

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	484.158		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	941.912		13 Septiembre 1978		Estados Unidos

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C23C 3/02		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"Procedimiento para la deposición de cobre por vía química, a alta velocidad".

71	SOLICITANTE (S)
	KOLLMORGEN TECHNOLOGIES CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Republic National Bank Building, Dallas, Texas 75201, USA.

72	INVENTOR (ES)
	John F. McCormack y Francis J. Nuzzi

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Carlos Fernández Candelas

Soluciones para deposición de metal por vía química, es decir autocatalíticas, para la formación de capas metálicas sobre sustratos no metálicos o metálicos, son bien conocidas en la técnica. Estas soluciones están caracterizadas por la capacidad para depositar metales en virtualmente cualquier espesor deseado sobre una amplia variedad de superficies sin necesidad de un suministro externo de electrones. Tales soluciones se diferencian de los baños de recubrimiento electrolítico en que éstos requieren una fuente de electrones suministrada desde el exterior, y también se diferencian de los métodos de recubrimiento de metales por desplazamiento y formación de espejos metálicos, en que el metal depositado tiene sólo unas pocas micellonésimas de espesor. Las soluciones para deposición de metal por vía química son especialmente adecuadas para formar capas metálicas sobre la superficie de artículos no metálicos o resinosos que han sido previamente tratados para hacer la superficie catalítica para la recepción por vía química del metal.

Se hace mención especial del uso de procedimientos de metalización por vía química en el recubrimiento de plásticos en general y en la fabricación de tableros de circuitos impresos en particular. En el recubrimiento de plásticos, se deposita una capa delgada de cobre, por vía química, sobre la superficie sensibilizada de un artículo resinoso, por ejemplo, un material aislante, para producir una parte plástica metalizada o metálica para usar, por

ejemplo, en la industria del automóvil, como rejillas, tiradores de puertas y semejantes. En la fabricación de tableros de circuitos impresos, se deposita por vía química una capa delgada de cobre sobre una superficie sensibilizada de un sustrato aislante, se enmascaran zonas seleccionadas de la superficie del depósito por vía química, la capa inicial de cobre sin enmascarar se aumenta mediante recubrimiento electrolítico, y las zonas enmascaradas de cobre son atacadas químicamente después de retirar la capa de enmascaramiento quedando el esquema conductor deseado de cobre sobre la superficie. En otro procedimiento, zonas seleccionadas de la superficie del sustrato aislante son sensibilizadas en la forma de un esquema de circuito impreso deseado y se deposita cobre por vía química, sobre las zonas sensibilizadas para formar el esquema de circuito deseado. En la fabricación de tableros de circuitos impresos, técnicas de deposición de metales por vía química se usan también frecuentemente para recubrir las paredes sensibilizadas de orificios pasantes formados en el artículo aislante con objeto, por ejemplo, de producir conexiones eléctricamente conductoras, denominados orificios pasantes recubiertos, entre esquemas de circuitos formados sobre caras opuestas de la superficie del artículo.

Un defecto de los procedimientos anteriores para la deposición de cobre por vía química consistía en que la solución de deposición era inestable inicialmente o se ha-

cía inestable después de un período de operación relativamente breve y entonces tenía que verterse. Tales soluciones tendían también a producir depósitos de cobre formados por vía química de color oscuro y tendían a exfoliarse del sustrato sobre el que había tenido lugar la deposición. Para superar tales defectos la técnica ha propuesto un cierto número de compuestos como agentes de estabilización para prolongar la vida útil de las soluciones para deposición de metales por vía química y para mejorar la calidad del depósito de cobre. Estos incluyen 2-mercapto benzotiazol, en la patente de Estados Unidos 3.222.195 a Pearlstein; 2,5-dimercapto-1,3,4-tiodiazol y 8-mercaptopurina, en la patente de Estados Unidos 3.436.233 a Jackson; o-fenantrolina en la patente de Estados Unidos 3.615.735, a Stone; 1-fenil-5-mercaptotetrazol, en la patente de Estados Unidos 3.804.638 a Jonker y otros; 2,2'-dipiridilo y 2-(2-piridil)-bencimidazol, en la patente de Estados Unidos 4.002.786 a Hirohata y otros; y benzotiazol-tioéter polietilenglicol, en la patente de Estados Unidos 3.843.373 a Molenaac y otros.

Todavía otros agentes de estabilización están descritos en la patente de Estados Unidos 3.257.215 a Schneckle y otros, por ejemplo, tiazoles, isotiazoles y tiozinas, en la patente de Estados Unidos 3.793.038 a Maguire, por ejemplo, benzotriazol, diazol, imidazol, guanidina, pirimidina y otros, y en la patente de Estados Unidos 3.377.174 a Torigai y otros, por ejemplo 2,2'-biquinoleína, 2,9-dime

til-fenantrolina y 4,7-difenil-1,10-fenantrolina.

La patente de Estados Unidos 3.708.329 a Schoenberg, describe que la adición de un compuesto nitrogenado aromático heterocíclico de hasta 3 anillos con un grupo hidroxilo unido a uno de los anillos, da como resultado un marcado aumento de la estabilidad de los baños de recubrimiento de cobre por vía química sin afectar de modo adverso a la velocidad de recubrimiento. Véase también Schoenberg, Journal of Electrochemical Society, 118, 1571, (1971). Aun cuando Schoenberg en la patente de Estados Unidos 3.708.320 escribe acerca de la mejora de la velocidad de recubrimiento, el baño más rápido descrito por Schoenberg tiene una velocidad de recubrimiento a temperatura ambiente de sólo 3,1 micras por hora. Sin embargo, incluso esta velocidad lenta, es superior a cualquier velocidad a plazo largo mencionado en cualquiera de las otras referencias de la técnica anterior antes citadas. La velocidad más rápida a plazo largo citada para soluciones de cobreado por vía química que se encuentran corrientemente en el comercio, por ejemplo. Dyna chem DC-920 y MacDermid 9027, es de 5 micras por hora. La patente de Estados Unidos 3.377.174 describe una velocidad de recubrimiento a largo plazo de 0,5 micras en un período de cinco minutos.

Hasta la fecha, se consideró necesario operar con soluciones de recubrimiento de cobre por vía química a baja velocidad, es decir, menos de 6 micras por hora, para producir un depósito de cobre de buena calidad, es de-

5 cir, una película de cobre delgada, estructuralmente estable, coherente, adherente a la superficie que se está recubriendo. La experiencia en la técnica ha sido además que velocidades de recubrimiento superiores a unas 6 micras por hora daban como resultado la producción de depósitos de cobre de mala calidad, es decir, que exfolian o tienen tendencia a exfoliar de la superficie o que no eran coherentes.

10 Como se usa en esta memoria, la frase "depósito de cobre adherente" se refiere a un depósito de cobre formado por vía química que puede ser desprendido de un sustrato aislante recubierto en forma de una película integral, delgada, tal que cuando se desprende retiene su integridad estructural o cohesividad como una película sin desmenuzarse.

15 Tal y como se usa en esta memoria, la frase "depósito de cobre no adherente" se refiere a un depósito de cobre formado por vía química que exfolia o tiende a exfoliar del sustrato recubierto. Tal depósito carece de cohesividad y no puede ser desprendido del sustrato aislante en forma de una película estructuralmente íntegra, estable, delgada.

20 Es un objeto de esta invención aumentar la velocidad a que puede ser formado cobre por vía química.

25 Es otro objeto de esta invención proporcionar procedimientos y composiciones para aumentar la velocidad de formación por vía química de un depósito de cobre adhe

rente.

Otro objeto de esta invención es proporcionar soluciones de deposición de cobre por vía química que tienen altas velocidades de recubrimiento.

5 Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar composiciones y procedimientos para formar por vía química depósitos de cobre adherentes a altas velocidades consideradas inalcanzables hasta la fecha.

10 Otros objetos de esta invención resultarán claros de la descripción que sigue y de los ejemplos.

 Según la invención, se ha encontrado que estos y otros objetos pueden ser conseguidos operando con una solución de deposición de cobre por vía química dada, del tipo descrito, en presencia de un agente acelerador o agente de despolarización a un pH mayor que el pH de la velocidad de recubrimiento máxima de la solución sin tal agente. En general el agente de despolarización debe ser capaz de conseguir por lo menos 20% y hasta 100%, o entre aproximadamente 35% y 90% de despolarización de la reacción parcial anódica, de la reacción parcial catódica de la solución, o de ambas. Dicho de otro modo, el agente de despolarización debe ser capaz de acelerar por lo menos 20% y hasta 100%, o entre aproximadamente 35 y 90%, la reacción parcial catódica o la reacción parcial anódica de la solución, o ambas.

15
20
25

 El aumento de la velocidad a que puede depositarse cobre adherente a partir de una solución de cobre por vía

química dada mediante la práctica de esta invención, variará a lo largo de un intervalo extenso que depende de la formulación usada y de la calidad del cobre deseada. En general, los aumentos de velocidad conseguidos mediante la práctica de esta invención serán, por lo menos, de hasta 300 % o más, dependiendo de la formulación de la solución. No obstante, son posibles aumentos de velocidad de hasta 1 o 1 1/2 órdenes de magnitud, es decir 10 veces (1.000%) o incluso 50 veces (5.000%). La consecución de tales aumentos de velocidad fue inesperada y sorprendente.

De modo semejante, la velocidad a que puede depositarse cobre adherente durante un período de tiempo prolongado a partir de una solución de cobre por vía química dada, mediante la puesta en práctica de esta invención, variará a lo largo de un intervalo extenso, dependiendo de nuevo de la formulación usada y de la calidad de cobre deseada. Estando presente aditivo, las soluciones aquí incluidas están caracterizadas por una velocidad de recubrimiento a temperatura ambiente superior a 7 micras por hora, y generalmente superior a 9 micras por hora, o entre aproximadamente 9 y 25 micras por hora o mayor. Velocidades a temperatura elevada de hasta 70 micras por hora o incluso mayores, son posibles no obstante. De nuevo aquí, la consecución de tales velocidades fue inesperada y sorprendente. Además, tales velocidades pueden ser conseguidas durante períodos de tiempo comprendidos

entre uno o varios minutos hasta períodos prolongados, -
hasta de ocho horas o más. Son típicos períodos de opera-
ción de aproximadamente 5 minutos y hasta 8 horas. Con -
el adecuado relleno, las soluciones pueden continuar en
5 uso durante períodos de tiempo extensos, por ejemplo, se-
manas. Hay que hacer notar que las velocidades rápidas
de las soluciones generalmente hacen innecesarios perío-
dos de recubrimiento prolongados.

La formación de cobre por vía química según es-
10 ta invención da por resultado muchas ventajas operati-
vas, incluyendo tiempos de recubrimiento más cortos y,
simultáneamente, una capacidad de producción incrementa-
da. En comparación con las prácticas comerciales de que
se dispone en la actualidad, los procedimientos y compo-
15 siciones de esta invención requieren menos instalación,
costos inferiores de inversiones de capital y menores
requisitos de energía. A diferencia de las prácticas co-
merciales corrientes, los procedimientos que se enseñan
en esta memoria, son especialmente adecuados para usar
20 en sistemas de recubrimiento automáticos con tiempos de
reposo relativamente cortos.

Esta invención proporciona un método de opera-
ción de una solución para deposición de cobre por vía quí-
mica y aumentar la velocidad de recubrimiento. La solu-
25 ción comprende iones cobre, un agente complejante de -
iones cobre, un agente reductor y un regulador del pH, y
está caracterizada por una velocidad de recubrimiento que

primeramente aumente y pasa por una velocidad de recubri-
miento máxima y después disminuye en función de un pH su-
perior a 10 y habitualmente superior a 11. El método de
la invención comprende: (A) hacer actuar la solución pa-
5 ra deposición de cobre por vía química en presencia de,
por lo menos, un agente de aceleración o despolarización,
y (B) regular el pH de la solución para deposición de
cobre por vía química en presencia del agente de acelera-
ción o despolarización para depositar cobre por vía qui-
10 mica a una velocidad mayor que la velocidad de recubri-
miento de la solución sin el agente de aceleración
al mismo pH.

Preferiblemente, el agente de aceleración o -
despolarización se selecciona entre compuestos que con-
15 tienen un enlace pi no localizado incluyendo: (a) compues-
tos sulfurados y nitrogenados y aromáticos heterocíclic-
cos; (b) compuestos nitrogenados no aromáticos que tie-
nen por lo menos un enlace pi no localizado; (c) aminas
aromáticas, y (d) mezclas de cualquiera de los anterio-
20 res.

Habitualmente el baño se hace actuar a un pH
mayor que el pH de la velocidad de recubrimiento máxima
de la solución sin que esté presente el agente de acele-
ración o despolarización.

25 Las expresiones "agente de despolarización" y -
"agente de aceleración" se usan indistintamente en esta
memoria.

Los agentes de despolarización o aceleración preferidos de esta invención tienen un par de electrones libre en el átomo de nitrógeno adyacente a un enlace pi.

