

405960

1er. CERTIFICADO DE ADICION

K-56705.

18



Memoria Descriptiva

sobre:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 370.451 CONCEDIDA EL 6 DE MAYO DE 1.971, POR: "PERFEC-
CIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE SOLUCIONES ACUOSAS PARA
COBREADO QUIMICO.-

Solicitante SHIPLEY COMPANY, INC., entidad norteamericana, resi-
dente en 2300 Washington Street, Newton, Estado de
Massachusetts, EE.UU. de A.-

Int. Cl.º: C 23 C

Principios fundamentales del invento

1. Campo de utilización del invento

Este invento se refiere a perfeccionamientos apor-
tados en un procedimiento para la obtención de una compo-
sición de deposición metálica y de un modo más particular a

5.



perfeccionamientos aportados en un procedimiento para la obtención de una solución para cobreado químico capaz de proporcionar un depósito de cobre no electrolítico de mejores propiedades de resistencia a la flexión y de resistencia a la tracción.

5.

2. Descripción de la técnica anterior al
invento

10.

El cobreado químico se refiere a la deposición química de cobre sobre superficies limpias catalíticamente activas mediante reducción química en ausencia de una corriente eléctrica externa. Tales procedimientos y composiciones útiles para esta finalidad ya son conocidos y tienen una amplia utilización industrial. Se describen en un cierto número de Patentes anteriores a la presente Solicitud, por ejemplo en las Patentes norteamericanas números 2 938 805; 3 011 920; 3 310 430 y 3 383 224.

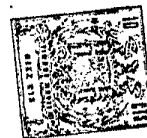
15.

20.

Las soluciones para cobreado químico conocidas comprenden generalmente cuatro componentes disueltos en agua. Estos son: (1) una fuente de iones cúpricos, normalmente una sal de cobre, como es el sulfato de cobre; (2) un agente reductor como puede ser el formaldehído, preferiblemente un precursor de formaldehído como es el paraformaldehído; (3) hidróxido, generalmente un hidróxido de metal alcalino y normalmente hidróxido de sodio, suficiente para proporcionar la solución alcalina necesaria en la que dichas composiciones sean eficaces, y (4) un agente complejante para el cobre suficiente para evitar su precipitación en solución alcalina. Ya se conocen un gran número de acomplejantes idóneos que se describen en las Patentes arriba citadas y también en las Patentes norteamericanas números 2 874 072;

25.

30.



3 075 856; 3 119 709; 3 075 855 y 3 239 512, todas ellas incorporadas en la presente a título de referencia.

5. Las soluciones conocidas para deposición química del tipo citado proporcionan normalmente una deposición, la cual, si es mecánicamente densa y fuerte, es quebradiza de forma que puede resistir solamente un esfuerzo limitado de flexión o térmico sin fractura. Esto no supone una desventaja sensible cuando la deposición química es del orden de millonésimas de milímetro de grosor y se deposita con cobre electrolítico dúctil. No obstante, cuando todo el grosor deseado, normalmente de 25 a 75 micras en una aplicación eléctrica, es proporcionado por deposición química, la ductilidad limitada es una grave restricción.

10. Un medio para mejorar las características de flexión o tracción de un cobreado químico se describe en la Patente norteamericana número 3 213 430 que describe la adición, a la solución para cobreado, de un compuesto hidrosoluble de cianuro, vanadio, molibdeno, niobio, tungsteno, renio, arsénico, antimonio, bismuto, tierras raras de la serie del actinio y tierras raras de la serie del lantano. Ciertos elementos de los grupos anteriores, especialmente los compuestos del vanadio, proporcionan características de flexión mejoradas. No se comprende plenamente la razón de esto pero en la Patente se afirma que los agentes actúan sobre la superficie catalítica para evitar la formación y desprendimiento de gas hidrógeno, con lo cual se inhibe la inclusión del hidrógeno en el depósito a medida que se forma. Se ha descubierto que cuando se utiliza un acomplejante o una formulación de baño que permita la rápida deposición de cobre con un rápido desprendimiento de gas hidrógeno en la

15.

20.

25.

30.

405960



superficie, se sacrifican o pierden frecuentemente las características mejoradas de ductilidad o resistencia a la flexión.

Memoria descriptiva del invento

5. La presente invención se relaciona con un método alternativo para mejorar la ductilidad de depósitos de cobre no electrolíticos. La solución de cobre de la invención está caracterizada por la adición de un agente de adición de formaldehído a la solución, la cual se cree que es responsable de la formación de un producto de adición inestable con formaldehído. A causa de la formación del producto de adición con formaldehído, se cree que el formaldehído se desprende lentamente en la solución con lo cual se reduce el desprendimiento de gas hidrógeno en la superficie de la parte que está siendo depositada, lo cual se traduce en un depósito de cobre que posee propiedades mejoradas de resistencia a la flexión y a la tracción.

