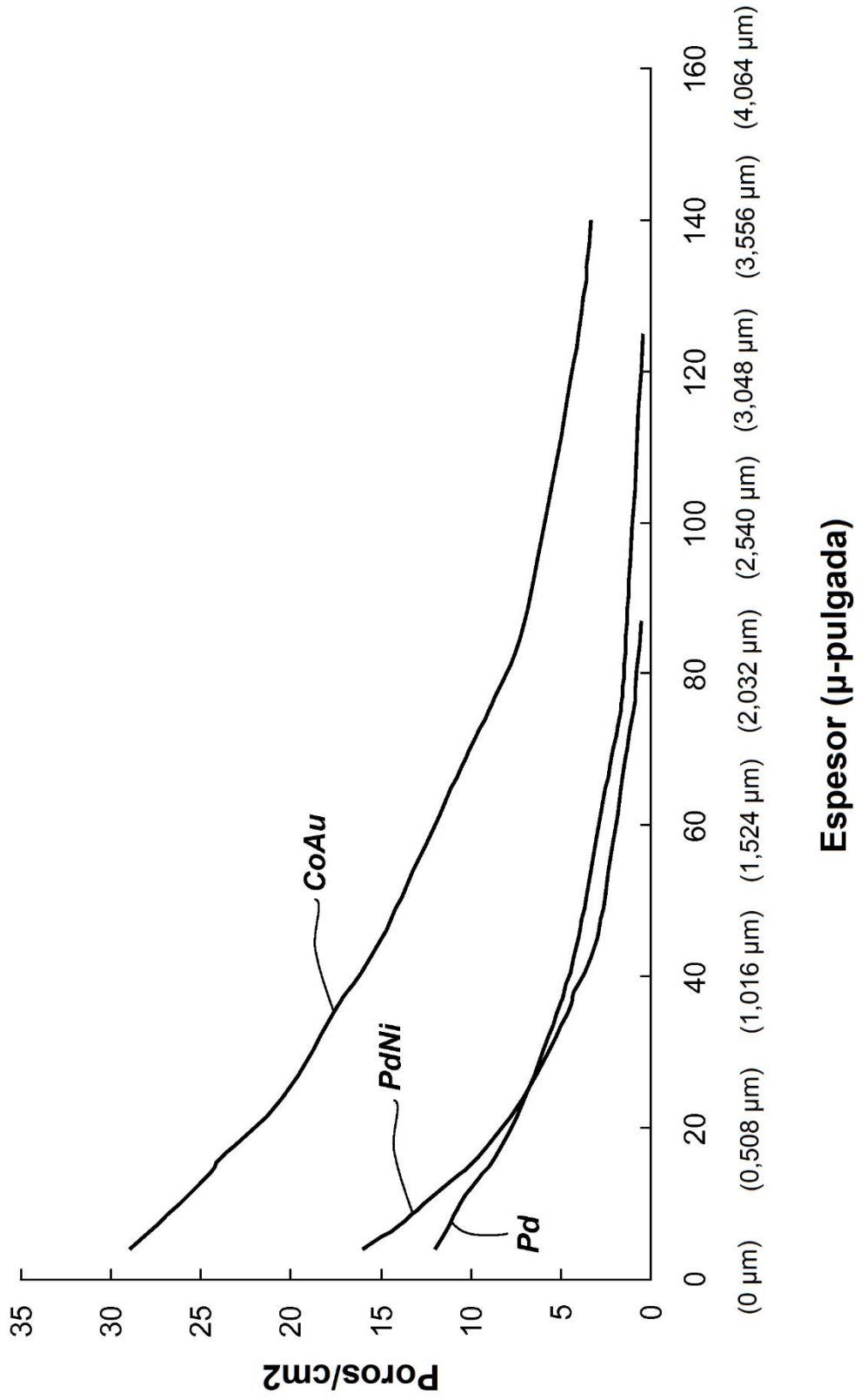


FIG. 2

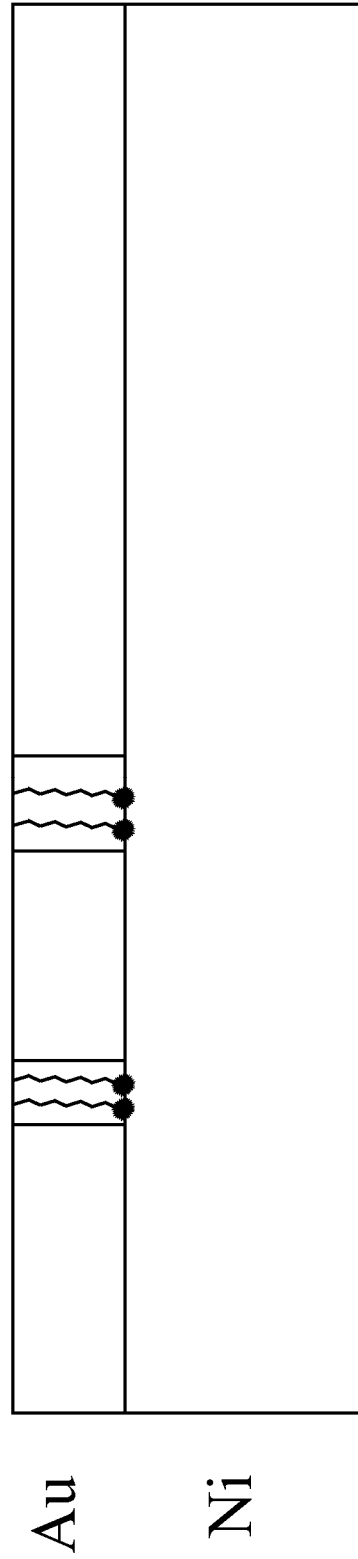


FIG. 3

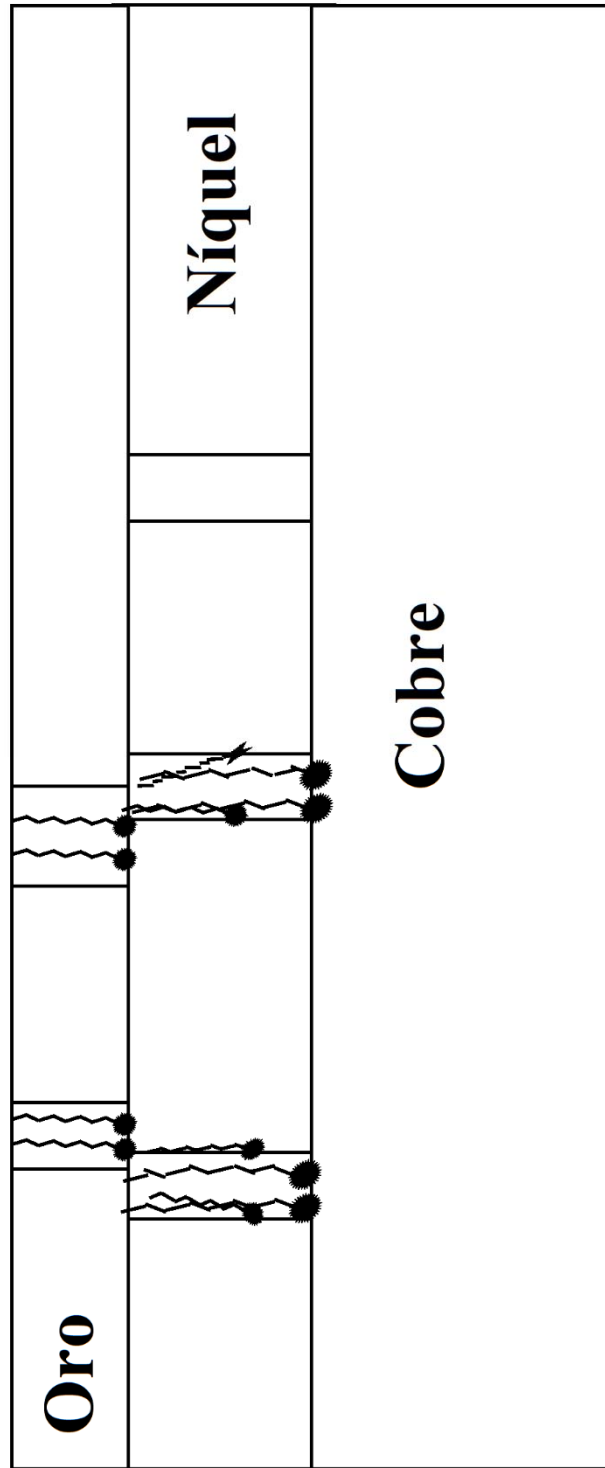


FIG. 4D

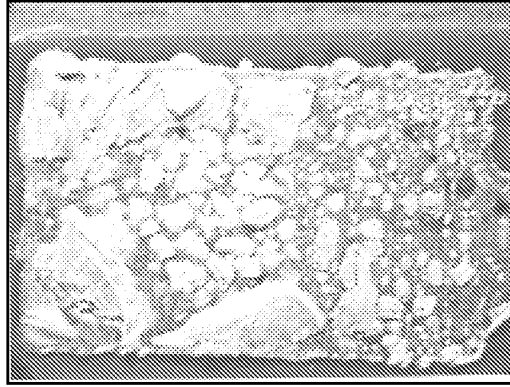


FIG. 4C

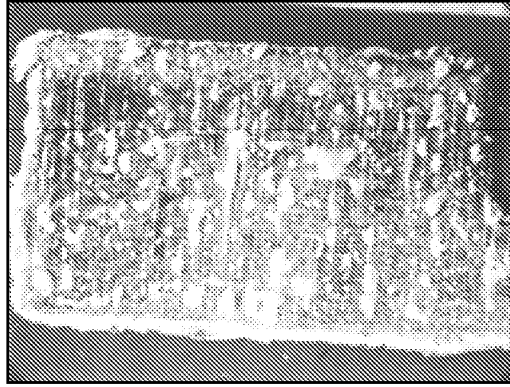