A título de ilustración, el compuesto nitrogenado aromático heterocíclico, (A)(a) se selecciona entre piri-
5 dinas, por ejemplo, piridina, cianopiridina, cloropiridina, vinilpiridina, aminopiridina, 2-pirazolo-(3,4-c)-piridina, 3-v-triazolo-(4,5-b)piridina, 2,2'-dipiridilo, picolinas, y semejantes; piridazina; pirimidinas, por ejemplo,
10 m-diazina, 2-hidroxipirimidina, 2-oxi-6-aminopirimidina (citosina) y semejantes; pirazinas; triazina; tetrazina; indoles, por ejemplo indol, triptamina, triptófano, 2,3-indolindiona, indolina, y semejantes; purinas, por ejemplo, 6-aminopurina (adenina); fenantrolinas, por ejemplo,
15 o-fenantrolina; quínoleínas, por ejemplo, 8-hidroxi-quinoleína; azoles, por ejemplo, pirrol, dibenzopirrol, pirrolina, y semejantes; diazoles, por ejemplo, 1,2-pirazol, 1,3-imidazol, y semejantes; triazoles, por ejemplo, pirrodiazol, benzotriazol, difeniltriazol, isotriazoles, y
20 semejantes; tetrazoles, y benzodiazoles, por ejemplo, indazol, bencimidazol y semejantes.

Asimismo están incluidos mercapto-derivados y tio-derivados de cualquiera de los anteriores, tales como mercaptopiridinas, mercaptopirimidinas, tiazoles, tiazolina,
25 tiazolidina, mercaptotiazoles, imidazoltioles, mercaptoimidazol, mercaptopurinas, mercaptoquinazolinonas, tiodiazoles, mercaptotiodiazoles, mercaptotriazoles, mercaptoquino

linas, y semejantes.

Ilustrativamente, el compuesto nitrogenado no aromático (A)(b) se selecciona entre ureas, guanidinas y sus derivados.

5 Preferiblemente, la amina aromática (A)(c) se selecciona entre p-nitrobencilamina, anilinas, fenilendiaminas y sus mezclas.

10 Preferiblemente, el agente de despolarización o aceleración se encuentra presente en una pequeña cantidad eficaz, es decir, por lo general al menos de 0,0001 hasta aproximadamente 2,5 gramos por litro, más específicamente aproximadamente de 0,0005 a 1,5 gramos por litro y preferiblemente entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 0,5 gramos por litro. En general, la cantidad de agente de despolarización o aceleración usada variará según
15 el agente particular empleado y la formulación de la solución.

20 En otro aspecto de esta invención la solución de deposición de metal por vía química puede incluir también, además de iones cobre, iones de un metal o metales seleccionados entre los metales de transición, preferiblemente del Grupo VIII, y especialmente preferible cobalto y/o níquel. Estos pueden añadirse en forma de sales metálicas, por ejemplo haluros o sulfatos, facultativamente con un
25 agente complejante adecuado, por ejemplo, un tartrato. En general, se usan cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 30% en peso de metal del -

Grupo VIII, basado en el peso de sal de cobre.

Los iones cobre se suministran normalmente en forma de una sal de cobre soluble en agua. La elección de la sal es, principalmente, cuestión de economía. Se prefiere frecuentemente el sulfato de cobre, pero también pueden usarse haluros de cobre, por ejemplo, cloruro y bromuro, nitrato de cobre, acetato de cobre, así como también otras sales de cobre de ácidos orgánicos o inorgánicos que pueden adquirirse comercialmente. Aún cuando se prefieren sales metálicas solubles en agua, pueden usarse compuestos normalmente insolubles en agua, tales como óxido de cobre o hidróxido de cobre, ya que éstos se solubilizan mediante el agente o agentes complejantes en la solución de deposición.

El agente complejante para iones cobre se selecciona entre compuestos convencionalmente empleados para este fin, incluyendo, pero sin limitar sales de Rochelle, las sales de sodio (mono-, di-, tri- y tetrasódicas) del ácido etilendiamintetraacético (a veces denominadas más adelante en esta memoria "EDTA"), ácido dietilendiamin-pentaacético, ácido nitriloacético y sus sales alcalinas, ácido glucónico, gluconatos, trietanolamina, dietilaminoetanol y glucono- δ -lactona, así como también etilendiaminoacetatos modificados, por ejemplo, N-hidroxi-etilendiamintriacetato, fosfonatos, por ejemplo, etilendiamintetra(ácido metileno-fosfónico) y hexametilendiamintetra(ácido metileno-fosfónico).

Preferiblemente el agente complejante es del tipo alcanolamina. Los ejemplos incluyen N,N,N',N'-tetraquis-(2'-hidroxipropil)-etilendiamina (denominado a veces más adelante en esta memoria "Quadrol"), trietanolamina, etilen-nitri
5 lotetraetanol, nitrilotri-2-propanol, tetrahidroxietilendia
mina y N-hidroxietil-N,N'-N'-(trihidroxipropil)etilendiami-
na. Estos pueden adquirirse comercialmente o pueden ser pre-
parados siguiendo procedimientos descritos en la bibliogra-
fía.

10 El agente reductor se selecciona entre, ilustrati-
vamente, formaldehído y precursores o derivados de formaldé-
hído; por ejemplo, paraformaldehído, trióxano, dimetilhidra-
toína, glioxal y semejantes; boranos, borohidruro; hidroxila-
minas; hidrazinas e hipofosfito.

15 El pH puede ser regulado mediante el uso de un re-
gulador de pH, preferiblemente un hidróxido de metal alcali-
no o de metal alcalinotérreo soluble en agua, por ejemplo,
hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de po-
tasio, hidróxido de sodio, o semejantes. Entre éstos se pre-
20 fiere el hidróxido de sodio, principalmente por razones de
economía. Durante la operación, el pH es comprobado y aumen-
tado o disminuido, según sea necesario, mediante la adición
de cantidades adecuadas del regulador de pH.

También pueden ser añadidos otros ingredientes. -
25 Por ejemplo, puede ser deseable emplear una pequeña canti-
dad eficaz, de un agente o agentes humectantes, preferible-
mente en cantidades de menos de 5 gramos por litro. Ejem-

plos de tales tensoactivos que pueden adquirirse comercialmente incluyen PLURONIC P85, BASF-Wyandotte Corp., un copolímero de bloques, no iónico, de óxido de etileno y óxido de propileno, y GAFAC RE 610, GAF Corp., un éster fosfato aniónico.

Las concentraciones de los diversos ingredientes en la solución de deposición de cobre por vía química, básica, para usar aquí, están sometidas a amplias variaciones dentro de ciertos intervalos, que pueden ser definidos como sigue:

Sal de cobre	0,002 a 1,20 moles
Agente reductor	0,03 a 3 moles
Agente complejante de	
Agua	cantidad suficiente para hacer 1 litro

Cuando se usan disolventes no acuosos en lugar de agua, preferiblemente se seleccionan, por ejemplo, entre di metilformamida, dimetilsulfóxido y acetato de etilo.

Mas preferiblemente, los baños de recubrimiento de la presente invención comprenden:

Una sal, cúprica soluble, preferiblemente sulfato cúprico	0,002 a 0,4 moles
Hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidroxido de sodio para dar	pH 11,2 a 13,7, medido a temperatura ambiente
Formaldehido (agente reductor)	0,06 a 0,50 moles
Agente complejante de iones cúpricos	0,002 a 2,00 moles
Agua	1 litro

En la práctica pueden prepararse soluciones o composiciones concentradas para su dilución subsiguiente a composición de operación, según aquí se describe. Ha de entenderse que a medida que los baños se usan en el recubrimiento, la sal cúprica, el agente reductor, y el agente complejante de iones cúpricos y el compuesto de despolarización y otros compuestos presentes en la solución de baño de recubrimiento de nueva aportación pueden ser repuestos de vez en cuando. Durante la operación, el pH de la solución y la presencia del compuesto de despolarización en la solución deben ser comprobados y ajustados según se enseña en esta memoria. El compuesto de despolarización se suministrará en una cantidad de, por lo menos, 0,0001, preferiblemente al menos 0,0005 y hasta aproximadamente 2,5 gramos/litro. Con el compuesto de despolarización presente, el pH de la solución se ajustará según se desee para conseguir una mayor velocidad de recubrimiento en comparación con la solución sin el agente de aceleración al mismo pH. Preferiblemente, pero no necesariamente, el pH de la solución se ajusta para que sea mayor que el pH de la solución de velocidad de recubrimiento máxima, sin agente de despolarización.

Al usar los baños, la superficie que ha de recubrirse debe estar libre de grasa y otros materiales contaminantes.

Cuando ha de recubrirse una superficie no metálica, las zonas superficiales que reciben el depósito deben tratarse primeramente, como en los procedimientos convenciona

les, con una solución de sensibilización y "siembra" convencional, tal como cloruro estannoso (SnCl_2), seguido por tratamiento con una solución diluida de cloruro de paladio (PdCl_2).

5 Alternativamente, se consigue una sensibilización sumamente buena usando soluciones ácidas preparadas a partir de cloruro estannoso y un cloruro de metal precioso, tal como cloruro de paladio, estando presente el cloruro estannoso en un exceso estequiométrico, basado en la cantidad de cloruro de metal precioso. Estas son bien conocidas en la técnica.

10 Cuando ha de tratarse una superficie metálica, tal como una lámina de cobre, debe ser desengrasada y después tratada con ácido, tal como ácido clorhídrico o ácido fosfórico, para librar la superficie de óxido.

15 Para metales inertes, por ejemplo acero inoxidable, se consigue una deposición mejorada si la lámina metálica se sumerge en una solución de cloruro de paladio/ácido clorhídrico durante 1 minuto aproximadamente antes de exponerla a la solución de recubrimiento.

20 Después del tratamiento preliminar y/o sensibilización, la superficie que ha de recubrirse se sumerge o se expone de otro modo, por ejemplo pulverización o suspensión, a los baños de cobre autocatalíticos, y se permite que permanezcan en el baño hasta que se ha obtenido un depósito de cobre del espesor deseado. En la práctica, 25 el sustrato o parte que ha de ser recubierta puede estar

estacionario y moverse la solución en contacto con él, o, alternativamente, la solución u "offset" o parte que ha de ser recubierta puede ser trasladada continuamente a través de un depósito u otro recipiente que contenga la solución de recubrimiento o de una cortina de pulverización de la solución de recubrimiento.

En general, la solución de deposición de metal por vía química se prepara añadiendo el agente complejante a una solución acuosa de la sal o sales de cobre para formar un complejo o quelato soluble en agua del catión cobre. El agente complejante puede añadirse como una base, una sal u otro derivado soluble en agua. Los otros ingredientes se disuelven después en la solución en cualquier orden deseado.

El procedimiento de esta invención puede ser efectuado a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, pueden usarse temperaturas comprendidas entre 15° y el punto de ebullición, por ejemplo 100°C y se prefieren temperaturas comprendidas entre 20° y 80°C. Es notable que se obtienen depósitos de cobre adherentes, brillantes, a buenas velocidades, incluso a temperatura ambiente, por ejemplo, aproximadamente 25°C.

El procedimiento de esta invención se emplea para depositar cobre por vía química sobre superficies no metálicas o aislantes, tales como papel, vidrio, cuerpos cerámicos, resinas sintéticas y plásticos, por ejemplo, siliconas, fenólicos, alquídicos, epoxídicos, estirénicos,

acrílicos, cloruros de vinilo, nilón, mylar, acrilonitrilo-butadieno-estireno y semejantes.

Las aplicaciones de la invención incluyen la aplicación a alta velocidad de capas metálicas conductoras sobre normalmente no conductores con fines de eliminación
5 estática, o cables aislados para formación de cables coaxiales o sobre vidrio para formar espejo de cobre.

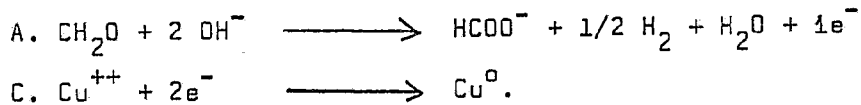
Las mayores velocidades de deposición que pueden conseguirse mediante el uso de esta invención hacen posible la formación de capas metálicas mediante deposición
10 por vía química a velocidades que son comparables con las obtenidas mediante técnicas convencionales de formación de cobre por vía electrolítica y técnicas de niquelado por vía química.

Esta invención es especialmente útil en la fabricación de tableros de circuitos impresos y en la metalización de artículos de plástico. A título de ilustración, -
porciones totales o seleccionadas de la superficie de un artículo aislante, por ejemplo papel fenólico, estratificados de vidrio resina epoxídica, terpolímeros moldeados
20 de acrilonitrilo-butadieno-estireno, o nilón recubrible o superficies de polisulfonas, son tratadas preliminarmente para sensibilizar la superficie a la deposición de cobre por vía química. Después de sensibilización el artículo se sumerge en una solución de deposición de cobre por
25 vía química, tal como aquí se ha descrito, y se permite que permanezca allí hasta que se deposita una capa de co-

bre sobre la superficie. La capa de cobre puede ser llevada hasta el espesor deseado mediante deposición de metal - por vía química posterior o mediante recubrimiento electro-
lítico con cobre o mezclas de metales tales como cobre, ní-
quel y cromo.

En el caso de la fabricación de tableros de circuitos impresos, si se desea, pueden disponerse interconexiones entre superficies opuestas del artículo aislante taladrando o perforando orificios a todo su través, y sensibilizando las paredes de los orificios antes de efectuar la exposición a un baño de deposición de metal por vía química. El cobre se acumula en las paredes de los orificios formando interconexiones.

