

1711  
EX-F

368635



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 01</u>
SUBCLASE <u>C</u>

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

MACDERMID INCORPORATED

entidad norteamericana, domiciliada en 526  
Huntingdon Avenue, Waterbury, Connecticut,  
U.S.A., relativa a:

"METODO DE PREPARACION DE SISTEMAS DE MOR-  
DENTADO Y PROCEDIMIENTO PARA DISOLVER COBRE  
DE UN SUSTRATO"

=====

Inventor: Leo John Slominsky

**POOR  
QUALITY**



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de soluciones mordientes para disolver cobre y a métodos de empleo de dichas soluciones; de modo más particular, se refiere a la preparación de soluciones y a métodos para disolver recubrimientos o chapados de cobre dispuestos en sustratos varios, tanto metálicos como no metálicos. - - - - -

La solución mordiente que aquí se revela es del tipo denominado "no metálico", es decir una solución que no contiene en sí iones metálicos (aparte del cobre disuelto) para efectuar el proceso de mordentado. Muchas soluciones mordientes contienen iones metálicos, por ejemplo iones de hierro o cromo, que crean problemas de eliminación de residuos al manipular la solución gastada. Unas soluciones mordientes del tipo "no metálico" ya se han revelado y empleado anteriormente. En la patente norteamericana concedida a Eric Laue nº 3.231.503, por ejemplo, se revela una solución amoniacal de clorito usada en la gama alcalina de pH 8-13 para disolver cobre. Como señala esta patente, dicho sistema mordiente posee las ventajas de evitar los problemas de eliminación de residuos, concomitantes con el uso de los sistemas cromato o cloruro férrico comunmente em-



pleados con el cobre. La patente recomienda además la inclusión de bicarbonato amónico específicamente en el sistema clorito para que sirva como amortiguador a fin de reducir el ataque sobre sustratos de acero recubiertos o chapados con cobre, y menciona que pueden usarse otras sales amónicas en vez del bicarbonato. - - - - -

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Se ha descubierto ahora que las soluciones amoniacaes de clorito de la gama alcalina que contienen cloruro amónico o nitrato amónico en vez de todo o por lo menos parte del carbonato, producen una mejora substancial y completamente inesperada en la capacidad de disolución del cobre, que es única por lo que se refiere a inclusión de cloruro o nitrato amónico. La solución es particularmente adecuada para usar en la preparación de placas de circuitos impresos. Dichas soluciones modificadas poseen un régimen de mordentado hasta un 50% más rápido, capacidades prácticas de disolución del cobre hasta un 28% mayores por galón (aproximadamente, 3,78 l) de solución, y una estabilidad o duración notablemente mejorada, especialmente con control de pH, que las que hasta ahora eran posibles con el sistema de la anterior patente. Estas soluciones cloruro/nitrato también proporcionan más altos límites de solubilidad para los componentes, permitiendo el empleo de soluciones de más alta concentración, originando una más alta capacidad de disolución y un trabajo más económico. - - - - -

Si bien la sustitución por cloruro o nitrato amónico



(o mezclas) de todo el bicarbonato amónico del anterior sistema mordiente origina unos regímenes de mordentado y una capacidad de disolución del cobre máximos, dicho sistema posee dos inconvenientes para ciertas aplicaciones. El primero de ellos es una tendencia a oscurecer la suelda de estaño. Dado que a menudo se halla presente una suelda de estaño como refuerzo o para otros fines en placas compuestas de circuitos impresos que deben mordentarse, y como el oscurecimiento o decoloración de la suelda interferiría la subsiguiente capacidad de soldadura, dicha condición debe evitarse si es posible, cuando es importante la capacidad de soldadura. - - - - -