FIG. 4B

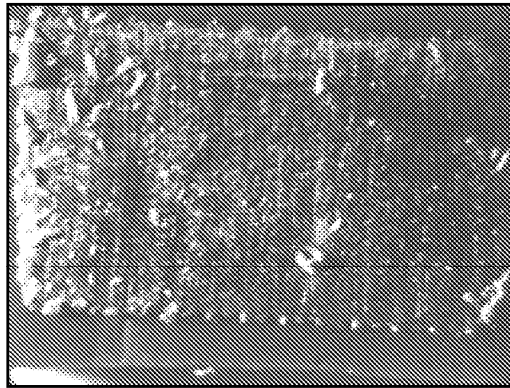


FIG. 4A

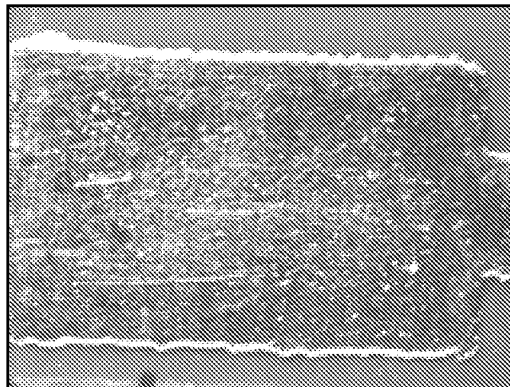


FIG. 5

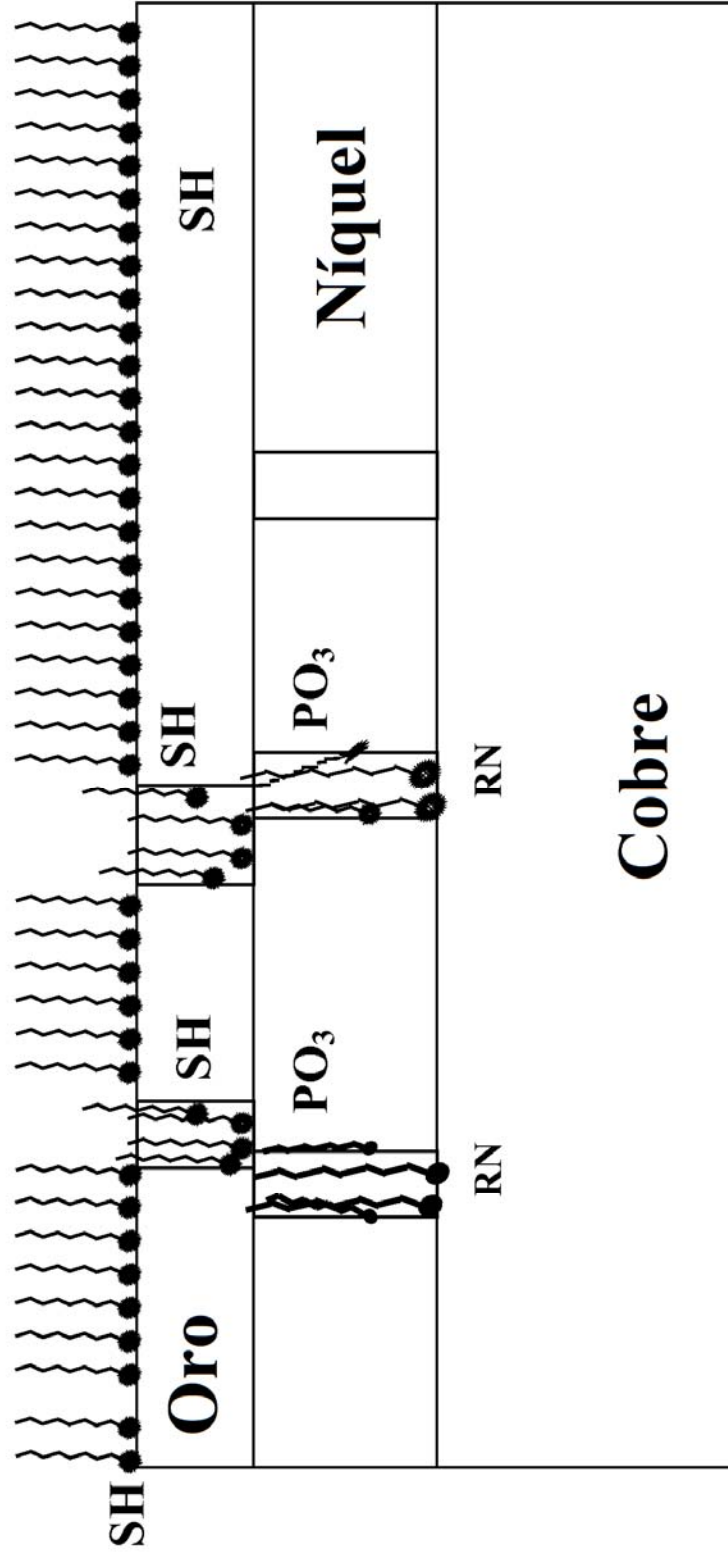


FIG. 6C

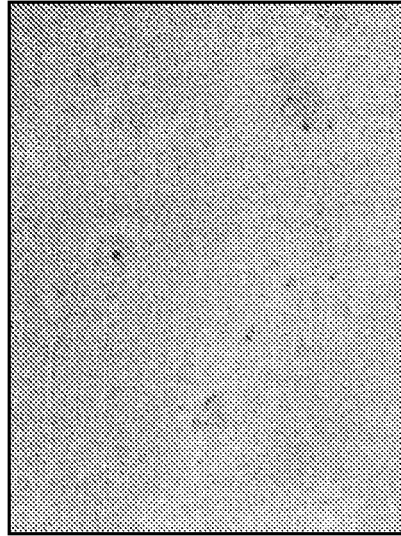