Cuando el formaldehído es el agente reductor, la reacción de deposición de cobre por vía química puede ser representada como dividida en reacciones parciales:



Sin el deseo de quedar unidos a cualquier teoría, en analogía con el recubrimiento electrolítico, la reacción parcial "A" es la reacción anódica y la reacción parcial "C" es una reacción catódica. Si la superficie que se recubre con cobre por vía química se hace anódica en una célula electrolítica, la velocidad de reacción anódica aumentará al aumentar la densidad de corriente. A medida que la densidad de corriente aumenta, el potencial o polarización de la superficie se hace más positivo. Cuando la

solución de deposición de cobre por vía química se modifica añadiendo un agente de aceleración o despolarización según esta invención, el potencial positivo o polarización resultante de una densidad de corriente dada es menor que el potencial, o polarización, obtenido de la solución de deposición sin el agente de aceleración. Esta diferencia de potencial o despolarización es una medida de la aceleración de la reacción anódica.

Medidas de polarización pueden ser efectuadas mediante técnicas electroquímicas galvanostáticas normales, en las que una corriente previamente determinada se hace pasar a través de la solución desde el ánodo al cátodo. Cuando el ánodo es el electrodo de ensayo, la corriente que pasa entre el ánodo y el cátodo inducirá una polarización del electrodo de ensayo, el ánodo. La polarización es la diferencia de potencial entre el electrodo de ensayo y un electrodo de referencia, por ejemplo un electrodo de calomelamos saturado, cuando pasa corriente y cuando no pasa corriente, por ejemplo, en equilibrio.

Con referencia a la figura 1, la despolarización D mide la disminución de la polarización P , a la densidad de corriente i , efectuada mediante la presencia de un agente de aceleración según esta invención. El tanto por ciento de despolarización expresa el mismo efecto en términos de porcentaje. Si D es cero, no hay aceleración basada en la despolarización. Valores mayores de D corresponden a aceleraciones mayores.

Similarmente, con respecto a la polarización catódica, si una superficie que ha de ser recubierta en una solución de cobre por vía química se hace el electrodo negativo de una célula electrolítica, esto proporcionará los medios para medir la reacción catódica. De un modo semejante, la despolarización de la reacción catódica mediante un agente de aceleración es una medida de la aceleración de la reacción catódica.

Se ha encontrado que los efectos de aceleración de los agentes sobre las reacciones anódica o catódica varían con el ligando o agente complejante para los iones de cobre.

Usando soluciones de deposición por vía química que tienen las fórmulas indicadas seguidamente, se midió el tanto por ciento de despolarización efectuada por cierto número de los agentes de aceleración aquí enseñados.

FORMULACIONES DE BAÑOS PARA LAS TABLAS I Y II

BAÑO DE LIGANDO TARTRATO

	Sal de Rochelle	54,3 g/l
20	Formaldehido (Sol. al 37%)	10 ml/l
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	18,0 g/l
	Sal de Rochelle:Cobre (relación molar)	5,0:1
	pH	12,8
	Temperatura	$25^\circ\text{C} \pm 1^\circ$
25	Atmósfera	Purgada con argón
	Agente de aceleración	0,001 g/l.

BAÑO DE LIGANDO QUADROL

	<u>N,N,N',N'</u> -tetraquis-2-hidroxipropil) etilendiamina	34 g/l
	Formaldehido (Sol. al 37%)	10 ml/l
5	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	18,0 g/l
	Quadrol: Cobre (relación molar)	1,6:1
	pH	12,8
	Temperatura	25°C ± 1°
	Atmósfera	Purgada con argón
10	Agente de aceleración	0,001 g/l.

BAÑO DE LIGANDO EDTA

	EDTA, sal disódica	43,3 g/l
	Formaldehido (sol. al 37%)	10 ml/l
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	18,0 g/l
15	Na_2EDTA : Cobre (relación molar)	1,6:1
	pH	12,8
	Temperatura	25°C ± 1°
	Atmósfera	Purgada con argón
	Agente de aceleración	0,001 g/l

- 20 Al medir el tanto por ciento de despolarización, la corriente galvanostática se suministró mediante un suministro de energía de corriente continua constante por un Hewlett-Packard HP 6177C y el potencial de polarización resultante se registró en un registrador Y, Hewlett-Packard
- 25 7004A X. Los resultados de los ensayos se indican en la tabla I.

TABLA I

Tanto por ciento de despolarización anódica y catódica

5	<u>Ligando</u>	<u>Acelerador</u>	<u>Tanto por ciento de despolarización</u>	
			<u>Anódica</u>	<u>Catódica</u>
	N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxi-propil)-etilendiamina	Citosina	79	28
		Adenina	82	31
10		Benzotriazol	72	27
		2-mercaptobenzotiazol sódico	79	37
		Piridina	70	20
15	EDTA	Guanidina	0	49
		Citosina	78	56
		Guanidina	0	52
		Citosina	0	35
	Tartrato	Citosina	0	35
		Guanidina	0	35

20 Como muestra la tabla I, los agentes de esta invención pueden acelerar selectivamente la reacción parcial catódica, o acelerar simultáneamente las reacciones parciales anódica y catódica, en el mismo grado o diferente grado.

25 Las despolarizaciones catódica y aniónica ocasionadas por la presencia de un agente de aceleración pueden ser aditivas, como indica la tabla II. El factor A de aceleración gravimétrica se define como la relación entre la velocidad de recubrimiento de metal por vía química en pre

sencia del aditivo y la velocidad en ausencia del aditivo. Las medidas de los tantos por ciento de despolarización que figuran en la tabla II fueron hechas usando las mismas soluciones de deposición de metal por vía química y el mismo equipo usado para obtener los datos de la tabla I.

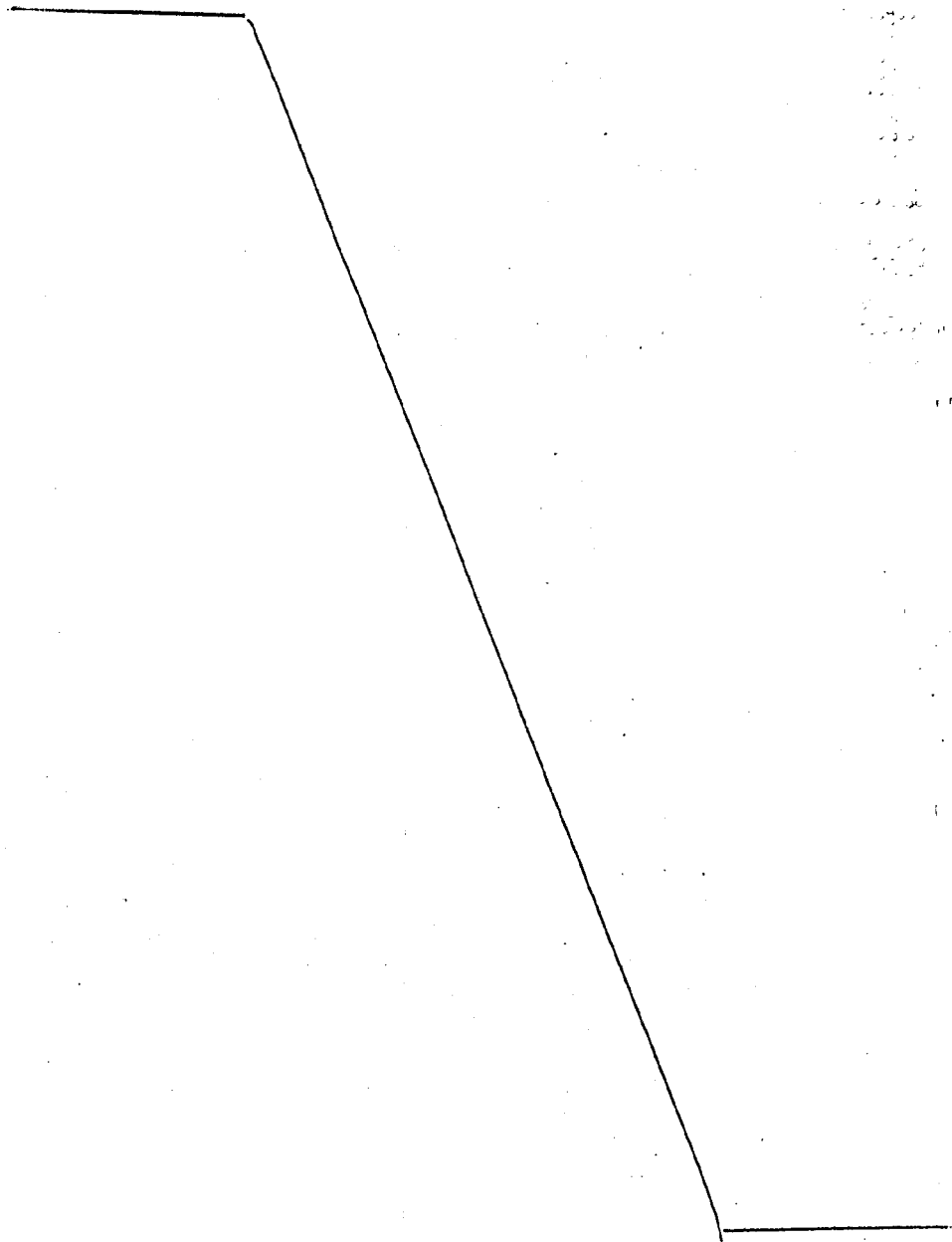


Tabla II

Factor A de aceleración gravimétrica y despolarización total

Ligando	Acelerador	Velocidad de recu- brimiento por vía química (gravimétri- ca) micras/hora		Factor A de aceleración gravimétrica	Tanto por ciento de des- polarización		
		Sin acele- rador	Con ace- lerador		Anódica	Catódica	Total
Tartrato	Citosina	0,5	0,9	1,8	0	35	35
N,N',N''-tetraquis- (2-hidroxipropil)-eti- lendiemina	Citosina	2,8	6,4	2,3	79	28	107
EDTA	Citosina	1,0	2,5	2,5	78	56	134

Como se indica en la tabla II, la inclusión de -
citosina con regulaciones de pH apropiadas como se ha ense-
ñado aquí, ocasionaron un aumento de la velocidad de recu-
brimiento de 180 a 250 por ciento, dependiendo del ligando
5 presente en la solución de cobre por vía química. Tales re-
sultados fueron sorprendentes y no se podían predecir.

Además de las clases de compuestos específicamente
mencionados en esta memoria, muchas otras clases de com-
puestos de despolarización son conocidas en las técnicas -
10 electroquímicas. Ha de entenderse que tales compuestos son
también considerados para usar en esta invención

Descripción de las realizaciones específicas

El procedimiento de esta invención se ilustra me-
diante los ejemplos siguientes, que no han de ser interpre-
tados como limitaciones.
15

En los ejemplos, las velocidades de recubrimiento
fueron determinadas usando o bien un ensayo "gravimétrico"
o un ensayo de "quemado".

En la técnica "gravimétrica" una lámina de acero
20 inoxidable de 5 centímetros de longitud y 3 centímetros de
anchura, se limpió primeramente y después se sensibilizó -
sumergiéndola en una solución de cloruro de paladio/ácido
clorhídrico durante 1 minuto aproximadamente, seguido de un
lavado con agua. La lámina se sumergió después en el baño
25 de recubrimiento durante aproximadamente 15 minutos y se la
lavó y secó a 100°C durante 20 minutos aproximadamente, se -
pesó y entonces se trató con ácido nítrico para atacar la

totalidad del cobre depositado. La lámina se lavó entonces, se secó y se volvió a pesar. El espesor del cobre depositado se dedujo del peso de cobre depositado como recubrimiento y de las dimensiones superficiales de la lámina, conocidas.

5

En el ensayo de "quemado", un estratificado aislante de vidrio-compuesto epoxídico revestido con cobre y que tenía un espesor de 1,57 mm y muchos orificios pasantes no revestidos con cobre que tenían un diámetro exterior de 1,02 mm, se limpió con una solución acuosa de ALTREX, BASF-Wyandotte Corp., un agente de limpieza alcalino, a una concentración de 45 gramos por litro de agua y una temperatura de 50°C para eliminar la suciedad superficial y después de esto se lavó con agua. La superficie revestida con cobre se limpió entonces con una solución acuosa al 10 por ciento de persulfato de sodio y se lavó con agua. Después de esto, el estratificado se puso en contacto, sucesivamente, con ácido sulfúrico al 10 por ciento, se lavó con agua y se puso en contacto con ácido clorhídrico al 30%. Los orificios pasantes no revestidos con cobre fueron sensibilizados después para la deposición de cobre por vía química, por contacto durante 5 minutos a temperatura ambiente con OXYTRON ACTIVATOR 316, una solución de sensibilización de cloruro de paladio/cloruro de estaño, que puede adquirirse comercialmente de Sel-Rex Co.,

10

15

20

25

una división de O.M.F. Corp., Nutley, Nueva Jersey. Después de poner en contacto con la solución de sensibilización, el estratificado se lavó con agua y se puso en contacto con una solución al 5 por ciento en volumen de ácido fluobórico que contenía también 4 g/l de ácido N-(2-hidroxietil)-etilendiamin triacético, para separar la sal de estaño en exceso y, de nuevo, se lavó con agua. El estratificado se sumergió después en una solución de cobreado por vía química, según se describe más adelante en esta memoria, durante 15-30 minutos, para depositar de 2 a 4 micras de cobre. Más específicamente, el estratificado se sumergió en la solución de recubrimiento durante 15 minutos en el caso del Baño A, ó 30 minutos en el caso del Baño B y el Baño C. Después de recubrir, lavar y secar, se midió la capacidad máxima de transporte de corriente eléctrica del cobre después de la deposición, usando el ensayo de "quemado" descrito en la solicitud de patente de EE.UU. pendiente, serie nº 926.074, presentada en 19 de julio de 1978, que tiene un cesionario común con esta solicitud de patente y que se incorpora aquí como anterioridad. Brevemente, se aplica corriente a través de uno o más de los orificios pasantes cobreados del estratificado a una velocidad creciente constante de 3 amperios por segundo partiendo de cero, hasta alcanzar la capacidad máxima de transporte de corriente, del cobre conductor en el orificio pasante. En este punto, el cobre en el orificio pasante funde y se quema y el valor de la corriente al quemarse se determina por medio de un amperímetro. El valor de lo quemado

do se corresponde con el espesor del cobre en el orificio pasante, por la relación:

$$\text{espesor de cobre} = 0,2 \times \frac{\text{espesor de quemado}}{\text{diámetro del orificio}}$$

La velocidad de recubrimiento se determina en micras por hora a partir del espesor de cobre y del tiempo de inmersión. En los ejemplos los datos de ensayo de "quemado" se identifican mediante la designación "QU". Todos los datos no identificados de este modo en los ejemplos fueron obtenidos usando la técnica "gravimétrica".

