

266074



25

266074

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
PHOTOCIRCUITS CORPORATION, de nacionali-
dad americana, domiciliada en GLEN COVE,
N.Y., (Estados Unidos de America); por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA EL REVESTIMIENTO
INELECTRICO DE COBRE".-

... ..

El presente invento se refiere a un procedimiento nuevo y mejor para el revestimiento inelétrico por cobre y a un baño de revestimiento inelétrico de cobre, nuevo y perfeccionado.

5 Tiene el presente invento por objeto el proporcionar un procedimiento nuevo y mejorado para el revestimiento inelétrico o depósito de una capa de cobre brillante y dúctil sobre superficies varias, tales como elementos aislantes y superficies metálicas, de cerámica y otras superficies base. Otro objeto
10 del invento es proporcionar un baño metálico inelétrico mejorado, sencillo de usar, que actúa con seguridad y que resulta de empleo económico. La invención proporciona un baño de cobre inelétrico perfeccionado y el procedimiento correspondiente, para producir un depósito de cobre de mejor color que el que hasta el
15 presente ha venido realizandose, y que puede ofrecer prácticamen-



266074

25 MAR

te una ductilidad igual a la de un buen depósito de cobre efectuado eléctricamente.

Consiste el invento en las nuevas fases, procedimientos, composiciones y perfeccionamientos expuestos y descritos a continuación.

Hasta ahora, se ha propuesto y se ha lanzado extensamente al mercado una amplia variedad de baños y procedimientos ineléctricos para revestimiento con cobre, destinados a depositar delgadas capas de cobre sobre superficies aislantes, cerámica, plásticos y otros materiales, pero, en general, ninguno de ellos ha resultado útil prácticamente, en grado alguno, para el depósito ineléctrico de cobre sobre superficies metálicas, tales como níquel, acero, y acero inoxidable. Además en todos los casos que conocemos los depósitos producidos por baños ineléctricos de cobre han producido depósitos de cobre que son quebradizos, rompiéndose bajo el efecto de vibraciones y al ser curvados, y por otra parte, ofrecen una ductilidad débil, aunque muchos de ellos sean comercialmente útiles dentro de ciertos límites conocidos. Además, los depósitos producidos por la mayoría de los procedimientos de baños ineléctricos de depósito de cobre actualmente existentes no producen depósitos de cobre brillantes, sino que suelen mostrar una superficie apagada, de color pobre, bajo el frecuente aspecto de una capa de cobre de apariencia sucia, que semeja una mancha. Además los baños realizados por los procedimientos existentes hasta ahora están con frecuencia sujetos a inestabilidad y, como quiera que se acumulan impurezas en tales baños, éstos alcanzan finalmente un estado en el que, espontáneamente, se descomponen, aposandose el cobre como impureza inútil o precipitado. Por el contrario, los baños efectuados con arreglo al presente invento pueden utilizarse



25 MAR

50

hasta que prácticamente quedan agotados, y se pueden re-
generar de tiempo en tiempo, de modo que los ingredientes
útiles que quedan en el baño se utilizan con más eficacia, lo
que es motivo de una reducción en el coste general de la opera-
ción.

55

En general los baños ineléctricos de revestimiento
objeto del presente invento están esencialmente constituidos
por una sal de cobre soluble, tal como el sulfato de cobre,
el cloruro de cobre, el nitrato cúprico, el gluconato de
cobre y el acetato cúprico; un agente de composición para los
iones de cobre, tal como las sales de Rochela, el ácido
etilenodiaminotetracético y su sal sódica, la trietanolamina,
el azúcar (sucrosa, dextrosa, lactosa, levulosa o maltosa),
el manitol, el sorbitol, o el ácido glucónico; sodio o hidróxi-
do de potasio; un agente reductor activo tal como el formal-
dehído; y una pequeña cantidad de un agente de composición
para los iones cuprosos, tal como un cianuro o tiocianuro
soluble, como por ejemplo, cianuro de sodio o de potasio,
o tiocianato de amonio, de potasio o de sodio.

