



31 E

336273

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre
de: PHOTOCIRCUITS CORPORATION, de na-
cionalidad norteamericana, domicilia-
da en Glen Cove, N.Y. (U.S.A.), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA DEPOSICION SIN
CORRIENTE DE CAPAS METALICAS"

= () = () = () = () =

El presente invento se refiere a un procedimiento para la depo-
sición de metales sin aportación de corriente desde el exterior, so-
bre superficies o zonas superficiales de efecto catalítico o acti-
vadas para este fin. Los baños para la metalización sin corriente y
5 procedimientos para su aplicación son ya conocidos. Las soluciones
de estos baños se componen sistemáticamente de un disolvente, iones
de metal a depositar, de un formador de complejos para estos iones,
de un agente reductor apropiado y de un regulador del pH como cons-
tituyentes mínimos. Sin embargo, todos los baños sugeridos hasta
10 ahora tienen la tendencia, con un tiempo de actuación bastante pro-
longado, aparte de la deseada deposición sobre zonas superficiales
determinadas y preparadas al efecto, a depositar precipitados metá-

336273



licos irregulares sobre zonas superficiales contiguas que no hay que metalizar. Esto resulta sumamente molesto siempre que hay que metalizar solo un dibujo determinado. Esto es válido, por ejemplo, para la confección del modelo de conductores de las denominadas placas conductoras impresas, o para metalizaciones decorativas. La tendencia de las conocidas soluciones de baños a la precipitación dispersa en las zonas superficiales que no hay que metalizar, da lugar también a la metalización de otras caras expuestas a la solución del baño, como por ejemplo el fondo y las paredes del recipiente de la solución, originándose así un notable empeoramiento del rendimiento del baño. Además, durante el trabajo estos baños presentan una creciente tendencia a la inestabilidad, que puede conducir a una espontánea descomposición más o menos completa del baño.

El presente invento tiene la finalidad de preparar soluciones de baños que apenas tengan tendencia a depositar metal sobre superficies no destinadas al tratamiento, y cuya estabilidad sea mucho mejor.

Los estudios correspondientes han puesto de relieve la teoría del invento, según la cual la tendencia a la deposición de metal en zonas superficiales no destinadas al efecto se debe particularmente a la presencia de iones en el baño, cuyo potencial de oxidación es mayor que el de los iones de metal a depositar. La expresión "potencial de oxidación" se ha utilizado aquí en el sentido de la definición en Latimer, "Oxydation Potentials, 2ª edición, Prentice Hall, 1952.

Por lo mismo, las soluciones de baños según la idea del invento para la deposición de recubrimientos metálicos sin aportación de corriente desde el exterior sobre superficies de efecto catalítico o activadas para este fin, contienen como constituyentes mínimos un disolvente, iones del metal a depositar, un formador de complejos para

336273



34

estos iones, un agente reductor apropiado y un agente para graduar el valor pH en la medida deseada; y están caracterizadas porque están prácticamente libres de iones cuyo potencial de oxidación sea mayor que el de los iones de metal a depositar.

5 Según han revelado otros estudios realizados, durante el trabajo, sobre todo en régimen continuo, estos iones indeseables son arrastrados constantemente dentro de la solución del baño. Esto es debido tanto a las adiciones de productos químicos necesarios para conservar las reacciones del baño como al ensuciamiento general. Por
10 esto se explica el hecho de que muchas veces las soluciones de baños que trabajan sin corriente tengan la tendencia a una deposición metálica incontrolada, que aumenta con el uso del baño y acaba por originar su inutilización.

En el procedimiento sugerido por el invento para la aplicación
15 sin corriente de recubrimientos metálicos sobre superficies o partes superficiales apropiadas o acondicionadas al efecto, se emplea primero un baño según la idea del invento, o sea uno que está casi libre de iones cuyo potencial de oxidación sea mayor que el de los iones del metal a depositar. Con el fin de obtener plenamente en el
20 trabajo continuo las ventajosas propiedades de una de estas soluciones del baño, es preciso vigilar el contenido en iones extraños perturbadores, y rebajarlo en caso de alcanzar valores perjudiciales. esto puede hacerse por separación, bien asimismo en régimen continuo o de vez en cuando.