10

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra el uso de piridina, un compuesto nitrogenado aromático heterocíclico, como un agente para acelerar la velocidad de cobreado en un baño que tenía la composición siguiente:

15

BAÑO A

N,N,N'-N'-tetraquis(2-hidroxipropil)etilendiamina 34 g/l

CuSO₄·5H₂O 18 g/l
Formaldehído (Sol. al 37%) 20 ml/l

20 Agente humectante (PLURONIC P-85, BASF-Wyandotte Co.) 0,001 g/l

Hidróxido de sodio Hasta el pH deseado.

25

El Baño A, al que se añadió 0,1 g/l (100 mg/l) de piridina, se hizo actuar a 25°C. El efecto de la presencia de piridina y la inter-regulación del mismo con el pH sobre la velocidad de cobreado como se ha enseñado aquí,

se muestra mediante los datos de la velocidad de recubrimiento en la tabla y la figura 2. Con fines de comparación, se tomaron también datos de la velocidad de recubrimiento para el Baño A sin piridina y tales datos están indicados también en la tabla que figura seguidamente y en la figura 2.

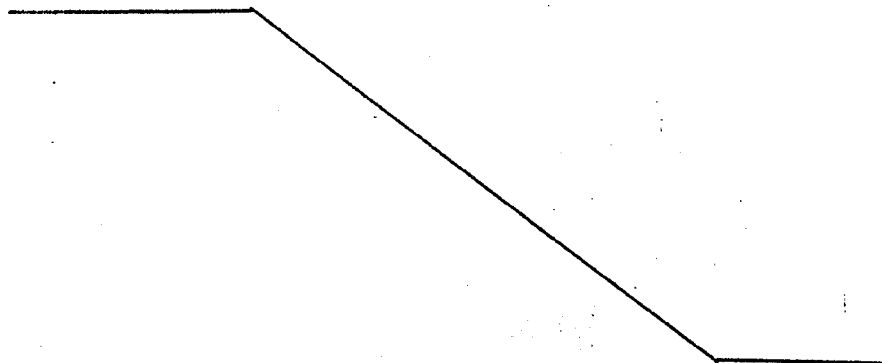
10	<u>BAÑO A *</u>		<u>BAÑO A + Piridina</u>	
	pH	Velocidad de recubrimiento, micras/hora	pH	Velocidad de recubrimiento, micras/hora
	12,4	9,5 ** (QU)	12,4	10,7 (QU)
	13,1	6,3	13,1	14,2 **

* experimento de comparación

15 ** velocidad máxima de recubrimiento

EJEMPLO 2

El procedimiento del ejemplo 1 se repite, con excepción de que el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se sustituye por 14,3 g de acetato de cobre y se usan 0,005 g/l de 2-mercaptopiridina (un compuesto nitrogenado aromático heterocíclico) como agente de aceleración de la velocidad de recubrimiento en el baño. Los resultados se resumen como sigue:



5	BAÑO A*		BAÑO A + 2-mercaptopiridina	
	pH	Velocidad de recubrimiento, micras/hora	pH	Velocidad de recubrimiento, micras/hora
	12,4	9,5** (QU)	12,4	12,5 (QU)
	12,8	6,7	12,8	14,0

* experimento de comparación

** velocidad máxima de recubrimiento

10

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra el efecto de combinar dos agentes de aceleración de la velocidad de recubrimiento según esta invención, la sal de sodio del 2-mercaptobenzotiazol y la 2-hidroxipiridina, que son compuestos nitrogenados aromáticos heterocíclicos. Usando estos dos agentes en combinación en el baño A, se repite el procedimiento de recubrimiento del ejemplo 1, y los resultados se resumen como sigue:

20	Sal de sodio del 2-mercaptobenzotiazol, g/l	0*	0,002**	0**	0**	0,002	0,002
	2-hidroxipiridina, g/l	0	0	0,001	0,005	0,001	0,005
	pH	13,3	13,3	13,0	13,0	13,3	13,3
	Velocidad de recubrimiento, micras/hora	5,8	11,7 (QU)	7,9	11,5	12,3	13,3

25 * experimento testigo, en el sentido de que no se encontraba presente agente de aceleración

** experimento testigo en el sentido de que sólo se encontraba presente uno de los dos agentes de aceleración.

Se pone de manifiesto que la combinación de 2-hidroxi-
 5 dioxipiridina y 2-mercaptobenzotiazol proporciona una ma-
 yor velocidad de recubrimiento que cualquiera de los dos
 compuestos aislados, y un depósito de cobre que es bri-
 llante y reluciente. Cuando se usa solo, el 2-mercaptoben-
 zotiazol proporciona un baño más estable en comparación
 con el testigo sin ninguno de los dos compuestos presente,
 pero el cobre depositado no es tan brillante y reluciente
 como sería de desear. Por otra parte, el uso de 2-hidroxipi-
 10 ridina, por sí misma, da por resultado un depósito de co-
 bre que es brillante y reluciente en comparación con el ba-
 ño testigo que sólo tiene 2-mercaptobenzotiazol presente
 o el testigo sin ninguno de los dos compuestos.

EJEMPLO 4

15 Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto
 que se usa en el baño A, como agente de aceleración de la
 velocidad de recubrimiento, clorhidrato de p-nitrobencila-
 mine, una amina aromática, en la cantidad de 0,1 g/l. Los
 resultados son los siguientes:

	BAÑO A*		BAÑO A + p-nitrobencilamina.HCl	
	pH	Velocidad de recubri- miento micras/hora	pH	Velocidad de recubri- miento micras/hora
20				
	12,4	9,5** (QU)	12,4	10,5 (QU)
	12,9	6,3	12,9	11,8 (QU)

* experimento de comparación

** velocidad de recubrimiento máxima

EJEMPLO 5

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usa como el agente de aceleración de la velocidad de recubrimiento en el baño A, 2,2'-dipiridilo en la cantidad de 0,005 g/l. Los resultados son los siguientes:

	<u>BAÑO A*</u>		pH	<u>BAÑO A + 2,2'-dipiridilo</u>	
	pH	Velocidad de recubrimiento, micras/hora		pH	Velocidad de recubrimiento, micras/hora
10	12,4	9,5** (QU)	12,4	10,3	(QU)
	12,7	7,0	12,7	11,0**	(QU)

* experimento de comparación

** velocidad de recubrimiento máxima

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra el efecto de aumentar la temperatura sobre la velocidad de recubrimiento en un procedimiento según esta invención.

Usando el procedimiento del ejemplo 1, se mide la velocidad de recubrimiento de cobre en el baño A que contiene también 2-mercaptobenzotiazol, a 26°C, 38°C y 70°C. Los resultados fueron los siguientes:

	2-mercaptobenzotiazol, sal sódica, g/l	0,002	0,002	0,002
25	pH (medido a temperatura ambiente)	13,2	13,2	13,2
	Temperatura, °C	26	38	70
	Velocidad de recubrimien- to, micras/hora	13,0(QU)	19,3	65

Se pone de manifiesto que, permaneciendo sustancialmente iguales todas las otras condiciones, la velocidad de recubrimiento sufre un aumento a medida que se eleva la temperatura. Asimismo, se observa que el depósito de cobre tiene una tensión interna reducida. A 70°C el baño se modificó disminuyendo la concentración de formaldehído a 12 ml/l. Debe citarse el hecho de que la velocidad de recubrimiento de 65 micras/hora conseguida con el baño a 70°C es extraordinaria. Asimismo es considerablemente notable la velocidad de recubrimiento de 19,3 micras/hora conseguida con el baño cuando se operó a 38°C.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra el efecto de usar un metal del Grupo VIII en asociación con un agente de aceleración de la velocidad de recubrimiento según esta invención.

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, usando baños de deposición de cobre por vía química que tienen la composición indicada en la tabla que figura a continuación. Como indican los datos de la tabla, la presencia de un metal del Grupo VIII mejora adicionalmente la velocidad de recubrimiento de las soluciones de cobreado por vía química, de esta invención.

N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxi propil)etilendiamina	34	g/l	34	g/l	34	g/l	34	g/l	34	g/l	34	g/l
CuSO ₄ ·5H ₂ O	18	g/l	18	g/l	18	g/l	18	g/l	18	g/l	18	g/l
Formaldehido (37%)	20	ml/l	20	ml/l	20	ml/l	20	ml/l	20	ml/l	20	ml/l
Agente humectante (PLURONIC P-85 de BASF-Wyandotte)	0,001	g/l	0,001	g/l	0,001	g/l	0,001	g/l	0,001	g/l	0,001	g/l
NaOH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH	hasta el pH
2-mercaptobenzotiazol, sal de so- dio, g/l	0,002*	0,002	0,002*	0,002*	0,002	0,002	0,002	0,002*	0,0015*	0,0015	0,0015	0,0015
NiSO ₄ ·6H ₂ O, g/l	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaCl ₂ ·2H ₂ O, g/l	0	0	0	0	4,5	0	0	0	0	0	0	0
PdCl ₂ , g/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,01
Tartrato sódico-potásico, g/l	0	1,6	0	0	4,5	0	0	0	0	0	0	0
pH	13,4	13,4	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2
Velocidad de recubrimiento, micras/hora	10,4	19	12,8	15,0	15,0	9,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0

* Experimento testigo en el sentido de que no se encuentra presente un metal del Grupo VIII.

En los ejemplos 1-7 puede apreciarse que la operación en presencia del aditivo o aditivos, como se ha enseñado en esta memoria, da como resultado un marcado incremento de las velocidades de recubrimiento de las soluciones de deposición de metal por vía química, en comparación con el baño testigo. Además, las soluciones de los ejemplos 1-7 que contienen el aditivo o los aditivos producen un depósito de cobre adherente, sustancialmente desprovisto de tensiones, mientras que el baño de control sin el aditivo o aditivos, produjo un depósito de cobre no adherente que tendía a exfoliar del sustrato.

EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra el uso de citosina, un agente de aceleración de la velocidad de recubrimiento según esta invención, para acelerar la velocidad de deposición de cobre en un baño que tiene la composición siguiente:

BAÑO B

	Etilendiamintetraacetato tetrasódico, dihidrato	138	g/l
20	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14,7	g/l
	Formaldehido (Sol. al 37%)	30	ml/l
	NaOH	hasta el pH	

Usando el procedimiento de determinación de la velocidad de recubrimiento antes descrito, una lámina de acero inoxidable que tenía las dimensiones de 3 cm x 5 cm fue catalizada para la deposición de metal por vía quími-

ca y se recubrió por vía química con cobre a 25°C en el baño B, al que se habían añadido 0,004 g/l (4 mg/l) de citosina.

El efecto de la presencia de citosina y el cambio de pH sobre la velocidad de recubrimiento de cobre, se muestra en la tabla y en la figura 3. Con fines de comparación, se muestra también el efecto del cambio de pH sobre la velocidad de cobreado en el baño B sin citosina.

<u>BAÑO B*</u>		<u>BAÑO B + citosina</u>	
<u>pH</u>	<u>Velocidad de recubrimiento, micras/hora</u>	<u>pH</u>	<u>Velocidad de recubrimiento, micras/hora</u>
12,4	5,3**	12,4	9,3
12,75	4,5	12,75	10,4**

* experimento testigo

** velocidad de recubrimiento máxima

EJEMPLO 9

Se repite el procedimiento del ejemplo 8, excepto que se usa como agente de aceleración de la velocidad de recubrimiento 2-mercaptobenzotiazol, en la proporción de 0,005 g/l. Los resultados se resumen como sigue:

<u>BAÑO B*</u>		<u>BAÑO B + 2-mercaptobenzotiazol</u>	
<u>pH</u>	<u>Velocidad de recubrimiento, micras/hora</u>	<u>pH</u>	<u>Velocidad de recubrimiento, micras/hora</u>
12,4	5,3	12,4	11,0**
13,1	3,5	13,1	7,3

* experimento testigo

** velocidad de recubrimiento máxima

EJEMPLO 10

Se repite el procedimiento del ejemplo 8, excepto que se usa como agente de aceleración 2-mercaptopirimidina, en la cantidad de 0,003 g/l. Los resultados se muestran en la figura 4 y se resumen como sigue:

	<u>BAÑO B*</u>		<u>BAÑO B + 2-mercaptopirimidina</u>	
	<u>pH</u>	<u>Velocidad de recubrimiento, micras/hora</u>	<u>pH</u>	<u>Velocidad de recubrimiento, micras/hora</u>
5				
10	12,4	5,3**	12,4	5,3
	13,0	3,5	1,30	8,8**

* experimento testigo

** velocidad de recubrimiento máxima

EJEMPLO 11

Se repite el procedimiento del ejemplo 8, excepto que se usa como el agente de aceleración de la velocidad de recubrimiento, clorhidrato de guanidina, un compuesto nitrogenado no aromático, en la cantidad de 0,005 g/l (5 mg/l). Los resultados se indican en la figura 5 y se resumen en la tabla siguiente.