60

65

Las cantidades de los diversos ingredientes
del baño están sujetas a una amplia variación, dentro de de-
terminados límites, que pueden definirse como sigue:

70

Sulfato de cobre: de 0,5 g a solución saturada, 0,002 a 0,15
moles o más.

Hidroxido álcali-metal para producir pH 10,5 a 14, preferente-
mente pH 13,5.

Formalina (40%): 5 ml a 100 ml. 0,06 a 1,3 moles.

Agente de composición: 0,7 a 2,5 veces los moles de cobre.

288074



25

75

Un cianuro inorgánico soluble: 0,001 g a 3,0 g. 0,00002 M.
a 0,06 moles.

Agua: suficiente para componer 1 litro.

80

La relación entre la sal cúprica y el agente de composición será tal que haya entre 0,5 y 2,5, tantos moles de agente de composición como de sal cúprica; por ejemplo 5 gramos de $\text{CuCO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ requieren de 2,5 a 8,5 gramos de sales de Rochela.

85

Son preferibles el hidróxido de sodio y el cianuro de sodio a las sales de potasio y otras sales álcali-metálicas más costosas, y a los tiocianatos, que poseen un mayor peso molecular.

90

Las sales de Rochela, las sales de sodio (sales mono-, tri- y tetra-sódicas) de ácido etilendiaminotetraacético, ácido gluconico, gluconatos y trietanolamina se prefieren como agentes de composición, pero también son utilizables los glucono- γ -lactona y etilendiaminotetraacetatos modificados, y en ciertos casos dan incluso mejores resultados que el etilendiaminotetraacetato de sodio puro. Una de tales materias es la "Tetrine M", de Glyco Products.

95

Se prefiere el sulfato cúprico pero pueden usarse las sales de cobre solubles "pther", tales como el nitrato, el cloruro y el acetato.

100

Es más conveniente que los baños de revestimiento metálico objeto del presente invento estén compuestos dentro de límites más estrechos que los que acaban de citarse, constituyéndose como sigue:



266074

25

Una sal cúprica soluble, preferentemente

Sulfato cúprico 0,002 a 0,04 moles.

Hidróxido álcali metálico, preferentemente

105

Hidróxido de sodio, para producir pH 13,5

Formaldehido 0,25 a 0,50 moles.

Agente de composición, de 0,0014 a 0,10 moles,

y, por lo general, aproximandose a la concentración molal de la sal cúprica empleada.

110

Un cianuro inorg'ánico soluble, de preferencia

Cianuro de sodio 0,001 a 0,02 moles

115

Si se consideran estas fórmulas generales, y las fórmulas específicas de trabajo que se detallan más lejos, se interpretará que según se utilizan los baños en sus funciones de revestimiento metálico, la sal cúprica y el agente reductor de formaldehido pueden reponerse de tiempo en tiempo, y también que puede ser aconsejable observar el contenido de pH y cianuro del baño y ajustarlo a su valor óptimo, al utilizarse el baño.

120

Los baños se usan por lo general, a temperaturas ligeramente elevadas, tales como de 35 a 65° C, aún cuando muchos de ellos pueden utilizarse a temperaturas más bajas, y otros pueden utilizarse a temperaturas incluso más altas. Según se eleva la temperatura, se suele comprobar que aumenta la intensidad del revestimiento metálico, y que se intensifica la ductilidad del depósito en una pequeña medida, pero la temperatura no es absolutamente crítica y dentro de los límites ordinarios de trabajo se producen excelentes depósitos que ofrecen propiedades

125



286074

muy superiores a las que poseen los obtenidos mediante los
baños y procedimientos comunes.

130

Con los baños de revestimiento inelétrico de cobre conforme al presente invento, la eficacia de la recuperación de cobre por depósito inelétrico procedente del baño excede a menudo de un 90%, que es mucho mayor que la proporción que hasta el presente se ha venido obteniendo al operar con baños ordinarios. El agente de composición que interviene en el baño sirve para prevenir o minimizar la formación de óxido cuproso en el mismo y también se ha hallado que inhibe la formación de hidrógeno resultante en el metal depositado ineléctricamente.

