



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Tecnología de los Recubrimientos Químicos de
Cobre, su Desarrollo Reciente y su Aplicación
en la Elaboración de Componentes Electrónicos

TESIS PROFESIONAL
Que para Obtener el Título de
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA

P r e s e n t a n

María Sandra Trujillo

Julio F. López Yáñez

DIRECTOR: M. C. ARTURO BARBA PINGARRON



México, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
1.0 EL COBRE Y SUS PROPIEDADES	3
CAPITULO II	
2.0 DESARROLLO DE LA DEPOSICION DEL COBRE	8
2.1 Introducci3n	8
2.2 Deposici3n electrolitica	8
2.3 Deposici3n quimica	17
2.4 Usos especiales y procesos alternativos	21
CAPITULO III	
3.0 RECUBRIMIENTOS QUIMICOS DEL COBRE	24
3.1 Materiales conductores y no conductores utilizados como sustratos	24
3.2 Papel de los componentes de la soluci3n	26
3.2.1 Fuente de iones de cobre	26
3.2.2 Agentes complejantes	27
3.2.3 Agentes reductores	28
3.2.4 Estabilizadores	29
3.2.5 Efectos de los aditivos	29
3.3 Efecto de las variables de operaci3n del proceso..	31
3.3.1 Temperatura y agitaci3n	31
3.3.2 Potencial hidr3geno (pH)	33
3.4 Equipo	35
3.5 Propiedades de los dep3sitos	35
3.6 Caracteristicas metalurgicas de los dep3sitos	36
3.6.1 Defectos	36
3.6.2 Efecto de los aditivos en microestructura.	42
3.6.3 Textura de los dep3sitos	43
3.7 Tratamientos posteriores al recubrimiento	44

CAPITULO IV

4.0 APLICACION DE LOS DEPOSITOS QUIMICOS DE COBRE EN LA INDUSTRIA ELECTRONICA	45
4.1 Introducción	45
4.2 Aplicación en la elaboración de tarjetas de circuitos impresos	46
4.3 Usos de la deposición química en la producción de circuitos integrados	54
4.4 Aplicaciones recientes	58
CONCLUSIONES	61
GLOSARIO	63
NOTAS	68
BIBLIOGRAFIA	70

I N T R O D U C C I O N

Desde hace muchos años, los materiales han sido recubiertos con diferentes fines; protección contra el medio ambiente, para proporcionarles un aspecto agradable y duradero, o con objeto de añadirle características especiales, tales como buena conductividad, ductilidad, etc. Es por ello que se han venido desarrollando nuevas técnicas para recubrir materiales, encaminadas a diversas aplicaciones en el área industrial, de las cuales, el proceso llamado "Electroless Copper" (Deposición sin electricidad) es el que más ha sobresalido en el campo de la Electrónica. También se conoce con el nombre de Deposición Química.

Este proceso tan singular se caracteriza, por no emplear corriente eléctrica para su reducción, sin embargo, presenta algunas desventajas con respecto al recubrimiento electrolítico como la menor duración efectiva del baño, una mayor inestabilidad y que se requiere un control más riguroso sobre las variables de operación que en el electrolítico.

Uno de los aspectos que hace particularmente importante a cualquier tipo de recubrimiento químico es su campo de aplicación. Así por ejemplo, en la industria electrónica la deposición química se ha convertido en un área de rápidos avances que ha influido significativamente en el desarrollo de equipos y sistemas industriales, cuyo efecto se ha extendido incluso hasta un buen grupo de aparatos de uso doméstico. Partiendo de este campo su uso se ha incorporado a muchos otros sectores industriales.

En este trabajo se presentan primeramente, las propiedades más relevantes del cobre, para dar paso, en la segunda parte, a una revisión breve del desarrollo histórico de la deposición de este metal. En el capítulo 3, se analiza con detalle el proceso químico de deposición de cobre, revisando el efecto que tienen algunos parámetros de operación. Se revisa también, la función que cumple cada componente del baño, como son la fuente de iones de cobre, los agentes complejantes, los reductores, los estabilizadores y los aditivos. El efecto de la temperatura y la agitación también es analizado, ya que son dos variables difíciles de controlar y que son de suma importancia, debido a su relación con otras como la velocidad de deposición y la estabilidad del baño.

La parte que trata del equipo es muy breve debido a que, aunque el proceso ya se aplica desde hace tiempo, este se hacía y se sigue haciendo en forma artesanal, y el desarrollo industrial se ha enfocado a la implementación de fórmulas y el proceso mismo, no así a las instalaciones y equipo necesario los cuales se diseñan por caminos diferentes y se da el caso de que no hay dos equipos iguales.

En el capítulo 4, se analiza la importancia que alcanza el cobrizado químico en la industria electrónica, particularmente su aplicación en la fabricación de tarjetas de circuitos impresos y de circuitos integrados, su evolución y las diversas técnicas de deposición de cobre sobre superficies no metálicas. Se mencionan también, las ventajas del uso del cobre con respecto a algunos otros metales. Finalmente se presentan algunos usos de los recubrimientos en la industria electrónica, se presenta el estado actual de la tecnología y se señalan sus perspectivas de aplicación.

Con este trabajo deseamos contribuir al conocimiento y la difusión de los recubrimientos químicos de cobre, a un mejor entendimiento de sus mecanismos y condiciones de operación, así como también mostrar un campo de aplicación que pueda resultar de interés para el país en función de las necesidades de competitividad que tiene nuestra industria y con la intención de posibilitar mayores aplicaciones al cobre que el país produce, ya que como sabemos es un gran productor a nivel mundial.

1.0 EL COBRE Y SUS PROPIEDADES

El cobre es conocido y utilizado por la humanidad desde la antigüedad, un poco a la vera del oro y la plata. En mayor o menor grado de aleación se usó en gran escala por los antiguos romanos en escarpas para barcos y en objetos diversos. En todas las civilizaciones se han utilizado el cobre o sus aleaciones a lo largo de su evolución. Una de las razones de este empleo es la existencia del cobre en estado casi puro, la facilidad de su extracción y su bajo calor de oxidación lo cual ha contribuido, de una manera importante, a su desarrollo metalúrgico.

Por sus propiedades, se aproxima a los metales preciosos especialmente por su excelente resistencia a los agentes corrosivos naturales. Sobre él se han realizado numerosas investigaciones, tanto por las posibilidades técnicas como por el valor estable que representa. Se añadirá que el cobre recibe su nombre en la isla de Chipre, donde este metal era muy abundante.