FIG. 6B

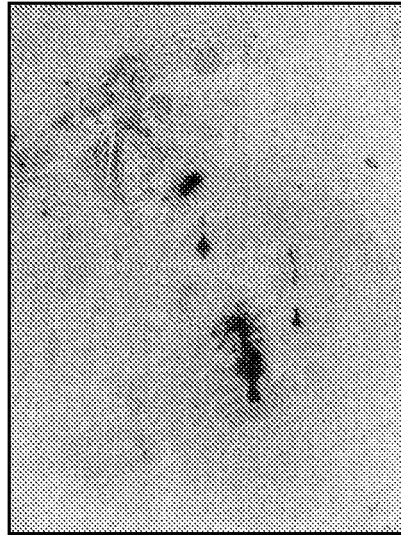


FIG. 6A

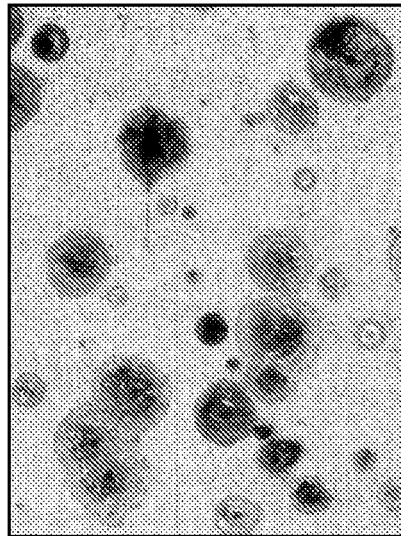


FIG. 7

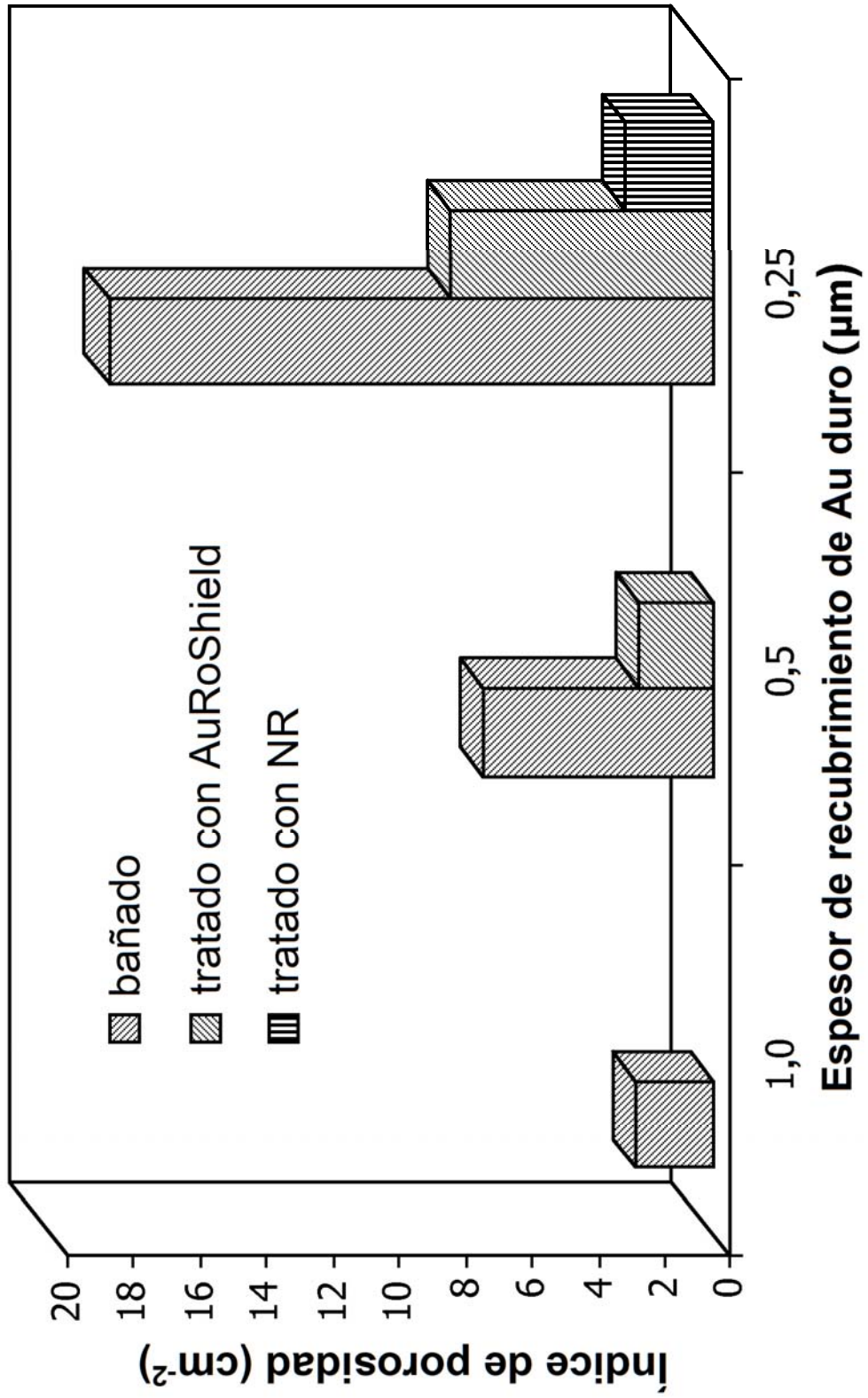


FIG. 8



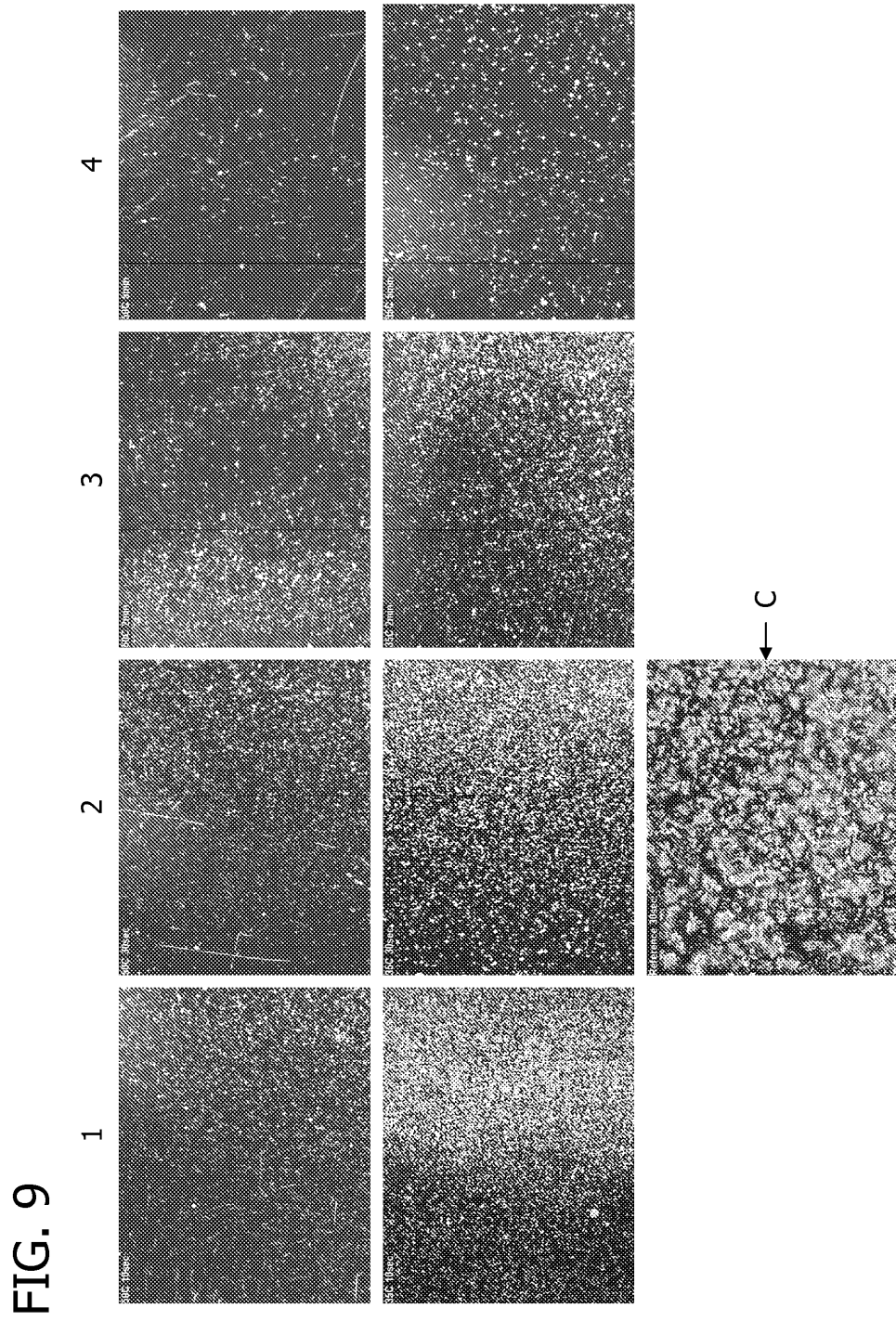


FIG. 10

