

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 898 971**

51 Int. Cl.:

C23F 1/18 (2006.01)

C09K 13/06 (2006.01)

C09J 5/02 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

H01L 23/495 (2006.01)

H05K 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2011** **PCT/US2011/064839**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012** **WO12106035**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011** **E 11857813 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.11.2021** **EP 2670887**

54 Título: **Composición de fomento de la adhesión para bastidores de conductores metálicos**

30 Prioridad:

01.02.2011 US 201113018668

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

09.03.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAPADIA, NILESH

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 898 971 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

Composición de fomento de la adhesión para bastidores de conductores metálicos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, a un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie de aleación de cobre.

10 Antecedentes de la invención

Los circuitos microelectrónicos, tales como los integrated circuits (circuitos integrados - IC) de semiconductores basados en silicio y los circuitos microelectrónicos híbridos, requieren un paquete que encapsula el circuito y proporciona interconexión eléctrica con conjuntos de circuitos externos. Un bastidor de conductores es un medio común de interconexión eléctrica. El bastidor de conductores se forma a partir de una tira de metal eléctricamente conductor que se forma en una pluralidad de conductores. Los extremos de conductor internos del bastidor de conductores se acercan al dispositivo de circuito integrado desde uno o más lados y se interconectan eléctricamente al dispositivo por hilos de unión delgados. Los extremos de conductor externos del bastidor de conductores se interconectan eléctricamente a conjuntos de circuitos externos tales como una placa de circuito impreso.

Un bastidor de conductores puede contener varias unidades, dependiendo del tamaño de los componentes individuales y del tamaño del bastidor de conductores. El proceso de construir un paquete de chip de bastidor de conductores implica formar el bastidor de conductores metálico, platear selectivamente las almohadillas de unión por hilos y fijación de dado, fijar el dado (chip) al bastidor de conductores con un adhesivo epoxídico, conectar el dado a los conductores del bastidor metálico mediante hilos conductores de unión por hilos (por ejemplo, de oro) entre el dado y los conductores, encapsular el paquete en un compuesto de moldeo epoxídico y luego separar las unidades individuales del bastidor de conductores (singularización). Estas etapas de proceso pueden requerir altas temperaturas y manipulación física, todos los cuales producen tensiones internas en el paquete a medida que se ensambla. Además, la integridad del paquete depende de la adhesión de los diversos componentes a la superficie a la que se fijan.

Además, la industria electrónica se desplaza hacia el uso de material de chapado libre de plomo para chapar bastidores de conductores de IC. Las combinaciones tales como níquel-paladio-oro (NiPdAu) están reemplazando a las soldaduras de estaño (SnPb) de la técnica anterior. Debido al uso de estos nuevos materiales de chapado libres de plomo, han surgido varios problemas nuevos relacionados con la temperatura/humedad, la mayoría de ellos vinculados a las elevadas temperaturas de reflujo requeridas para formar juntas de soldadura libres de plomo aceptables. Las temperaturas de reflujo de la soldadura eutéctica están normalmente en el intervalo de 200 °C a 215 °C, mientras que las nuevas soldaduras libres de plomo requieren temperaturas de reflujo en el intervalo de 240 °C a 250 °C. Este aumento de 30-40 °C de la temperatura de reflujo para las soldaduras libres de plomo ha tenido un efecto de gran alcance en toda la cadena de suministro de producción de componentes electrónicos y ha afectado prácticamente a cada material y componente usado para fabricar un printed circuit board assembly (conjunto de placa de circuito impreso - PCBA).

El contenido de humedad en los paquetes de bastidor de conductores de IC ha sido un problema de defectos y fiabilidad durante bastante tiempo, pero recientemente, a medida que los ensambladores aumentan las temperaturas de reflujo para adaptarse a los requisitos de reflujo de soldadura libre de plomo, la cuestión de los defectos relacionados con la humedad se ha agravado exponencialmente puesto que las presiones de vapor en un paquete han aumentado exponencialmente con estas elevadas temperaturas de reflujo.

