

416804



F.c. 13-6-75

Int. Cl.: C 23C

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una Patente de Invención a nombre de:
KOLLMORGEN CORPORATION, de nacionalidad
estadounidense, domiciliada en Glen Cove,
N.Y. 11542, USA; por: "PROCEDIMIENTO PA-
RA SENSIBILIZAR UN OBJETO NO METALICO PA
RA LA DEPOSICION DE METAL".

-----ooo000ooo-----

Este invento se refiere a un procedimiento para
sensibilizar artículos para la deposición sobre ellos de
metales a partir de soluciones. Más particularmente, se re
fiere a medios mejorados para proporcionar capas metálicas
adherentes sobre artículos no metálicos mediante tratamien
to de dichos artículos con una serie de medios que deposi-
tan elementos catalíticamente activos o precursores de és-
tos, y puesta en contacto de los mismos con soluciones de
deposición no electrolítica de metales.

5

La sensibilización de substratos no metálicos pa-
ra la deposición no electrolítica de metales, por ejemplo
de metales de los grupos IB y VIII, es decir cobre, cobalto,

10

416804



níquel, oro, plata y similares, es una operación clave en la producción de objetos metalizados decorativos e industrialmente útiles, tales como placas de rótulos, cuadrantes indicadores, circuitos impresos y similares. Esta sensibilización se lleva a cabo de modo convencional tratando el sustrato o de modo discontinuo con iones de metal noble, por ejemplo de paladio o platino, en solución, seguido por una solución de iones de estaño estannoso o iones similares, o de una sola vez con una suspensión coloidal unificada de metal noble y con un complejo soluble de ión de metal noble, ión estannoso y un anión. Esto produce una superficie sensible que, cuando es sumergida en un baño convencional de deposición no electrolítica de metales hace que el metal se deposite sobre todas las zonas sensibilizadas de aquella. Más recientemente, se han proporcionado los llamados sensibilizadores de reducción de metales que pueden emplear iones de metales no nobles, seguido por un tratamiento con soluciones reductoras o energía radiante, por ejemplo calor, luz y similares, para producir la superficie sensibilizada.

El procedimiento de sensibilización por reducción de metal consiste en recubrir una superficie, preferiblemente una que ha sido activada de maneras conocidas, con el fin de hacerla permanentemente polarizada y humectable o microporosa, con una solución de sal metálica reducible, por ejemplo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y similares, y luego escurrir, semisecar o secar completamente la superficie así tratada. Luego la sensibilización se completa sumergiendo la superficie

416804



5 en un medio fuertemente reductor, por ejemplo una solución de borohidruro de sodio, operación durante la cual las sales metálicas son reducidas a partículas de metales elementales. Esta superficie sensibilizada es luego enjuagada y chapada por medios no electrolíticos.

10 Dado que no es posible eliminar por enjuagado sales metálicas en exceso antes de transferir la pieza de trabajo al medio reductor, existen numerosas dificultades cuando se manipulan orificios pasantes chapados o superficies recubiertas con cobre (sobre otras porciones del artículo). Además, existe también el problema de evacuar las sales metálicas en exceso en el medio reductor, y esto acorta su duración en servicio y lo vira a color negro con partículas de metales atómicos.

15 Evidentemente, si se pudiera crear un medio para enjuagar las sales metálicas en exceso y las sales indeseables desde la superficie antes de la inmersión en el medio reductor, se evitarían los problemas arriba mencionados. Además de ello, el control sería facilitado dado que el enjuagado proporcionaría una indicación positiva de que sólo las partículas elementales catalíticas finales que quedan son las que son adsorbidas por la superficie.

20 Se han descubierto ahora procedimientos para mejorar el humedecimiento y la aptitud para adsorción de medios a base de compuestos metálicos que se utilizan para hacer a superficies sensibles a deposiciones no electrolíticas de metales. A causa de su humectabilidad y capacidad de adsorción

416804



1973

mejoradas, dichas composiciones pueden ser formuladas a partir de metales no nobles o combinaciones de los mismos con metales nobles que tienen rendimientos comparables a los sensibilizadores tradicionales enteramente a base de metal noble que son caros y algo inestables.