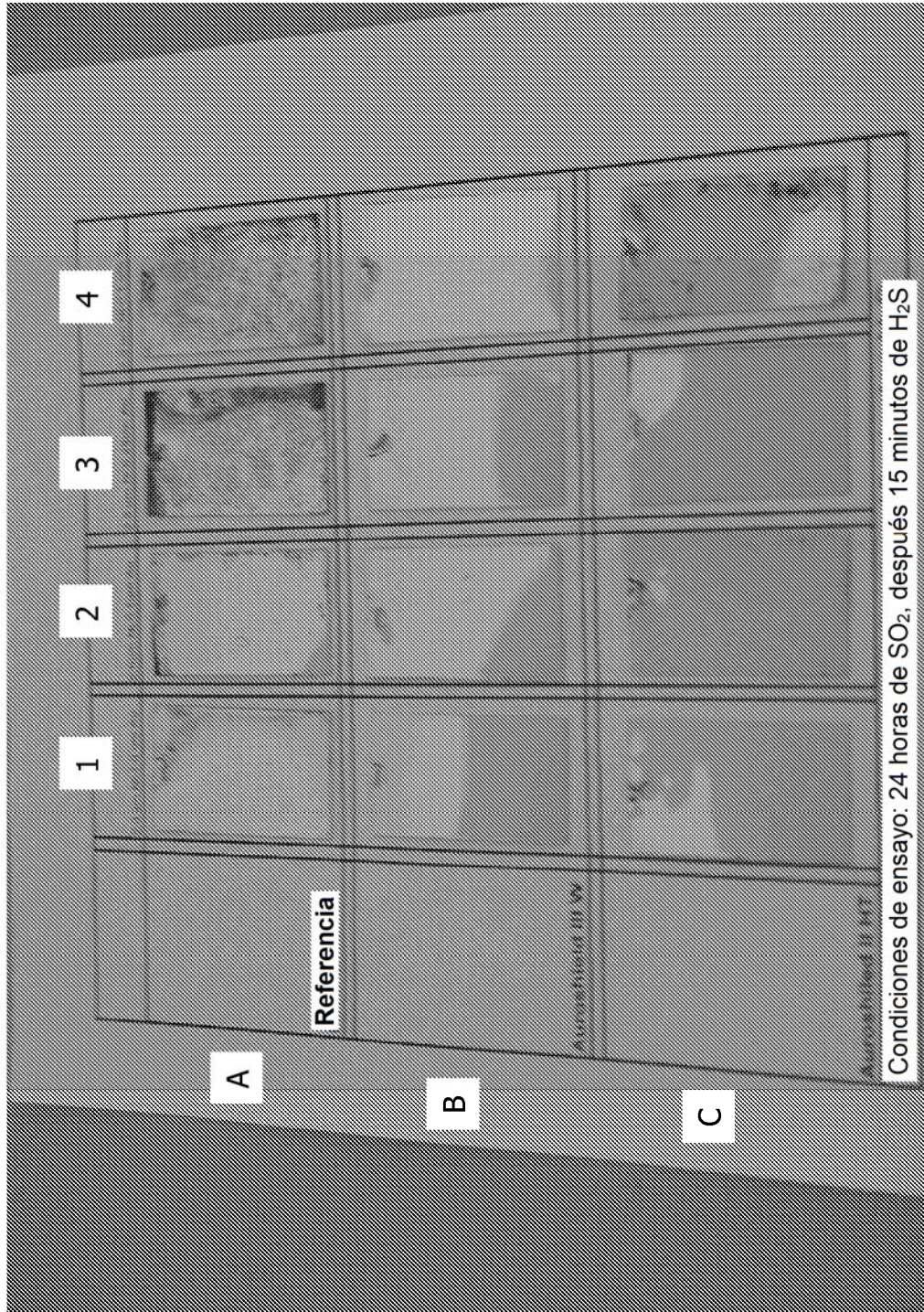


FIG. 11B

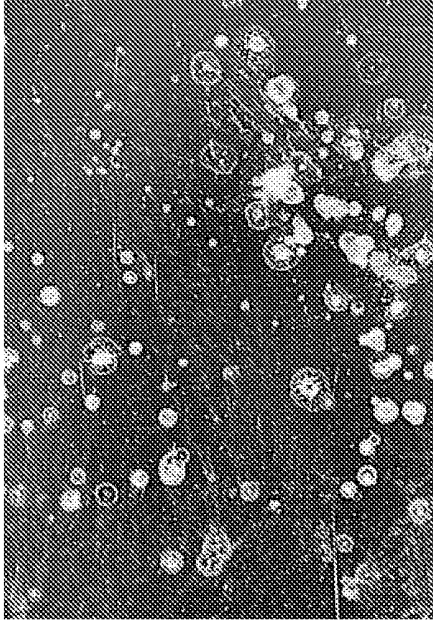


FIG. 11D



FIG. 11A

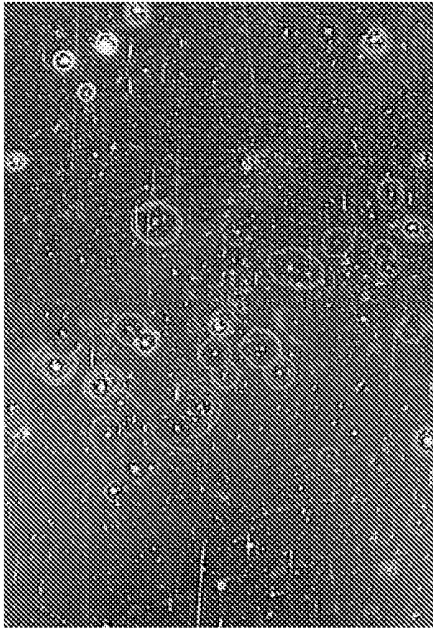


FIG. 11C

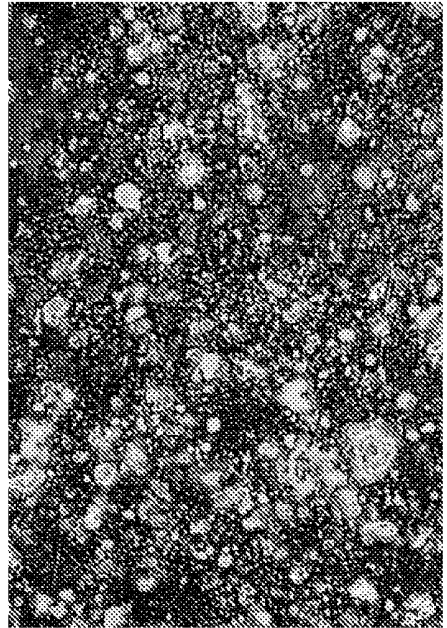


FIG. 12B