Descripción de las formas preferentes de realización del invento

20. Se puede utilizar cualquier sal de cobre que sea hidrosoluble empleada hasta el presente para preparar soluciones de cobreado no electrolítico, para las soluciones de la invención. Por ejemplo, suelen ser generalmente idóneos los haluros, nitratos, acetatos, sulfatos y otras sales de ácidos orgánicos e inorgánicos de cobre, según es sabido en la profesión. Es preferible utilizar sulfato de cobre.

30. Los acomplejantes idóneos para los iones de cobre son bien conocidos en la profesión y comprenden sales de Rochelle, las sales sódicas del ácido etilendiaminatetracético, ácido nitroloctniacético y sus sales de metales alcalinos, trietanolamina, ácidos etilendiaminatetraacéticos modifica-



dos, tales como N-hidroxietilendiaminatriacetato, dialquilentriaminas hidroxialquil-sustituidas, tal como pentahidroxipropildietilentriamina, y similares.

5. Una clase preferida de agentes acomplejantes es la descrita en la Patente norteamericana número 3 329 512 e incluye aminas terciarias sustituidas con hidroxialquilo, tales como tetrahidroxipropil-etilendiamina, pentahidroxipropil-dietilentriamina, tri-hidroxipropilamino (tripropanolamina) trihidroxipropil-hidroxietilendiamina y similares.

10. La velocidad de la deposición de cobre depende, en cierto grado, de la elección del acomplejante. Los acomplejantes tales como la pentahidroxipropil-dietilentriamina proporcionan una gran velocidad de deposición de cobre, normalmente superior a 25 micras por hora. Aunque las soluciones de

15. cobre de éste invento proporcionan depósitos de cobre a partir de soluciones que comprenden cualquiera de los acomplejantes conocidos para iones de cobre, están particularmente bien adaptadas para soluciones de cobre que tengan agentes acomplejantes que proporcionan una velocidad rápida de deposición

20. de cobre, y que por si mismos proporcionan depósitos más dúctiles.

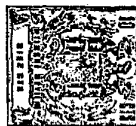
El agente de adición de formaldehído para los fines de éste invento es un agente de adición que se puede añadir a la solución en cantidades suficientes como para experimentar

25. reacción con el formaldehído y formar un aducto de formaldehído relativamente inestable sin envenenar la solución. Las reacciones de ésta naturaleza y los agentes de adición de formaldehído son bien conocidos en la profesión y se describen en diversas publicaciones, por ejemplo en "Formaldehído" de J. Frederick Walker, Reinhold Publishing Company, Ter-

30.

405960

- 6 -



5. cera Edición 1964, páginas 219 a 221, que se incluye en la presente a título de referencia. Los agentes de adición de formaldehído preferidos son los sulfitos, bisulfitos y fósfitos de un catión metálico que no interfiera con la solución de cobre y, preferiblemente, un catión de metal alcalino. Los agentes de adición de formaldehído más preferidos son el sulfito de sodio, bisulfito de potasio y fosfito de sodio.

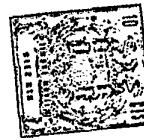
10. El agente de adición de formaldehído y el formaldehído o preferiblemente paraformaldehído, se hacen reaccionar entre sí para formar el producto de adición antes de añadirse al resto de los componentes de la solución de cobre.

15. La cantidad usada de agente de adición de formaldehído se encuentra normalmente en exceso molar con respecto a la cantidad de formaldehído, pero puede emplearse en cantidades equimolares, aunque pueden usarse si se desea cantidades menores, entendiéndose que las cantidades pequeñas proporcionan cierto beneficio y las cantidades mayores proporcionan un beneficio superior. A este respecto, el agente de adición de formaldehído puede estar presente en una cantidad desde 1 mol por 100 moles de formaldehído hasta la cantidad que restringe la deposición, pero preferiblemente varía desde 1 a 3 moles por mol de formaldehído.

20. Los baños de deposición de esta invención pueden utilizarse dentro de una gama de temperaturas ampliamente variable, por ejemplo, de por lo menos la temperatura ambiente y, preferiblemente, hasta 60,0°C. A medida que aumenta la temperatura, se suele encontrar un aumento en la velocidad de deposición. La temperatura no es crítica y, dentro de las gamas normales de trabajo, se obtienen depósitos de cobre no electrofítico con mejoradas propiedades traccionales. Es pre-

25.

30.



405960

ferible utilizar el baño sin agitación.