Para proteger el dispositivo frente a la humedad y el daño mecánico, los extremos de conductor internos y el dispositivo se encapsulan. La encapsulación puede ser mediante una resina de moldeo que rodea tanto los conductores internos como el dispositivo de circuito integrado. Alternativamente, los componentes de la base y la cubierta diferenciados definen una cavidad. Cuando la base y la cubierta se unen entre sí, los extremos de conductor internos y el dispositivo de circuito integrado se encapsulan dentro de esa cavidad.

La presión de vapor, provocada por los grados variables de humedad dentro de un paquete dado que se convierte en vapor de agua, se acumula durante el reflujo y una vez que alcanza un nivel de presión que supera las fuerzas de unión químicas y/o mecánicas de los materiales usados para formar el paquete de bastidor de conductores de IC, se libera a través del trayecto de menor resistencia.

Se requiere una buena adhesión de los extremos de conductor internos a la resina de moldeo para impedir la salida de agua a lo largo de los conductores. La humedad puede corroer los hilos de unión y el dispositivo de circuito integrado. Además, la humedad se acumula en el interior del paquete. Cuando se calienta, la humedad se expande como vapor de agua, hinchando y potencialmente agrietando el paquete (es decir, "efecto palomitas de maíz"). Cuando se usan componentes de base y cubierta diferenciados, la parte intermedia del bastidor de conductores se une tanto a la base como a la cubierta con una resina epoxídica termoendurecible o un vidrio de sellado a baja temperatura. Se requiere una buena adhesión para impedir la salida de humedad.

Las grietas de efecto palomitas de maíz, o “popcorning” tal como se denomina frecuentemente, adquirió este interesante apelativo a través del sonido de chasquido audible realizado cuando se libera la presión de vapor en el componente. Las grietas de efecto palomitas de maíz son casi siempre grandes y pueden provocar un daño interno significativo dentro del paquete. En muchos casos, los defectos son tan grandes que las interconexiones eléctricas se rompen, lo que hace que el componente no sea funcional. Este efecto tiene tanto un lado bueno como un lado malo. El lado bueno es que es probable que los defectos puedan identificarse durante las in-circuit testing (pruebas en circuito - ICT) después del ensamblaje y no escapen al campo. El lado negativo es que un proceso de PCBA típico requiere costosos procesos de reelaboración para reemplazar el componente.

Un defecto del bastidor de conductores de IC menos volátil, pero igualmente preocupante se denomina “deslaminación”. Este defecto tiene la misma causa principal que el efecto palomitas de maíz, es decir la presión de vapor, pero tiene más potencial para defectos latentes y fallos de campo. Cuando se produce la deslaminación, la presión de vapor provoca una separación entre las superficies de contacto de materiales de los componentes en su intento por escapar. Por diversos motivos, la separación mecánica de las superficies de contacto tiene un menor nivel de liberación, por lo que el daño físico a las interconexiones eléctricas dentro del paquete es mínimo. Ahí está el problema: el paquete de bastidor de conductores de IC funciona correctamente después del ensamblaje, pero ahora contiene trayectorias por las que puede entrar humedad en el paquete, lo que en última instancia puede dar como resultado corrosión, migración de metal y otros problemas eléctricos, y finalmente termina con fallo del dispositivo. Los factores ambientales tales como temperatura, niveles de humedad y contaminantes atmosféricos también desempeñan un papel en la determinación de cuándo fallará el componente. Este problema de fiabilidad a largo plazo puede resultar bastante costoso cuando un dispositivo falla en el campo y requiere reemplazo de PCBA, análisis de fallos, insatisfacción del cliente y otras consecuencias negativas.

Tanto el efecto palomitas de maíz como la deslaminación son defectos en los paquetes de bastidor de conductores de IC, pero su efecto respectivo en los paquetes puede variar significativamente. Las técnicas de ensamblaje y las elecciones de materiales desempeñan un papel en la determinación de la gravedad y frecuencia del efecto palomitas de maíz o la deslaminación.

