



Int. 0230

429298

MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
Domicilio: WILMINGTON, Delaware 19898, Estados Unidos
Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR NIQUEL
O COBALTO POR REDUCCION QUIMICA".
Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense
Nº 388.648 del 15 de Agosto de 1973



1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Un procedimiento para la deposición química de níquel o cobalto sobre materiales por lo demás no catalíticos para los baños de deposición, por tratamiento previo de los materiales con un agente reductor como borohidruro sódico o dimetilaminoborano antes de la deposición química. El tratamiento del material con un agente oxidante antes del tratamiento previo también es útil, especialmente para la deposición de cobre. La invención es especialmente adecuada para la deposición de níquel sobre dibujos conductores de cobre situados sobre cuadros de circuitos con un substrato polimérico. El cobre es metalizado con níquel y el substrato no lo es.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

Esta invención se refiere a la deposición reductiva química o deposición no electrolítica de níquel o cobalto. Más especialmente, se refiere a esta deposición sobre superficies de materiales que normalmente no son catalíticos para el baño de metalización. Estos materiales son cobre; aceros inoxidables conteniendo cromo; aleación Kovar de hierro, níquel o cobalto; plata; composiciones eléctricamente conductoras de molimanganeso y óxido de estaño-óxido de antimonio; y otros materiales.

25

La deposición química de níquel o cobalto sobre estas superficies puede ser realizada poniendo en contacto la



1

5

10

15

20

25

superficie con un metal activo, como acero o aluminio, o por impresión de un pequeño potencial catódico o por tratamiento previo en una solución ácida de cloruro de paladio. Estos métodos presentan inconvenientes, en especial si las superficies metálicas se encuentran en forma de áreas aisladas discretas como ocurre en los circuitos impresos.

El uso de perdigones de acero que se hacen rodar o voltear sobre la superficie puede activar las áreas aisladas pero a medida que aumenta el número de áreas por tablero y las áreas se hacen más pequeñas, se requieren cantidades mayores de perdigones y la proporción de recubrimiento útil disminuye. No es desusado utilizar y cubrir 20 pies² (1,8 m²) de perdigones para cubrir 0,2 pies² (0,018 m²) de un dibujo de circuito con un rendimiento del 100 %. Asimismo, las rejillas de acero pueden proporcionar la actividad catalítica local necesaria para iniciar la deposición sobre una lámina continua de un metal como el cobre. Naturalmente, la rejilla normalmente no toca todas las áreas que han de ser metalizadas sobre un cuadro de circuito y así, esta solución no será eficaz para dicha metalización.

La aplicación de un potencial eléctrico también activa estas superficies pero requiere un cuidado especial en el diseño y aplicación para garantizar una activación del 100 % y es difícil de utilizar para dibujos discontinuos, como en los conductores situados en los cuadros de circui-



1 tos. El tratamiento con paladio generalmente activa estas
superficies pero también activa las superficies cerámicas
o plásticas sobre las cuales está depositado el metal y es-
to degrada la calidad con cortocircuitos entre los conducto-
5 res.

 La deposición no electrolítica o reductiva química
de níquel y cobalto es muy conocida y está descrita en la
bibliografía y en muchas patentes. Entre las patentes infor-
mativas se encuentran las siguientes que se incorporan aquí
10 por referencia:

 La patente estadounidense 3.096.182, concedida el
2 de Julio de 1963 a Berzins, describe el uso de borohidru-
ros de metales alcalinos como agentes reductores en los ba-
ños de deposición química. La patente estadounidense
15 3.338.726, concedida el 29 de Agosto de 1967 a Berzins, se
refiere al uso de aminoboranos como agentes reductores. La
patente estadounidense 3.738.849, concedida el 12 de Junio
de 1973 a Bellis, se refiere al uso de cianoborohidruros de
metales alcalinos en la metalización no electrolítica. Todas
20 estas patentes han sido concedidas al concesionario de la
presente invención. La patente estadounidense 3.295.999,
concedida el 3 de Enero de 1967 a Klein y Zirngiebl, tam-
bién trata de estos materiales. Estas patentes utilizan com-
puestos de boro como agente reductor, lo que conduce a la
25 incorporación de boro en el recubrimiento de níquel o co-



1 balto, como se describe en la patente estadounidense
3.045.334, concedida el 24 de Julio de 1962 a Berzins y en
la patente estadounidense 3.674.447, concedida el 4 de Ju-
5 lio de 1972 a Bellis (que incluye talio en el recubrimien-
to), ambas de las cuales han sido atribuidas al concesiona-
rio de esta invención.

También es muy conocido el uso de hipofosfitos co-
mo agentes reductores. Una discusión de esta tecnología se
encuentra en la obra "Modern Electroplating", ed. F.A.
10 Lowenheim, págs. 699 a 708, publicada por John Wiley & Sons,
Inc., 1968.

Las soluciones de dimetilaminoborano y de hipofos-
fita sódica han sido utilizadas para mantener las superfi-
cies de aluminio preparadas después de tratamientos apropia-
dos y antes de la deposición química de níquel o cobalto,
15 como se describe en la patente estadounidense 3.667.991 de
Miller, publicada el 6 de Junio de 1972. Sin embargo, el
aluminio es normalmente catalítico para los baños de deposi-
ción química y la función de estas soluciones es reducir al
20 mínimo la formación de óxido y permitir la formación de un
recubrimiento más uniforme y adherente. En esa solicitud,
el dimetilaminoborano y el hipofosfito sódico se consideran
equivalentes y el aluminio es receptor de la deposición no
electrolítica de níquel o cobalto sin exposición a estas so-
25 luciones.



1

COMPENDIO DE LA INVENCION

5

10

15

20

25

Esta invención, en alguna de sus realizaciones, proporciona un procedimiento para depositar níquel o cobalto por reducción química de un baño de metalización sobre la superficie de un material eléctricamente conductor, que es normalmente no catalítico para el baño de metalización, excepto cuando se trata de acuerdo con esta invención, cuyo procedimiento consiste en poner en contacto la superficie antes de dicha metalización con una solución de pretratamiento de un agente reductor seleccionado entre el grupo formado por borohidruros de metales alcalinos, cianoborohidruros de metales alcalinos y aminoboranos y después poner en contacto la superficie con el baño de metalización para producir la reducción química de níquel sobre la superficie.

Quando se deposita níquel sobre cobre, especialmente en forma de dibujos conductores sobre cuadros de circuitos poliméricos o plásticos o sobre substratos cerámicos, la práctica preferida incluye un tratamiento preliminar en una solución oxidante de persulfato amónico para atacar ligeramente la superficie, seguido de un pretratamiento en una solución acuosa de por lo menos alrededor de 0,5 y preferiblemente de 1 a 20 g/litro de dimetilaminoborano, a una temperatura comprendida entre 25 y 65°C y a un pH comprendido entre 3,5 y 11,0. La pieza así tratada es después recubierta no electrolíticamente por técnicas convencionales sin nin-



1 gún enjuagado efectivo del agente reductor para separarlo
de la pieza. No se produce ninguna deposición no electrolí-
tica sobre el cuadro del circuito plástico o sobre el subs-
trato cerámico. El dietilaminoborano constituye una alterna-
5 tiva adecuada del dimetilaminoborano.

Los materiales eléctricamente conductores que no son
generalmente catalíticos para los baños de metalización pe-
ro que pueden ser utilizados con esta invención son el co-
bre y las aleaciones a base de cobre que contienen por lo
10 menos 50 % de cobre, las aleaciones a base de hierro que con-
tienen por lo menos alrededor de 50 % de hierro y 12 % de
cromo, una aleación a base de hierro que contiene alrededor
de 29 % de níquel, 17 % de cobalto y el resto esencialmente
de hierro, plata, composiciones sinterizadas y fritadas de
15 óxidos en polvo y por lo menos un metal seleccionado entre
el grupo formado por oro, plata, platino y aleaciones que
contienen por lo menos 50 % de uno o más de estos metales,
óxido de estaño con una cantidad pequeña pero efectiva de
óxido de antimonio para aumentar la conductividad eléctrica
20 y una composición sinterizada en polvo constituida esencial-
mente por óxido de manganeso y melibdene. Algunas composi-
ciones de oro en polvo en las fritas, especialmente en las
fritas que contienen óxido de bismuto, no son catalíticas
para los baños de metalización. Estas, así como composicio-
25 nes similares de metales nobles como aleaciones de platino



1 y plata, están incluidas entre los substratos en los que es
útil esta invención. El paladio es normalmente catalítico
para los baños de metalización. Los porcentajes dados aquí
son en peso salvo indicación en contrario.

5 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

En la siguiente descripción, se depositan muestras de
diversos metales de acuerdo con la invención. Los sistemas
de metalización de níquel-boro son de dos tipos.