	<u>BAÑO B*</u>		<u>BAÑO B + guanidina.HCl</u>	
	<u>pH</u>	<u>Velocidad de recubrimiento, micras/hora</u>	<u>pH</u>	<u>Velocidad de recubrimiento, micras/hora</u>
15				
20	12,4	5,3**	12,4	8,0
25	12,72	4,4	12,72	10,5**

* experimento testigo

** velocidad de recubrimiento máxima

Con respecto a los ejemplos 8 a 11, podrá apreciar

se que la operación en presencia de los aditivos enseñados en esta memoria, conduce a un marcado incremento en la velocidad de recubrimiento de la solución, comparada con el testigo que no contiene aditivos.

5

EJEMPLO 12

Este ejemplo ilustra una composición particularmente eficaz para poner en práctica la invención y los resultados conseguidos con ello

	Sulfato de cobre	18 g/l
10	Quadrol	36 g/l
	Pluronic P-85, agente humectante	1 mg/l
	2-mercaptobenzotiazol	1,5 mg/l
	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,61 g/l
	Sal de Rochelle	1 g/l
15	Formaldehido	12 ml/l
	NaOH	37 g/l
	4-hidroxipiridina	40 mg/l
	pH	13,15 (medido a 25°C)
	Temperatura	70°C
20	Velocidad	32 micras/hora
	Ductibilidad	2 combas
	Estabilidad del baño	Muy buena

Ha de apreciarse que además de tener una velocidad rápida, el baño del ejemplo 1 produjo cobre de gran ductibilidad.

25

EJEMPLO 13

Este ejemplo ilustra además la velocidad de recubrimiento rápida, por vía química, que puede conseguirse mediante la práctica de la invención.

5	Sulfato de cobre	18 g/l
	Quadrol	34 g/l
	Formaldehido	15 ml/l
	Pluronic P-85, agente humectante	1 mg/l
	2-mercaptobenzotiazol	1,5 mg/l
10	pH	13,2
	4-hidroxipiridina	40 mg/l
	Coagulante Polyox, Unión Carbide Corp.	1 mg/l
	Velocidad	72 micras/hora
	Temperatura	70°C.

15

EJEMPLO 14

Este ejemplo ilustra la práctica de la invención usando una solución muy concentrada. Con un baño muy concentrado tal, se reduce o elimina la necesidad de frecuentes cambios de tanda o de rellenado continuo

20

BAÑO C

	N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxipropil)etilendiamina	65,4 g/l (0,22 moles/l)
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50 g/l (0,20 moles/l)
	Formaldehido(sol.al 37%)	20 ml/l (0,27 moles/l)
25	Agente humectante (PLURONIC P-85, BASF- Wyandotte Co.)	0,001 g/l
	Hidróxido de sodio	3,9 g/l (9,1 moles/l)

pH 13,2
 Temperatura 25°C

En el ejemplo 14, se efectuó el ensayo gravimétrico de la velocidad de recubrimiento, usando una placa de cobre en vez de una de acero inoxidable. Con fines de comparación, se empleó el Baño A diluido del ejemplo 1 usando el mismo tipo de placas de cobre como sustrato de deposición. Los resultados se indican a continuación.

Baño	Citosina (mg/l)	Velocidad de recubrimiento (micras/hora)
A	0	3,6
C	0	4,0
C	5	7,9
C	10	9,8
C	15	10,5
C	20	11,3
C	40	9,1

Dado lo concentrado de la solución de recubrimiento, las velocidades de recubrimiento conseguidas con la citosina presente, fueron inesperados. Estas velocidades conseguidas en este ejemplo ilustran la eficacia de las enseñanzas de esta memoria, para soluciones de recubrimiento muy concentradas. Hasta la fecha la práctica en la técnica ha consistido en usar soluciones diluidas, es decir soluciones que contienen menos de 0,1 moles/l de sal de cobre y por lo general aproximadamente 0,06 moles/l. Poniendo en práctica las enseñanzas de esta memoria, pueden usarse so-

luciones de cobreado por vía química de más de 0,1 moles de sal de cobre, para conseguir velocidades de recubrimiento mayores de 7 micras por hora. Una comparación de los Baños A y C muestra también que en estos baños sin citosina presente, el aumento de la concentración de cobre en el baño (18 g/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en el Baño A frente a 50 g/l de la misma sal en el Baño C) no tiene efecto significativo en la velocidad de recubrimiento.

Por el contrario, es la presencia de citosina, inter-regulada con el pH, lo que da por resultado el aumento de la velocidad de recubrimiento.

Además de las realizaciones anteriores, se hace una mención especial de procedimientos de deposición de cobre por vía química, según esta invención, en donde el agente de aceleración consiste en 2-mercaptobenzotiazol, en combinación con imidazol o 4-hidroxipiridina, que conduce a depósitos más brillantes de cobre en comparación con no usar agente de aceleración o 2-mercaptobenzotiazol solo; y procedimiento en donde el agente de aceleración consiste en piridina en combinación con 2-mercaptobenzotiazol, que conduce a mejoras de estabilidad en comparación con piridina sola, así como también depósitos de cobre más brillantes en comparación con 2-mercaptobenzotiazol solo.

Especialmente preferiblemente, el agente de aceleración de la velocidad de recubrimiento se selecciona entre 2-mercaptobenzotiazol, 4-hidroxipiridina, 2-mercaptopiridina, aminopirazina, pirido (2,3,b)pirazina, citosina,

clorhidrato de guanidina, piridina, 2-hidroxi piridina, clorhidrato de para-nitrobencilamina, imidazol y sus mezclas.

Debido a la mayor velocidad de deposición de cobre partiendo de las soluciones preparadas según esta invención, el rellenado frecuente puede ser necesario si se usan soluciones diluidas. Sorprendentemente, es posible poner en práctica esta invención usando soluciones de recubrimiento altamente concentradas. Véase, por ejemplo, el ejemplo 14. Hasta la fecha la práctica en la técnica ha consistido en usar soluciones diluidas.

En general, puede usarse como agente de despolarización cualquier agente que, cuando se añade a la solución, produce por lo menos un 20 por ciento y, preferiblemente, por lo menos un 30% de despolarización de la reacción parcial anódica o la reacción parcial catódica de la solución o ambas. A título de ilustración del uso de esta invención en la fabricación de tableros de circuitos impresos, antes de la deposición de metal por vía química, un estratificado de vidrio-compuesto epoxídico revestido con cobre, se perfora para proporcionar múltiples orificios pasantes. La superficie y los orificios se limpian con una solución de limpieza alcalina, por ejemplo, ALTREX; BASF-Wyandotte Corp. a una concentración de 45 gramos por litro y una temperatura de 50°C y después de esto se lava con agua, La superficie revestida con cobre se limpia entonces con una solución acuosa al 10% de persulfato de sodio y la superficie se lava con agua. El estratificado se pone en contacto sucesiva-

mente con ácido sulfúrico al 10 por ciento, se lava con -
agua y se pone en contacto con ácido clorhídrico al 30 -
por ciento.

Después del tratamiento preliminar, los cuerpos de
5 los orificios sin revestir con cobre son catalizados para
la deposición de cobre por vía química del modo normal -
usando un catalizador de paladio/sal de estaño, se lava
brevemente con agua, se trata con solución al 5 por ciento
de ácido fluobórico para separar el exceso de sal de esta-
10 ño, y de nuevo se lava con agua. El estratificado de vi-
drio-compuesto epoxídico, está ahora listo para el trata-
miento mediante el procedimiento según la invención.

El estratificado de vidrio-compuesto epoxídico ca-
talizado se sumerge en un baño de deposición de cobre por
15 vía química (cualquiera de los anteriormente descritos) pa-
ra depositar, típicamente, 2-4 micras de cobre.

Después de obtener un depósito inicial de cobre
en los cuerpos de los orificios, por ejemplo de 2-4 micras,
se recubren porciones de la superficie revestida con cobre
con un material de enmascaramiento, por ejemplo RISTON -
20 310, un material foto-resistente en película, seco, vendido
por E.I. DuPont DeNemours Co., Inc., se acumula cobre so-
bre las zonas sin enmascarar mediante recubrimiento elec-
trolítico convencional, y se sigue recubriendo electrolíti-
25 camente con una aleación de estaño-plomo (resistente al -
ataque químico). El material de enmascaramiento se despre-
nde usando un álcali suave, por ejemplo solución al 4-15 por

ciento de NaOH, y el cobre de fondo en las zonas previamente enmascaradas se separa por ataque químico, por ejemplo usando CuCl_2 amoniacal. El producto es un estratificado de vidrio-compuesto epoxídico que tiene un esquema de líneas conductoras de cobre sobre la superficie, e interconexiones de cobre en los orificios pasantes, todo ello recubierto con estaño-plomo.

Queda claro en los ejemplos que el agente complejante preferido para usar en esta memoria, es N,N,N'-N'-tetraquis(2-hidroxiopropil)etilendiamina (es decir, Quadrol). También se obtienen buenos resultados usando el ácido etilendiamintetraacético y sus sales. El agente complejante menos preferido son las sales tartrato, por ejemplo, sales de Rochelle.

Otras modificaciones y variaciones de la presente invención son posibles a la luz de la descripción anterior. Por consiguiente, ha de entenderse que pueden llevarse a cabo cambios en las realizaciones particulares descritas que están dentro de la extensión total pretendida de la invención definida por las reivindicaciones que se incluyen como apéndice.

La invención en sus aspectos amplios no está limitada a las etapas, procedimientos y composiciones específicos mostrados y descritos, sino que pueden llevarse a cabo desviaciones de la misma, dentro de la extensión de las reivindicaciones que se acompañan sin apartarse de los principios de la invención y sin sacrificar sus ventajas principales.

- REIVINDICACIONES -

1.-Procedimiento para la deposición de cobre por vía química a alta velocidad, caracterizado porque en una solución de iones cobre, un agente reductor y un regulador de pH la velocidad de recubrimiento primeramente aumenta, 5 pasa a través de una velocidad de recubrimiento máximo y después disminuye en función de un pH superior a 10 incluyendo en la solución de deposición de cobre un agente de aceleración que contiene un enlace pi no localizado seleccionado entre (a) compuestos sulfurados y nitrogenados aromáticos heterocíclicos, (b) compuestos nitrogenados no aromáticos que tienen por lo menos un enlace pi no localizado (c) aminas aromáticas y (d) mezcla de los anteriores, y haciendo actuar la solución de deposición en presencia del 15 agente de aceleración a un pH tal que se deposite cobre por vía química a una velocidad mayor que la velocidad de recubrimiento de la solución sin el agente de aceleración al mismo pH.

2.- Procedimiento, según reivindicación anterior, 20 caracterizado porque el agente de aceleración se selecciona entre 2-mercaptobenzotiazol, 4-hidroxipiridina, 2-mercaptopiridina, aminopirazina, pirido(2,3,b)pirazina, citosina, clorhidrato de guanidina, piridina, 2-hidroxipiridina, clorhidrato de para-nitrobencilamina, imidazol y sus 25 mezclas, estando previsto que dicho agente se encuentra presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,0001 y 2,5 gramos por litro y que tenga dicho agente un

par de electrones libre sobre un átomo de nitrógeno adyacente a un enlace pi.

3.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la disolución de deposición de metal por vía química incluye iones de, por lo menos, un metal seleccionado del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, estando previsto que dichos iones metálicos se encuentran presentes en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 30% en peso, basado en el peso de la sal de cobre.

4.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente reductor se selecciona entre formaldehído y precursores o derivados del mismo, boranos, borohidruros, hidroxilaminas, hidrazinas e hipofosfito y en donde el regulador de pH es un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino-térreo.

5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la disolución de deposición de cobre por vía química despolarizada comprendió iones cobre, un agente complejante de dichos iones, un agente reductor y un regulador del pH para mantener tal solución por encima de pH 11, da lugar a una velocidad de recubrimiento a temperatura ambiente de, por lo menos, 7 micras por hora y mayor que la velocidad de recubrimiento de la solución antes de la despolarización.

6.- Procedimiento, según reivindicaciones ante-

riores, caracterizado porque la solución de deposición de cobre por vía química, despolarizada, puede formar un depósito de cobre adherente a una velocidad a temperatura ambiente de aproximadamente 7 micras por hora, por lo me-
5 nos, estando previsto que el agente de despolarización acelera la reacción parcial anódica o catódica o ambas por lo menos un 20 por ciento.

7.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la disolución de deposición de
10 cobre tiene un pH superior a 10 y una concentración de sal de cobre superior a 0,1 moles por litro y puede formar depósitos a una velocidad de recubrimiento de más de 7 micras por hora, estando previsto velocidades de hasta, por lo menos, 30 micras por hora durante un período
15 do de 15 minutos por lo menos.

8.-"PROCEDIMIENTO PARA LA DEPOSICION DE COBRE POR VIA QUIMICA, A ALTA VELOCIDAD".