A partir del descubrimiento de la corriente eléctrica y el desarrollo industrial del mismo, el cobre encuentra su primordial aplicación como conductor. Indirectamente, sus propiedades conductoras de calor le abren otro importante campo de utilización: el de los materiales para intercambiadores de calor.

Hacia el año de 1925, el cobre parecía un poco relegado en composiciones y aplicaciones tradicionales, pero la competencia del aluminio y la renovación suscitada en los estudios metalúrgicos por el desarrollo de este metal han modificado esta posición.

El cobre es considerado como metal estratégico y, como otros muchos metales, juega un importante papel en una economía de guerra, así como en el plano de la expansión económica. En Francia, por ejemplo, para poder asegurar la expansión decidida en los planes de desarrollo, es tan importante disponer de cobre como de energía, y ambos deben ir juntos ya que la distribución de energía hace intervenir obligatoriamente a los conductores eléctricos.

Algunas de sus propiedades más importantes son:

Número atómico	29
Masa atómica	63.54
Isótopos naturales (núm. de masa)	63 a 65
Red cúbica de cara centrada con	$a=3.608 \text{ \AA}$
Planos de deslizamiento	[111]
dirección	$[\bar{1}01]$
Planos de maclado	[111]
Densidad relativa a 20 °C	8.92 a 8.94
Densidad relativa a 1083 °C	8.40
Punto de fusión	1083 °C
Punto de ebullición (a 760 mm Hg)	2595 °C

La conductividad eléctrica merece una mención especial ya que el cobre se toma como patrón de medida de esta propiedad. Después de la plata, es el metal mejor conductor (106 para Ag y para el cobre es de 100 1/ohms). El color del cobre es rojo, oscureciéndose al aire y ennegreciéndose por sulfuración.

El cobre tiene una excelente capacidad de deformación que se traduce en un gran alargamiento antes de la ruptura en estado de recocido y en una dureza parcial y un importante intervalo entre el límite elástico y la carga de ruptura.

En el caso del cobre, las propiedades en estado puro de colada y en estado de forjado son parecidas, a condición de que siempre que las piezas sean moldeadas tengan grano fino. Esto sólo se consigue mediante el empleo de la colada continúa. Al respecto se pueden citar las siguientes cifras:

Propiedades	Edo. puro de colada	Laminado
Límite de fluencia (MPa)	196.2	215.8
Módulo de tracción (MPa)	39.2	39.2
(%) de alargamiento	40	40 a 45
Carga de ruptura (MPa)	412-441.4	
Módulo de torsión (MPa)	41202-48069	
Coefficiente de Poisson	0.33	

El módulo de elasticidad es difícil de determinar en estado recocido, debido a que su valor es muy pequeño. Sin embargo, deformado en frío se tiene un valor de 124 096 MPa.

A partir de los 100 °C, el cobre electrolítico sufre un ablandamiento cuando el estado de permanencia a esta temperatura se prolonga y ocurre con mayor rapidez cuando pasa los

200 °C. Se observa también que el cobre puro con alta dureza, tiende a ablandarse totalmente aún desde la temperatura ordinaria.

En general, las propiedades mecánicas varían con la temperatura. Se observa que las características de los cobs mejoran con el descenso de la temperatura. En efecto, la resistencia a la tracción y el límite elástico son más elevados que a temperatura ordinaria mientras que el alargamiento, en vez de disminuir, como cabría esperar, también aumenta. La tabla 1.1 presenta las propiedades más importantes a temperatura ambiente.

TABLA 1.1 Propiedades mecánicas de los cobs a temperatura ambiente

MATERIAL			Cu electrolítico tenaz	Cu térmico de alta conductibilidad	Cu térmico tenaz	Cu exento de oxígeno
Magnitud	Unidad	Estado				
Resistencia a la tracción	Mpa	R1	215.8	215.8	215.8	215.8
		R2	225.6-255	225.6-255	--	225.6-255
		F1	265-373	265-373	265-373--	265-373
		F2	373-441	373-441	--	373-441
Límite elástico	MPa	R1	49	49	49	49
		F1	176-333	176-333	176-333	176-333
Dureza	--	R1	45	45	45	45
Brinell		F1	75-105	75-105	75-105	75-105
Resistencia al corte	MPa	F1	157	157	157	157
		R	176-196	176	176-196	176-196

R1 = Estado recocado (chapa, banda)

R2 = Estado recocado (alambre)

F1 = Estado de forja

F2 = Estado de forja (alambre)

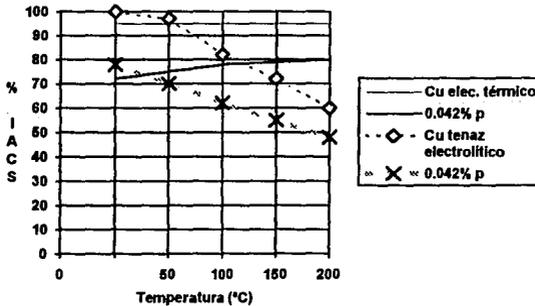


Fig. 1 Influencia de la temperatura sobre las conductividades eléctrica y térmica de los cobs.

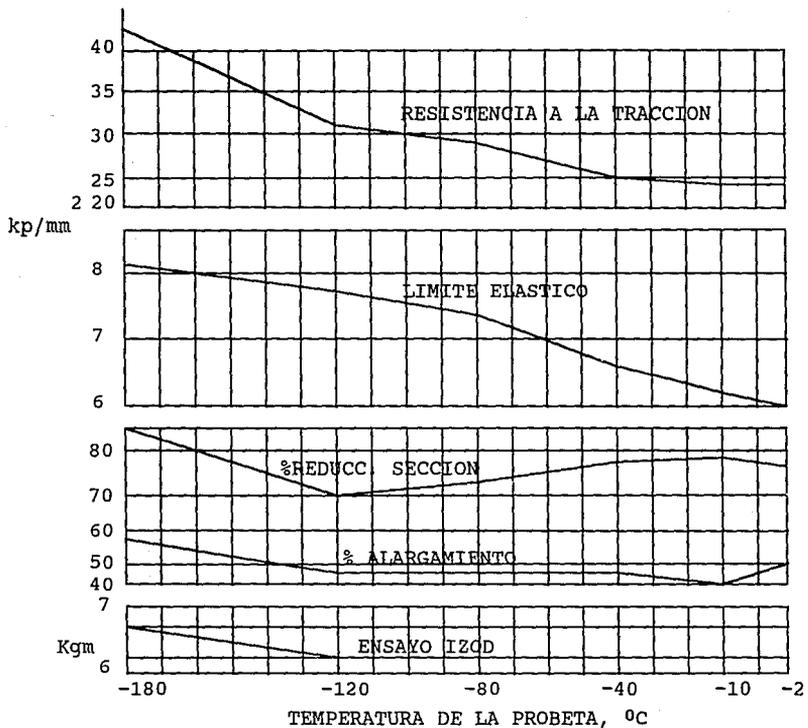


Fig.2 Propiedades mecánicas del cobre recocido a bajas temperaturas.