Además, muchos fabricantes requieren que los componentes del bastidor de conductores de IC pasen los criterios de prueba MSL-1 de JEDEC. MSL es un acrónimo para el nivel de sensibilidad a la humedad y tiene ocho niveles diferentes, siendo MSL-1 el mayor nivel de rendimiento, y significa que el paquete es inmune al efecto palomitas de maíz, independientemente de la exposición a la humedad. JEDEC es una organización que desarrolla y establece normas de prueba, medición y rendimiento para la industria de los componentes, y las diversas clasificaciones usadas para determinar el MSL de un componente se correlacionan con el uso final y los requisitos del cliente.

Por tanto, un aspecto importante de los circuitos integrados empaquetados es su MSL, que refleja el grado en el cual los circuitos integrados resisten tensiones inducidas por humedad que pueden provocar fallo. El MSL de una interconexión empaquetada depende en parte de la calidad del sello en la superficie de contacto entre el compuesto del molde de encapsulación de plástico y los conductores metálicos que se extienden desde el paquete.

Un área en la que se han centrado los fabricantes de bastidor de conductores de IC es la unión interfacial entre las superficies metálicas del bastidor de conductores y el material de molde de encapsulación de plástico usado en los dispositivos. Esta superficie de contacto es un área común de fallo durante el ensamblaje debido a que la humedad en el paquete se sobrecalienta durante el reflujo.

Se han desarrollado diversas composiciones de fomento de la adhesión que potencian la unión entre el bastidor de conductores metálico y el material de molde de encapsulación de plástico.

Sin embargo, se ha descubierto que cuando estas composiciones de fomento de la adhesión se usan con determinadas aleaciones de cobre, tales como aquellas que tienen un alto contenido de hierro, se eleva el contenido de hierro en el baño de trabajo, lo que provoca entonces un aumento significativo de la descomposición de determinados componentes presentes en el baño, lo que limita la vida útil de trabajo del baño. Por tanto, sería deseable mejorar la estabilidad de tales composiciones de fomento de la adhesión para evitar estos problemas.

JP-A-2009/019270 describe un agente de rugosificación superficial para potenciar la adhesión de la superficie de Cu o una aleación de Cu y una resina y para impedir una oxidación de la superficie de Cu después de la rugosificación, incluyendo el agente de rugosificación de superficie ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, 5-aminotetrazol, un compuesto de tetrazol excluyendo el 5-aminotetrazol y un agente quelato a base de ácido fosfónico.

WO-A-2008/098829 describe el ataque químico de aleaciones de cobre y que contienen cobre mediante el uso de una composición de ataque químico de cobre que incluye una disolución acuosa de un ácido fuerte, un peróxido de hidrógeno estabilizado y un acelerador que puede incluir tanto toliltriazol como o bien un monoalcohol alifático soluble en agua o bien un monoéter de glicol en la disolución de reactivo de ataque químico para proporcionar una velocidad de ataque químico más rápida.

EP-A-0759482 describe un proceso para galvanoplastia de una superficie que comprende cobre y un material aislante, que comprende: aplicar partículas de carbono específicas o un compuesto de paladio a esta superficie, someter a microataque químico el cobre para eliminar las partículas de carbono específicas o el compuesto de paladio, y proporcionar galvanoplastia. Una disolución acuosa que comprende del 5 al 60 % en peso de ácido sulfúrico, del 3 al 35 % en peso de peróxido de hidrógeno, del 0,01 al 10 % en peso de una amina que contiene grupo fosfónico o una sal de los mismos y, opcionalmente, del 0,1 al 10 % en peso de una amina distinta de la amina que contiene grupo fosfónico, se usa como agente de microataque químico.