25 A continuación se explica con más detalle el invento con el ejemplo de una deposición de cobre sin corriente, sin que esto pueda constituir una limitación al cobre. Las reacciones y reacciones secundarias que se desarrollan en un baño de esta clase se han de uti-



336273

315

lizar para exponer una hipótesis de trabajo destinada a aclarar los procesos que intervienen y el sistema operatorio del invento, debiendo señalar al respecto sin embargo que tanto el mecanismo de la reacción en baños que trabajan de por sí sin corriente como los procesos esenciales para el invento no han sido estudiados hasta apurar todos los factores de seguridad; por lo tanto la explicación que se da seguidamente carecerá, en lo que se refiere a su perfeccionamiento y exactitud, de toda significación para el propio invento.

Los baños de cobrizado sin corriente contienen, por ejemplo, agua, una sal soluble en agua como fuente de iones de cobre II, un formador de complejos para los iones de cobre, un agente reductor apropiado y un agente para graduar el valor pH. El agente reductor es oxidado en uno de estos baños en superficies o zonas de determinada dimensión catalíticamente activas al efecto, cediendo de paso electrones a estas zonas. Los iones de cobre, los cuales están bastante cerca para entrar en contacto con estas zonas o superficies, recogen los electrones libres y son reducidos de esta manera a átomos de cobre. Estos se depositan luego y forman el precipitado. El potencial con el que se lleva a cabo este proceso es un potencial mixto o potencial redox, formado por los dos potenciales del proceso de oxidación del agente reductor y del proceso de reducción del ión de cobre.

En una solución de baño para cobrizado habitual se emplea, por ejemplo, sulfato de cobre II como fuente de iones de cobre, formaldehído como agente de reducción y una base apropiadas para graduar un valor pH adecuado para dicho agente de reducción, Según las consideraciones anteriores se supone que el formaldehído es desdoblado en centros catalíticos al estado de hidrógeno y iones de ácido fórmico, cediéndose así electrones a la base catalítica (un electrón por molécula

336273



de ácido fórmico aldehído oxidado (formaldehído)). Los electrones libres son empleados a su vez para precipitar los iones de cobre, o sea que son absorbidos por estos, resultando de ahí átomos de cobre neutrales que son depositados en el lugar de la aportación de electrones.

5 Si en la solución del baño hay electrones cuyo potencial de oxidación es mayor que el de los iones del metal a depositar, se produce entonces también la siguiente reacción:



10 Cu^0 aglomeración de imperfecciones superficiales e impurezas $Cu(\text{metal})$ (3)

M^{n+1} e (en la superficie metálica de cobre) M^n (4)

15 Aquí significa n la valencia del ión M que tiene mayor potencia de oxidación que el ión del metal a depositar; como ya se ha señalado anteriormente, el hidrógeno necesario en la ecuación 2 aparece en la oxidación del agente de reducción.