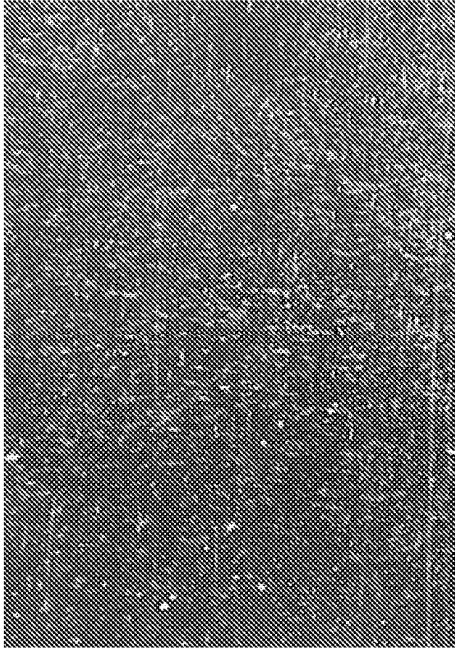


FIG. 12D

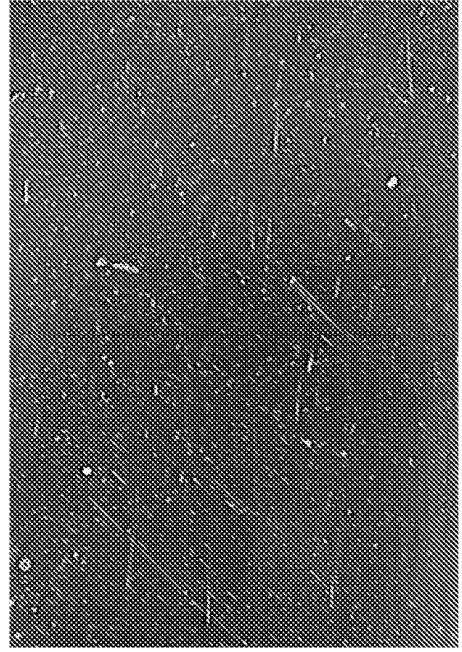


FIG. 12A

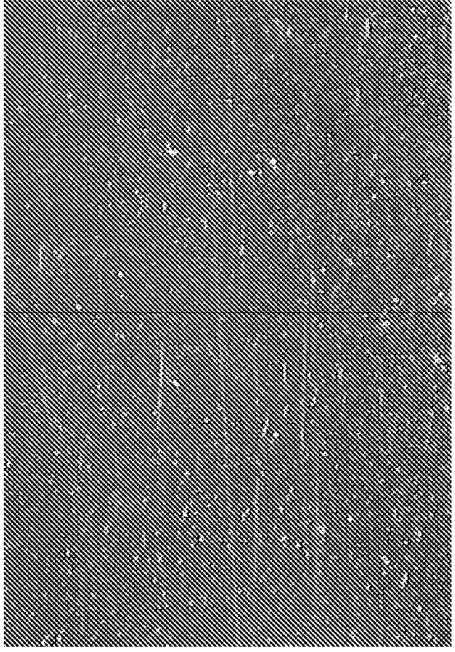


FIG. 12C

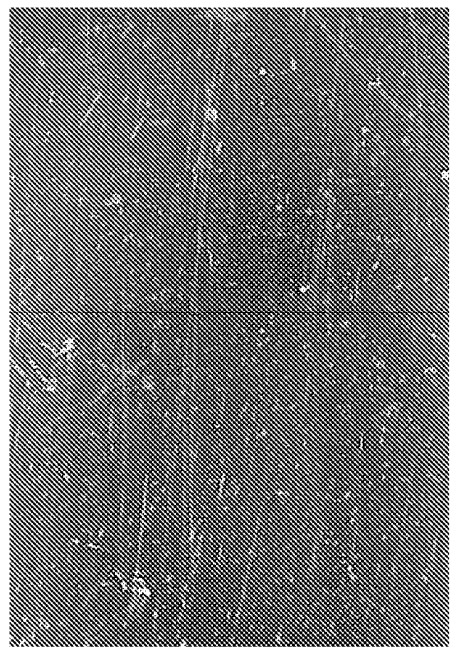


FIG. 13B

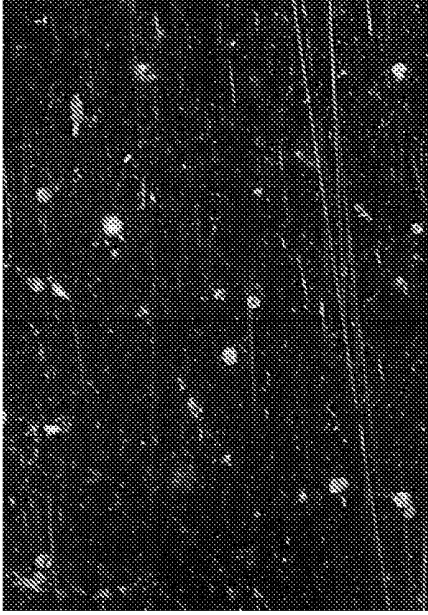