10 El sistema de metalización de aminoborano utiliza
un baño de metalización en agua destilada de la siguiente
composición:

acetato de níquel	50 g/l
ácido láctico	25 g/l
cittrato sódico	25 g/l
15 ácido tioglicólico	0,1 g/l
dimetilaminoborano	2,5 g/l
agente humectante	0,1 g/l

20 El baño se hace funcionar a un pH de 6,5, obtenido
ajustando con amoníaco, y a una temperatura comprendida en-
tre 55 y 65°C, con agitación. Aunque pueden utilizarse va-
rios agentes humectantes, el utilizado es un dodecilbenzo-
sulfonato sódico lineal tensoactivo aniónico, vendido por
Monsanto Chemical Co. como "Santomers S". Otros aminoboranos
25 adecuados están descritos en las patentes estadounidenses
antes mencionadas 3.338.726 y 3.295.999. El dimetilaminobo-



1 rano y el dietilaminoborano son especialmente adecuados.

Los sistemas de metalización de borohidruro sódico utilizan un baño de metalización en agua destilada de la siguiente composición:

5	hexahidrato de cloruro de níquel	30	g/l
	etilendiamina	60	g/l
	hidróxido sódico	40	g/l
	borohidruro sódico	0,3	g/l
	sulfato de talio	50	mg/l

10 El baño se hace funcionar a pH 14 y 92°C, con agitación. Los metales recubiertos son cobre, acero inoxidable tipo 316 (17 % de Cr, 12 % de N y 2,5 % de Mo), aleación de Kovar (29 % de Ni, 17 % de Co, 0,3 % de Mn y el resto de Fe), plata en una fritada vítrea en forma de una metalización eléctrica conductora, óxido de estaño químicamente depositado conteniendo 2 % de óxido de antimonio que es una cantidad eficaz para hacerlo eléctricamente conductor y metalizaciones de óxido de manganeso-molibdene. Estas tres últimas composiciones se realizan sobre un substrato cerámico. Las
15 otras están en forma de cupones metálicos o como dibujos conductores sobre un cuadro para circuitos plástico. Las metalizaciones de óxido de manganeso-molibdene se realizan calentando una fritada de molibdeno y manganeso en polvo en hidrógeno húmedo. El manganeso es oxidado y forma compuestos
20 útiles como espinelas sobre substratos cerámicos como alúmi-
25



1 na o berilia. Esta tecnología es muy conocida y ha sido des-
crita en "Ceramic to Metal Bonding", Helgesson, Boston
Technical Publishers, Inc., (1968). La plata puede ser uti-
lizada como conductor sobre cuadros de circuitos en diver-
5 sas formas. En una forma deseable, está presente como polvo
en una frita vítrea. Las descripciones de estas aplicaciones
están presentadas en las patentes estadounidenses 2.819.170
de Short y 2.822.279 de Larsen y Short, ambas concedidas en
1958 así como en la patente estadounidense 2.385.580 de Knox,
10 concedida en 1945. Todas ellas han sido asignadas al conce-
sionario de esta invención. Estas patentes se incorporan
aquí por referencia.

 Hemos encontrado que breves inmersiones de estos ma-
teriales en soluciones acuosas diluídas de dimetilaminobora-
15 no, seguidas rápidamente de inmersión en baños no electrolí-
ticos de níquel o cobalto da lugar a la iniciación de la me-
talización dentro de 1 minuto, mientras que en ausencia del
tratamiento con aminoborano no tiene lugar ningún recubri-
miento. La concentración de aminoborano en agua puede ser
20 tan baja como 1 g/litro y hasta de 20 g/litro. Son posibles
unos tiempos de inmersión de 15 segundos solamente. La tem-
peratura de la solución es preferiblemente de 25 a 65°C. El
pH de la solución debe estar comprendido entre 3,5 y 11,0.
En ciertas circunstancias, como en presencia de ácido lácti-
25 co, es preferible un intervalo de pH de 7 a 11. El material



1 que queda sobre la superficie después de la inmersión y en
el dimetilaminoborano no debe ser enjuagado de la superficie.

5 No se conoce el mecanismo mediante el cual opera esta
invención y la misma no debe ser limitada por ninguna teoría
particular de operación. Sin embargo, el proceso de la
invención puede dar lugar posiblemente a una adsorción débil
de aminoborano en cantidades efectivas para iniciar la meta-
lización, puede operar creando centros activos y evitando su
reoxidación o puede intervenir cualquier otro mecanismo des-
10 conocido.

El estado del metal antes del tratamiento con el
aminoborano puede influir en el grado de iniciación. La su-
perficie debe estar en un estado que sea receptivo a la ad-
sorción de aminoborano. En el caso del cobre, es beneficioso
15 un ataque previo con persulfato amónico.

Los conductores metalizados de esta manera no pre-
sentan activación de las superficies cerámicas o plásticas
ni prácticamente ninguna extensión de pasos conductores, al
mismo tiempo que presenta buena adhesión y una cobertura com-
20 pleta.

Es interesante observar que otros agentes reductores
comúnmente utilizados, como la hidrazina, el hipofosfito só-
dico y el formaldehído no son eficaces para provocar el re-
cubrimiento del cobre cuando se utilizan en lugar de los ami-
25 noboranos. El tratamiento en un aminoborano hace pasar algo



1 del aminoborano al baño no electrolítico y esto tiende a re-
ducir las necesidades de reposición. Esto puede ser benefi-
cioso.

EJEMPLO 1

5 Un cuadro de vidrio epoxi con un dibujo de un cir-
cuito de cobre se trata durante 30 segundos en una solución
de persulfato amónico al 20 % a la temperatura ambiente. El
cobre está uniformemente atacado y presenta un color rosa
uniforme. El cuadro se enjuaga a fondo con objeto de no
10 arrastrar persulfato amónico a la solución de aminoborano.
El cuadro se trata durante 2 minutos en una solución de di-
metilaminoborano al 0,2 %, a la temperatura ambiente. Después
se sumerge sin enjuagarlo en el baño de metalización de ami-
naborano. Se deposita níquel sobre el cobre dentro de los
15 10 segundos siguientes y se observa una cobertura completa
sobre unas 100 placas individuales. La pieza es metalizada
durante 45 minutos para depositar 0,2 mils (0,0051 mm) de
recubrimiento de níquel-boro. No se produce metalización del
plástico ni ensanchamiento de las chapas conductoras. La
20 adhesión del recubrimiento es aceptable.

25 Cuando se procesan otros cuadros de forma similar
pero omitiendo la operación con persulfato amónico, no se
produce activación ni el tratamiento con HCl o H₂SO₄ cons-
tituye una alternativa adecuada. No tiene lugar deposición
cuando se omite la operación con aminoborano o si el cuadro



1 se ha enjuagado a fondo después de la operación con amino-
borano.

EJEMPLO 2

5 Una serie de paneles de cobre (1" x 2", 25,4 x 50,8
mm) se limpia con vapores de tricloroetileno; después se su-
mergen en una solución al 20 % en peso de persulfato amónico
fría (temperatura ambiente o unos 24°C) durante 30 segundos
aproximadamente; se enjuaga en agua destilada durante unos
10 30 segundos; después se sumerge en una solución de dimetil-
aminoborano de 1 g/litro (el pH varía) enfriada, durante
unos 2 minutos y después se sumerge sin enjuagar y sin re-
traso en un baño limpio de metalización con aminoborano a
65°C. Las observaciones están compendiadas en lo que sigue.

15	<u>pH de la solución de dimetilaminobo- rano</u>	<u>Resultados</u>
	3	no se produce metalización
	4	cobertura completa dentro de 15 segundos
	5	cobertura completa dentro de 15 segundos
	6	cobertura completa dentro de 15 segundos
20	7	cobertura completa dentro de 15 segundos
	8	cobertura completa dentro de 15 segundos
	9	cobertura completa dentro de 15 segundos
	10	cobertura completa dentro de 15 segundos
25	11	cobertura completa dentro de 15 segundos.



1 Los recubrimientos se dejan depositar durante unos
5 minutos. La adhesión del recubrimiento de níquel-boro a
todos los paneles de cobre es aceptable.

5 Se trata un panel de control como antes a excepción
de que se omite la inmersión en la solución de dimetilamino-
borano. El panel no se metaliza en el baño de metalización
de aminoborano incluso aunque se deje durante las pruebas
con éxito antes observadas. También se procesa otro panel
de control una vez terminadas las pruebas anteriores. No es
10 previamente tratado con solución de dimetilaminoborano y no
se metaliza tampoco.

15 Este ejemplo demuestra que la etapa de pretratamien-
to con dimetilaminoborano es la responsable de la activa-
ción del cobre. La omisión de la etapa con dimetilaminobora-
no tiene como resultado el que no tiene lugar el recubrimien-
to con níquel. La etapa de activación también funciona sobre
una amplia gama de pH (ácido, neutro y alcalino).