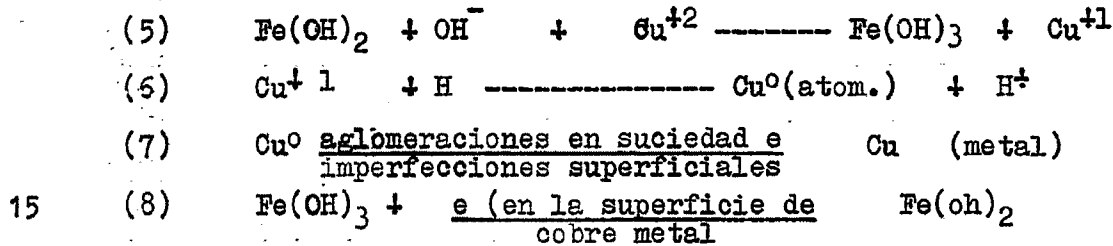
20 Las reacciones representadas en las ecuaciones 1 al 4 se desarrollan junto a la reacción principal de la deposición catalítica de cobre, y compitiendo con ella. La reacción de la ecuación 3 se produce siempre que es posible una inserción de átomos de cobre, por ejemplo, en rugosidades de la superficie o en ensuciamientos de ésta; da lugar también a la constitución de zonas que se componen de un gran número de átomos de cobre depositados y que acaban por lograr todas las propiedades del cobre metálico, incluyendo la actividad como superficie catalítica para la reacción principal, o la consecución de conductividad eléctrica. De este modo en las deposiciones de cobre constituidas p. ej. en lugares sucios, aparece entonces el proceso "normal" de cobrizado sin corriente tal como se le ha descrito al principio como reacción principal, y esto da lugar a la formación que debe evitarse



336273

de deposiciones de cobre y cobrizados perturbadores en zonas de la superficie que no hay que metalizar. La reducción del M^{n+1} al estado de M^n vuelve a producirse espontáneamente en las superficies de cobre existentes, por lo cual el proceso incitado por los iones de metal perturbadores M es de carácter regenerativo.

Como ejemplo de iones cuyo potencial de oxidación es mayor que el de los iones del metal a depositar citaremos en nuestro ejemplo el hierro. Con tal que exista la mínima cantidad de hierro en el baño de cobre citado a título de ejemplo, en proximidad de la superficie se produce entonces junto a la deposición de cobre sin corriente después de la reacción principal, la siguiente reacción:



Como se desprende de las ecuaciones 5 a 8, en presencia de hierro el ión de cobre es reducido siempre a cobre por oxidación del ferri-hidróxido al estado de ferri-hidróxido, y el hidróxido férrico formado vuelve a ser reducido al estado de hidróxido ferroso. Aquí se consumen electrones procedentes de la reacción principal, la oxidación catalítica del formaldehído. El ciclo de la reacción es para el hierro un anillo cerrado, por lo que unas cantidades pequeñas de hierro en el baño influyen ya en el proceso en una medida perjudicial y lo mantienen constantemente en marcha. Las investigaciones correspondientes han revelado que en el caso del baño de cobre, unas cantidades de hierro del orden de 25 partes por millón dan ya lugar a una deposición perjudicial de cobre en imperfecciones superficiales, y que los valores altos conducen rápidamente a inutilizar el baño. Como se ha señalado el hierro

336273

31



no es aquí mas que una de las causas, probablemente la causa principal más corriente de este efecto. En el caso del baño de cobre actúan de la misma manera todos los elementos formadores de iones, cuyo potencial de oxidación es mayor de -0.153 , o sea, por ejemplo, estaño, mercurio, plata, cromo, manganeso, talio, por citar unos pocos.

De lo expuesto se desprende en términos generales que la reducción de la concentración en iones con un potencial de oxidación que es mayor que el de los iones del metal a depositar, da lugar a una sensible disminución de reacciones indeseables, y, por tanto, de la deposición metálica arbitraria que hay que evitar. Como quiera que los núcleos de metal formados por las reacciones secundarias perjudiciales y los centros activos que han surgido de ahí por aglomeración, originan finalmente la deposición sobre ellos después de la reacción principal, su disminución provoca al mismo tiempo el correspondiente aumento de la estabilidad del baño. La suficiente reducción de los núcleos metálicos que se forman a partir de la reacción secundaria da lugar, por lo tanto, a evitar los denominados estados espontáneos de descomposición del baño.

Con el ejemplo del baño de cobre que trabaja sin corriente se ha comprobado, p. ej. que la concentración en iones perturbadores correspondientes, por ejemplo iones de hierro debe ser para una buena marcha del baño inferior a 25 partes por millón con el fin de garantizar con seguridad una estabilidad del mismo; al objeto de evitar la deposición arbitraria de cobre sobre superficies no catalizadas es ventajoso optar por una concentración en iones extraños más baja todavía, por ejemplo de 15 ó 10 partes por millón.