En comparación con las técnicas de la tecnología anterior, el presente sistema proporciona las siguientes ventajas manifiestas:

(i) el enjuagado entre el primer medio y cualquier agente de transformación subsiguiente puede ser tolerado a causa de la adsorción tremendamente mejorada de cualquier compuesto metálico o elemento metálico en el primer medio con respecto a la superficie;

(ii) la "recogida" o cubrición en el baño metálico no electrolítico es totalmente uniforme y rápida; y

(iii) en el caso de sustratos activados, la metalización dentro de los microporos de la superficie es profunda y completa, aumentando la resistencia mecánica de unión.

De acuerdo con el presente invento se crea un procedimiento para sensibilizar un artículo no metálico para la deposición sobre él de metal adherente a partir de una solución de deposición no electrolítica de metal, comprendiendo dicho procedimiento:

(i) tratar la superficie o zonas seleccionadas de la superficie de dicho artículo con un primer medio que comprende un compuesto o una combinación de compues

416804



5 tos que contiene un elemento que en uno de sus estados es catalíticamente activo para la deposición no electrolítica de metal o una combinación de dichos elementos, adsorbiendo de este modo sobre dicha superficie "in situ" a dichos elemento o elementos, o a un compuesto o compuestos que contienen dichos elemento o elementos;

 (ii) después de ello tratar dicho artículo con un segundo medio con el fin de disminuir la solubilidad de dicho compuesto o de dicha combinación de compuestos, y eliminar simultáneamente los componentes no adsorbidos y en exceso de dicho primer medio desde dicha superficie; y

10 (iii) simultáneamente con, o subsiguientemente a, la operación (ii) tratar dicha superficie con un agente, si es necesario, para transferir a dicho elemento o a dicha combinación de elementos a un estado que sea catalíticamente activo para la deposición no electrolítica de metal.

15 Entre las características de este invento se encuentran procedimientos en los cuales el elemento o combinación de elementos son elementos de metales no nobles, por ejemplo molibdeno, vanadio, arsénico, wolframio, plomo, zinc y, preferiblemente, sobre, níquel, cobalto, hierro o mezclas de cualquiera de los precedentes.

20 Preferiblemente, el compuesto o la combinación de compuestos en el primer medio será un agente humectante, es decir se acercará y fijará a su vez firmemente a la superficie que está siendo tratada, por ejemplo por atracción eléctrica o por otros medios. También preferiblemente, el prime-

416804

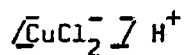


ro o el segundo medios comprenderán un agente humectante que tenga una polaridad que sea opuesta a la polaridad de al menos alguno de los lugares de la superficie del artículo que ha de ser sensibilizado.

5 El presente invento toma también en consideración las nuevas composiciones que tienen las características requeridas, por ejemplo medios que incluyen compuestos o combinaciones que son adsorbibles, transformables, si es necesario, y eliminables en exceso por un segundo medio, tal como arriba se indica.

10 A título de ilustración adicional, pero sin ninguna intención de quedar ligado a hipótesis alguna, en una forma de realización, se forma un primer medio en el que un compuesto de cobre o un compuesto de níquel o una mezcla de éstos se mezcla con amoníaco o con una amina para formar un complejo de cobre o níquel con amoníaco o amina o una mezcla de éstos. No sólo son potentes agentes humectantes por sí mismos el amoníaco o las amineas, sino que también lo son los complejos iónicos formados. Resulta que dichos complejos iónicos se comportan de modo muy similar a los complejos de amonio cuaternario, es decir catiónicamente. Dichos complejos iónicos (polares) cargados positivamente son adsorbidos por lugares negativos de la superficie del artículo que ha de ser sensibilizado.