FIG. 13D

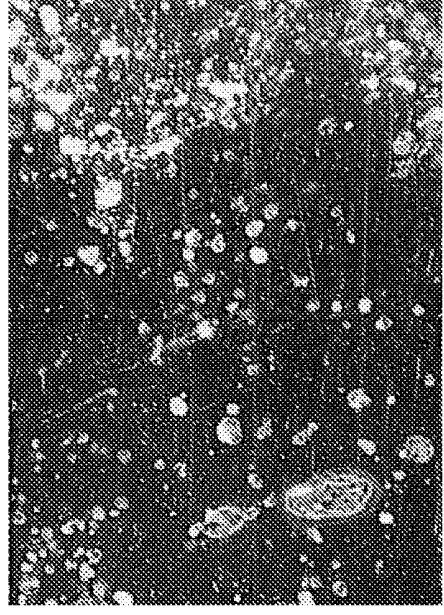


FIG. 13A

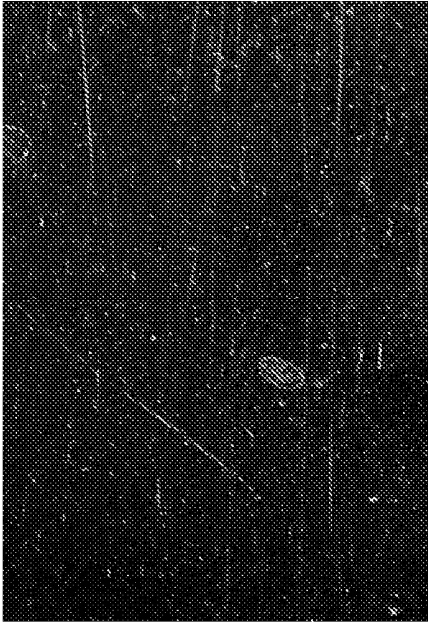


FIG. 13C

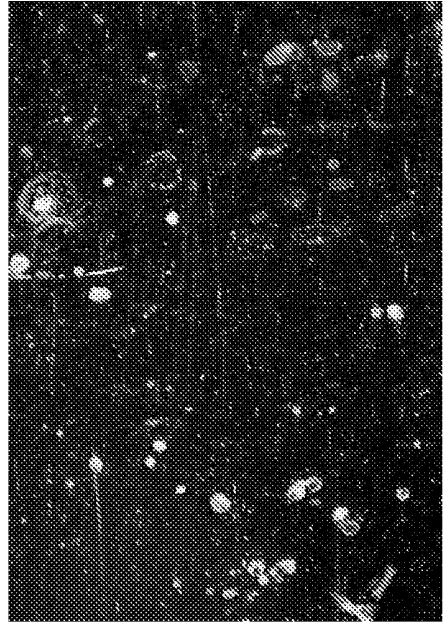


FIG. 14B

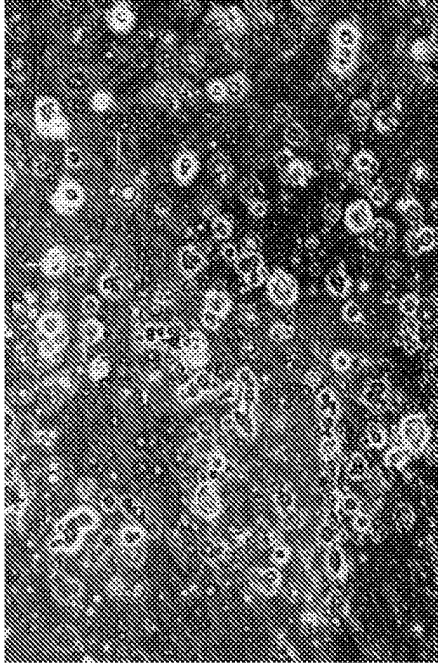