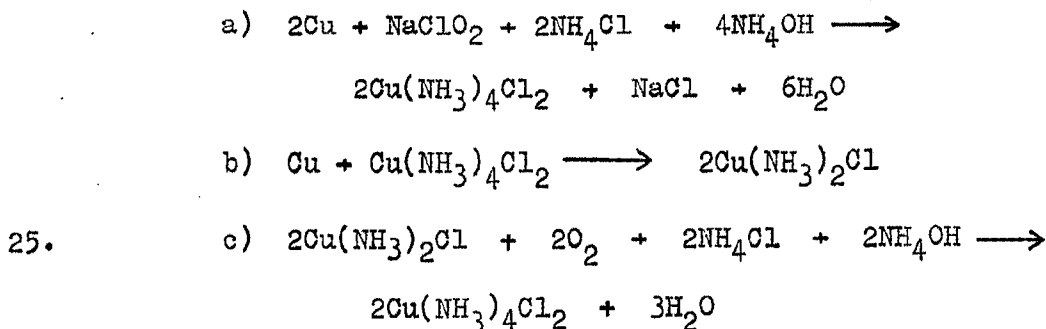
La sustitución total del bicarbonato amónico por cloruro/nitrato tiene también el efecto de eliminar sustancialmente la capacidad de amortiguado del sistema. Si la solución se consume en el ciclo de un día, como es el caso corriente en la práctica industrial de mordentado por pulverización de placas de circuito impreso, no surge ningún problema de estabilidad de pH; pero si la solución se deja por algún tiempo, la falta de amortiguado de la solución puede ser un inconveniente. Por cualquiera de estas razones es, pues, aconsejable a veces el empleo de una solución en que sólo una parte del bicarbonato amónico sea sustituida por cloruro o nitrato amónico o una mezcla de ellos. Por ello la presente invención prevé además dicha sustitución parcial del bicarbonato. - - - - -

Cada uno de los sistemas bicarbonato-cloruro-nitrato



- de la invención aquí revelados permite que la operación amplía su vida útil después de consumido el oxidante primario, es decir el clorito, primero incrementando la temperatura para utilizar el cobre disuelto en estado cúprico como oxidante secundario para nueva disolución del cobre, con virtiendo el cobre cúprico a cuproso en el proceso. Y en segundo lugar, al prolongación de la vida útil del sistema puede efectuarse por aireación a la elevada temperatura precisamente antes de, o durante, la parte final de vida del baño mordiente. El oxígeno del aire sirve, desde luego, como oxidante en estas condiciones de operación. No resulta ninguna ventaja de la aireación antes de agotar el oxidante primario (clorito), y preferiblemente se impide la aireación hasta que se dé un agotamiento sustancial del oxidante secundario (cobre cúprico). Estas condiciones vienen indicadas por una reducción del régimen de mordentado obtenido, que sirve como guía para determinar cuando hay que emplear aireación. - - - - -

Las tres etapas de reacción de mordentado del cobre implicadas en cuanto precede se representan por las siguientes expresiones:





El cobre divalente en el complejo formado según la ecuación (a) se halla así disponible para ulterior oxidación de cobre metálico según la ecuación (b), para formar el complejo monovalente (cuproso), que luego es oxidado según la ecuación (c) por aireación. Naturalmente, valen las mismas condiciones cuando se emplea nitrato amónico en vez de, o conjuntamente con, el cloruro y/o el bicarbonato. La conversión de la mayor parte del cobre, si no de todo, al estado cúprico y la creciente concentración de cobre en solución hasta un punto en que los regímenes de reacción (mordentado) son demasiado lentos para ser comercialmente prácticos, determinan el punto en que debe sustituirse la solución. - - - - -

El perfeccionamiento sobre el sistema anterior de la patente norteamericana 3.231.503 se ilustra mejor mediante una comparación de resultados obtenidos empleando aquél sistema y los de la presente invención como se indica en la siguiente Tabla I. - - - - -

Tabla I

Nº.	mol/l NaClO <sub>2</sub>	mol/l NH <sub>4</sub> OH	mol/l NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	mol/l NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> o mezcla	°C temp.	pulg./min (1) Régimen a taque Cu	onz./gal. (2) capacidad Cu antes vertido	% capa- cidad teórica
1	0,375	3,0	1,5	0	25	0,00013	10,9	85,8
2	0,375	3,0	0,75	1,0	25	0,00018	12,5	98,4
3	0,375	3,0	0	1,5	25	0,00021	12,5	98,4
4	0,375	3,0	1,5	0	40	0,00026	10,9	85,8
5	0,375	3,0	0,75	1,0	40	0,00036	12,5	98,4
6	0,375	3,0	0	1,5	40	0,00039	12,5	98,4
7	0,375	3,0	1,5	0	55	0,00032	10,9	85,8
8	0,375	3,0	0,75	1,0	55	0,00043	12,5	98,4
9	0,375	3,0	0	1,5	55	0,00046	12,5	98,4



(1) 1 pulgada equivale, aproximadamente, a 25,4 mm.

(2) 1 onza/galón equivale, aproximadamente, a 7,5 g/l.

Las cifras dadas en la Tabla I son sin aireación, cuyo efecto se describirá ahora. - - - - -

5. Los ejemplos 1, 4 y 7 de la tabla precedente representan la experiencia del sistema conocido de la patente norteamericana 3.231.503 a que se ha hecho referencia. Los restantes ejemplos de la tabla ilustran el régimen de mordentado y la capacidad total de cobre significativamente mejorados de los sistemas de la presente invención. - - - - -
- 10.