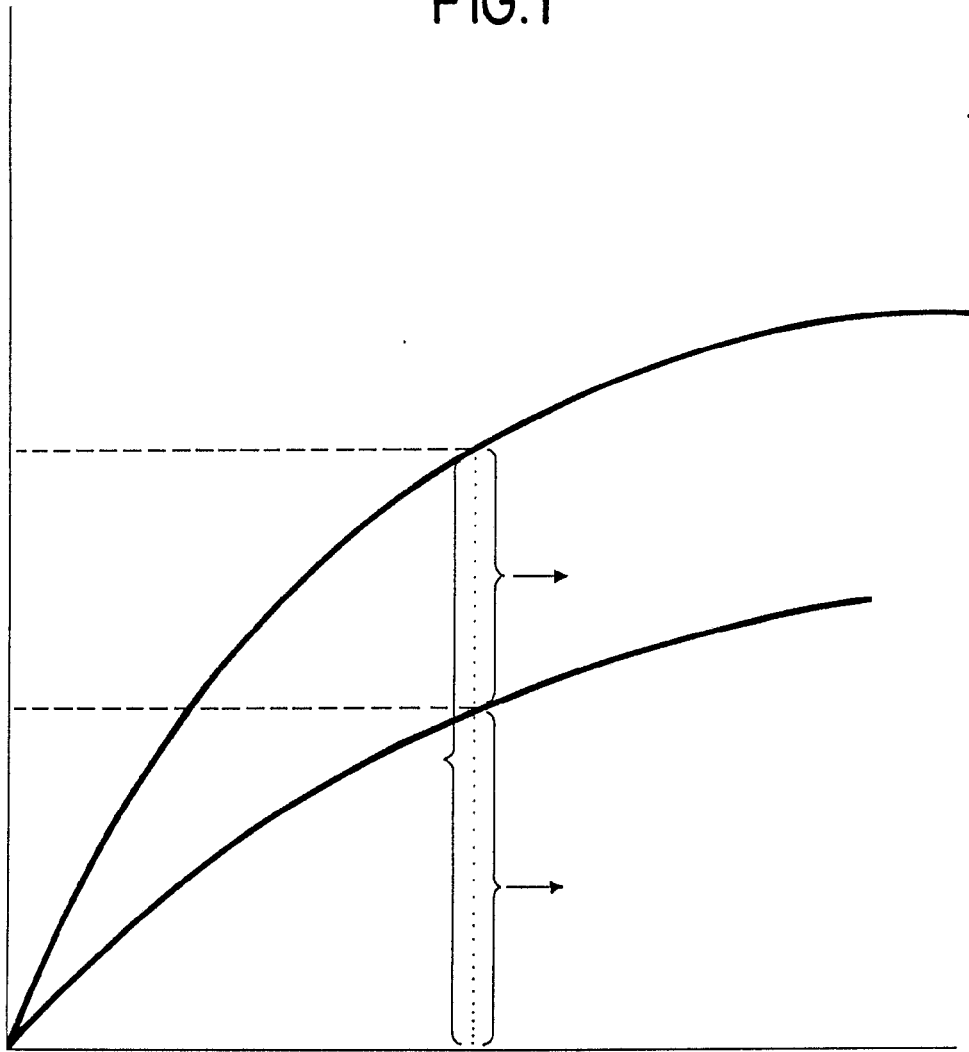
Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de cuarenta y ocho hojas
20 escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 13 SET. 1979

CARLOS FERNANDEZ CABELAS
P.A.



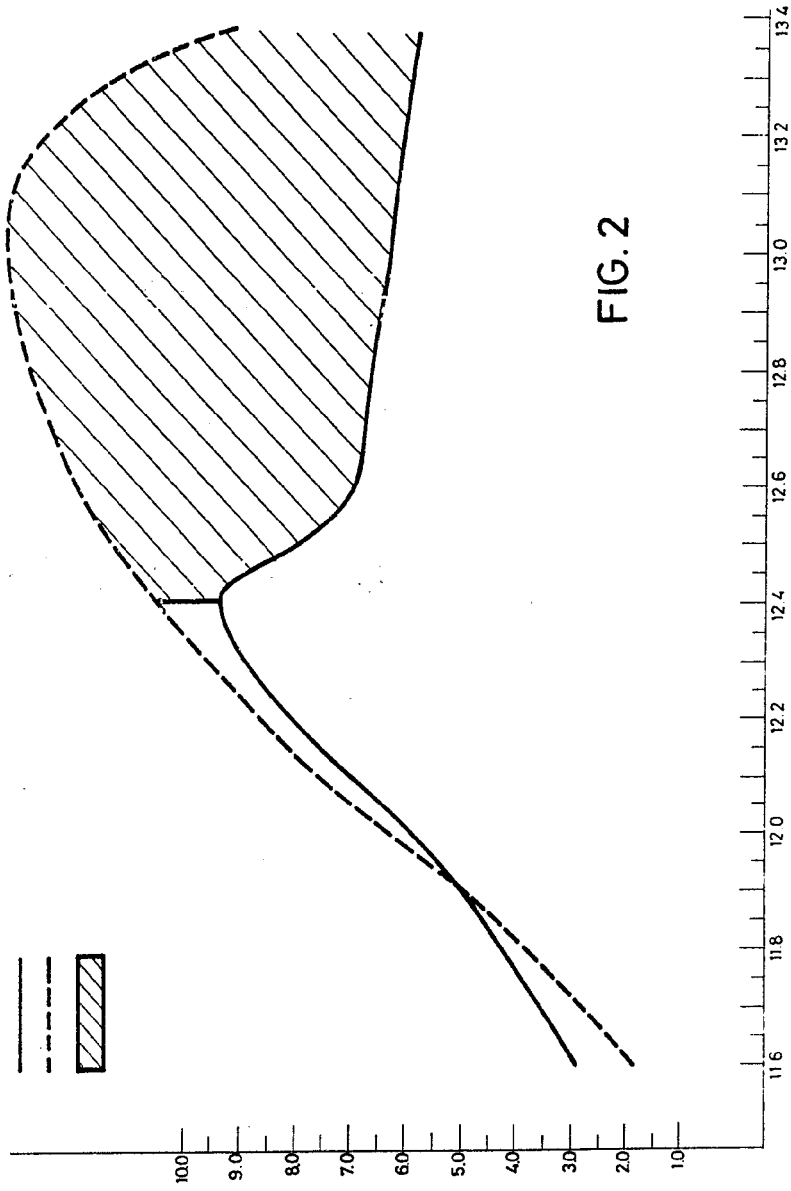
FIG.1



Escala variable

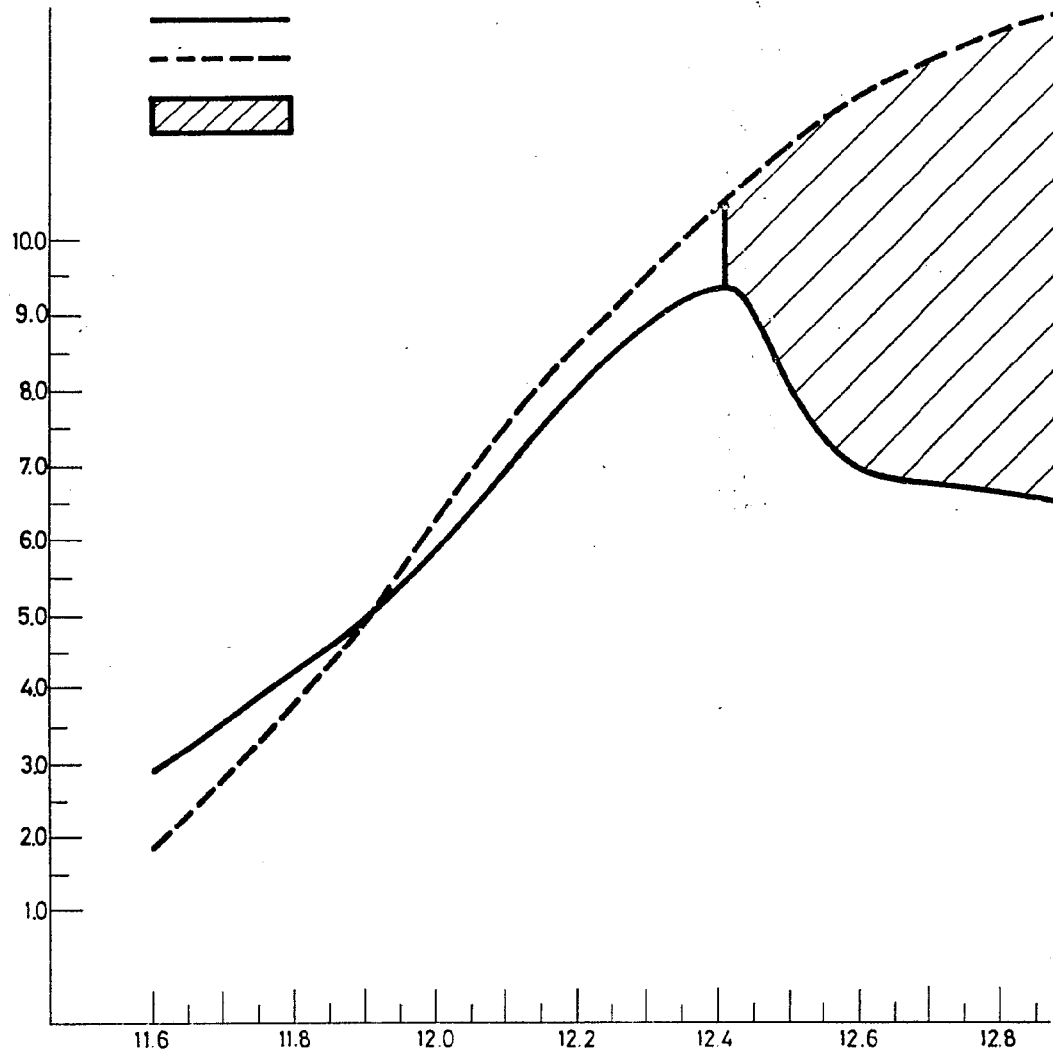
Madrid, 13 septiembre 1979

CARLOS FERNANDEZ CANDELA
P.A.



Escala variable.

Madrid, 13 septiembre 1979
CARLOS FERRER-MANRIAS
P.R.



Escala variable.

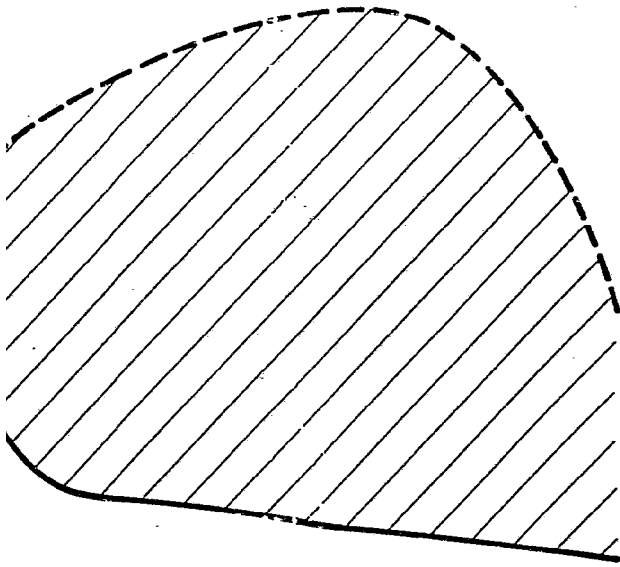
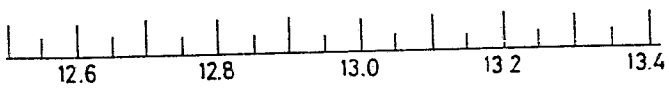