135

135

La superficie a revestir metálicamente ha de estar limpia de grasa o de otra materia contaminadora. Cuando lo que ha de revestirse es una superficie no metálica, las zonas de la superficie que han de recibir el depósito han de tratarse en primer lugar, como en los procedimientos ordinarios, con soluciones corrientes, sensibilizadoras y afianzadoras, tales como cloruro estannoso (Sn Cl_2), seguidas de un tratamiento con una solución diluida de cloruro de paladio (Pd Cl_2). Cuando ha de tratarse una superficie metálica, tal como de acero inoxidable, ha de desengrasarse y después tratarse con ácido, que puede ser ácido hidroclicórico o fosfórico, para liberar la superficie de todo óxido. Si ha de hacerse el depósito inelétrico sobre una base de plástico o de cerámica, impregnada de óxido cuproso (Cu_2O), la base, una vez limpia, se sumerge en el baño de revestimiento metálico inelétrico y se deja en tal situación hasta que el depósito es suficientemente grueso.

140

145

150

266074



25

155

Quede bien entendido que la descripción general anteriormente expuesta así como la descripción detallada que sigue deben ser consideradas como ejemplos y explicaciones del invento, pero no han de considerarse como restrictivas respecto al mismo.

Ejemplo 1

160

Un baño especialmente adecuado para el revestimiento por cobre a unos 65° de una lámina base de resina epoxi o terftalato de polietileno (Mylar), para formar un circuito impreso la cual se ha tratado con cloruro estannoso en zonas elegidas correspondientes al circuito a producir, estará compuesto como a continuación se detalla, sumergiendose en el mismo la citada base:

165

Sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	7,5 gramos
Sal sódica de E.D.T.A.	15,0 gramos
Hidróxido de sodio	20,0 gramos
Cianuro de sodio 0,1 a 1,0 g	0,5 gramos preferentemente
Formaldehido (40%)	40 ml
Agua suficiente para componer	1000 ml

170

Ejemplo 2

Un baño para uso similar, pero que procura una ductilidad aún mayor en el cobre depositado, cuando se emplea a una temperatura de 25 a 40° C aproximadamente, es el siguiente:

175

Sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	1,0 g	0,004 M
Sales de Rochela	2,7 g	0,01 M
Hidróxido de sodio pH 13,5 aprox.	20,0 g	
Cianuro de sodio	0,05 g	0,001 M
Formaldehido 40%	35 ml	0,5 M
Agua suficiente para componer	1000 ml	

180



266074

Ejemplo 3.

185

Para su uso en el revestimiento ineléctrico por cobre sobre una lámina de acero inoxidable que haya sido desengrasada y sumergida en ácido y que se desee recubrir de una capa de cobre brillante y dúctil, de un grueso aproximado de 0,001" en un periodo de 24 horas, a una temperatura de trabajo de unos 50°C., se prefiere el baño siguiente:

190

Sulfato cúprico	7,5 g
Sal tetraceticacidtetrasódica de etilenodiamina	15,0 g
hidróxido de sodio	20,0 g
Cianuro de sodio	0,4 g
Formaldehido 40%	20,0 ml
Agua suficiente para componer	1.000 ml

195

Otros baños apropiados para el depósito ineléctrico de capas de cobre brillantes y dúctiles sobre láminas o piezas de plástico, sensibilizadas y estabilizadas, son los siguientes:

Ejemplo 4.

200

Sulfato cúprico x(CuSO ₄ -5H ₂ O)	7,5 g
Trietanolamina	5,0 g
Hidróxido de sodio	20,0 g
Cianuro de sodio	0,5 g
Formaldehido 40%	40,0 ml
Agua suficiente para componer	1.000 ml

266074



25 MAR 1977

205 En lugar de los 5,0 g de trietanolamina, puede hacerse la sustitución que sigue, en total o en parte, reemplazando a la trietanolamina, sin cambio notable en los resultados, aunque con algunas diferencias en cuanto a ductilidad y brillantez, así como en la rapidez del depósito, o de la temperatura óptima de trabajo, que se observarán en el uso:

210

	Sucrosa	5 g
	Lactosa	6 g
	Dextrosa	6 g
	Levulosa	6 g
215	Maltosa	12 g
	Manitol	6 g
	Sorbitol	6 g

220 En las diversas fórmulas, los agentes de composición pueden utilizarse como mezclas, y pueden añadirse cantidades adicionales del agente de composición, pero cuando tales adiciones sobrepasan 2,5 veces la concentración molar del contenido de cobre del baño no dan resultado ninguna mejora y, en circunstancias ordinarias, representan únicamente un gasto innecesario.