US-A-2003/170991 describe un sistema para pulir una o más capas de un sustrato multicapa que incluye una primera capa de metal y una segunda capa que comprende (i) un portador líquido, (ii) al menos un agente oxidante, (iii) al menos un aditivo de pulido que aumenta la velocidad a la que el sistema pule al menos una capa del sustrato, en donde el aditivo de pulido se selecciona del grupo formado por pirofosfatos, fosfatos condensados, ácidos fosfónicos y sales de los mismos, aminas, aminoalcoholes, amidas, iminas, iminoácidos, nitritos, nitrocompuestos, tioles, tioésteres, tioéteres, ácidos carbotiólicos, ácidos carbotiónicos, ácidos tiocarboxílicos, ácidos tiosalicílicos, y mezclas de los mismos, y (iv) una almohadilla de pulido y/o un abrasivo.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención impedir el efecto palomitas de maíz y la deslaminación de un dispositivo sensible a la humedad.

Otro objeto de la presente invención es impedir el efecto palomitas de maíz y la deslaminación de un dispositivo sensible a la humedad que contiene materiales de chapado libres de plomo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de fomento de la adhesión mejorado para sustratos de aleación de cobre.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso que use una composición de fomento de la adhesión estable para diversos sustratos de aleación de cobre.

Para ello, la presente invención se refiere, en general, a un proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a superficies de aleación de cobre. La presente invención proporciona un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie de aleación de cobre, en donde la aleación de cobre contiene hierro, según la reivindicación 1.

El inventor ha descubierto que el proceso de la presente invención mejora la adhesión de superficies de aleación de cobre a los materiales poliméricos. El proceso propuesto es particularmente adecuado para la producción de circuitos integrados de semiconductores basados en silicio y circuitos microelectrónicos similares que requieren un paquete que encapsula el circuito y proporciona una interconexión eléctrica a conjuntos de circuitos externos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere, en general, a un proceso que usa una composición de fomento de la adhesión mejorada para su uso en la industria de bastidores de conductores para microrrugosificar bastidores de conductores de aleación de cobre antes de unir el bastidor de conductores con un material de molde de encapsulación de plástico. Las composiciones de fomento de la adhesión descritas en el presente documento pueden usarse en la industria de bastidores de conductores para rugosificar los sustratos de aleación de cobre, lo que potencia entonces la adhesión de la resina de fijación de dado u otro material polimérico aplicado posteriormente al bastidor de conductores. Los ejemplos de aleaciones de cobre adecuadas incluyen, pero no se limitan a, aleación C194 (disponible de Olin Corporation) y aleación C7025 (disponible de Fisk Alloy Conductors, Inc.).

C194 es una aleación de cobre de alto rendimiento usada para una variedad de aplicaciones incluyendo conectores automotrices y eléctricos, bastidores de conductores de semiconductores, enchufes y terminales de masa y combina buena conductividad eléctrica y térmica con alta resistencia mecánica, buena soldabilidad y capacidad de chapado. C194 tiene una composición nominal del 2,4 % de hierro, el 0,03 % de fósforo y el 0,1 % de zinc, y el resto es cobre.

La aleación C7025 (disponible de Fisk Alloy Conductors, Inc.) es una aleación de alto rendimiento que combina resistencia mecánica, conductividad, conformabilidad y resistencia a la relajación de tensiones en un conjunto único de propiedades. La aleación es un material envejecido térmicamente y logra sus propiedades mediante combinaciones de trabajo en frío y tratamientos térmicos, todos los cuales se realizan en el molino. La alta resistencia mecánica y conductividad de la aleación combinadas con sus propiedades de conformabilidad y relajación de tensiones hacen que C7025 sea una excelente aleación electrónica, particularmente en ambientes de alta temperatura.

La presente invención se refiere, en general, a un proceso de microrrugosificación química para potenciar la unión de bastidores de conductores a una resina de fijación de dado aplicada posteriormente u otro material resinoso o

polimérico usado en la fabricación de IC, mejorando de ese modo el rendimiento de MSL de los paquetes de circuito integrado que utilizan bastidores de conductores con materiales de chapado libres de plomo. El proceso propuesto en el presente documento proporciona una adhesión óptima entre la aleación de cobre y superficies poliméricas.