25 Todavía en otra forma de realización se forma un complejo de ión diclorocuprato $[I]$



16804



1973

poniendo en ebullición virutas de cobre son cloruro cúprico en un gran exceso de ácido clorhídrico concentrado. Igual que en el caso del complejo con amoníaco, este compuesto es altamente polar (sin embargo, con polaridad invertida) y se une con facilidad a lugares positivos de la superficie debido a su carga negativa relativamente.

En una realización adicional una sal metálica compleja, por ejemplo pirofosfato de zinc ($Zn_2P_2O_7$) es disuelta en hidróxido de amonio, y esto es dispuesto sobre la superficie que ha de ser sensibilizada.

En estas realizaciones, el enjuagado de la base con un segundo medio disminuirá la solubilidad del compuesto o de la combinación de compuestos. En el caso del complejo de metal y amonio, se forma el compuesto básico amónico y metálico, en el caso del complejo de ión cuproso, la pérdida de HCl en el enjuagado conducirá a una solubilidad disminuída. En el caso de la sal de zinc soluble, el enjuagado con el segundo medio provoca una solubilidad disminuída.

Todos los tres conceptos antedichos pueden utilizar una variedad de compuestos metálicos.

Además, en lugar de sistemas acuosos, pueden emplearse medios basados en sistemas orgánicos, particularmente en sistemas portadores de resinas tales como una resina epoxídica. En uno de dichos sistemas, el cloruro cúprico es disuelto y forma complejos con facilidad con dimetilformamida (DMF). Una superficie portadora de resina puesta en contacto con esta solución adsorbe con rapidez ión metálico. Luego la super-

416804



1973

5 ficie es enjuagada con un segundo medio, por ejemplo agua, que
elimina ión metálico en exceso (y primer medio) y luego la su-
perficie es tratada con un agente con el fin de convertir el
metal a un estado catalíticamente activo, tal como una solu-
ción de cloruro estannoso o borohidruro de sodio disuelto en
DMF.

10 El presente invento puede ser utilizado para sensibi-
lizar una amplia variedad de sustratos no metálicos, tales
como plásticos, por ejemplo poliepóxidos, resinas fenólicas,
poliestirenos, poliésteres, nylons, poliacetales, policarbona-
tos y similares o vidrio, porcelana, tela, papel, madera com-
primida y similares. Los sustratos resinosos pueden ser tra-
tados de maneras conocidas para activar las superficies antes
de sensibilización, -- esto proporciona la más elevada adhe-
15 rencia entre el metal depositado no electrolíticamente de modo
subsiguiente y los sustratos resinosos.

20 Un modo de activar bases resinosas consiste en hacer
las permanentemente polares y humectables tratándolas en pri-
mer lugar con un agente preactivador, por ejemplo dimetilforma-
mida, dimetilsulfóxido o una mezcla de tolueno y agua, etc.,
dependiendo de la naturaleza de la resina, y luego con un ac-
tivador tal como ácido crómico - ácido sulfúrico y luego con
un agente reductor, tal como bisulfito sódico, el resultado de
lo cual es el de producir una superficie humectable, permanen-
25 temente polarizada.

Dichas técnicas están descritas con mayor detalle, por
ejemplo, en la solicitud de patente de los Estados Unidos, tam-
bién pendiente, Serial número 227.678, presentada el 18 de fe-



1973

416804

brero de 1972, cuya memoria descriptiva se incorpora aquí a título de referencia.

5 Por otro lado, la superficie del artículo resinoso puede ser parcialmente degradable, o puede ser provista con una capa superficial que tenga dichas propiedades, o puede con- tener partículas degradables, tales como partículas de caucho, y al ser tratada con agentes apropiados, tal como ácido crómi- co, o permanganato, es hecha volverse microporosa y, por lo tanto, activada para depósitos metálicos adherentes.