Así mismo, el empleo del cobre no sólo se limita a temperaturas similares a la del nitrógeno líquido, sino que se también se emplea con éxito a temperaturas mucho más bajas, próximas al cero absoluto, donde sus características son todavía mejores.

Por otra parte, a temperaturas elevadas la conductividad eléctrica del cobre decrece, y por el contrario, a bajas temperaturas aumenta considerablemente. Estos valores se indican como ejemplo, pero pueden variar también con el grado de pureza como se muestra en las *fig.* 1 y 2, así como en la tabla 1.2.

TABLA 1.2 Propiedades mecánicas de los cobses a baja temperatura (chapa)

MATERIAL			Cu electrolítico tenaz	Cu térmico de alta conductibilidad	Cu térmico tenaz	Cu exento de oxígeno
Magnitud	Unidad	Estado	a -196°C	a -196°C	a -196°C	a -196°C
Resistencia	Mpa	R	353	353	353	353
a la tracción		F	382	382	382	363-471
Límite elástico	MPa	R	68	68	68	59-73
		F	255	255	255	186-216
Alargamiento	%	R	57	57	57	58-68
		F	45	45	45	43-62

R = Estado recocido

F1 = Estado de forja (reducción 5-7% en frío)

Las propiedades del cobre permanecen satisfactorias hasta los 150 °C, al rebasar esta temperatura las características mecánicas disminuyen rápidamente y el metal sufre un aumento en el tamaño de grano. En la *fig.* 3 y la tabla 1.3 se resumen las propiedades del cobre a temperaturas elevadas.

TABLA 1.3 Propiedades mecánicas de los cobses a temperatura elevada

MATERIAL			Cu electrolítico tenaz	Cu térmico de alta conductibilidad	Cu térmico tenaz	Cu exento de oxígeno
Magnitud	Unidad	Estado	a 200°C	a 200°C	a 200°C	a 200°C
Resistencia	Mpa	R	157	157	157	157
a la tracción		F	171	171	171	157
Límite elástico	MPa	R	59	59	59	64
		F	142	142	142	127
Alargamiento	%	R	57	57	57	57
		F	34	34	34	45

R = Estado recocido

F1 = Estado de forja

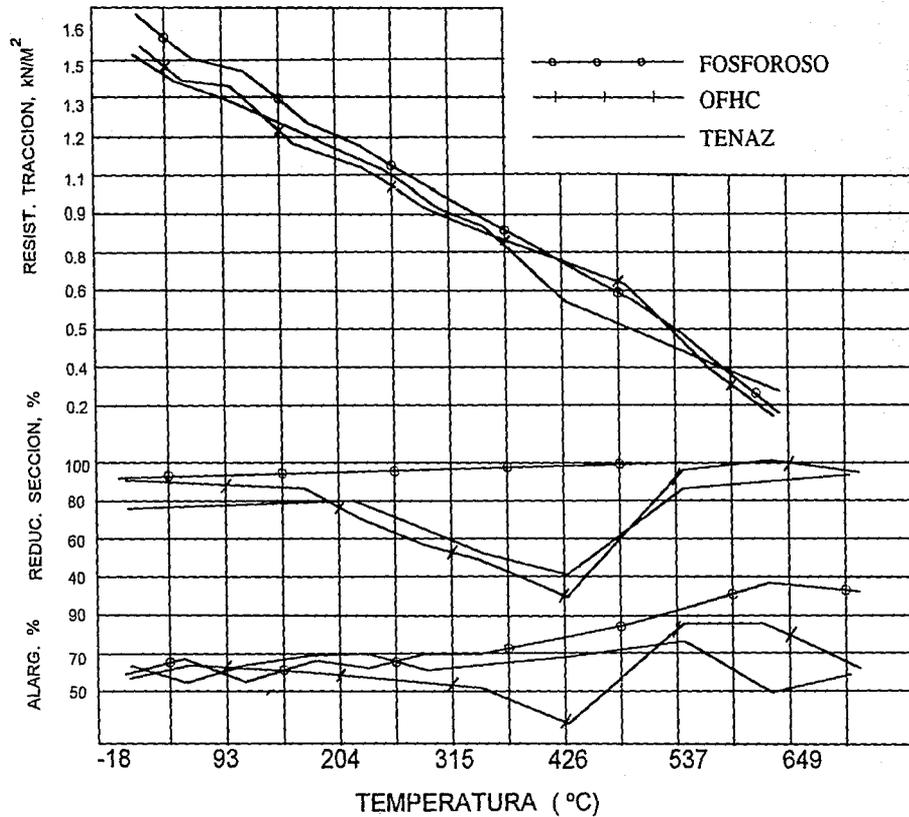


Fig.3 Propiedades mecánicas del cobre a temperatura elevada.

Por otro lado, el aspecto de la soldadura es un punto también importante, los métodos más adecuados son: soldadura blanda (con estaño), soldadura fuerte y soldadura por fusión. El cobre con alto contenido de fósforo se caracteriza por su buen comportamiento ante atmósferas de soldadura débilmente oxidantes, debido a la presencia del fósforo residual que actúa como desoxidante. Por el contrario, el cobre con bajo contenido de fósforo exige una atmósfera neutra o reductora.

De igual manera, los cobs que contienen oxígeno se comportan en forma inadecuada para la soldadura autógena, ya que sufren fragilización. La tabla 1.4 resume las características de soldabilidad, así como diversos procedimientos de unión para los diferentes tipos de cobre.