- Al usar las soluciones de la invención, las placas de circuito impreso u otros substratos recubiertas de cobre se ponen en contacto con la solución mordiente, sumergiéndolas en un tanque o baño o pulverizando la superficie de los sustratos. Inicialmente la solución se mantiene a temperatura ambiente, pero cuando aumente la cantidad de cobre disuelto en la solución, disminuirá el régimen de mordentado y por ello es de desear que se compense aumentando progresivamente la temperatura de la solución. Como regla general, se recomienda que la temperatura se eleve siempre que el tiempo requerido para extraer todo el cobre de un panel chapado normal de cobre de 2 onzas (aproximadamente, 56 g) se acerque a los 30 minutos. Los aumentos de temperatura pueden hacerse hasta un máximo de aproximadamente 55°C. Debido al elevado régimen de pérdida de amoníaco del sistema a temperaturas superiores a ésta, dicho límite se considera el máxi-
- 15.
- 20.
- 25.

10 JUN.



mo en la práctica. - - - - -

5. A fin de mantener un régimen eficaz de mordentado también es deseable añadir periódicamente hidróxido amónico de modo que el pH de la solución no caiga substancialmente por debajo de 9,0 y preferiblemente no caiga por debajo de 9,8.

10. Cuando la cantidad de cobre de la solución sobrepasa aproximadamente 11 onzas por galón (aproximadamente, 82 g/l) es aconsejable por lo general vaciar la solución y empezar con otra nueva, aunque con aireación dicho límite puede aumentarse a aproximadamente 14 onzas/galón (aproximadamente, 105 g/l) como se explica luego. El cobre disuelto en la solución gastada se precipita fácilmente reduciendo la solución a condición substancialmente neutra, ya sea por adición de agua en exceso o por adición de sulfúrico diluído a un

15. pH de aproximadamente 6,0. Dejando en reposo, el hidróxido de cobre se posará en el fondo de la solución, y la recuperación suele ser en general de por lo menos 99%. La solución que sobrenada puede decantarse fácilmente y vaciarse sin peligro de contaminación, permaneciendo los valores de

20. cobre como residuo de fondo en el tanque de sedimentación que puede ser recuperado y sometido a proceso para recuperar el metal. - - - - -

25. El sistema es notablemente estable, en particular cuando se mantiene un buen control del pH a o por encima de aproximadamente 9,0, de modo que no ocurra nada de precipita



ción o sedimentación en los tanques de mordentado. Ello es válido incluso aunque la solución puede estar en reposo durante algún tiempo entre periodos de operación, particularmente si la temperatura de la solución, si era inicialmente por encima de alrededor de 35°C, se enfría de pronto por debajo de dicho punto cuando el período de no uso sobrepasa aproximadamente 3 horas. - - - - -

- 5.
10. La solución no es crítica en cuanto a concentración de oxidante, ya que una solución tan baja como de 0,1 mol por litro de clorito sódico proporcionará alguna acción de desprendimiento, aunque naturalmente el régimen es bajo. En el otro extremo, la concentración puede ser cualquiera hasta el límite de saturación del clorito en la solución. Se prefiere operar a una gama de concentración de aproximadamente
15. 0,375 mol por litro. La concentración de ion amonio debería sobrepasar siempre la del cobre disuelto en la solución y en general la preferencia es por un exceso sobre el cobre en una relación molar de por lo menos 2:1. Esto lo proporciona, desde luego, el hidróxido amónico así como el cloruro,
20. nitrato y bicarbonato amónicos usados. Dado que la cantidad de hidróxido amónico requerida viene determinada en gran parte por el requisito de mantener un pH de la solución de por lo menos 9,0 suele recomendarse el empleo de aproximadamente 3 moles por litro de la base. La concentración
25. de cloruro, nitrato, bicarbonato amónicos en dicho sistema ha de ser por lo menos de 0,2 moles por litro y preferiblemente es de 2,0 moles por litro para lograr un régimen



de mordentado y una capacidad de cobre máximos. Un límite superior práctico para el cloruro o nitrato y bicarbonato amónicos, si están presentes, es generalmente de aproximadamente 4,0 moles por litro. El cloruro amónico se prefiere sobre el nitrato simplemente debido al peligro implicado por el almacenado de nitrato amónico seco. La eficacia del nitrato en la solución mordiente es, sin embargo, exactamente tan buena como la del cloruro, y el problema de almacenado del nitrato puede mitigarse, desde luego, usando una solución concentrada en vez de la sal seca. - - - - -

5. Cuando la solución ha sido por lo menos parcialmente agotada, es decir hasta el punto en que el oxidante primario se ha consumido y la concentración de cobre disuelto se halla en exceso de aproximadamente 6 onzas por galón (aproximadamente, 45 g/l) se mejora grandemente la prosecución de la operación introduciendo agitación de aire mientras que a la vez se mantiene la temperatura a 55°C. Ello se ilustra en la siguiente Tabla II, usando una solución que tenga la composición del ejemplo nº 3 de la Tabla I. - - -

20.