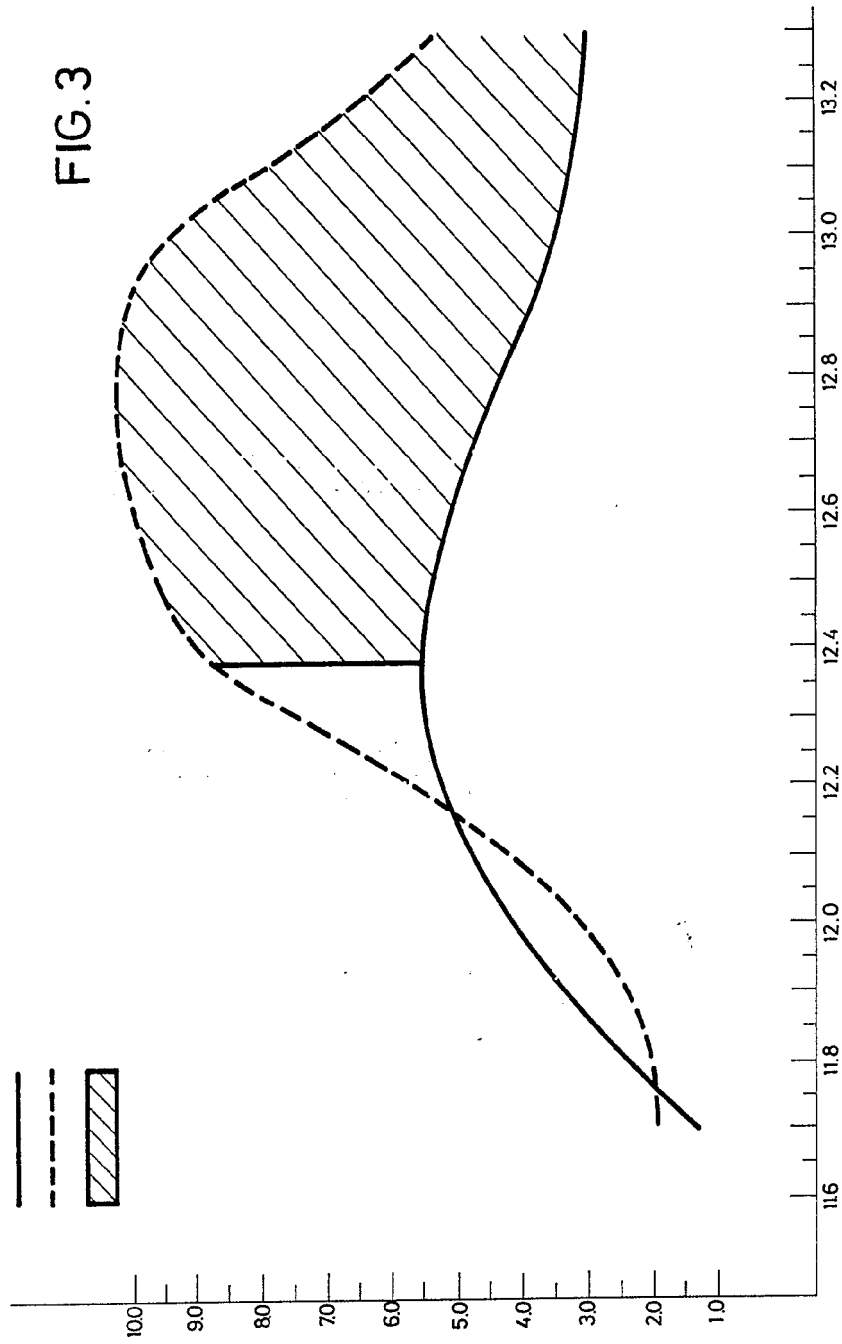
FIG. 2



Madrid, 13 septiembre 1979

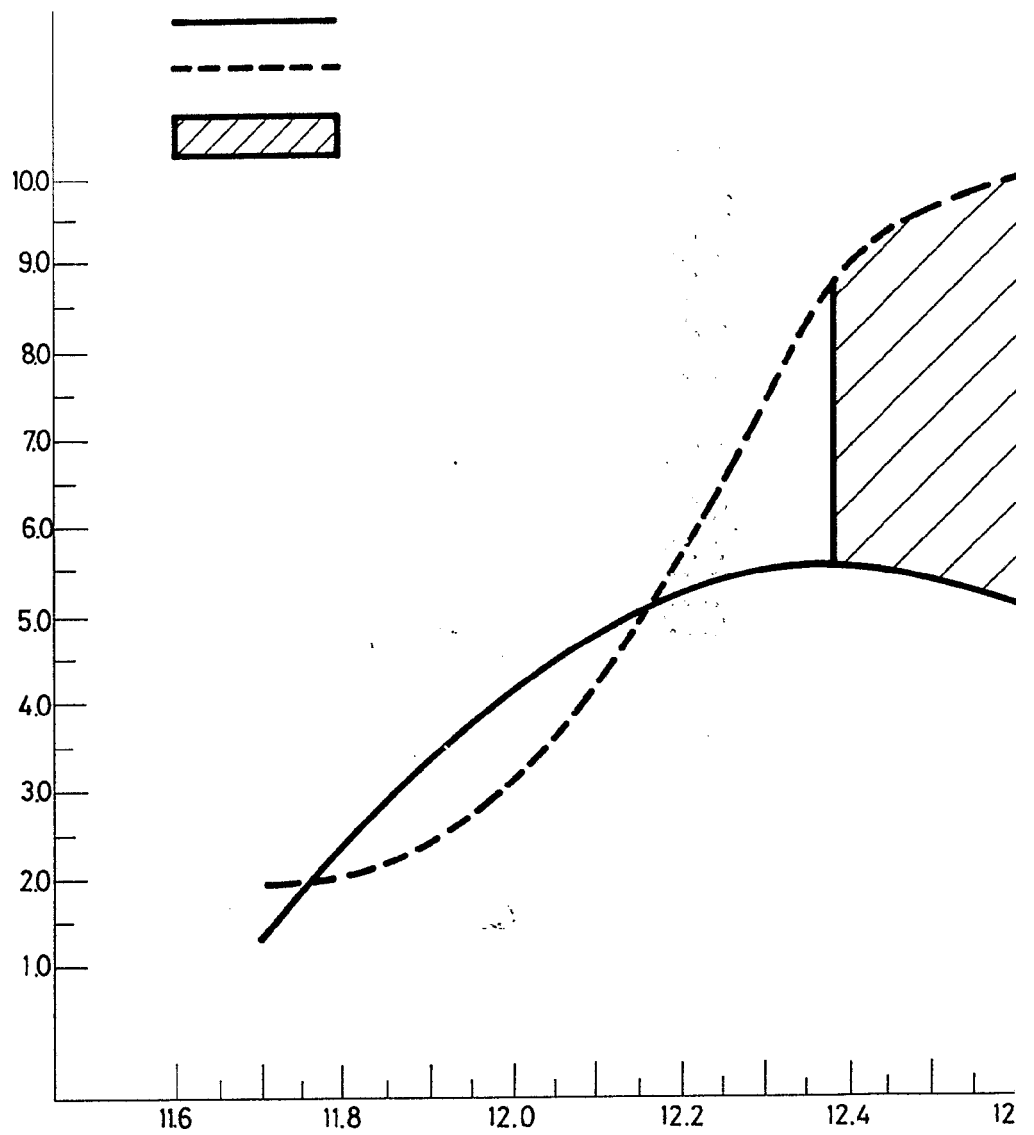
CARLOS FERNANDEZ VARELA
P.R.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Carlos Fernandez Varela'.



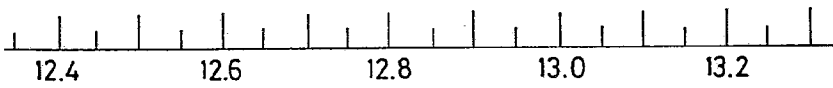
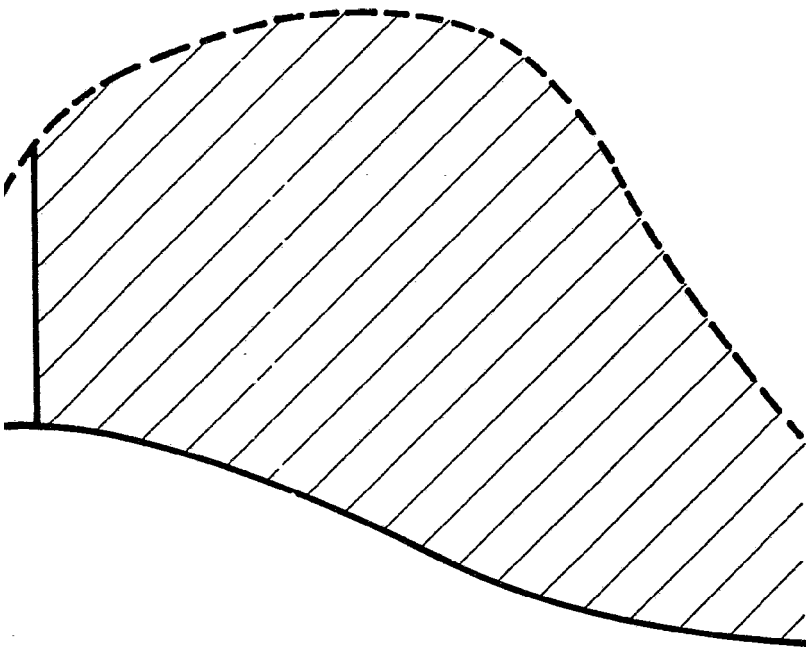
Escala variable.

Madrid, 13 septiembre, 1979
CARLOS FERNANDEZ MADRUGAS
P. P.



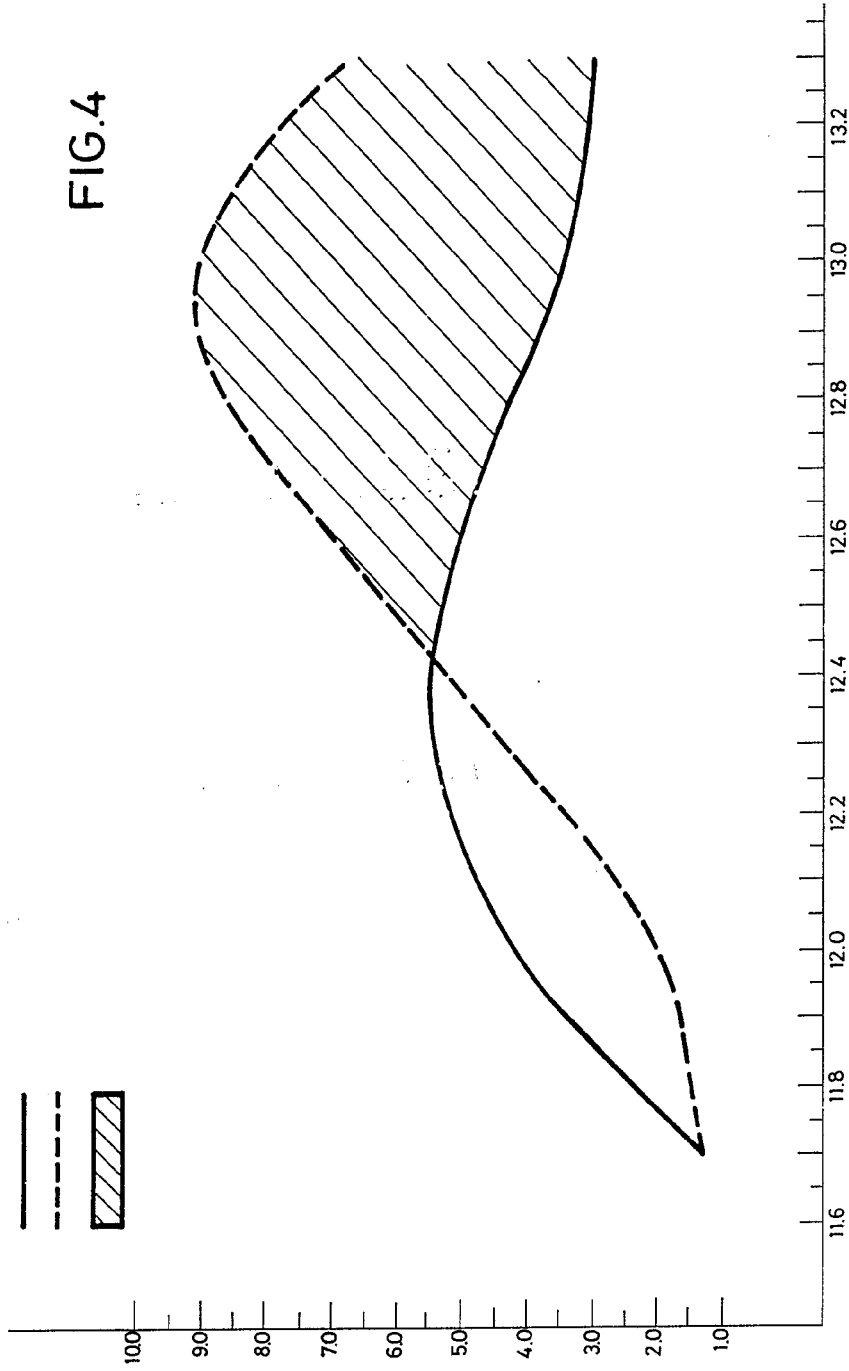
Escala variable.

FIG.3



Madrid, 13 septiembre 1979
CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P.P.

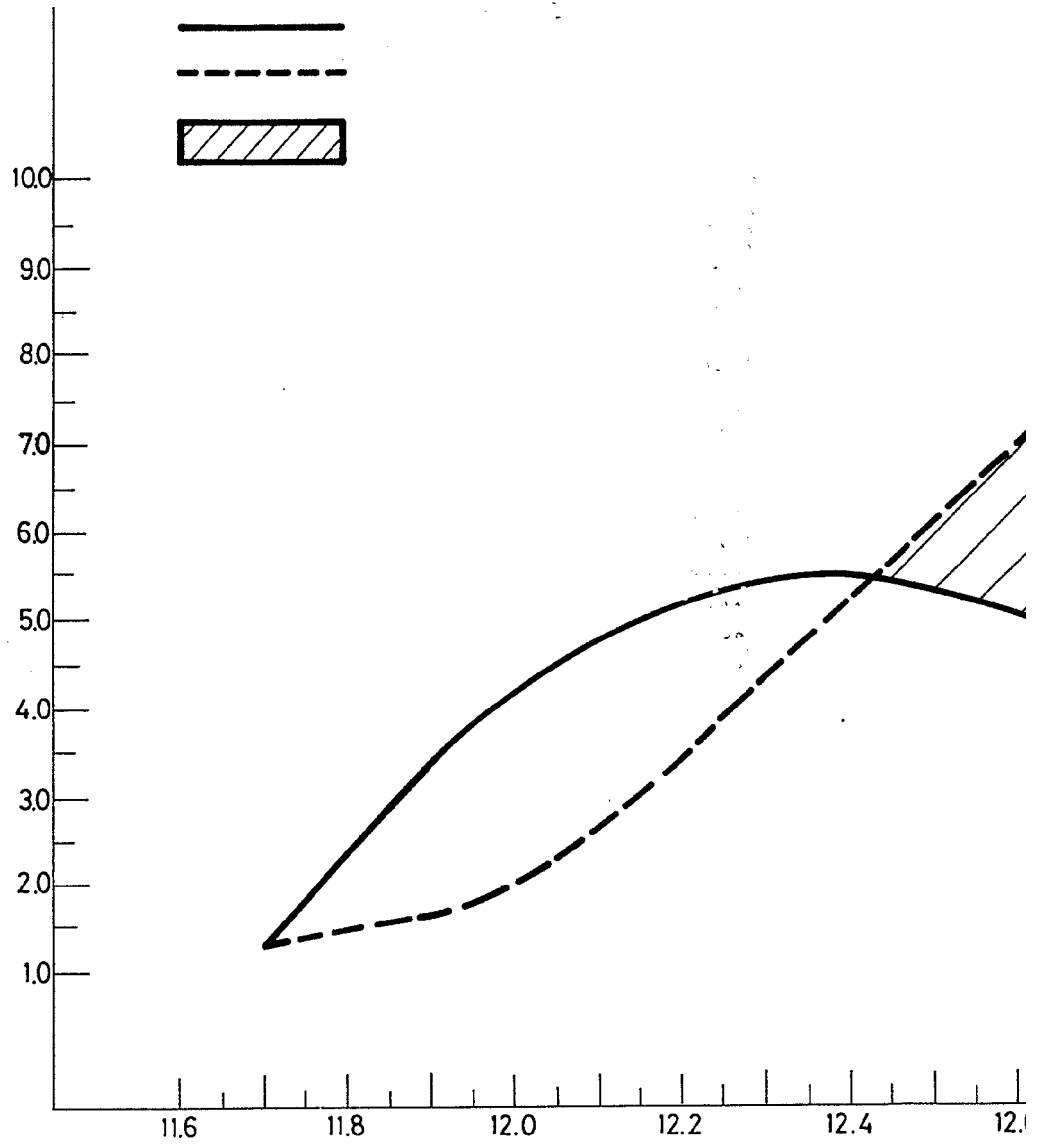
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'CARLOS FERNANDEZ CANDELAS', written over the typed name.