FIG. 14D

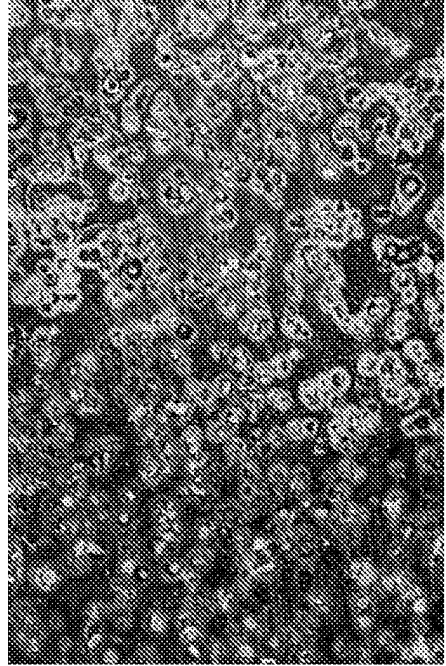


FIG. 14A

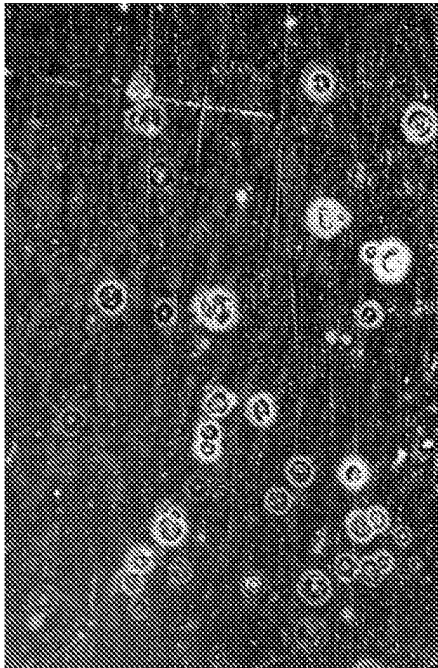


FIG. 14C

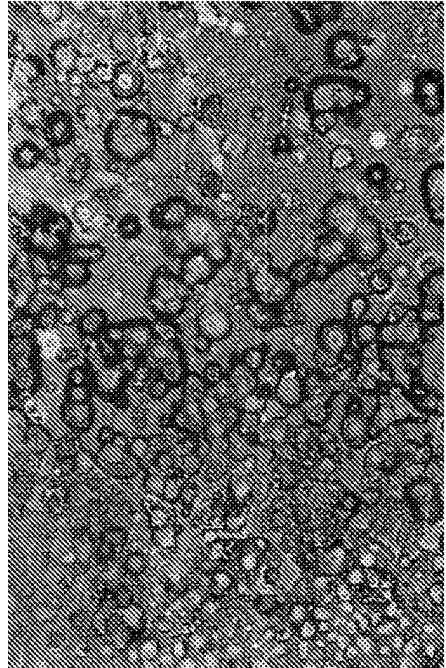


FIG. 15B

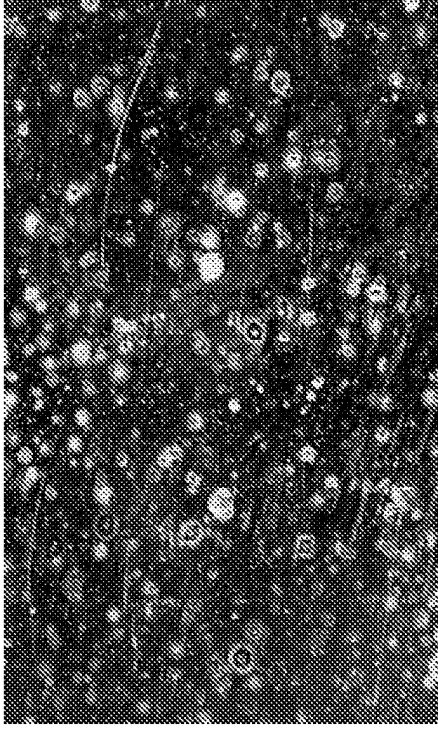


FIG. 15D