5 En virtud del recubrimiento térmicamente resistente que se aplica durante el proceso, se impide que se produzca la oxidación del sustrato que se produciría normalmente y que afectaría negativamente a la adhesión de la resina durante el curado térmico de la resina de fijación de dado.

10 El objetivo de rendimiento es el nivel 1 de sensibilidad a la humedad (MSL-1) que, tal como se describió anteriormente, significa esencialmente que el componente tratado debe retener una buena adhesión incluso en condiciones de alta humedad ambiental que permitirían normalmente la entrada de agua entre la resina de fijación de dado y el sustrato, lo que provoca una fallo (es decir, efecto palomitas de maíz o deslaminación).

15 En una realización preferida, la composición de fomento de la adhesión usada en el proceso de la presente invención puede usarse para la microrrugosificación de un bastidor de conductores que comprende C194 u otra aleación similar, que tiene un alto contenido de hierro. Durante el uso de composiciones de fomento de la adhesión de la técnica anterior, se descubrió que se eleva el contenido de hierro en el baño de trabajo, lo que provoca un aumento significativo de la descomposición del peróxido y los componentes orgánicos presentes en el baño (a través de la reacción de Fenton). Esto, a su vez, limita gravemente la vida útil del baño y/o requiere un régimen de reincorporación inaceptablemente alto para un mantenimiento exitoso. Otros problemas incluyen la producción de lodos orgánicos que introduce problemas de aplicación evidentes.

20 Los inventores de la presente invención han descubierto que la adición de diversos fosfonatos orgánicos a la composición de fomento de la adhesión supera estas deficiencias observadas.

25 El inventor de la presente descripción ha descubierto que la adhesión entre una superficie de aleación de cobre y un material polimérico se potencia al poner en contacto la superficie de aleación de cobre con la composición de fomento de la adhesión antes de unir el material polimérico a la superficie de aleación de cobre.

30 La presente invención se refiere a un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie de aleación de cobre, en donde la aleación de cobre contiene hierro, comprendiendo dicho proceso:

1) poner en contacto la superficie de aleación de cobre con una composición de fomento de la adhesión que consiste en:

- 35 a) un oxidante;
- b) un ácido mineral;
- 40 c) un inhibidor de la corrosión, tal como se describe con mayor detalle más adelante en el presente documento;
- d) un fosfonato orgánico, tal como se describe con mayor detalle más adelante en el presente documento;
- 45 e) opcionalmente, una fuente de iones haluro;
- f) opcionalmente, especies de potenciación de la adhesión, especies que se seleccionan del grupo que consiste en molibdatos, wolframatos, tantalatos, niobatos, vanadatos, isopolí o heteropolíácidos de molibdeno, wolframio, tántalo, niobio, vanadio, y combinaciones de cualquiera de los anteriores;
- 50 g) opcionalmente, un polímero soluble en agua; y
- h) agua; y posteriormente

55 2) unir el material polimérico a la superficie de aleación de cobre.

El inventor ha descubierto que la composición de fomento de la adhesión propuesta produce una superficie recubierta de conversión microrrugosificada mejorada sobre la aleación de cobre. La superficie producida es particularmente adecuada para unirse con materiales poliméricos porque se logran valores de adhesión significativamente aumentados en comparación con una superficie de aleación de cobre no tratada. Además, la superficie de aleación de cobre (tratada) recubierta de conversión mantiene el aumento de la adhesión a lo largo del tiempo y disminuye la probabilidad de que se produzca cualquier reacción no deseada a lo largo del tiempo entre la aleación de cobre y el material polimérico.