10 Cualquier baño de deposición no electrolítica de me- tal convencional, útil con superficies sensibilizadas conven- cionalmente con metales nobles, puede ser utilizado con el fin de depositar metales sobre las superficies sensibilizadas de acuerdo con este invento. De modo general los baños de de-
15 posición contendrán un ión del metal o de los metales cuya deposición se desea, un agente formador de complejos para el ión, un agente reductor para el ión y un agente para ajustar el baño a un pH predeterminado, óptimo. Dichos baños están ampliamente descritos en la bibliografía de patentes y de li-
20 bros de texto.

Los siguientes ejemplos ilustran los procedimientos de este invento. Estos ejemplos no han de ser considerados como limitativos.

25 EJEMPLO 1

Un producto estratificado de resina epoxídica y vi- drio es provisto con orificios en lugares previamente selec-

416804



5 cionados. La superficie es hecha permanentemente polarizada y humectable por inmersión en dimetilformamida a 27°C durante 2 a 5 minutos, enjuagado en agua, inmersión en una solución de 100 g/l de CrO₃, 250 ml/l de ácido sulfúrico concentrado y el resto agua, durante aproximadamente 1 minuto, inmersión en una solución al 5% de NaHSO₃ durante alrededor de 2 minutos, enjuagado a fondo en agua fría, y luego en agua caliente (a 71°C) y secado en aire y en estufa.

10 Luego el estratificado es provisto de máscara inversa con una capa de reserva de fondo convencional, y luego es sensibilizado por inmersión en un compuesto de cobre y adsorción del mismo a partir de un primer medio que comprende

	CuCl ₂ .2H ₂ O	34 g/l
	Acido clorhídrico (al 37%)	250 ml/l
15	NaH ₂ PO ₂ .2H ₂ O	30 g/l
	Agua (la necesaria)	

20 El estratificado tratado de este modo es luego enjuagado a fondo con un segundo medio que comprende agua fría para disminuir la solubilidad de dicho compuesto de cobre y eliminar el exceso.

Luego el estratificado es sumergido en una solución en agua o en metanol de 1 g/l de borohidruro de sodio, haciendo que el compuesto de cobre adsorbido sea reducido a la forma de lugares catalíticos de cobre elemental.

25 El estratificado sensibilizado es transferido a un baño de deposición no electrolítica de cobre de la fórmula:



1973

416804

	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30 g/l
	Sal de Rochelle (tarttrato sódico- potásico)	150 g/l
	Cianuro de sodio	30 mg/l
	Formaldehido (al 37%)	15 mg/l
5	Agente humectante	1 ml
	Hidróxido de sodio	a pH 13
	Agua (la necesaria)	

El diseño conductor es acumulado hasta el espesor deseado, se retira la máscara, y el panel de circuito impreso terminado es curado posteriormente durante 30 minutos a alrededor de 160°C.

EJEMPLO 2

Se repite el método del Ejemplo 1 sustituyendo al primer medio por uno que comprende:

15	Cu_2O	15 g/l
	Acido clorhídrico (al 37%)	300 ml/l
	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30 g/l
	Agua (la necesaria)	

Se obtienen sustancialmente los mismos resultados.

EJEMPLO 3

Se repite el método del Ejemplo 1, sustituyendo al primer medio por uno que comprende:

	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25 g/l
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 g/l

416804



NH₄OH (concentrado) 200 ml/l
Agua (la necesaria)

EJEMPLO 4

5 Se repite el método del Ejemplo 1, sustituyendo al primer medio por uno que comprende:

CuSO₄.5H₂O 25 g/l
NiSO₄.5H₂O 25 g/l
NH₄OH (concentrado) 200 ml/l
Hidroquinona 2 g/l
10 Agua (la necesaria)

EJEMPLO 5

15 Se repite el método del Ejemplo 1 sustituyendo al primer medio por uno que comprende:

Zn₂P₂O₇ 20 g/l
NH₄OH (concentrado) 200 ml/l
Agua (la necesaria)