EJEMPLO 3

20 Un cuadro de circuitos de vidrio epoxi (1" x 4",
25,4 x 100,1 mm) con dibujos conductores de cobre se trata
de la misma forma que en el Ejemplo 1 con una solución de
dimetilaminoborano que contiene 1 g/litro, a pH 9. Se meta-
liza dentro de 30 segundos por inmersión en el baño de me-
talización de aminoborano. Se encuentra que los 100 o así
25 pasos conductores de cobre aislado quedan recubiertos en

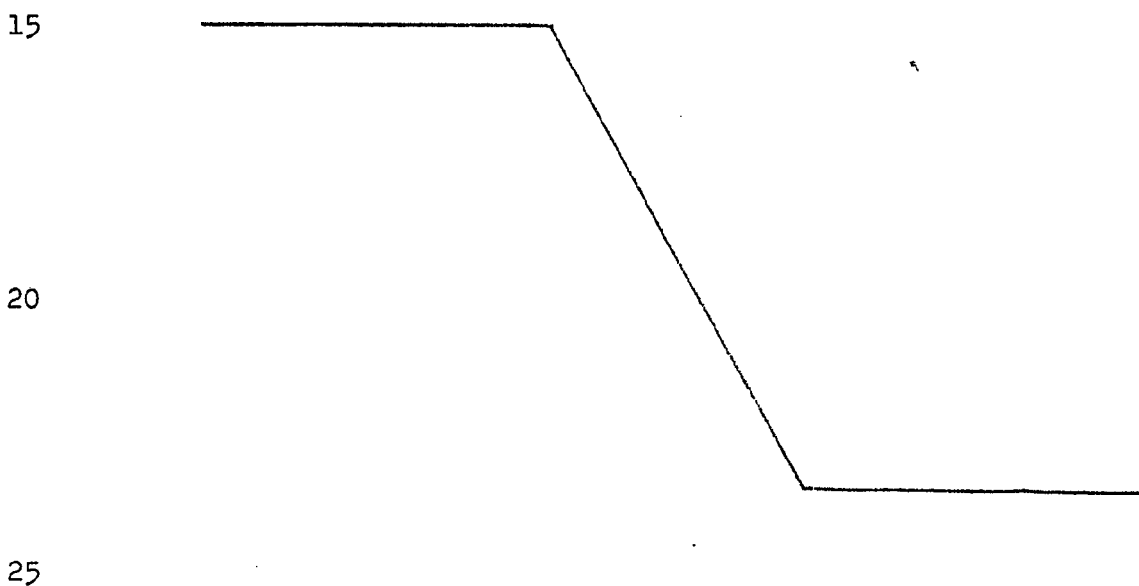


1 15 minutos sin ningún recubrimiento del plástico. La omisión
de la etapa con dimetilaminoborano da lugar a que no se pro-
duzca deposición de níquel sobre el cobre.

5 Este ejemplo demuestra que el cobre puede ser activa-
do por el dimetilaminoborano incluso cuando está presente en
forma de varias áreas aisladas.

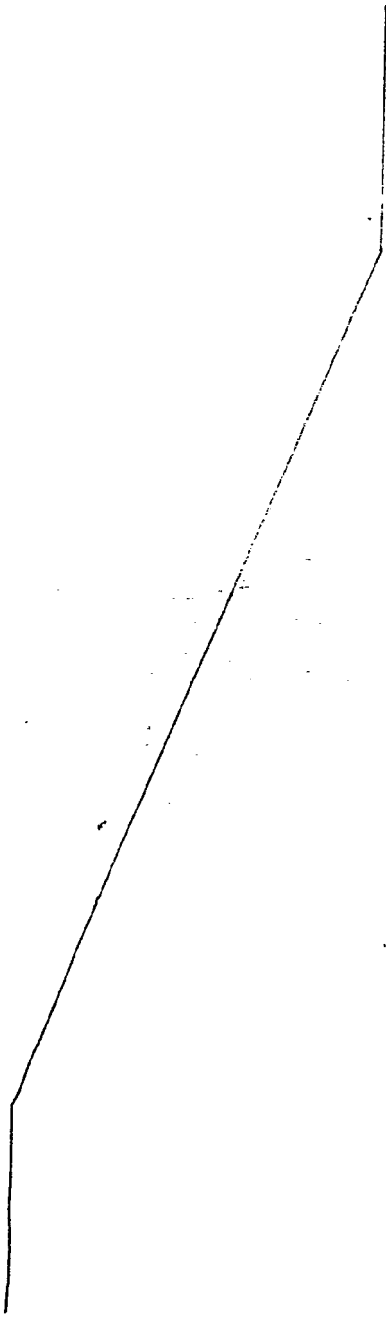
EJEMPLO 4

10 Una serie de paneles de cobre se trata con una eta-
pa de limpieza, una etapa de ataque químico y una etapa de
activación y después se sumerge en un baño limpio de metali-
zación con aminoborano a 60°C, durante 10 minutos. En las
tablas, PSA significa persulfato amónico, DMAB significa di-
metilaminoborano y HPS significa hipofosfito sódico.





	<u>Etapas de ataque</u>	<u>Etapas de activación</u>	<u>Observaciones</u>
1	acetona	-	
5	metanol	40 % HCl, frío, 2 minutos	recubrimiento nulo, el panel pierde 0,2 mg
	metanol	20 % de PSA, frío, 15 segundos	recubrimiento nulo, el panel pierde 0,2 mg
	metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	recubrimiento nulo, el panel pierde 0,1 mg
	metanol	IMAB, 1 g/l, enju- gado, 1 minuto, frío	recubrimiento nulo, el panel pierde 0,2 mg
10	metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	recubierta, el panel gana 31,9 mg



1

5

10

15

20

25

1

	<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	
	1 acetona	-	-	-
5	2 metanol	40 % HCl, frío, 2 minutos	-	1
	3 metanol	20 % de PSA, frío, 15 segundos	-	1
	4 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB, 1 g/l, enjuagado, 1 minuto, frío	1
10	5 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB, 1 g/l, 2,5 minutos, frío, pH = 8,8	1

15

20

25



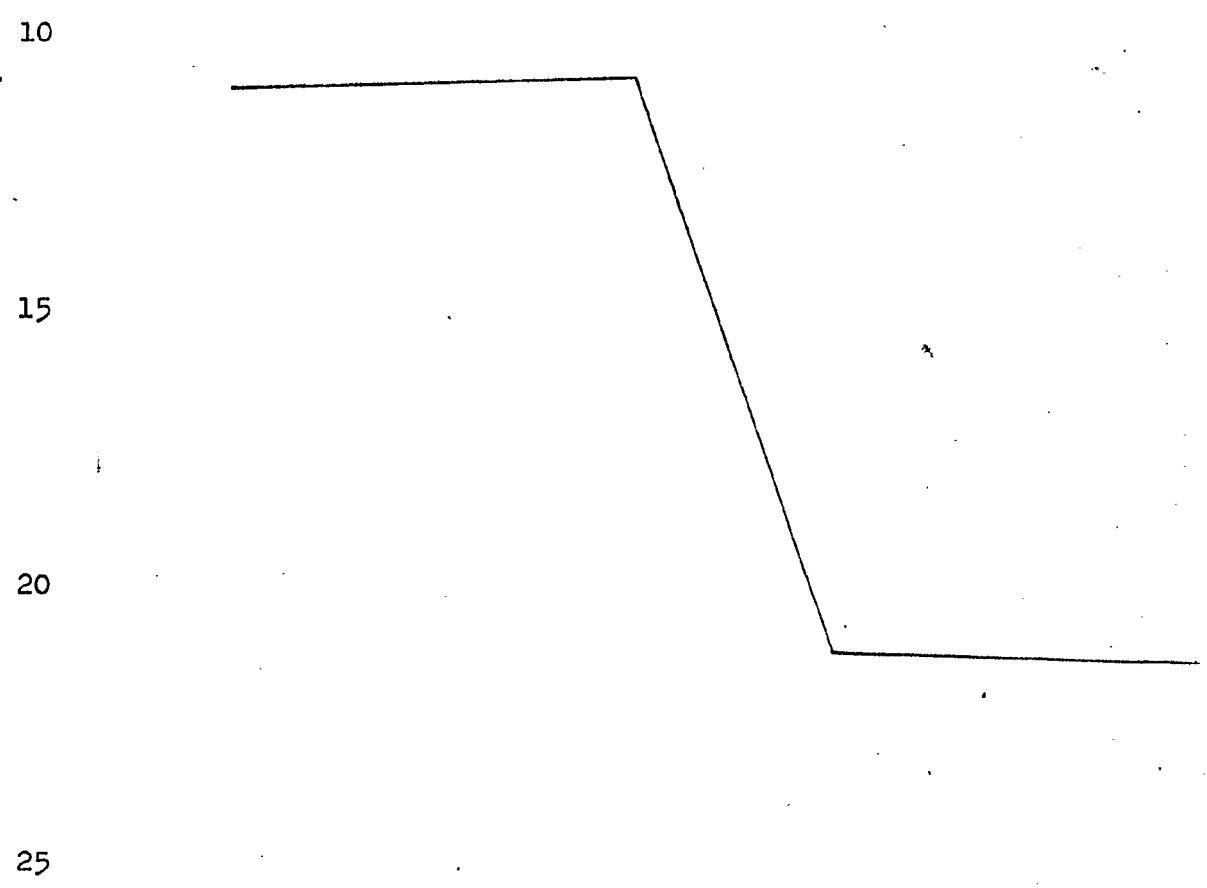
<u>de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
-	-	recubrimiento nulo, el panel pierde 0,2 mg
Cl, frío, tos	-	recubrimiento nulo, el panel pierde 0,2 mg
e PSA, frío, undos	-	recubrimiento nulo, el panel pierde 0,1 mg
SA, frío, undos	DMAB, 1 g/l, enjua- gado, 1 minuto, frío	recubrimiento nulo, el panel pierde 0,2 mg
SA, frío, undos	DMAB, 1 g/l, 2,5 mi- nutos, frío, pH = 8,8	recubrimiento, el panel gana 31,9 mg