Tabla II

Onzas de Cu por galón de solución	Régimen de mordentado antes de la aireación, pulgadas por minuto.	Régimen de mordentado despues de la aireación, pulgadas por minuto.
6	0,00015	0,00017
8	0,00011	0,00021
25. 10	0,00008	0,00015



Si bien el régimen de mordentado a 6 onzas por galón (aproximadamente, 45 g/l) de la tabla anterior presenta alguna mejora con la aireación, esta diferencia se considera debida principalmente a un error experimental ya que los

5. regímenes deben ser teóricamente idénticos, puesto que todo el cobre probablemente esta en forma divalente a este nivel de concentración. A los dos niveles más altos de agotamiento, ya no se obtiene esta condición, y se observará que el régimen de mordentado es casi el doble. - - - - -

10. La capacidad de disolución de cobre de las soluciones en condición aireada como se describe antes ya no queda limitada por la concentración inicial de clorito, puesto que se ha introducido un nuevo oxidante, a saber el aire. Bajo dichas condiciones, el contenido de amoniaco será el que
15. controle, y en los ejemplos dados antes, la capacidad teórica de las soluciones será de aproximadamente 19 onzas por galón (aproximadamente, 142 g/l). No obstante los problemas de solubilidad limitarán la capacidad práctica, en operaciones normales, a aproximadamente 14 onzas por galón (aproximadamente, 105 g/l). Aunque el aumento de capacidad así logrado no es demasiado grande, las mayores velocidades de mordentado logradas son de real importancia, más especialmente en las operaciones de proceso automático. - - - - -
- 20.

N O T A

25. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus te-



territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

1.- Método de preparación de sistemas de mordentado, particularmente para cobre, caracterizado porque comprendiendo el sistema esencialmente agua, clorito sódico, hidróxido amónico y una sal amoniacal elegida de entre el grupo formado por cloruro amónico, nitrato amónico, bicarbonato amónico y mezclas de los mismos, por lo menos una de dichas sales nitrato y cloruro se provee siempre en el sistema, y el clorito se incorpora de modo que su concentración sea de aproximadamente 0,1 mol por litro hasta la saturación, la sal amoniacal se incorpora de modo que su concentración sea de aproximadamente 0,2 molar hasta la saturación y el hidróxido amónico se incorpora de modo que se produzca un pH mínimo de aproximadamente 9,0 en la solución. - - - - -

5.

10.

15.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por que el cloruro sódico es 0,375 molar, la sal amoniacal es 1,5 molar en un miembro elegido de entre el grupo formado por cloruro amónico, nitrato amónico y mezclas de los mismos, y el hidróxido amónico es 3,0 molar. - - - - -

20.

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por que el clorito amónico es 0,375 molar, la sal amoniacal es bicarbonato amónico 0,75 molar y 1,0 molar en un miembro elegido de entre el grupo formado por cloruro amónico, ni-

25.



trato amónico y mezclas de los mismos. - - - - -

5. 4.- Procedimiento para disolver cobre de un sustrato, caracterizado porque comprende: a) proporcionar una solución mordiente según la reivindicación 1, estando inicialmente dicha solución a aproximadamente temperatura ambiente; b) poner en contacto el sustrato de soporte del cobre que debe mordentarse con dicha solución mordiente por un período suficiente para disolver la cantidad deseada de cobre del mismo; c) aumentar progresivamente la temperatura de la solución sin sobrepasar los 55°C cuando aumenta la cantidad de cobre disuelto en la solución mordiente y disminuye el régimen de mordentado de la misma; d) añadir periódicamente hidróxido amónico a la solución para mantener el pH a un valor no inferior de aproximadamente 9,0. - - -

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque además incluye la etapa de airear la solución después de que el contenido de cobre disuelto sobrepasa aproximadamente las 6 onzas por galón (aproximadamente, 45 g/l). - - - - -

20. 6.- "METODO DE PREPARACION DE SISTEMAS DE MORDENTADO Y PROCEDIMIENTO PARA DISOLVER COBRE DE UN SUSTRATO". - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 10 JUN. 1969

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Carbonell*

mts.

Por Poder  
Firmado: J. Carbonell