TABLA 1.4 Capacidad de los cobs para los diversos procesos de unión por soldadura

MATERIAL	Cu electrolítico tenaz	Cu térmico de alta conductibilidad	Cu térmico tenaz	Cu exento de oxígeno
Tipo de soldadura	excelente	excelente	excelente	excelente
Blanda	buena	buena	buena	excelente
Fuerte	no se recomienda	no se recomienda	no se recomienda	regular
Oxiacetilénica	regular	regular	regular	regular
Al arco, con electrodo de carbón	regular	regular	regular	regular
Al arco, en atmósfera inerte	regular	regular	regular	buena
Al arco, con electrodo revestido	no se recomienda	no se recomienda	no se recomienda	no se recomienda
Por resistencia: por puntos y continua	no se recomienda	no se recomienda	no se recomienda	no se recomienda
Por resistencia a tope	buena	buena	buena	buena

R = Estado recocido

F1 = Estado de forja (reducción 5-7% en frío)

2.0 DESARROLLO DE LA DEPOSICION DE COBRE

2.1 INTRODUCCION

Los recubrimientos de superficies se han venido utilizando durante miles de años con un incremento gradual en su consumo a medida que la civilización se ha ido desarrollando. Antigüamente se aplicaban recubrimientos decorativos para los barcos, utensilios, instrumentos musicales y templos; usando el hierro, el minio, así como el carbonato de cobre. Para fines del siglo XVIII, ya se había generado la corriente eléctrica por primera vez, mediante el conocido método de sumergir placas de zinc y de cobre en ácido sulfúrico diluido. Durante mucho tiempo fue ésta la única fuente de corriente disponible en las primeras investigaciones sobre electrodeposición; de este modo, se desarrolló la práctica y la técnica de la deposición de los metales, antes de que la ciencia explicara el fenómeno. Fue entonces, en 1833, cuando Faraday formuló las leyes de la electrólisis que permitieron la primera demostración cuantitativa de una manifestación eléctrica.

2.2 DEPOSICION ELECTROLITICA

El proceso de deposición electrolítica es, en general, un grupo de transformaciones químicas producidas por corriente eléctrica. Se lleva a cabo mediante un mecanismo llamado "conducción electrolítica", el cual se caracteriza porque el movimiento de la corriente siempre va acompañado de movimiento de materia. Cuando la corriente abandona el electrolito, no puede llevarse la materia consigo, y por tanto la deja en libertad.

En sí, la manera en que se realiza este tipo de deposición depende de los siguientes elementos básicos:

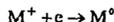
mientras que en el cátodo la corriente eléctrica sale del líquido y al no poderse llevar la materia consigo la deposita en la superficie metálica, la corriente continúa circulando por el hilo de contacto hasta cerrar el circuito eléctrico.

Sin embargo, la acción química se produce tan sólo en los electrodos. Las cantidades de emigración y descarga iónica, que implican transformaciones químicas, están asociadas a las leyes de Faraday. Pero esto no es todo lo que se puede decir de la deposición electrolítica, su aplicación está basada en un conjunto de conceptos y reglas perfectamente establecidas como se menciona a continuación.

POTENCIAL DE ELECTRODO

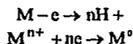
Los metales se degradan inexorablemente con el tiempo de muy diversas formas, o simplemente se disuelven en su totalidad en el medio que los envuelve. Cada metal tiene una fuerza impulsora diferente para disolverse, la cual se mide con un voltaje. El metal absorbe y almacena una determinada cantidad de energía, cuyo valor está relacionado con la cantidad de energía que se empleó para su obtención a partir de su mineral base, por consiguiente para cada metal-solución hay un potencial específico, teniendo condiciones estándar, cuando ambos potenciales son iguales.

Sin embargo, cuando la concentración en el potencial electrolítico es menor que un mol, la fuerza impulsora para disolverlo será mayor debido a que hay menos iones disponibles para la reacción inversa;



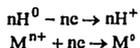
Y si la concentración es mayor que un mol, el voltaje impulsor será correspondientemente menor. Es importante hacer notar que el cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial de celda generado, de la siguiente manera:

1) Si el metal es más reactivo que el hidrógeno, para reacciones de semicelda



se desarrollan potenciales negativos.

2) Si el metal es menos reactivo que el hidrógeno:



desarrollan potenciales positivos.

En los conductores electrolíticos se produce transferencia de masa en donde se dan reacciones químicas. En cada límite electrónico, si el flujo de electrones generados se produce en la reacción de disolución se provoca una oxidación. La reducción es una reacción química en la interfase donde la finalidad es suministrar hidrógeno o eliminar oxígeno.

Todas las transformaciones electroquímicas deben ser consideradas como reacciones de oxidación-reducción, ambas cantidades son cualitativamente equivalentes.

POLARIZACION

Cuando a través de la separación entre un electrodo y una solución circula una corriente intensa, la diferencia de potencial entre una y otra difiere del valor de equilibrio y la diferencia entre estos dos valores es a lo que se le llama polarización.

Cualquier desviación que haya de la condición de equilibrio desplazará el potencial de electrodo y entonces modificará las velocidades de la electrodeposición, tanto anódicas como catódicas.

La polarización puede surgir por deficiencia del abastecimiento de reactivos o exceso de productos que toman parte de una reacción electroquímica denominada como polarización por concentración, y la polarización por activación, provocada por un lento paso de transferencia de carga. Los efectos de la polarización pueden contribuir considerablemente en el carácter de los depósitos obtenidos. Por ejemplo, si aumenta el valor de la densidad de corriente, la concentración de iones en la película que envuelve al cátodo tenderá a disminuir.

SOBRETENSION

La variedad de metales que se utilizan como cátodo en los procesos de recubrimiento influye seriamente en el caso de que el metal base sea más electronegativo que el que va a depositarse.

A la diferencia entre el potencial de electrodo necesario para producir el paso de la corriente y el valor de equilibrio al no pasar corriente alguna se le llama sobretensión.

BAÑOS ELECTROLITICOS

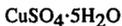
Existen fórmulas referidas específicamente a un baño en particular, las cuales pueden o no contener ácidos, cloruros, iones complejos, sales, agentes aditivos, agentes humectantes y en ocasiones cumplen más de una función, en realidad todo constituyente de un baño sirve para un propósito definido y debe estar presente siempre en la preparación más favorable a la finalidad que se le asigne, ya que se ha comprobado mediante la experiencia que cualquier solución empleada para un depósito cualquiera va a tener sus propias características y variables. Por lo menos esto era en el pasado, ya que actualmente lo que se hace es el estudio y control de los métodos y recetas.

Solamente a través de la práctica se tendía a lograr un baño eficaz. Sin embargo, es necesario conocer nuestras limitantes y requerimientos en cada tipo.