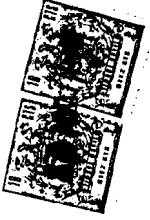


1 Este ejemplo demuestra de nuevo la importancia del
dimetilaminoborano para la activación y que sutiles varia-
ciones en el proceso, tales como enjuagado a fondo después
de la etapa con dimetilaminoborano, pueden conducir a una
5 ausencia de activación.

EJEMPLO 5

En estos ensayos, se varía la duración de la inmer-
sión en la solución de dimetilaminoborano.





1

<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
1 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 1,5 minutos	recubierto, el panel gana 54,7 mg
2 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 30 segundos	recubierto, el panel gana 60,9 mg
3 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 40 segundos	recubierto, el panel gana 67,3 mg
4 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 15 segundos	recubierto
5 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 5 segundos	recubierto.

10

15

20

25

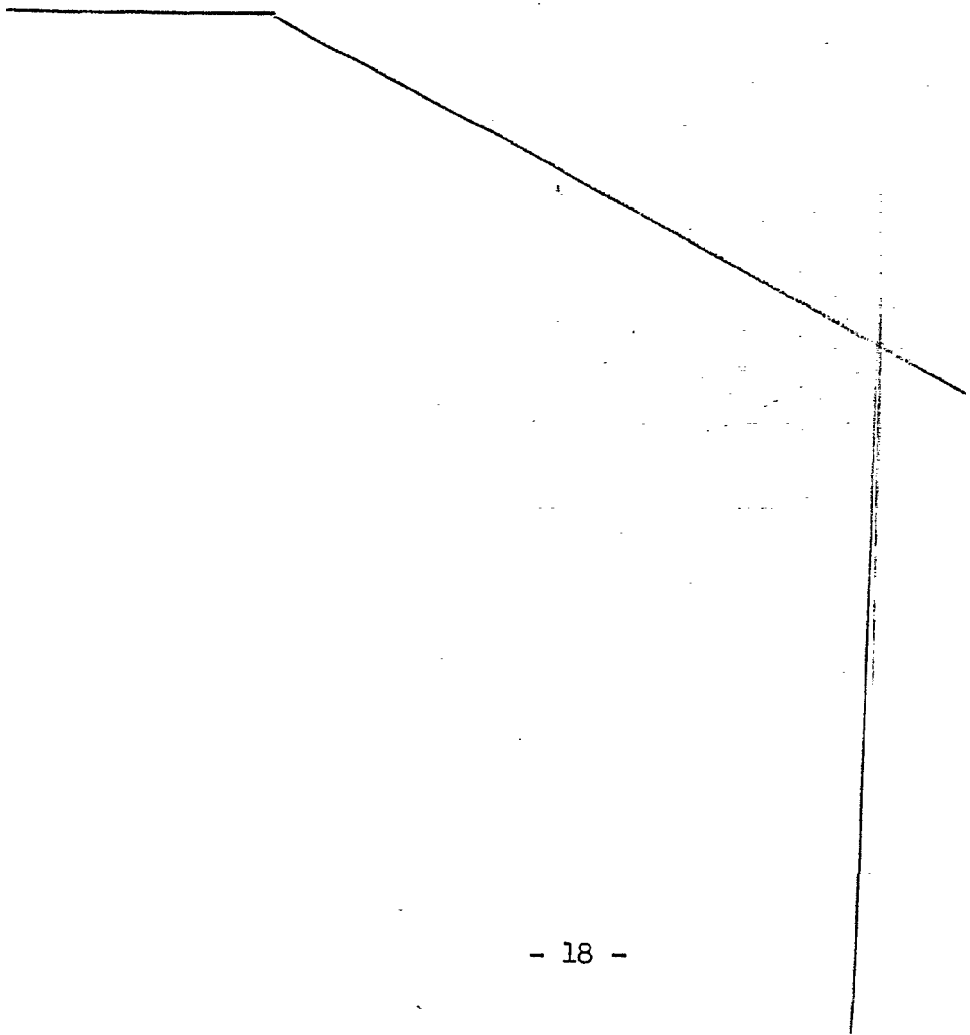
1

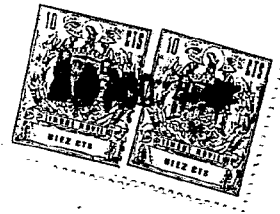
	<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	
	1 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 1,5 minutos	recul
5	2 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 30 segundos	recul
	3 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 40 segundos	recul
	4 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 15 segundos	recul
10	5 metanol	20 % PSA, frío, 15 segundos	DMAB (1 g/l) frío, 5 segundos	recul

15

20

25





<u>ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
, frío, dos	DMAB (1 g/l) frío, 1,5 minutos	recubierto, el panel gana 54,7 mg
, frío, dos	DMAB (1 g/l) frío, 30 segundos	recubierto, el panel gana 60,9 mg
, frío, dos	DMAB (1 g/l) frío, 40 segundos	recubierto, el panel gana 67,3 mg
, frío, dos	DMAB (1 g/l) frío, 15 segundos	recubierto
, frío, dos	DMAB (1 g/l) frío, 5 segundos	recubierto.



1

Este ejemplo demuestra que se requiere un tiempo de permanencia muy corto en la solución activadora de dimetilaminoborano para activar el cobre.

EJEMPLO 6

5

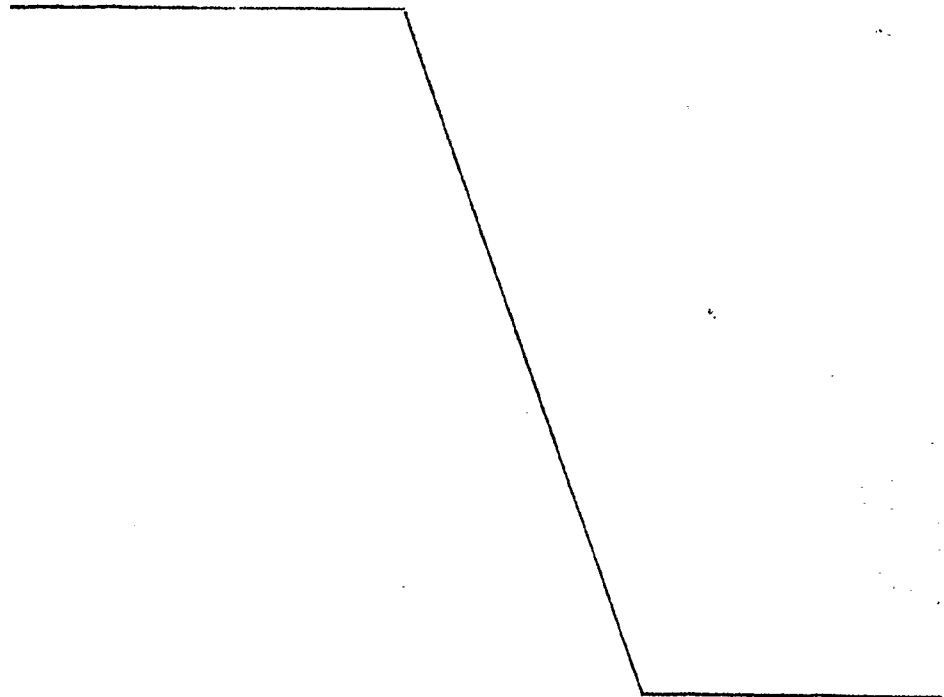
En estos ensayos, la concentración de dimetilaminoborano en la solución activadora se reduce hasta que ya deja de ser eficaz para activar el cobre.

10

15

20

25





1

<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
1 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (35 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
2 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (17,5 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
3 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (8,8 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
4 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (4,4 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
5 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (2,2 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
6 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (1,1 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
7 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (0,5 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
8 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (0,25 g/l) frío, 1 minuto	un panel metalizado; un panel no se metaliza
9 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (0,125 g/l) frío, 1 minuto	no se metaliza ninguno de los 2 paneles.