De acuerdo con el presente invento, los baños de metalización sin corriente constan de componentes prácticamente libres de hierro, en lo

336273



que se refiere a aquellos con las mínimas impurezas económicas tolerables en hierro u otros iones perturbadores, "n los baños de cobre hay que atender principalmente a la impurificación por hierro de los sulfatos de cobre generalmente utilizados. El contenido de hierro puede ser ventajosamente reducido en una medida suficiente por intercambio
5 de iones o por otros metodos conocidos. En cuanto a todos los demás componentes hay que tomar las medidas correspondientes.

Incluso en baños cuya impurificación con iones perturbadores es por de pronto suficientemente escasa como para ser todavía inofensiva, su contenido aumenta continuamente en el servicio de larga duración. Esto es una consecuencia de las continuas adiciones de sales de
10 cobre y otros productos químicos consumidos. Dado que todas estas adiciones contienen iones perturbadores en mayor o menor medida y que los mismos no se precipitan en el curso del trabajo del baño de metalización, esta circunstancia da lugar finalmente a que su concentración llegue a alcanzar valores intolerables. Para facilitar una continuación del trabajo sin alteraciones es necesario someter la solución del baño a un tratamiento por el cual se eliminan de ella los
15 iones perturbadores. Una forma de realización del procedimiento que se reivindica para la metalización sin corriente consiste en que del recipiente se saca continuamente una parte del líquido del baño, se la depura y se la vuelve a conducir a aquel. Sin embargo también es posible, naturalmente, someter de vez en cuando todo el contenido del baño, pero siempre antes de que la concentración en iones perturbadores
20 llegue al punto crítico, a un proceso de depuración. En el caso del citado baño de cobre semejante tratamiento puede consistir, por ejemplo, en aumentar el valor pH hasta un punto apropiado, p. ej. a 13, mediante un fuerte hidróxido alcalino. Esto hace que el hierro se
25

336273

3 ↑



precipite en forma de hidróxido Fe III y que se pueda filtrar. En lugar del hidróxido de metal alcalino puede emplearse también, por ejemplo, hidróxido de amonio. También puede ser ventajoso facilitar como de costumbre la floculación mediante las adiciones correspondientes.

5 La técnica de los extractos de disolventes es otra posibilidad para la depuración de las soluciones de los baños y de sus componentes.

En términos generales la siguiente composición del baño puede servir de composición típica para las soluciones de metalización sin corriente sugeridas por el invento:

10	Sal del metal a depositar sin corriente	0,002 a 1,0 mol/litro
	Agente reductor	0,03 a 4,0 mol/litro
	Formadores de complejos	0,7 a 40 veces la cantidad de moles de la sal de metal.
15	Iones con un potencial de oxidación mayor que el de los iones del metal a depositar	menos de 25 partes por millón
	Graduador pH	adecuado para conseguir el pH deseado.

Para los baños de cobre por ejemplo, pueden emplearse por lo tanto las siguientes composiciones típicas:

20

EJEMPLO I

25	Sulfato de cobre	14 g/l
	Sal de Rochelle	70 g/l
	Hidróxidos sódicos	20 g/l
	Formaldehidos (37%)	40 ml/l
	Cianuro sódico	10 mg/l
	Humectantes	1 g/l
	Combinación de azufre	0,001 a 1,00 partes por millón
	Temperatura de trabajo	30° C



336273

34 FNE

EJEMPLO II

Sulfato de cobre	10 g/l
Tetraacetato de tetrasodio- metileno	20 g/l
Polisulfuro potásico	0,6 Kg/l
Formaldehido (37%)	6 ml/l
Humectantes	1 g/l
Hidróxido sódico	3 g/l