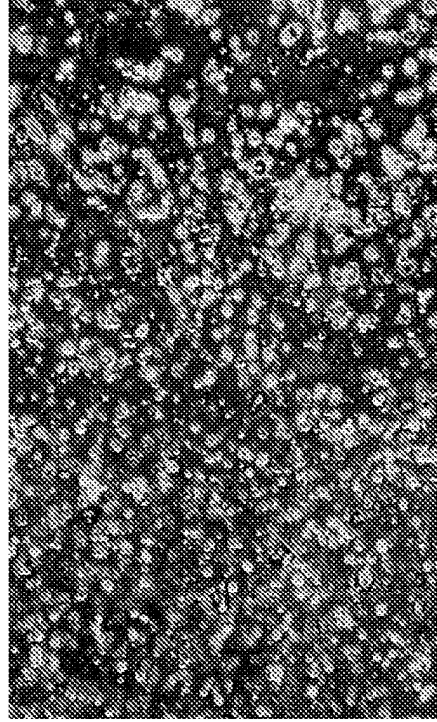


FIG. 15A

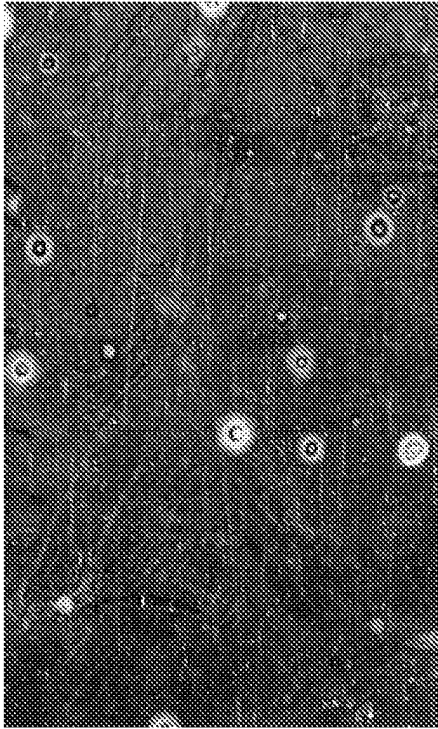


FIG. 15C

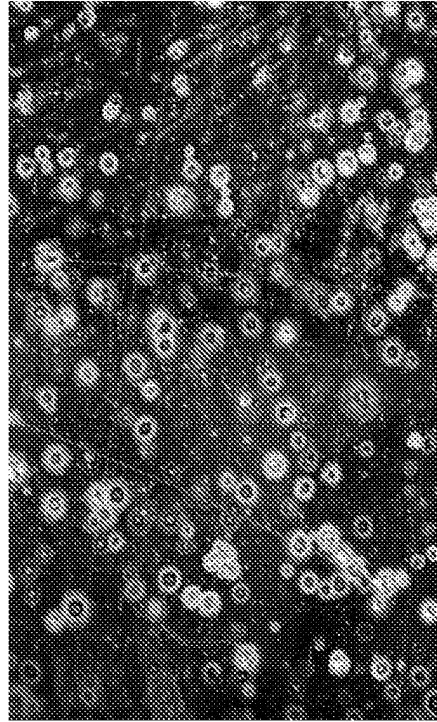


FIG. 16B



FIG. 16D



FIG. 16A

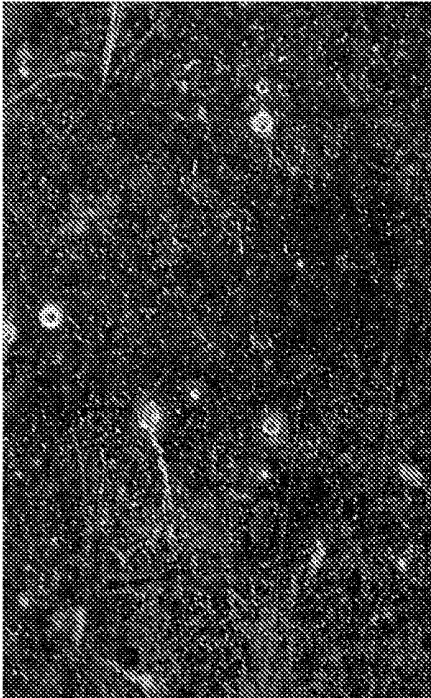


FIG. 16C