15

20

25

1

5

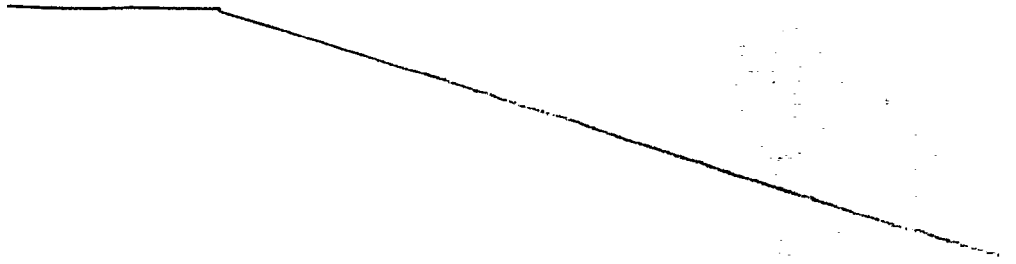
10

15

20

25

<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>_____</u>
1 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (35 g/l) frío, 1 minuto	meta
2 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (17,5 g/l) frío, 1 minuto	meta
3 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (8,8 g/l) frío, 1 minuto	meta
4 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (4,4 g/l) frío, 1 minuto	meta
5 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (2,2 g/l) frío, 1 minuto	meta
6 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (1,1 g/l) frío, 1 minuto	meta
7 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (0,5 g/l) frío, 1 minuto	meta
8 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (0,25 g/l) frío, 1 minuto	un p
9 metanol	20 % PSA frío, 15 segundos	DMAB (0,125 g/l) frío, 1 minuto	no s





<u>ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
frío, DS	DMAB (35 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
frío, DS	DMAB (17,5 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
frío, DS	DMAB (8,8 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
frío, DS	DMAB (4,4 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
frío, DS	DMAB (2,2 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
frío, DS	DMAB (1,1 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
frío, DS	DMAB (0,5 g/l) frío, 1 minuto	metalización en < 5 segundos
frío, DS	DMAB (0,25 g/l) frío, 1 minuto	un panel metalizado; un panel no se metaliza
frío, DS	DMAB (0,125 g/l) frío, 1 minuto	no se metaliza ninguno de los 2 paneles.



1 Esto demuestra que incluso las soluciones diluidas
de dimetilaminoborano son capaces de activar; el límite inferior está comprendido entre una concentración de dimetilaminoborano de 0,25 y 0,5 g/l.

5 EJEMPLO 7

En este ejemplo, una variedad de superficies conductoras pero no catalíticas se trata desengrasándolas con vapores de tricloroetileno, después sumergiéndolas en una solución activadora al 0,1 % de dimetilaminoborano (1 g/litro),
10 fría, durante 2 minutos a pH 8,5 y después en el baño de metalización con aminoborano.

- (a) juntas de Kovar,
- (b) metalización de molibdeno-manganeso en película gruesa sobre cerámica de alúmina,
- 15 (c) metalización gruesa de plata sobre vidrio,
- (d) óxido de estaño electroconductor sobre vidrio,
- (e) acero inoxidable serie 316.

En todos los casos, tuvo lugar la deposición de níquel-boro sobre estos artículos dentro de los 15 segundos en
20 el baño. Sin la etapa con dimetilaminoborano activador, ninguno de estos artículos se metaliza incluso después de 15 minutos en el baño. Esto demuestra la amplia aplicabilidad de la etapa con el activador dimetilaminoborano.

25



1

EJEMPLO 8

En este ejemplo, se prueba el borohidruro sódico como activador para el baño de borohidruro sódico. Como substratos experimentales se utilizan unos paneles de cobre.

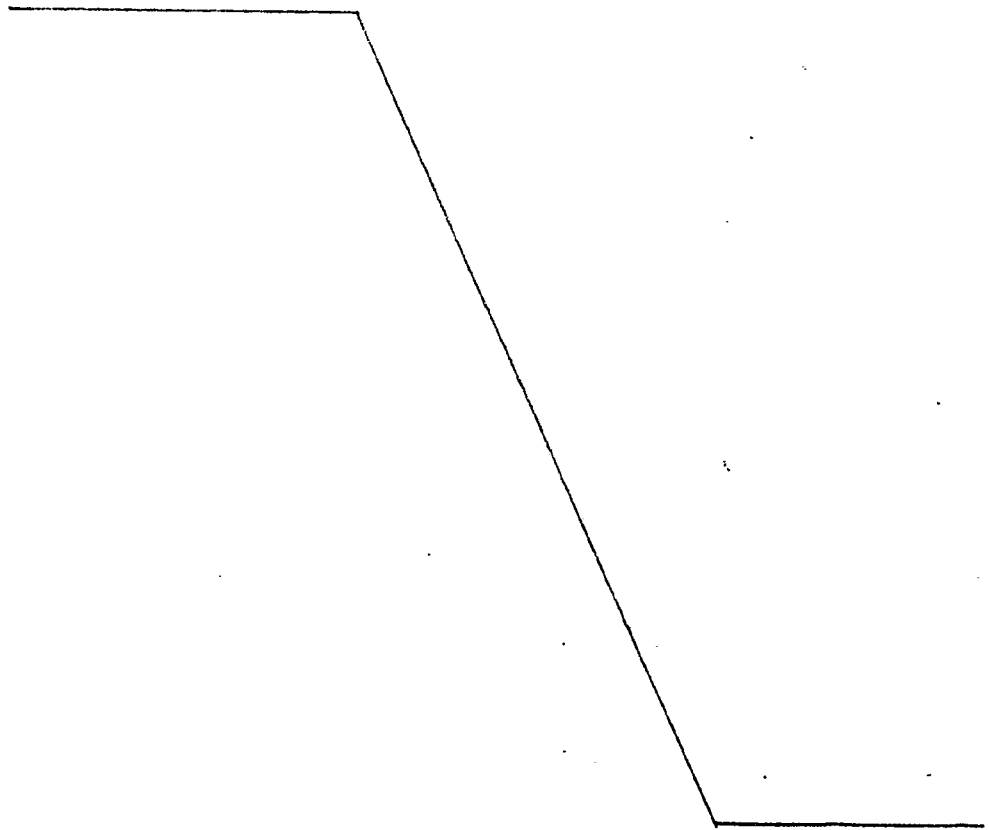
5

10

15

20

25





1

<u>Etapa de Limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
1 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	-	no se metaliza en 10 minutos en un ba ño limpio de borohidruro sódico a 92°C
2 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 25,6 g/l, frío, 2 minutos	metalización en 15 segundos
3 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 12,3 g/l, frío, 2 minutos	metalización en 15 segundos
4 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 6,2 g/l, frío, 2 minutos	metalización en 15 segundos
5 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 3,1 g/l, frío, 2 minutos	no se metaliza en 10 minutos
6 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 5 minutos en el baño	no se metaliza en 10 minutos

15

20

25

1

5

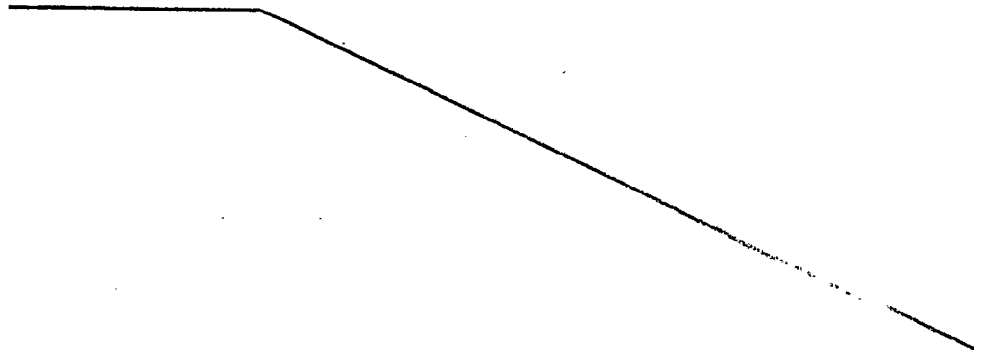
10

15

20

25

	<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	-
	1 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	-	n E
	2 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 25,6 g/l, frío, 2 minutos	m
	3 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 12,3 g/l, frío, 2 minutos	m
	4 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 6,2 g/l, frío, 2 minutos	m
	5 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 3,1 g/l, frío, 2 minutos	n
	6 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	BHS, 5 minutos en el baño	n





<u>apa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
% PSA, frío, minuto	-	no se metaliza en 10 minutos en un ba ño limpio de borohidruro sódico a 92°C
% PSA, frío, minuto	BHS, 25,6 g/l, frío, 2 minutos	metalización en 15 segundos
% PSA, frío, minuto	BHS, 12,3 g/l, frío, 2 minutos	metalización en 15 segundos
% PSA, frío, minuto	BHS, 6,2 g/l, frío, 2 minutos	metalización en 15 segundos
% PSA, frío, minuto	BHS, 3,1 g/l, frío, 2 minutos	no se metaliza en 10 minutos
% PSA, frío, minuto	BHS, 5 minutos en el baño	no se metaliza en 10 minutos



1

Este ejemplo demuestra que el pretratamiento con borohidruro sódico es capaz de activar la deposición de níquel-boro sobre superficies de cobre.