225 Ejemplo 5

230 Otro baño que actúa algo más rápidamente a los 40°C que los arriba mencionados para el revestimiento inelétrico con cobre sobre bases aislantes de materias plásticas, tales como resinas de fenolformaldehído, resinas poliéster, nylon, poliestireno y resinas epoxi, y tiene una duración mayor, si



266074

25 MAR

bien no produce un depósito de cobre tan dúctil como el que se obtiene mediante el baño del ejemplo 1, es el siguiente:

235	Nitrato cúprico ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	14,0 g
	Acido glucónico 50%	10 ml
	Hidróxido de sodio	20 g
	Formaldehído 40%	30 ml
	Cianuro de sodio	0,005 a 0,05 g
	Agua suficiente para componer	1.000 ml

240 Ejemplo 6

Un baño que posee una concentración aún más elevada de ingredientes es el siguiente:

	Cloruro cúprico ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	35 g
	Sales de Rochela	85 a 100 g
245	Hidróxido de sodio	60 g
	Formaldehído 40%	35 ml
	Cianuro de sodio	0,01 a 0,1 g

250 A continuación se exponen otros ejemplos de baños que quedan comprendidos dentro del alcance del presente invento y que son especialmente útiles para el depósito de capas de cobre brillantes y dúctiles, sobre láminas o vaciados, adecuadamente preparados, de materias plásticas, tales como las planchas vírgenes de melamina o fenolformaldehído empleadas en la fabricación de circuitos impresos.



25

255

256074

Ejemplo N°	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5 g	0,5	0,5	0,5	10	10	10	100	100
Tetrasodio E.D.T.A. (1)	1,0	1,0	1,0	1,5	25	20	30	200	200
NaOH para producir pH 13	13	14	13,5	---	12,5	---	13,5	13,0	13
KOH para producir pH	---	---	---	12,0	---	13,5	---	---	---
Formaldehído 40%	5 ml	10	10	5	10	40	50	50	500
Cianuro de sodio	0,002 g	---	0,006	0,01	---	1,5	---	---	3,0
Cianuro de potasio	---	0,003	---	---	0,02	---	0,5	3,0	---
Agua suficiente para componer	---	---	---	un litro	---	---	---	---	---

(1) Sal sódica de ácido etilendiaminetetracético.



286074

25

265 Con las fórmulas que a continuación se relacionan pueden prepararse baños que dan un excelente depósito y que siempre se regulan fácilmente durante toda su duración a causa de la baja concentración de cobre y de la necesidad de reponer el contenido de cobre del baño:

	Ejemplo 16	Ejemplo 17
270 Cianuro de cobre	0,9 g	0,5 g
Hidróxido de sodio	20 g	20 g
"Tetrina M"	5 ml	5 ml
Formalina 40%	40 ml	40 ml

275 Estos baños actúan preferentemente a una temperatura de 40 a 50° C y el contenido de cobre puede reponerse hasta un cierto límite mediante adiciones de cloruro cuproso.