65 El proceso propuesto es especialmente adecuado para la producción de circuitos integrados de semiconductores. Por tanto, en esta solicitud, el bastidor de conductores de aleación de cobre se limpia en primer lugar con un

limpiador alcalino para eliminar la suciedad y el aceite. Después de eso, el bastidor de conductores limpio se trata con la composición de fomento de la adhesión propuesta en el presente documento. Después del tratamiento, seguido por enjuague con agua y secado, el bastidor de conductores se une junto con materiales poliméricos tales como una resina de fijación de dado u otro material polimérico usado en la fabricación de IC.

La superficie de aleación de cobre que va a tratarse comprende una aleación de cobre que contiene hierro. El proceso de la invención es particularmente adecuado para aleaciones de cobre que contienen hierro tales como el C194 y otras aleaciones que tienen un alto contenido de hierro.

Los materiales poliméricos incluyen materiales de molde poliméricos que son normalmente compuestos plásticos termoendurecibles incluyendo, por ejemplo, resinas de tipo novolaca, anhídrido, bifenilo y multiaromáticas, a modo de ejemplo y no de limitación. Se ha descubierto que el proceso descrito en el presente documento mejora la sensibilidad a la humedad así como el MSL de paquetes de circuito integrado que se componen de estos compuestos de molde.

El oxidante usado en la composición de fomento de la adhesión puede comprender cualquier oxidante que sea capaz de oxidar la superficie de aleación de cobre en la matriz de la composición de fomento de la adhesión. Los inventores han descubierto que el peróxido de hidrógeno y los persulfatos son oxidantes particularmente preferidos para su uso en el proceso de la invención, siendo el peróxido de hidrógeno el oxidante más preferido. La concentración del oxidante en la composición de fomento de la adhesión puede oscilar de 0,5 a 120 gramos por litro, pero es preferiblemente de 2 a 60 gramos por litro y es lo más preferiblemente de 3 a 30 gramos por litro.

El ácido usado en la composición de fomento de la adhesión es cualquier ácido mineral que sea estable en la matriz. Se prefiere especialmente el ácido sulfúrico. La concentración del ácido mineral en la composición de fomento de la adhesión puede oscilar de 1 a 360 gramos por litro, pero es preferiblemente de 20 a 110 gramos por litro.

El inhibidor de la corrosión usado en la composición de fomento de la adhesión se selecciona del grupo que consiste en triazoles, benzotriazoles, imidazoles, bencimidazoles y mezclas de los anteriores. Particularmente, se prefieren los benzotriazoles. La concentración del inhibidor de la corrosión en la composición de fomento de la adhesión puede oscilar de 0,1 a 50 gramos por litro, pero es preferiblemente de 0,2 a 5 gramos por litro.

La composición también comprende un fosfonato orgánico. Los inventores de la presente invención han descubierto que el uso de un fosfonato orgánico en la composición estabiliza los componentes oxidantes y orgánicos presentes en el baño e impide la descomposición de los componentes. Esto, a su vez, aumenta la vida útil del baño y disminuye la producción de lodos orgánicos. El fosfonato orgánico usado en la composición de fomento de la adhesión se selecciona del grupo que consiste en 1-hidroxi-1,1-etiliden-difosfonato disponible comercialmente como DEQUEST 2010 (disponible de Thermphos International); ácido amino-tris(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2000 y DEQUEST 2000LC; sal de pentasodio del ácido amino-tris(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2006; ácido 1-hidroxietilen-1,1,-difosfónico disponible comercialmente como DEQUEST 2010; sal de tetrasodio del ácido 1-hidroxietilen-1,1,-difosfónico disponible como DEQUEST 2016 y DEQUEST 2016 D; ácido etilendiamino-tetra(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2041; sal de pentasodio del ácido etilendiamino-tetra(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2046; sal de potasio del ácido hexametildiamino-tetra(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2054; ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2060 S; sal de trisodio del ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2066 A; sal de pentasodio del ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2066C2; sal de cloruro del ácido bis-hexametilen-triaminopenta(metilenfosfónico) disponible comercialmente como DEQUEST 2090A, ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico disponible comercialmente como DEQUEST 7000, sal de tetrasodio del ácido 1-hidroxietiliden-(1,1-difosfónico) disponible comercialmente como DEQUEST SPE 9528, y combinaciones de uno o más de los anteriores.