EJEMPLO 9

5

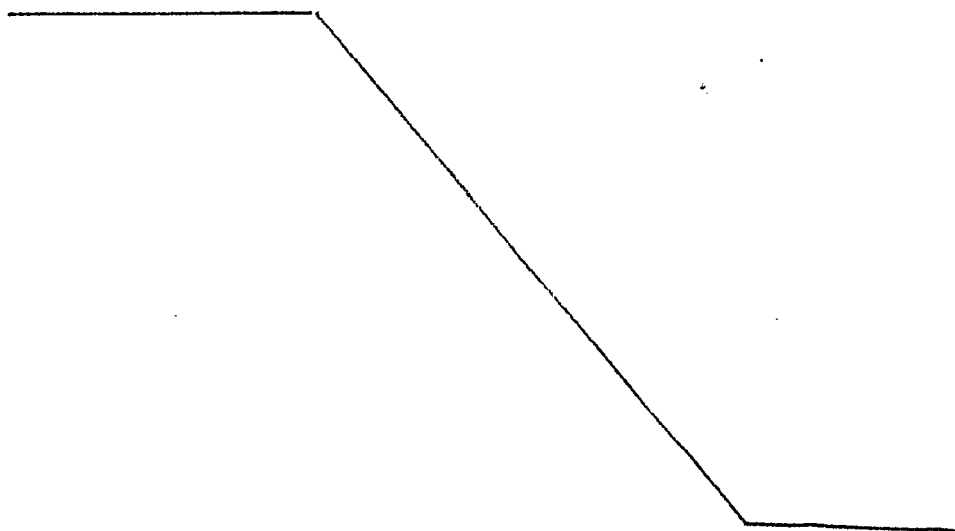
En este ejemplo, se utiliza dimetilaminoborano para activar la metalización del cobre en un baño ácido de metalización de níquel-fósforo. El baño de níquel-fósforo está constituido por 30 g/litro de hexahidrato de cloruro de níquel, 50 g/litro de hidroxiacetato sódico y 10 g/litro de hipofosfito sódico. El pH del baño es 5 y la temperatura es de 90°C.

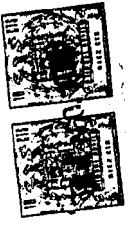
10

15

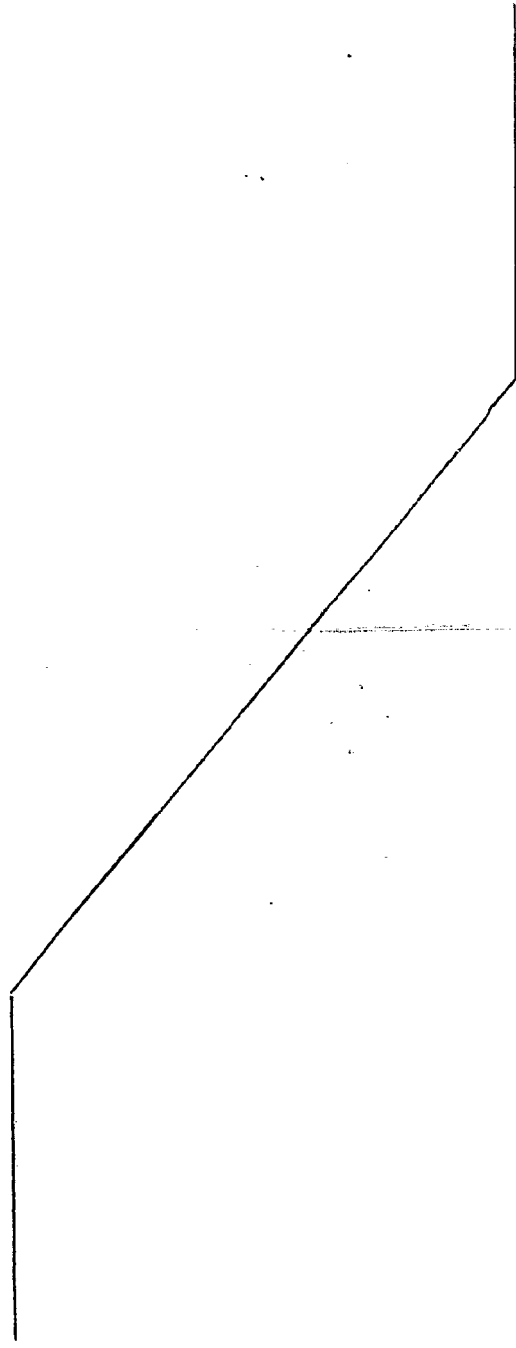
20

25





	<u>Etapas de limpieza</u>	<u>Etapas de ataque</u>	<u>Etapas de activación</u>	<u>Observaciones</u>
1	1 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	-	no se metaliza en 60 minutos en el baño de Ni/P
5	2 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l)	no se metaliza
	3 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	DMAB (1 g/l)	metalización en 5 segundos.



1

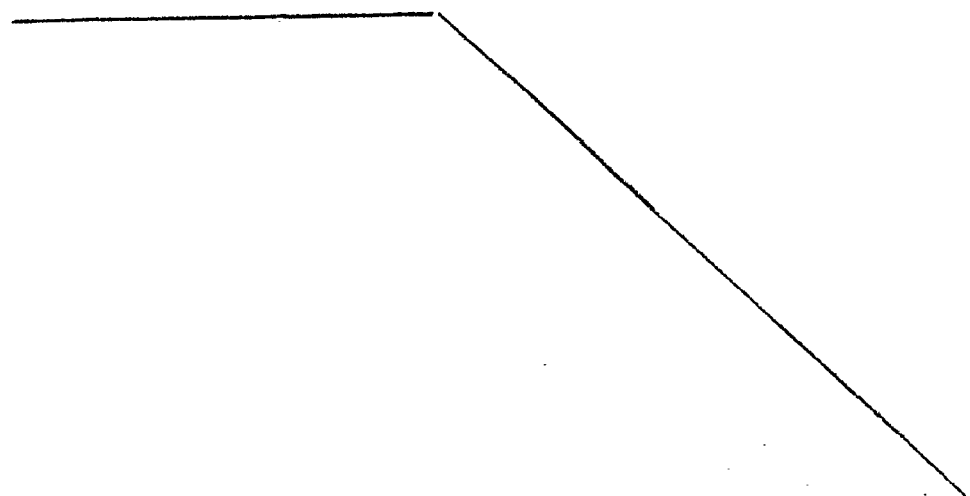
	<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	
	1 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	-	no se de Ni
5	2 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l)	no se
	3 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	DMAB (1 g/l)	meta:

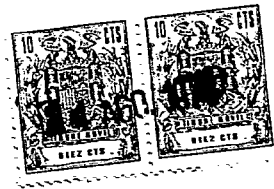
10

15

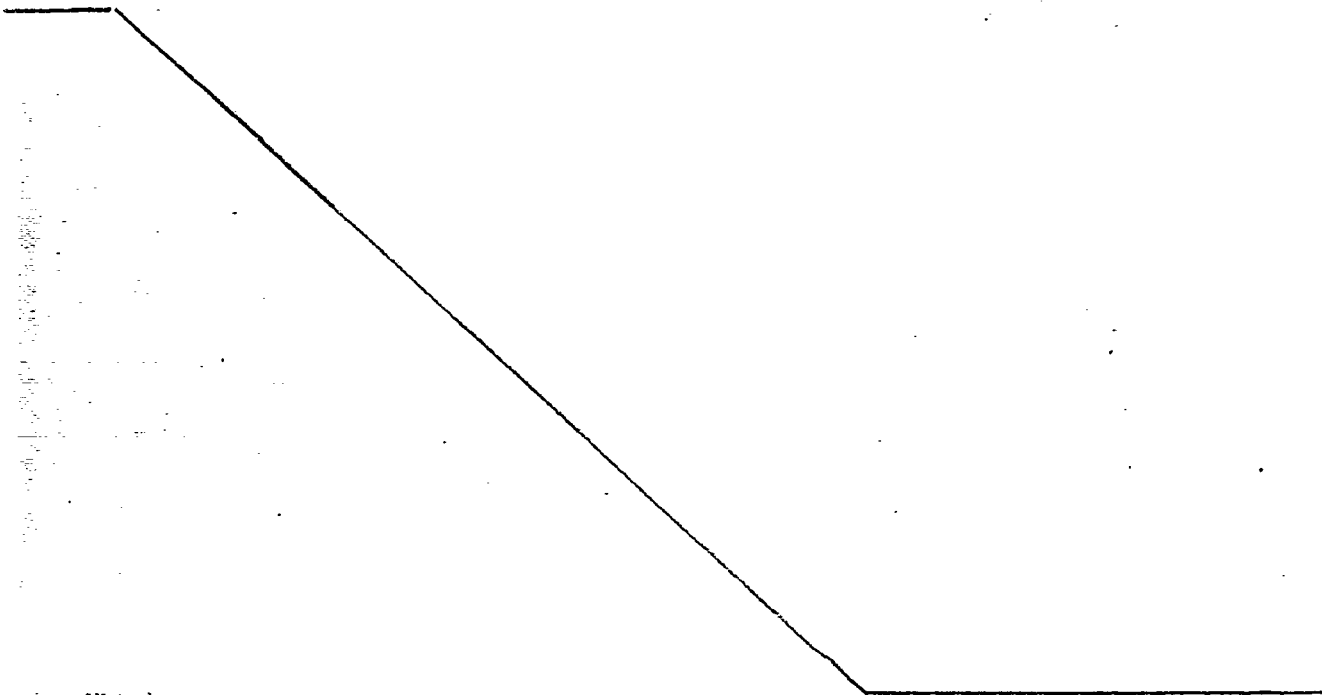
20

25





<u>de ataque:</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
SA, frío, to	-	no se metaliza en 60 minutos en el baño de Ni/P
SA, frío, to	HPS (10 g/l)	no se metaliza
SA, frío, to	DMAB (1 g/l)	metalización en 5 segundos.

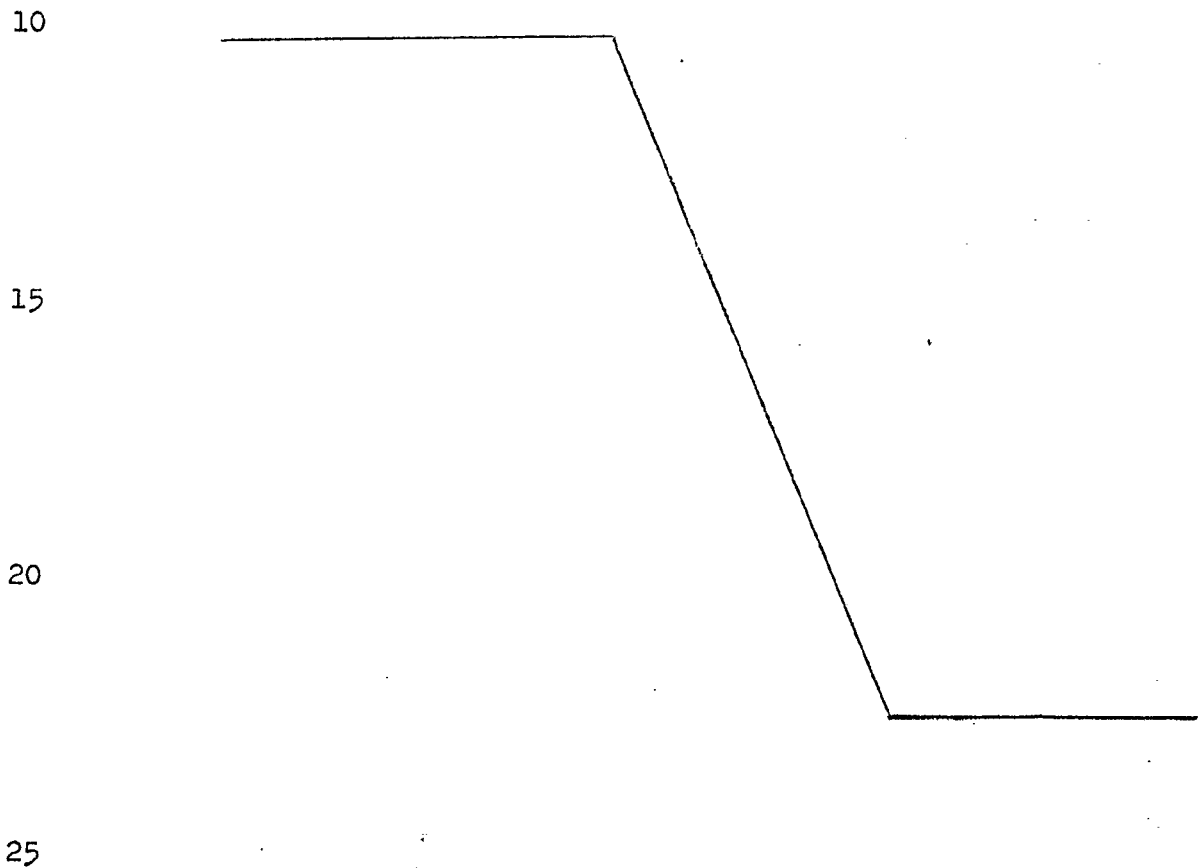


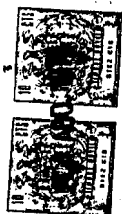


1 Este ejemplo demuestra que la deposición de níquel-
fósforo sobre el cobre puede ser activada por inmersión pre-
via en soluciones de dimetilaminoborano.

ENSAYO COMPARATIVO 1

5 En este ensayo se realizan unas pruebas adicionales
con hipofosfito sódico e hidrato de hidrazina como agentes
reductores en sustitución del dimetilaminoborano en la eta-
pa de activación.





	<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
1	1 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 4,5	no se metaliza
5	2 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 4,5	no se metaliza
	3 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 7,0	no se metaliza
	4 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 9,0	no se metaliza
10	5 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	hidrato de hidrazina (50 cc/l) frío, 2 minutos, pH 10,8	no se metaliza
	6 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	hidrato de hidrazina (50 cc/l) frío, 2 minutos, pH 7,0	no se metaliza
15	7 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	hidrato de hidrazina (50 cc/l) frío, 2 minutos, pH 4,4	no se metaliza

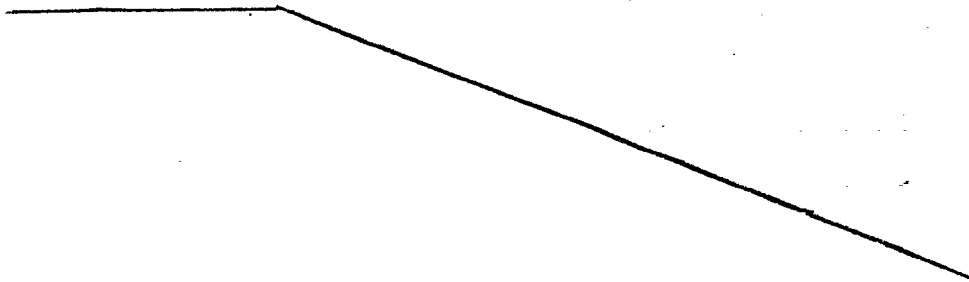


	<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	
1	1 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 4,5	no
5	2 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 4,5	no
	3 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 7,0	no
	4 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 9,0	no
	5 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	hidrato de hidrazi- na (50 cc/l) frío, 2 minutos, pH 10,8	no
10	6 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	hidrato de hidrazi- na (50 cc/l) frío, 2 minutos, pH 7,0	no
	7 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	hidrato de hidrazi- na (50 cc/l) frío, 2 minutos, pH 4,4	no