En cualquier proceso electrolítico se necesita un depósito de cristales finos de gran tenacidad y adherencia. La regulación de las condiciones de trabajo más eficaces, desde un punto de vista económico, es igual para muchos procesos electrolíticos, ya que las soluciones se agitan, calientan, filtran, enfrían, etc. con los mismos dispositivos y mecanismos utilizados para otras sustancias. Resulta pues, que en ocasiones es conveniente generalizar sobre el efecto que producen algunos parámetros en cualquier tipo de recubrimiento electrolítico.

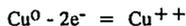
Existen muchos baños de cobre que deben su nombre a las condiciones bajo las que trabajan, así por ejemplo se mencionan los siguientes que también son los más comerciales:

Baños ácidos de cobre: Desde los inicios de la electrólisis comercial se ha efectuado la deposición de cobre empleando sulfato de cobre, el cual aporta los iones del metal que se deposita y generalmente se añade en forma de sal:



La función del ácido en el electrolito consiste en disminuir la resistividad y la concentración iónica del cobre Cu^{++} , además de incrementar la corrosión del ánodo. Los iones de cobre emigran al cátodo de donde toman las cargas negativas, que se encuentran con electrones convirtiéndose en átomos neutros para luego depositarse.

Por otra parte, en el ánodo, los iones SO_4 se asocian a los iones de cobre formados a expensas del ánodo mismo, la formación se debe a que en el electrodo los electrones se desprenden de los átomos neutros saliendo del sistema vía ánodo propiciando una reacción anódica:



Por lo que se refiere a los materiales catódicos, a causa de la acidez que contiene el baño y la tendencia a la descomposición que tiene el sulfato, es difícil cobrizar directamente, a excepción de los latones y demás aleaciones de cobre, que son las que pueden resistir la acción química del baño, para los demás metales base deben tratarse previamente para conseguir superficies conductoras.

Uno de los defectos más comunes en esta clase de electrolito es la aparición de una película pulverizada oscura ocasionada por un exceso de corriente para el estado de movimiento de la solución. Por otro lado, los ánodos tienden a oscurecerse a consecuencia del óxido de cobre, pero si el ánodo permanece brillante es señal de que hay exceso de acidez, no obstante, si se pretende un elevado poder de penetración es necesario agregar ácido.

Baños de fluorobato de cobre: Este tipo de baño es similar al anterior, se ha demostrado que permite la utilización tanto de densidades de corriente más altas como de voltajes, lo que trae como consecuencia que la resistividad sea mayor. Sin embargo, si en el baño se presenta un exceso de ácido fluorobórico liberado (menor de 2 g/l), su límite de densidad de corriente disminuye. El fluorobato de cobre es de fácil descomposición por lo que es necesario adicionarle ácido bórico para estabilizarlo.

El carácter del depósito es influenciado por las concentraciones del ácido libre, la temperatura, la densidad de corriente del cátodo y la naturaleza y grado de agitación. Un depósito con buena superficie, sin rugosidad y con un espesor de 50 micras o más, puede producirse sin agentes adicionales.

Baños alcalinos de cobre: Cuando se requieran propiedades en un cobrizado que no se logran en el baño ácido, como por ejemplo un baño que actúe con una actividad de limpieza apreciable sobre la superficie del sustrato, se recurre al baño alcalino.

Un tipo de baño alcalino es aquel elaborado a base de pirofosfato de cobre. Los depósitos de cobre que se usan en aplicaciones decorativas, por ejemplo, se obtienen a partir de baños de este tipo. La adición de amoníaco ayuda a la corrosión del ánodo y contribuye al desarrollo del brillo del depósito y control del pH. Si se tiene un pH alto ocasionará una reducción en la corrosión del ánodo, pero si por el contrario es bajo disminuirá el poder de penetración. El pirofosfato de cobre se ha empleado como constituyente esencial de soluciones dotadas de características de rápida deposición, debido a su gran rendimiento de corriente, alto grado de insensibilidad a las impurezas y a la producción de depósitos de fina textura con un brillo excelente.

Una ventaja posterior ha consistido en la adición de nitrato de cobre, con lo que se logra duplicar la densidad de corriente, que el acabado sea dúctil y que se mejore el poder de penetración.

Baños de cianuro: Para la deposición de capas de fijación, desde hace tiempo se utilizan los baños alcalinos de cianuro de cobre. Además de la facilidad que tiene el cobre para depositarse de esta manera, los baños originales de cianuro se distinguen por un componente bajo en metal y elevado en cianuro libre, donde la concentración de cianuro se encuentra excedida de la calculada para formar un ión complejo especificado con un metal presente en la solución.

Los electrolitos cianurados deben ser alcalinos para evitar la formación del ácido cianhídrico, y generalmente producen dos efectos; el primero es que absorben rápidamente dióxido de carbono formando carbonatos, y el segundo, que tienden a pasivar los ánodos solubles con bastante facilidad. Cabe mencionar que existen tantos nombres de baños como pueda ocurrírsele a quien los desarrolle, sin embargo todos tienen parámetros muy similares a los anteriores con algunas variantes, por tal motivo no se mencionan.

EFEECTO DE ALGUNOS PARAMETROS

Las variables de temperatura, densidad de corriente y agitación están correlacionadas con el funcionamiento del recubrimiento electrofítico, de modo que se acostumbra controlar estrechamente a las tres a través de la estandarización de los instrumentos. Así, el aumento de la temperatura y la agitación permite en general, obtener eficiencias de corriente más elevadas y emplear mayores densidades de corriente. Es buena práctica trabajar con los valores más altos de temperatura y densidad de corriente, pero que sean compatibles con las limitaciones impuestas por la calidad del depósito requerida.

La densidad de corriente es importante para una adecuada deposición ya que está referida a la superficie útil del electrodo. La máxima densidad de corriente permisible para una deposición adecuada a cualquier elemento, sólo puede ser determinada después de un estudio experimental de los factores que intervienen. Se sabe, por ejemplo, que la agitación rápida del electrólito o el movimiento de los electrodos permite una densidad de corriente superior, y lo mismo sucede con una concentración más alta de sal disuelta, así como también, la presencia de pequeñas cantidades de ciertas sustancias añadidas, como peptona o cola, que facilitan un depósito coherente.