280 En el procedimiento llevado a cabo conforme al presente invento y aplicado al depósito de cobre sobre una base aislante tal como una plancha de nylon, de poliestireno, de resina melamina o resina epoxi moldeada, la superficie de la plancha se humedece en primer lugar con un detergente, tal como una solución de agua al 1% de Tritón X-100 (Rohn & Hass Co) o se produce en ella una ligera aspereza frotándola con un abrasivo. Después se limpia completamente la superficie con una preparación limpiadora alcalina, tal como, por ejemplo, 285 una solución muy caliente de fosfato trisódico en agua, se lava con agua y se sensibiliza con una solución que contenga unos 70 gramos de cloruro estannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 40 ml de 37% de ácido hidroclicórico por litro, durante un periodo de 290 unos 10 minutos. Se lavan nuevamente las superficies con agua, y a continuación pueden ser tratadas con una solución



266074

295

de 0,5 a 25 ml por litro de ácido hidroclicrico (37%). Después se prepara la superficie, para su mejor impregnación, con un tratamiento compuesto por una solución de 0,10 gramos de cloruro de paladio ($PdCl_2$), 1 ml de ácido hidroclicrico y 1 ml de Triton X-100 por litro durante dos minutos o algo más. A continuación, se lava bien toda la superficie con agua y queda entonces lista para su inmersión en el baño de depósito inelctrico, tal como el del Ejemplo 1 o el Ejemplo 2.

300

305

Puede usarse un tratamiento de sensibilización y estabilización similar como tratamiento preliminar en relación con el uso de cualquiera de los otros ejemplos que han quedado expuestos más arriba, si bien, cuando ha de revestirse de cobre una superficie metálica, no es frecuente que sea necesaria otra cosa que tratar la superficie metálica mediante un solvente o una solución muy caliente de una preparación limpiadora alcalina (por ejemplo fosfato trisódico), a fin de asegurar que queda libre de grasa, y mediante un ácido, tal como el ácido hidroclicrico, si la superficie está recubierta de alguna capa de óxido.

310

315

El presente invento no se limita al uso de las soluciones específicas sensibilizadoras y preparadoras o estabilizadoras y en muchos casos sólo es necesario dar cierta aspereza a la superficie del material base aislante, o limpiar perfectamente la superficie metálica. Asimismo, el procedimiento y los baños pueden usarse para el depósito inelctrico de cobre sobre un material base que comprenda una resina termoplástica o termoestable, tal como la resina epóxi, que

266074



320 contiene de 30 a 50% de óxido cuproso, y que haya sido sometido a una ligera abrasión en aquellas zonas en las que haya de depositarse el cobre selectivamente.

325 El invento, en sus aspectos más amplios, no se limita a las fases, procedimientos y composiciones específicos expuestos y descritos, sino que pueden servir como punto de partida para variantes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, sin salirse de los principios del invento y sin sacrificar sus principales ventajas.

. - . N O T A . - .

330 Se reivindica como nuevo y de propia invención:

335 1.- Un procedimiento para el revestimiento inelétrico de cobre, caracterizado porque comprende la inmersión de la superficie receptiva a revestir dentro de un baño compuesto por: agua, y una sal de cobre soluble en agua, de 0,002 a 0,15 moles; un agente de composición con cobre de 1 a 1,5 veces los moles de la sal de cobre; un hidróxido alcali-metálico, para producir un pH de 10,5 a 14; formaldehído, de 0,4 a 3,4 moles; y un cianuro inorgánico soluble de 0,0002 a 0,015 moles.

340 2.-Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el pH está ajustado a 13,5.

3.-Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de cobre está presente en una cantidad de 0,002 a 0,04 moles, el agente de composi-



345

ción de 0,0014 a 0,06 moles, y el cianuro está presente en una cantidad de 0,004 a 0,025 moles.

350

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de cobre es un sulfato de cobre; el agente de composición, una sal de sodio de ácido etilendiamino-tetraacético, y el hidróxido y el cianuro con sus compuestos sódicos.

355

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende la inmersión de la superficie receptiva a revestir dentro de un baño compuesto por: agua y una sal de cobre soluble en agua, de 0,002 a 0,15 moles un agente de composición de ion cúprico, de 1 a 1,5 veces los moles de la sal de cobre; un hidróxido alcali-metálico, para producir un pH de 10,5 a 14 formaldehído, de 0,4 a 3,4 moles y un agente de composición para el ion cuproso.

360

6.- UN PROCEDIMIENTO PARA EL REVESTIMIENTO INELECTRICO DE COBRE.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR. 1961

Carl J. J. J.