15

20

25





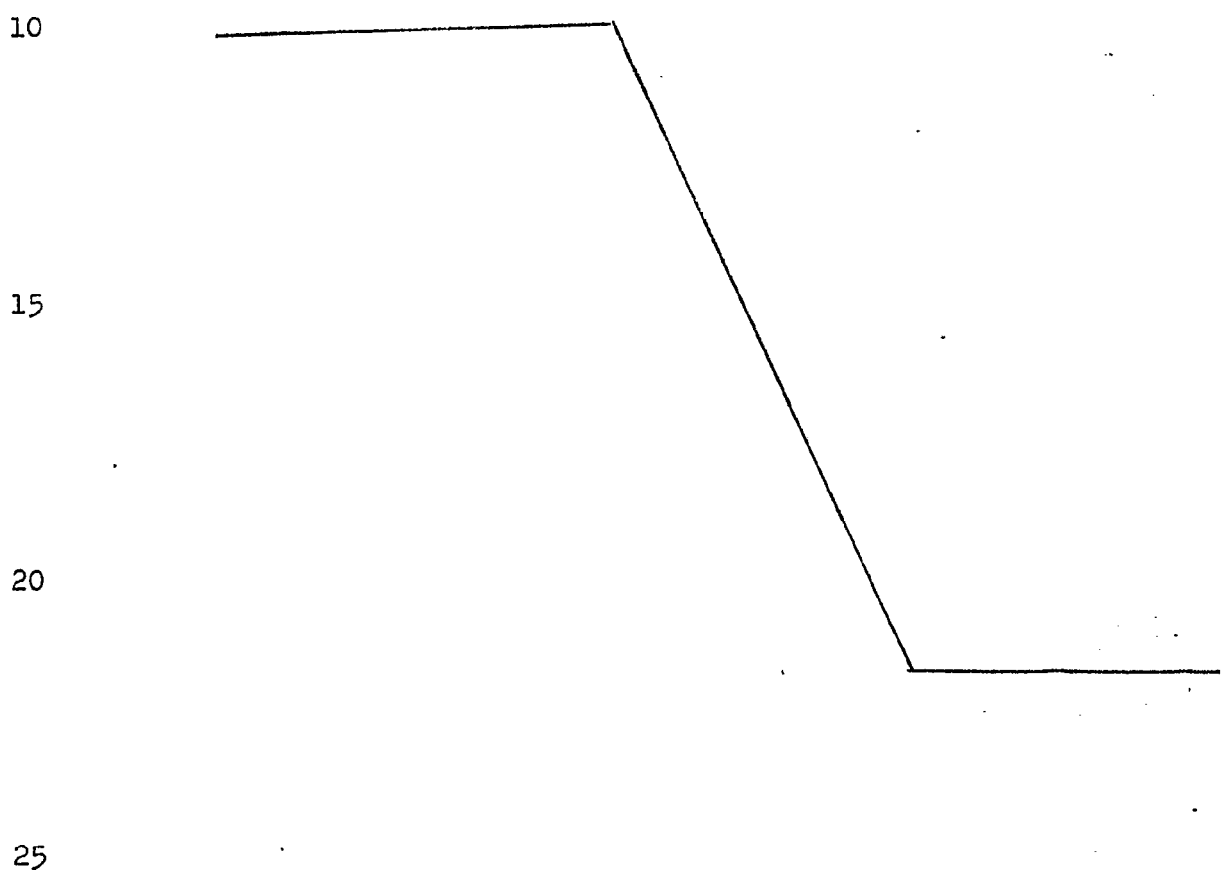
<u>de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
PSA, frío, uto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 4,5	no se metaliza
PSA, frío, uto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 4,5	no se metaliza
PSA, frío, uto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 7,0	no se metaliza
PSA, frío, uto	HPS (10 g/l) frío, 2 minutos, pH 9,0	no se metaliza
PSA, frío, uto	hidrato de hidrazi- na (50 cc/l) frío, 2 minutos, pH 10,8	no se metaliza
PSA, frío, uto	hidrato de hidrazi na (50 cc/l) frío, 2 minutos, pH 7,0	no se metaliza
PSA, frío, uto	hidrato de hidrazi na (50 cc/l) frío, 2 minutos, pH 4,4	no se metaliza



1 Este ensayo demuestra la inactividad de estos otros agentes reductores dentro de un intervalo razonable de pH y a pesar de una alta concentración de la solución.

ENSAYO COMPARATIVO 2

5 En este ensayo, el agente reductor formaldehído sustituye al dimetilaminoborano en la etapa de activación. Se utilizan paneles de cobre como sustratos experimentales.





	<u>Etapas de limpieza</u>	<u>Etapas de ataque</u>	<u>Etapas de activación</u>	<u>Observaciones</u>
1	1 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	formaldehído, 50 cc/l frío, pH 4,3, 2 minu- tos	no se metaliza en 10 minutos en un baño limpio de Sylek 201 a 65°C
5	2 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	formaldehído, 50 cc/l frío, pH 8,5, 2 minu- tos	no se metaliza
10	3 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	formaldehído, 50 cc/l frío, pH 10,5, 2 minu- tos	no se metaliza
15				Este ensayo demuestra la inactividad de este agente reductor en un intervalo razo- nable de pH y a pesar de una alta concentración de la solución.
20				
25				

1

<u>Etapa de limpieza</u>	<u>Etapa de ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	
1 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	formaldehido, 50 cc/l frío, pH 4,3, 2 minu- tos	1
2 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	formaldehido, 50 cc/l frío, pH 8,5, 2 minu- tos	1
3 metanol	20 % PSA, frío, 1 minuto	formaldehido, 50 cc/l frío, pH 10,5, 2 minu- tos	1

5

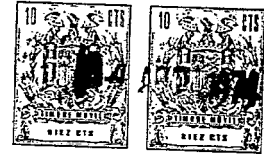
10

Este ensayo demuestra la inactividad de este agente
noble de pH y a pesar de una alta concentración de la sol

15

20

25



<u>ataque</u>	<u>Etapa de activación</u>	<u>Observaciones</u>
, frío,	formaldehido, 50 cc/l frío, pH 4,3, 2 minu- tos	no se metaliza en 10 minutos en un baño limpio de Sylek® 201 a 65°C
, frío,	formaldehido, 50 cc/l frío, pH 8,5, 2 minu- tos	no se metaliza
, frío,	formaldehido, 50 cc/l frío, pH 10,5, 2 minu- tos	no se metaliza

demuestra la inactividad de este agente reductor en un intervalo razo-
de una alta concentración de la solución.



1

En resumen, la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

1. Un procedimiento para depositar níquel o cobalto por reducción química de un baño de metalización sobre la superficie de un material eléctricamente conductor que normalmente no es catalítico para el baño de metalización, cuyo procedimiento se caracteriza por poner la superficie, - antes de dicha metalización, en contacto con una solución de pretratamiento de un agente reductor seleccionado entre el grupo formado por borohidruros de metales alcalinos, cianoborohidruros de metales alcalinos y aminoboranos y después poner en contacto la superficie con el baño de metalización para producir la reducción química del níquel o cobalto sobre la superficie.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente reductor es dimetilaminoborano a una concentración de unos 0,5 g/ litro como mínimo.

3. Un procedimiento para depositar níquel según la Reivindicación 1, donde el baño de metalización contiene - agua, una sal de níquel soluble y un agente reductor que - contiene boro.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don



1 de el baño de metalización contiene agua, una sal soluble de níquel y un agente reductor que contiene fósforo.

5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde hay presente dimetilaminoborano en la solución de pretratamiento, a una concentración comprendida aproximadamente entre 1 y 20 g/litro.

10 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el material eléctricamente conductor que es normalmente no catalítico para el baño de metalización, medido en peso, está seleccionado entre el grupo formado por:

cobre y aleaciones a base de cobre conteniendo por lo menos 50 % de cobre,

aleaciones a base de hierro conteniendo por lo menos alrededor del 50 % de hierro y 12 % de cromo,

15 una aleación a base de hierro conteniendo alrededor de 29 % de níquel, 17 % de cobalto y el resto esencialmente de hierro,

plata,

20 una composición fritada y sinterizada de óxidos en polvo y por lo menos un metal seleccionado entre el grupo formado por oro, plata, platino y aleaciones que contienen por lo menos 50 % de uno o más de estos metales,

25 óxido de estaño con una cantidad pequeña pero efectiva de composiciones de óxido de antimonio para aumentar la conductividad eléctrica y



1 una composición en polvo sinterizada constituida esencialmente por molibdeno y óxido de manganeso.

5 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde el material seleccionado es cobre y el cobre se pone en contacto con una solución de un agente oxidante antes de ponerlo en contacto con la solución de pretratamiento.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde el agente oxidante es persulfato amónico.

10 9. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde el material seleccionado se encuentra en forma de un dibujo eléctricamente conductor sobre un substrato eléctricamente no conductor, con áreas del substrato expuestas en la superficie entre las áreas del dibujo y adyacentes a las mismas, donde el contacto con la solución de pretratamiento hace que el metal seleccionado sea metalizado con el níquel contenido en el baño de metalización, mientras que el substrato eléctricamente no conductor, que también se pone en contacto con la solución de pretratamiento, no es metalizado con el níquel contenido en el baño de metalización.

20 10. Un procedimiento para depositar níquel por reducción química de un baño de metalización sobre la superficie de un dibujo de cobre situado sobre un substrato eléctricamente no conductor, constituyendo dicho dibujo y dicho substrato una pieza, con áreas del substrato expuestas en la superficie situada entre las áreas del dibujo y adyacentes

25



1 a las mismas, cuyo procedimiento comprende las operaciones consecutivas de:

5 (1) sumergir dicha pieza en una solución acuosa de persulfato amónico para oxidar las porciones de cobre de la superficie, seguido de enjuagado;

10 (2) sumergir dicha pieza en una solución acuosa de dimetilaminoborano, a una concentración de unos 0,5 g/litro como mínimo, para tratar las porciones de cobre situadas sobre la superficie y hacerlas catalíticas para el sucesivo baño de metalización y

15 (3) sumergir dicha pieza en un baño de metalización que es una solución acuosa que contiene acetato de níquel y dimetilaminoborano, para depositar un recubrimiento de níquel sobre las porciones de cobre de la superficie y dejar las áreas eléctricamente no conductoras del substrato sin metalizar.

20 11. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR NIQUEL O COBALTO POR REDUCCION QUIMICA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de treinta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 14 Agosto 1974
BERNARDO UNGRIA
P.P.

25