EJEMPLOS 6 a 12

20 Se repite el método del Ejemplo 1 sustituyendo al primer medio, respectivamente, por los que comprenden:

(Ejemplo 6)

NiSO₄.6H₂O 25 g/l
NH₄OH (concentrado) 200 ml/l
Agua (la necesaria)



416804

(Ejemplo 7)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25 g/l
 NH_4OH (concentrado) 200 ml/l
Agua (la necesaria)

5 (Ejemplo 8)

$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 25 g/l
 NH_4OH (concentrado) 200 ml/l
Agua (la necesaria)

(Ejemplo 9)

10 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 g/l
 NH_4OH (concentrado) 200 ml/l
Agua (la necesaria)

(Ejemplo 10)

15 CuCl 10 g/l
 HCl (concentrado) 300 ml/l
Cloruro estannoso $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 30 g/l
Agua (la necesaria)

(Ejemplo 11)

20 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25 g/l
Trietanolamina 40 g/l
Agua (la necesaria)

(Ejemplo 12)

Se repite el método del Ejemplo 1, pero sustituyendo
al agua en calidad de segundo medio por 1 g de borohidruro de
25 sodio en 100 ml de agua (pH 9,5 - 10,0)

416804



1973

EJEMPLO 13

Una combinación de metales comprende:

	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10 g/l
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10 g/l
5	Cloruro de bencil-trimetil-amonio	10 g/l
	Agua (la necesaria)	

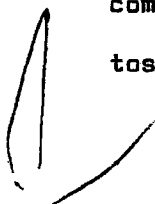
Se obtienen sustancialmente los mismos resultados.

El invento no está limitado a paneles de circuitos impresos ni a las operaciones y métodos específicos que se han descrito.

NOTA

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para sensibilizar un objeto no metálico para la deposición de metal, adherente a partir de una solución de deposición no electrolítica de metal en contacto con él, caracterizado porque comprende dicho procedimiento: tratar la superficie o zonas seleccionadas de la superficie de dicho artículo con un primer medio que comprende un compuesto o una combinación de compuestos que contienen un elemento que en uno de sus estados es catalíticamente activo para la deposición no electrolítica de metal o una combinación de dichos elementos, adsorbiendo de este modo sobre dicha superficie "in situ" a dichos elemento o elementos, a un compuesto o compuestos que contienen dichos elemento o elementos; después de esto tratar dicho artículo con un segundo me-



416804



5 dio o combinación de medios o sucesión de operaciones, para disminuir la solubilidad de dicho compuesto o combinación de compuestos y simultáneamente eliminar componentes no adsorbidos y en exceso de dicho primer medio desde dicha superficie; y simultáneamente con, o subsiguientemente a, la operación anterior tratar dicha superficie con un agente, si es necesario, para transformar dicho elemento o combinación de elementos a un estado que sea catalíticamente activo para la deposición no electrolítica de metal.

10 2.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque dicho elemento o combinación de elementos se selecciona entre elementos de metales no nobles.

15 3.- Procedimiento según se define en las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho elemento o combinación de elementos se selecciona entre cobre, níquel, cobalto, hierro y mezclas de cualquiera de los precedentes.

20 4.- Procedimiento según se define en las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos uno de dichos compuestos o combinaciones de compuestos, que contienen un elemento que en uno de sus estados es catalíticamente activo para la deposición no electrolítica de metales, o una combinación de dichos elementos, es un agente humectante.

25 5.- Procedimiento según se define en las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos uno de dichos elementos o combinación de elementos es un elemento de metal no noble.

6.- Procedimiento según se define en las reivindicaciones

416804



ciones anteriores, caracterizado porque dicho primer medio o dicho segundo medio comprende un agente humectante que tiene una polaridad que es opuesta a la polaridad de al menos algunos lugares de la superficie de dicho artículo.

5

7.- "PROCEDIMIENTO PARA SENSIBILIZAR UN OBJETO NO METALICO PARA LA DEPOSICION DE METAL".

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

Madrid, 11 Jul 1973