El fosfonato orgánico está presente en la composición a una concentración de entre 0,1 y 120 gramos por litro, más preferiblemente a una concentración de entre 0,1 y 50 gramos por litro. Preferiblemente, el fosfonato orgánico es 1-hidroxi-1,1-etiliden-difosfonato, que está presente en la composición en una concentración de entre 0,1 y 120 gramos por litro, más preferiblemente en una concentración de entre 3 y 30 gramos por litro.

Opcionalmente, la composición también puede incluir una fuente de especies de potenciación de la adhesión, que puede ser cualquier material que suministre especies seleccionadas del grupo que consiste en molibdatos, wolframatos, tantalatos, niobatos, vanadatos y mezclas de los mismos a la composición de fomento de la adhesión. Tales fuentes incluyen sales de metales alcalinos de molibdatos, wolframatos, tantalatos, niobatos, vanadatos y mezclas de los mismos, tales como molibdato, wolframato, niobato o vanadato de sodio (o potasio) y heteropolíácidos o isopolíácidos de molibdeno, wolframio, tántalo, niobio o vanadio. Por tanto, son adecuados los molibdatos o wolframatos que incluyen heteroátomos tales como fósforo, silicio, cobalto, manganeso y wolframio. Las fuentes preferidas incluyen iso y heteropolíácidos de molibdeno, wolframio, niobio, vanadio y mezclas de los mismos, tales como ácido molíbdico, ácido vanádico y ácido wolfrámico. La fuente más preferida de especies de potenciación de la adhesión es el ácido molíbdico. La concentración de especies de potenciación de la adhesión en la composición de fomento de la adhesión puede variar de 1 mg/l a 500 mg/l (basada en el contenido de iones de potenciación de la adhesión) pero es preferiblemente de 5 mg/l a

200 mg/l. Las especies de potenciación de la adhesión pueden utilizarse con o sin el benzotriazol con el grupo electroattractor en la posición 1.

Opcionalmente, la composición de fomento de la adhesión también puede comprender un polímero soluble en agua. Si se usa, el polímero soluble en agua no es preferiblemente un humectante o tensioactivo, sino que es, en cambio, un homopolímero o copolímero soluble en agua de monómeros de bajo peso molecular solubles en agua. Lo más preferiblemente, el polímero soluble en agua es un polímero de óxido de etileno, un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o poli(alcoholes vinílicos). Entre los más preferidos se encuentran los polímeros de óxido de etileno, o polietilenglicoles comercializados por Union Carbide Company con el nombre comercial Carbowax. Los inventores han descubierto que Carbowax 750 y Carbowax MPEG 2000 son particularmente útiles. También son particularmente útiles los polímeros de óxido de etileno o los copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno comercializados por BASF o Company con el nombre comercial Pluronic. La concentración del polímero soluble en agua en la composición de fomento de la adhesión puede oscilar de 0,2 a 15 gramos por litro, pero es preferiblemente de 3 a 6 gramos por litro.

La composición de fomento de la adhesión también contiene opcionalmente, pero preferiblemente, una fuente de iones haluro. La fuente de iones haluro puede ser cualquier compuesto que proporcionaría iones haluro en la matriz de la composición de fomento de la adhesión. Preferiblemente, la fuente de iones haluro son sales de metales alcalinos tales como cloruro de sodio o cloruro de potasio, oxohaluros tales como clorato de sodio o clorato de potasio, o ácidos minerales que contienen haluro tales como ácido clorhídrico. Preferiblemente, la fuente de iones haluro proporciona iones cloruro a la composición de fomento de la adhesión. La concentración de la fuente de iones haluro en la composición de fomento de la adhesión puede oscilar de 0,5 a 500 miligramos por litro, pero es preferiblemente de 1 a 12 miligramos por litro, todas basadas en el contenido de iones haluro.