- Al utilizar la solución de cobreado químico para re-
vestir metal, la superficie que se ha de cobrear deberá ser
catalíticamente activa y encontrarse libre de grasa y materia
contaminante. Cuando se haya de cobrear una superficie no me-
tálica, se debe sensibilizar primero el área superficial que
haya de recibir el depósito para hacerla catalíticamente ac-
tiva, utilizando el tratamiento bién conocido que emplea una
solución acuosa ácida de cloruro estannoso seguido de un tra-
tamiento con una solución acuosa ácida diluída de cloruro de
paladio. Alternativamente, se consigue una sensibilización
extremadamente buena de superficies no metálicas, por contac-
to con una formulación ácida formada por la mezcla de cloru-
ro estannoso y un cloruro de metal precioso, preferiblemente
cloruro de paladio, encontrándose presente el cloruro estanno-
so en un exceso molar con respecto al cloruro de metal precio-
so.

- El invento se comprenderá mejor tomando como refe-
rencia los ejemplos que siguen, donde todas las piezas se co-
brearon utilizando el procedimiento siguiente:

- (a) cortar un sustrato fenólico a un tamaño de 50,8
por 50,8 mm.
- (b) limpiar la pieza fregándola con un producto de
limpieza abrasivo.
- (c) aclarar en agua fría.
- (d) sumergir en una solución de un agente humectan-
te identificado como Shipley Conditioner 1159 a temperatura
ambiente por espacio de 1 a 3 minutos.
- (e) aclarar en agua fría.
- (f) sumergir en un catalizador de paladio-ácido es-

405960

- 8 -



tánnico coloidal (identificado como Cuposit Catalyst 6F) mantenido a temperatura ambiente por espacio de 1 a 5 minutos.

(g) aclarar en agua fría.

5. (h) sumergir en Cuposit Accelerator 19 o una solución de ácido perclórico suave mantenida a temperatura ambiente por espacio de 10 minutos.

(i) aclarar en agua fría.

10. (j) sumergir en solución de cobre no electrolítico mantenida a una temperatura comprendida entre 43,2°C y 54,4°C durante un periodo suficiente para proporcionar un depósito del grosor deseado, no excediendo de 3 horas.

15. (k) sexar las piezas y analizar el depósito para averiguar su apariencia y ductilidad. La ductilidad se determina pelando un depósito de cobre del sustrato y doblándolo en un ángulo de 180° en una dirección, formando un pliegue en el doblez, devolviéndolo entonces a su posición original ejerciendo una presión a lo largo del pliegue para aplanarlo. Este ciclo constituye un plegado. Se repite el procedimiento hasta que la muestra se rompe por el pliegue. Una muestra incapaz de resistir por lo menos medio plegado se considera frágil y una muestra capaz de soportar medio plegado o más se considera como dúctil.
- 20.

EJEMPLO 1

| | | |
|-----|--|----------------|
| 25. | Sulfato cúprico pentahidratado | 8 g |
| | Paraformaldehido | 7,5 g |
| | Hidróxido sódico (solución al 25% en peso) | 50 ml |
| | Pentahidroxipropil-dietilentriamina | 20 g |
| | Bisulfito sódico | 20 g |
| | Agua | hasta 1 litro. |

30. En el ejemplo anterior, se mezclan el bisulfito só-



dico y el paraformaldehído en agua y se añade como una solución al 20% en peso. La formulación anterior proporciona un depósito de cobre de 0,0109 mm de espesor capaz de soportar medio plegado. La omisión del bisulfito sódico se traduce en un depósito frágil incapaz de soportar incluso medio plegado.

5. La sustitución del bisulfito sódico por fosfito sódico proporcionar resultados sustancialmente similares.

EJEMPLO 2

| | | |
|-----|--|----------------|
| | Sulfato cúprico pentahidratado | 8 g |
| | Paraformaldehído | 7,5 g |
| 10. | Hidróxido sódico (solución al 25% en peso) | 50 ml |
| | Acido etilendiaminatetraacético | 25 g |
| | Tetrahidroxipropiletildiamina | 6 g |
| | Bisulfito sódico | 20 g |
| | Agua | hasta un litro |

15. El producto de adición de bisulfito sódico y paraformaldehído se forma al igual que en el ejemplo 1. Un depósito que tiene un espesor de 0,008 mm es capaz de soportar un plegado mientras que una muestra de control, sin el bisulfito sódico, es frágil. La sustitución del bisulfito sódico por sulfito sódico proporciona sustancialmente los mismos resultados.
- 20.