Escala variable.

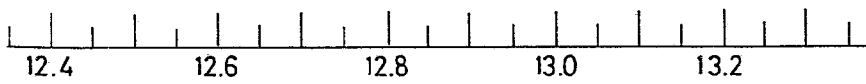
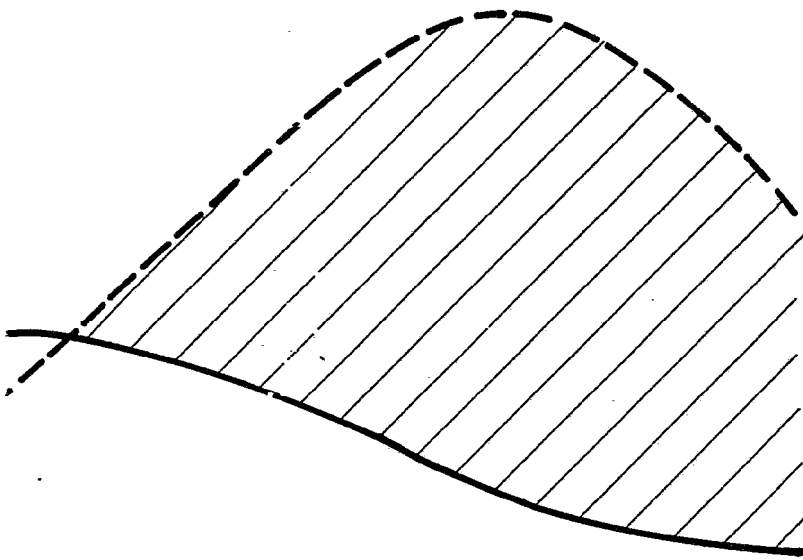
Madrid, 13 septiembre 1979
CARLOS FERRAZ DEL VANDERAS
P.F.

000

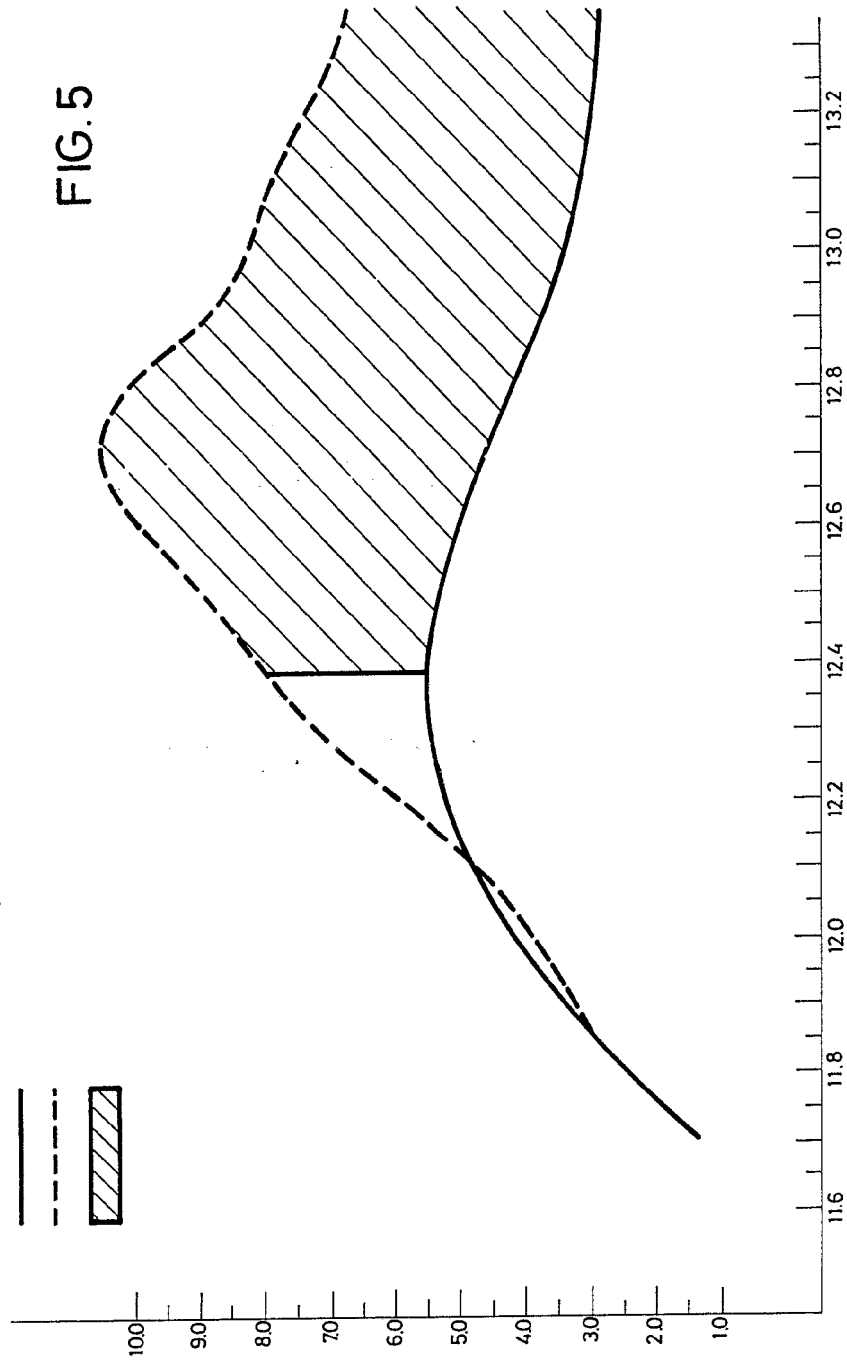


Escala variable.

FIG.4



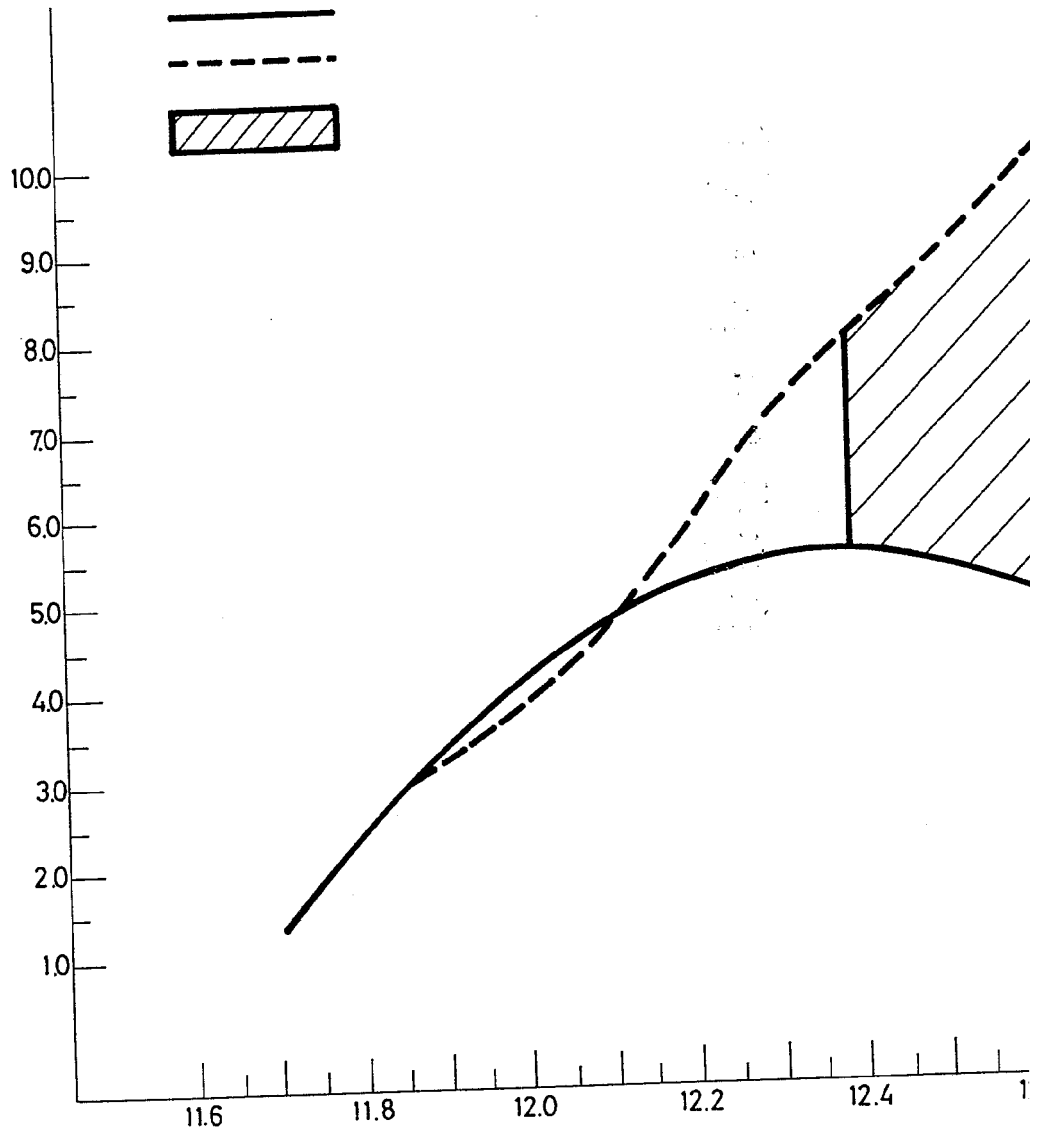
Madrid, 13 septiembre 1979
CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
P.A.



Escala variable

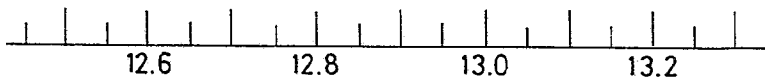
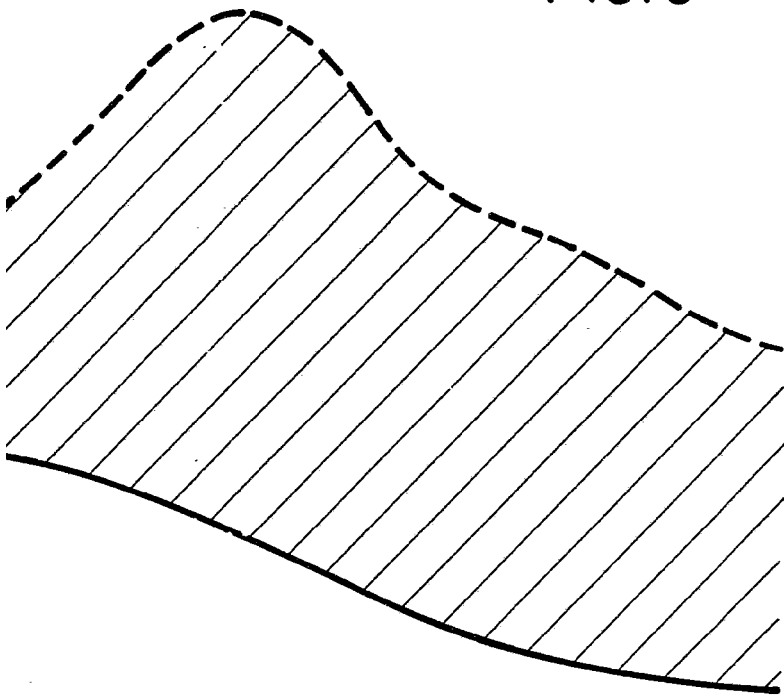
Madrid, 13 septiembre 1979
CARLOS FERNANDEZ CAÑELAS
P.A.

4 180



Escala variable

FIG. 5



Madrid, 13 septiembre 1979

CARLOS FERNANDEZ CANDELA
P.P.