El aumento de la densidad de corriente eleva la capacidad de producción y disminuye el capital invertido en las instalaciones así como el espacio ocupado por unidad de producción. Sin embargo, si se aumentara más la densidad de corriente, aumentaría también el voltaje y las pérdidas por contacto, por lo que disminuye el rendimiento energético. Para cada proceso, la densidad de corriente óptima resulta de la discriminación de muchos factores tales como el costo del fluido, gastos de fabricación, valor del material obtenido, consumo de energía por unidad de producto terminado, etc.

El aumento en la temperatura hace crecer la conductividad del electrólito, así como la disolución del ánodo, lo que produce un descenso en la polarización y una caída de voltaje. También, el aumento de la temperatura estimula el crecimiento de los cristales más que la formación de nuevos núcleos. El aumento de la conductividad, da por resultado un descenso de la concentración de corriente en los puntos salientes del cátodo, de modo que sus irregularidades se desarrollan con menor rapidez que a temperaturas bajas. Cuando la

polarización varía en razón directa con la densidad de corriente, y ya que el aumento de la temperatura reduce esta polarización, puede resultar favorecida la formación de nódulos, de manera que puede tenerse una densidad de corriente más elevada para el mismo valor de la polarización.

La mayor parte de los baños electrolíticos requieren purificación y filtración cuando se les prepara al principio. En particular, en los recubrimientos de abrillantado se requiere tanto filtración continua, como filtración periódica, de lo que se concluye que los filtros son esenciales en cualquier recubrimiento electrolítico.

La concentración de iones del metal en un electrólito, queda afectada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización, por la temperatura, por la presencia o ausencia de iones comunes o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos, los cuales originan iones del metal por procesos secundarios. La adición de iones comunes produce un cambio relativamente ligero en las concentraciones del metal, sobre todo en las soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que puedan añadirse; de igual forma, la formación de iones estables complejos reduce notablemente la concentración de iones del metal.

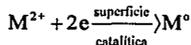
El metal contenido es provechoso, pero la concentración del ión metálico adyacente al cátodo es esencial. Si la concentración de iones es pequeña aumentará el poder de solución donde los depósitos llegan a penetrar en partes interiores y profundas de la pieza a recubrir. No obstante, el contenido del metal es proporcional a la concentración iónica. Al agregar más concentración del metal, el depósito será mayor, pero la eficiencia catódica disminuirá.

El pH, un parámetro también importante, de un electrólito que precipita un metal, influye notablemente en la naturaleza y aspecto del depósito, así como en el rendimiento de corriente. El pH del baño puede ser tan elevado esto es, tan alcalino, que existan condiciones de disolución semejantes en condiciones operatorias muy deficientes. En los procesos electrolíticos, a medida que el electrólito va siendo agotado (disminución de la concentración), aumenta el pH; de modo que el depósito se produce para un amplio margen de condiciones. La disminución del pH (aumento de la acidez), influye favorablemente en el aumento de la conductividad y aumenta la polarización del depósito. Con esto se evita la precipitación de sales básicas pero se favorece el desprendimiento de hidrógeno.

2.3 DEPOSICION QUIMICA

Originalmente, se le dió el nombre de "Electroless Plating" a un método de recubrir objetos sin el empleo de electricidad el cual fue desarrollado por los científicos A. Brenner y G. Riddell [1]. El experimento consistió en recubrir un cuerpo metálico con una aleación amorfa de níquel, por medio de una reducción autocatalítica controlada de los iones Ni^{++} en la superficie del metal base usando aniones de hipofosfito $(H_2PO_2)^-$ en un medio acuoso, sin el empleo de una fuente externa de corriente eléctrica. El término se utiliza para referirse a la formación continua de depósitos metálicos desde soluciones acuosas sobre cuerpos sólidos, a través de reacciones redox autocatalíticas.

La característica del recubrimiento es la reducción selectiva de los iones metálicos sólo en la base de un sustrato catalítico (metal base) sumergido en una solución acuosa y por la deposición continua de ese sustrato a través de la acción catalítica del depósito mismo. Un agente químico reductor en solución surte los electrones para llevar al metal a la forma elemental:



en donde $2e$ son los electrones aportados por el agente reductor.

Sin embargo, como indica la reacción, la acción de reducción ocurre sobre la superficie catalítica. Esto es evidente, ya que una vez que la deposición es iniciada en la superficie, el metal existente depositado debe actuar por sí solo como catalizador para que la deposición continúe. Usualmente los depósitos han sido producidos con níquel, paladio, cobre, oro, plata, y una variedad de aleaciones incluyendo uno o más de estos metales.

Los depósitos pueden ser producidos incluso sobre materiales propiamente no conductores, el agente reductor está presente en todos los lugares del baño, donde cualquier elemento catalítico es suficiente para iniciar la deposición. Los agentes de reducción química que han tenido éxito en los recubrimientos sin electricidad incluyen hipofosfito, formaldehído, hidrazina, boruro, aminoboranos y ciertos derivados de éstos.

Este tipo de recubrimientos no debe ser confundido con una deposición de desplazamiento electroquímico, donde la disolución del metal base está recubriendo a la pieza; o con un proceso de reducción química homogénea en donde la deposición ocurre indiscriminadamente sobre cualquier objeto en contacto con la solución.

Para promover el depósito sobre una superficie metálica, también se puede utilizar un proceso de reducción acuosa en el cual el metal se deposita a partir de la solución bajo una acción catalítica.

El níquel es el metal que más se deposita por este método, sin embargo, otros metales se han depositado químicamente en especial como fase previa al recubrimiento de plásticos del electroacabado convencional, esto significa que debe haber en la solución un agente reductor capaz de reaccionar espontáneamente, al igual que un catalizador, aunque frecuentemente la superficie misma es su propio catalizador. El agente reductor más usado en este tipo de baños es el formaldehído, pero como la fuerza reductora de este se debe a la alcalinidad, el baño debe operar a un pH alrededor de 11 lo cual se logra mediante el empleo de hidróxido de sodio. En este caso el sulfato cúprico es quien provee los iones de cobre, también se utilizan agentes complejantes o quelantes como el tartrato para prevenir la precipitación del hidróxido de cobre. Estos puntos se tratarán con más detalle en el siguiente capítulo.

Así pues, se podría decir que la deposición química se refiere a la reducción química o catalítica de iones metálicos acuosos para recubrir un sustrato base. El proceso difiere del plasmado por inmersión en que la deposición del metal es autocatalítica o continua.