EJEMPLO 3

| | | |
|-----|--|----------------|
| | Sulfato cúprico pentahidratado | 8 g |
| | paraformaldehído | 7,5 g |
| 25. | Hidróxido sódico (solución al 25% en peso) | 50 ml |
| | Tartrato de sodio/potasio | 40 g |
| | Bisulfito sódico | 20 g |
| | Agua | hasta un litro |

30. El bisulfito sódico y el paraformaldehído se añaden como en el ejemplo 1. Un depósito que tiene un espesor de

405960

- 10 -



0,0022 mm es capaz de soportar un plegado. Un depósito ligeramente más fino de una muestra de control, libre de bisulfito sódico, soporta medio plegado.

5. Las soluciones de cobre del invento encuentra utilidad en todas las finalidades a las que se han destinado las soluciones de cobre no electrolítico, con anterioridad a este invento, incluyendo las aplicaciones tanto decorativas como industriales. Resultan especialmente útiles para la formación de circuitos impresos donde los depósitos actúan
10. como conductores dúctiles y como conectadores dúctiles depositados sobre las paredes de agujeros pasantes. La formación de un circuito impreso con agujeros pasantes conductores se ilustra en el ejemplo que sigue.

Ejemplo 4

15. a. Se limpia con chorro de arena un lado de un sustrato fenólico dejando lisa la segunda superficie.
- b. Se taladran agujeros pasantes en los lugares deseados.
20. c. Se lleva a cabo una impresión con estarcido de seda de una imagen invertida de un circuito impreso sobre la superficie picada o rugosa del sustrato fenólico utilizando una resina epoxi.
- d. Se sumerge en una solución sensibilizante de paladio en una etapa, mantenida a temperatura ambiente por espacio de cinco minutos.
25. e. Se sumerge en una solución de separación que comprende 10 gramos de cloruro de cobre, 100 gramos de ácido clorhídrico al 37% y agua hasta alcanzar un litro, mantenida a temperatura ambiente, durante 6 minutos.
30. f. Se deposita cobre no electrolítico del ejemplo



1, teniendo lugar la deposición de cobre en las paredes de los agujeros pasantes y sobre las superficies ásperas en la configuración de la imagen. No tiene lugar deposición de cobre sobre el resistor epoxi o sobre los lados lisos del laminado plástico.

5.

Se comprenderá que se pueden efectuar diversos cambios en las versiones del invento descritas anteriormente sin desviarse del espíritu y alcance del invento definido por las reivindicaciones adjuntas.

10.

NOTA

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 23 de Agosto de 1.971, bajo el número 174.157; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo

20.

lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita ler. Certificado de Adición por 10 años en España, sobre: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 370.451 CONCEDIDA EL 6 DE MAYO DE 1.971, POR:

25.

"PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE SOLUCIONES ACUOSAS PARA COBREADO QUIMICO"; caracterizándose por lo siguiente:

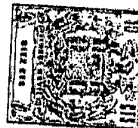
30.

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 370.451 concedida el 6 de Mayo de 1.971, por: "Perfeccionamientos en la preparación de soluciones acuosas para cobreado químico, capaz de depositar cobre dúctil y que comprende una fuente de iones cúpricos, radicales hidróxilo,

be

405960

- 12 -



- una fuente de formaldehído y suficiente agente acomplejante para hacer que dichos iones cúpricos sean solubles en solución alcalina, caracterizadas porque comprenden adicionar un agente de adición de formaldehído a la solución en una cantidad desde por lo menos 1 mol, por 100 moles de formaldehído, hasta una cantidad que restringe la deposición de cobre desde la solución.
5. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el agente de adición de formaldehído se elige del grupo consistente en sales de sulfitos, bisulfitos y fosfitos.
10. 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el agente de adición de formaldehído se elige del grupo consistente en sulfitos, bisulfitos y fosfitos de metales alcalinos.
15. 4.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el agente de adición de formaldehído está presente en una cantidad de 0,1 a 3 moles por mol de formaldehído en solución.
20. 5.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el agente de adición de formaldehído está presente en una cantidad de 0,1 a 1 vez los moles de formaldehído en solución.
25. 6.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el agente de adición de formaldehído y el formaldehído o su precursor, se mezclan conjuntamente antes de adicionarse a la solución de cobreado.
30. *Bg* 7.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el agente de adición de formaldehído es bisulfito sódico.
- 8.- Mejoras según la reivindicación 2, caracteriza-

405960



das porque el agente acomplejante es una mezcla de agentes acomplejantes con un miembro de la mezcla que comprende una amina terciaria hidroxialquil-sustituída.

5. 9.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 370.451 concedida el 6 de Mayo de 1.971, por: "Perfeccionamientos en la preparación de soluciones acuosas para cobreado químico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 ABO. 1972

SHIPLEY COMPANY, INC.-

L. GOMEZ ACEBO Y MODET
D. P. Elmsdor L. Geste Ferofador

kg