El bastidor de conductores de aleación de cobre puede tratarse con la composición de fomento de la adhesión en una variedad de maneras, incluyendo inmersión, pulverización o inundación. La temperatura de la composición de fomento de la adhesión durante el tratamiento puede oscilar entre 26,7 °C y 65,6 °C (de 80 °F a 150 °F) pero es preferiblemente de 32,2 °C a 48,9 °C (de 90 °F a 120 °F). El tiempo de tratamiento variará dependiendo de la temperatura y el método de tratamiento, pero puede oscilar de 15 segundos a 15 minutos y es preferiblemente de 1 segundo a 2 minutos.

Los inventores han descubierto que el uso de la composición de baño mejorada descrita en el presente documento proporciona una unión mejorada entre el bastidor de conductores de aleación de cobre y la resina de fijación de dado u otro material polimérico y elimina al menos sustancialmente el efecto palomitas de maíz y la deslaminación del dispositivo de IC.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie de aleación de cobre, en donde la aleación de cobre contiene hierro, comprendiendo el proceso:

a) poner en contacto la superficie de aleación de cobre, en donde la aleación de cobre contiene hierro, con una composición de fomento de la adhesión que consiste en:

1) un oxidante;

2) un ácido mineral;

3) un inhibidor de la corrosión, en donde el inhibidor de la corrosión se selecciona del grupo que consiste en triazoles, benzotriazoles, imidazoles, bencimidazoles y combinaciones de uno o más de los anteriores;

4) un fosfonato orgánico, en donde el fosfonato orgánico se selecciona del grupo que consiste en 1-hidroxi-1,1-etiliden-difosfonato, ácido amino-tris(metilenfosfónico), sal de pentasodio del ácido amino-tris(metilenfosfónico), ácido 1-hidroxietilen-1,1,-difosfónico, sal de tetrasodio del ácido 1-hidroxietilen-1,1,-difosfónico, ácido etilendiamino-tetra(metilenfosfónico), sal de pentasodio del ácido etilendiamino-tetra(metilenfosfónico), sal de potasio del ácido hexametilendiamino-tetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico), sal de trisodio del ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico), sal de pentasodio del ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico); sal de cloruro del ácido bis-hexametilen-triaminopenta(metilenfosfónico), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, sal de tetrasodio del ácido 1-hidroxietiliden-(1,1-difosfónico) y combinaciones de uno o más de los anteriores;

5) opcionalmente, una fuente de iones haluro;

6) opcionalmente, especies de potenciación de la adhesión, especies que se seleccionan del grupo que consiste en molibdatos, wolframatos, tantalatos, niobatos, vanadatos, isopoli o heteropoliácidos de molibdeno, wolframio, tántalo, niobio, vanadio, y combinaciones de cualquiera de los anteriores;

7) opcionalmente, un polímero soluble en agua; y

8) agua;

y posteriormente

b) unir el material polimérico a la superficie de aleación de cobre.

2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el oxidante es peróxido de hidrógeno.

3. El proceso según la reivindicación 2, en donde el ácido mineral es ácido sulfúrico.

4. El proceso según la reivindicación 1, en donde el inhibidor de la corrosión es un benzotriazol.

5. El proceso según la reivindicación 1, en donde el fosfonato orgánico es 1-hidroxi-1,1-etiliden-difosfonato; opcionalmente en donde el 1-hidroxi-1,1-etiliden-difosfonato está presente en la composición en una concentración de entre 0,1 y 120 gramos por litro.

6. El proceso según la reivindicación 1, en donde el fosfonato orgánico está presente en la composición a una concentración de entre 0,1 y 120 gramos/litro.

7. El proceso según la reivindicación 1, en donde la superficie de aleación de cobre es un bastidor de conductores de aleación de cobre y el material polimérico es una resina de fijación de dado; en donde opcionalmente la aleación de cobre tiene un alto contenido de hierro.