EJEMPLO III

Sulfato de cobre	5 g/l
Triacetato de trisodio N- hidroxietil-etilendiamina (41%)	15 ml/l
Hidróxido sódico	2 g/l
Formaldehido (37%)	6 ml/l
Cianuro sódico	10 mg/l
Tiocianato potásico	0,2 mg/l
Humectante	1 g/l
Temperatura de trabajo	45 °C

EJEMPLO IV

Sulfato de cobre	5 g/l
Tetraacetato de trisodio- metilendiamina	10 g/l
Cloroacetonitrilos	2 g/l
Polisulfuro potásico	0,6 mg/l
Formaldehido (37%)	6 ml/l
Humectantes	1 g/l
Hidróxido sódico	2 g/l
Temperatura de trabajo	45 °C



336273

EJEMPLO V

Sulfatos de cobre	6 g/l
Acetato de trisodio nitrilo triacético (40% solución)	23 ml/l
2-mercapto benzotiazoles	0,07 a 0,1 mg/l
Formaldehido (37%)	10 ml/l
Hidróxido sódico	2,1 g/l
Humectantes	1 g/l
Temperatura	20 °C

Como se desprende de estos ejemplos, es una ventaja emplear baños como los que sugiere el invento, que contengan una pequeña cantidad de una combinación cianúrica. Asimismo puede estar indicada la presencia en pequeñas cantidades de combinaciones de azufre que con el cobre puedan formar compuestos de quelación. Por último se pueden agregar también pequeñas cantidades de compuestos apropiados que contengan azufre y también cianuro.

Todas las soluciones de los ejemplos anteriores se han preparado con productos químicos que tienen un contenido en hierro bastante bajo para que en el baño final resulte una concentración de hierro de menos de 10 partes por millón; este valor se mantiene en el régimen de trabajo de larga duración, y por depuración se conserva la solución del baño libre de todo exceso de hierro. Estas soluciones para baños se distinguen porque la deposición de cobre tiene lugar en la práctica exclusivamente en las superficies previstas al efecto y de acción catalítica para la deposición catalítica de cobre, y porque aún con una permanencia prolongada en el baño no se produce ninguna deposición espontánea de cobre en otros lugares, incluyendo las zonas superficiales que se hallan directamente al lado de las que hay que cobrizar.

336273



N O T A

Se hace especial motivo de reivindicación de los términos siguientes:

5 1.- Procedimiento para la deposición sin corriente de capas metálicas, caracterizado porque para su realización se emplea una solución de baño que contiene los iones del metal a depositar, un agente reductor, un formado de complejos para los respectivos iones de metal y un constituyente para graduar el valor pH deseado, y porque esta solución está prácticamente libre de iones cuyo potencial de oxidación es mayor que el de los iones del metal a depositar, en particular libre de iones de hierro.

15 2.- Procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque durante el trabajo se controla en contenido en iones - cuyo potencial de oxidación es mayor que el de los iones del metal a depositar - de la solución del baño utilizada para la metalización sin corriente.

20 3.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque de la solución del baño utilizada para la metalización se extraen continuamente o de vez en cuando iones de un potencial de oxidación mayor que el de los iones del metal a depositar, con el fin de que el contenido en iones de esta clase se mantenga reducido y dentro o por debajo de una concentración máxima.

25 4.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque de la solución del baño se extrae hierro continuamente o de vez en cuando.

5.- Procedimiento, según lo reivindicado en puntos anteriores, caracterizado porque las zonas superficiales que no hay que metalizar de un objeto a metalizar sin aportación de corriente, se conservan lo



336273

más libre posibles de contaminaciónes y rugosidades superficiales o de deterioros.

6.- PROCEDIMIENTO PARA LA DEPOSICION SIN CORRIENTE DE CAPAS METALICAS.

5 Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de trece hojas mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 31 de Enero de 1967

CARLOS FERNANDEZ CANDELA
P. P.