Los componentes de un baño químico incluyen una solución acuosa de iones metálicos, catalizadores, agentes reductores, agentes complejantes y estabilizadores del baño, operando en un rango específico de concentración de iones metálicos, de temperatura y de pH.

El baño químico provee un depósito que sigue exactamente todo el contorno del sustrato, sin poner demasiado en los extremos y en las esquinas, de manera que un extremo agudo recibe el mismo espesor de depósito que un hueco ciego.

El sustrato base a ser recubierto debe ser natural o artificialmente catalítico. Cantidades pequeñas del metal para el recubrimiento (por ejemplo Ni, Cu) catalizarán ellas mismas la reacción, de modo que la deposición es autocatalítica después de que las superficies originales son cubiertas. Entonces la deposición química continúa, ocasionando que los iones

metálicos y el agente reductor sean repuestos. No obstante, si se encontraran burbujas de aire o gas atrapadas en un hueco o en una cavidad que da hacia abajo, esto podría evitar la deposición química en estas áreas.

En la deposición química, los iones metálicos son reducidos a metal por la acción de los agentes reductores, los cuales son simples donadores de electrones. El catalizador es la sustancia, en este caso la pieza de trabajo o superficie metálica, que acelera la reacción química de deposición, permitiendo la oxidación del agente reductor.

La concentración de iones de metal y reductores debe ser controlada estrechamente para mantener proporciones adecuadas y el balance de la reacción química general del baño de deposición. La velocidad de deposición del recubrimiento químico es controlada por la temperatura, el pH y la concentración de iones de metal-reductores. Cada una de las reacciones de deposición particulares tiene rangos óptimos en los cuales debe operar el baño (tabla 2.1). Los agentes complejantes actúan como un amortiguador para ayudar a controlar el pH y mantener el control de los iones "libres" de la sal de metal disponibles para la solución, permitiendo así la estabilidad de la misma. El estabilizador actúa como un inhibidor catalítico, retardando la descomposición espontánea del baño. Algunos estabilizadores son usados sobre 10 ppm, ya que un baño químico tiene una tolerancia máxima para un estabilizador dado. El uso excesivo de los materiales estabilizadores puede originar una disminución en la velocidad de deposición, en la vida del baño y dar lugar a propiedades metalúrgicas de los depósitos muy bajas.

TABLA 2.1 Componentes y parámetros de operación típicos en un baño para deposición química

Material	Temperatura	pH	Vel de dep. tasa/hr	Sales de metal	Reductor	Complejante	Estabilizador	Ajuste de pH
Cobre	26°C-70 °C	9-13	1-7.5µm	Sulfato de sodio	Fomato	Sal de Rochelle	Acido tioglicólico	Acido clorhídrico
				Acetato de cobre	Formaldehído	EDTA	MBT	Acido sulfúrico
				Carbonato de cobre	DMAB	Hidróxido de amonio	Tiourea	Hidróxido de sodio
				Formato de cobre	Hipofosfito de sodio	Acido Pirídico 3-sulfónico	Cianuro de sodio	Hidróxido de potasio
				Nitrato de cobre	Sulfato de hidrazina	Tartrato de potasio	Oxido de Vanadio	

Un científico estadounidense de nombre Cahill [2], se basó en la concentración relativa de soluciones alcalinas de tartrato cúprico-formaldehído con las siguientes composiciones para mejorar los espesores de los depósitos:

TABLA 2.2 Composición base para baño químico propuesta por Cahill

ELEMENTO	CONCENTRACIONES		
	MOLARES		
Cobre (divalente)	0.12	0.11	0.13
Tartrato	0.35	0.28	0.23
Hidróxido de sodio	1.25	0.50	0.57
Formaldehído	0.36	1.20	2.40
Carbonato	0.30	0.30	--
Silicato de sodio	--	--	0.58
Operando a:			
Vel. de recubrimiento (mm/min)	0.0017	0.020	0.014
Temperatura (°C)	25	90-100	50

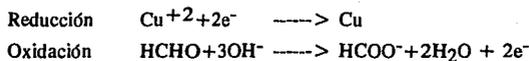
Posteriormente, Saubestre [3] presentó una revisión de este método para espesores desde 1mm en los depósitos y Fehling [4] presentó la siguiente modificación a ella:

(a) Sal de Rochelle	170 g/l
Hidróxido de sodio	50 g/l
Sulfato de cobre	35 g/l
Sosa comercial	130 g/l
Tetrasodio EDTA	20 g/l

(b) Formaldehído	37 % en peso
------------------	--------------

Para depósitos de cobre con velocidades de 1-1.2 mm/hr a temperatura ambiente, se utiliza una mezcla de cinco partes por volumen de (a) con una parte de (b).

De acuerdo a Macneill [5], la reacción de la deposición química en este tipo de soluciones se expresa por:



en forma global se tiene:



El tipo de depósitos obtenidos mediante este proceso es de apariencia áspera y oscura, por lo que no son muy usados para fines decorativos. Además, la duración de estos baños es de sólo tres horas, esto se debe principalmente al desgaste de la solución por la deposición de partículas de cobre que se interrumpe, aparte de la que se recubre, esto posiblemente puede ser atribuido a la reacción de los iones de cobre con el formaldehído, reduciendo el óxido cuproso a cobre.

La duración de la solución se puede prolongar adicionando un ácido amino-alcohol. Agregando un agente humectante como el lauril sulfato de sodio (0.01 %) al baño recubierto, se tiene una fuente de activación.

2.4 USOS ESPECIALES Y PROCESOS ALTERNATIVOS

A) COBRE ELECTROPLAQUEADO EN LA CEMENTACION SELECTIVA DEL ACERO

Los recubrimientos de cobre, desempeñan un papel importante en el proceso de cementación selectiva del acero, ya que en muchos casos se requiere que algunas partes conserven su condición inicial relativamente blanda para que puedan maquinarse después del proceso de endurecimiento. Para ello, dichas partes se someten a un electrorrecubrimiento de cobre antes de que se introduzcan en la mezcla de cementación, protegiendo con un compuesto orgánico las áreas que se desean cementar, el cual en la cementación se eliminará y permitirá el endurecimiento selectivo deseado.

Se sabe que cualquier recubrimiento que impida el acceso del gas de cementación a la superficie de acero bajo él funciona, pero el cobre así depositado es el más adecuado por su relativa baja porosidad y mayor punto de fusión.

B) PROCESO MECANICO DE RECUBRIMIENTO DE COBRE

Este proceso se ha desarrollado para recubrir acero con cobre a partir de un lingote o tocho compuesto o doble, constituido por un núcleo de acero y una envoltura de cobre, la cual se lamina o se estira hasta alcanzar la forma deseada, obteniéndose un recubrimiento de cobre más impermeable que el resultante con un electrodepositado de espesor similar.

Se han propuesto varios métodos para la preparación del tocho doble, uno de ellos consiste en calentar un tocho de acero, que fue sometido previamente a una operación de limpieza adecuada, y sumergirlo por un lapso breve de tiempo en un baño de cobre fundido para formar una capa de aleación muy delgada y uniforme sobre toda la superficie y, posteriormente, a una temperatura menor para moldear el cobre fundido alrededor del tocho. La colada se realiza empleando un molde especial.

En otra técnica, el cobre fundido es colado directamente alrededor del tocho de acero, con la subsecuente disminución del espesor de la capa de aleación.

El tocho doble así obtenido se calienta aproximadamente a una temperatura de 950 °C y se trabaja mecánicamente para la fabricación de alambre, la conductividad del mismo depende de la cantidad de cobre que se emplea.

C) RECUBRIMIENTO POR EVAPORACION DE METALES FUNDIDOS

El proceso de obtención de recubrimientos metálicos mediante la condensación de vapores de metal producidos por medios térmicos, se aplica a diversos metales, incluso a aquellos de elevados puntos de fusión y bajas presiones de vapor, entre los que se encuentra el cobre.

El metal que se va a evaporar se hace entrar en contacto con un alambre caliente de platino o wolframio, o con un disco o cinta de estos metales, también se puede calentar eléctricamente en un crisol de magnesia, de alúmina o de grafito, que se ajusta dentro de un arrollamiento de hilo

en espiral. En este proceso es preciso hacer un vacío de 10^{-4} a 10^{-6} mm de Hg y mantenerlo mediante un sistema de bombas de vacío. Las superficies metálicas que se van a recubrir deben limpiarse adecuadamente.

La temperatura del sistema debe mantenerse dentro de ciertos límites, ya que si es demasiado alta, el depósito se hace poco adherente y pulvulento, debido al hecho de que la densidad del gas metal aumenta tanto que provoca la condensación de la fase de vapor.

D) RECUBRIMIENTOS METALICOS POR PROYECCION

Los recubrimientos por proyección han alcanzado una importancia considerable para algunos usos, por su facilidad de aplicación a cielo abierto y por ser el único proceso con el que se pueden obtener recubrimientos de espesor de aluminio sobre superficies de acero. También se aplican para proteger el acero sometido a ambientes muy corrosivos.

Los recubrimientos por proyección se hacen a partir de cualquier metal que se pueda tener en forma de alambre y que se pueda fundir con la llama de un soplete de oxiacetileno, y pueden ser usados para recubrir cualquier tipo de superficie. El objetivo principal de estos recubrimientos es el de reparar áreas de bajo espesor o defectuosas y para restablecer el galvanizado (con proyección de zinc) en los acabados durante la soldadura y corte de tuberías. Este tipo de recubrimiento es una aplicación especial de otro más antiguo de pulverización de metales.

Existen tres métodos generales de proyección de metales, dependiendo de la forma de alimentación del metal a proyectarse: alambre, polvo y metal fundido. El que emplea alambre es el más usado y se ha desarrollado gran variedad de equipo para su aplicación. El tamaño del alambre empleado depende del metal que se desee proyectar y del carácter del depósito que se requiera.

Durante el proceso de proyección, las partículas metálicas fundidas o plásticas, recubiertas con películas superficiales de óxido, inciden sobre la superficie y se aplastan para adquirir la forma de discos irregulares mientras que, simultáneamente, algo del metal penetra en los poros e irregularidades de la superficie. Generalmente, no se registra ninguna aleación entre los metales de recubrimiento y el sustrato base, y los grados de adherencia y de dureza dependen de los metales depositados.

3.0 RECUBRIMIENTOS QUIMICOS DE COBRE

3.1 MATERIALES CONDUCTORES Y NO-CONDUCTORES UTILIZADOS COMO SUBSTRATOS

Los depósitos químicos de cobre pueden ser utilizados como recubrimiento sobre una diversidad de metales, los cuales son anódicos respecto al cobre, por un simple proceso de reemplazo; también se aplican por lo general, antes de depositarlo sobre plásticos y otros no conductores usando una solución de cobre conteniendo un agente reductor, lo que proporciona una base conductora para un recubrimiento subsecuente. Estos materiales incluyen el ABS, poliestireno, óxido de propileno modificado, PVC, polietileno, polisulfonas, espuma estructural, epóxicas y cerámicos. En tales aplicaciones, un depósito delgado ($0.127 \mu\text{m}$; 0.05 mm) usualmente es aplicado, seguido por un espesor adicional decorativo o protector de cobre, níquel u oro depositado electrolíticamente o químicamente. La deposición química en dichas aplicaciones provee una vida aceptable en ambientes corrosivos y/o expuestos a la intemperie.

Generalmente, se asume que si materia ajena al proceso puede ser excluida de la deposición catalítica de cobre, el baño tendrá una vida relativamente larga. También se ha establecido que la filtración continua no es práctica, debido a que las partículas atrapadas en el medio de filtración tienden a concentrarse y la degradación del baño se acelera en éstos puntos, por lo que siempre es más práctico hacer una filtración periódica del baño. Esto ha resultado de interés considerable en años recientes para la deposición catalítica de cobre sobre no conductores, especialmente para la producción de circuitos impresos.

Un sinnúmero de nuevos métodos han sido desarrollados para depositar ó producir la capa catalítica (usando casi siempre paladio) sobre un no conductor, de manera que la deposición de cobre se haga selectivamente. Se ha observado que la sensibilidad del depósito catalítico de cobre depende en gran cantidad de la capa del catalizador de paladio sobre la superficie. Sin embargo, se han presentado algunos problemas como el arrastre de paladio al baño de deposición química, lo que puede ocasionar la descomposición instantánea de la solución y que, si la capa de paladio es relativamente baja, un baño altamente estabilizado no

iniciará la deposición catalítica de cobre. Hasta el momento, estos fenómenos son objeto de estudio para su completa comprensión.

Así mismo, una gran cantidad de agentes reductores ha sido propuesta para mejorar la deposición de cobre, incluyendo sulfato de hidrazina, hidroxilamina, formato, hidruro de cobre, hidrógeno, derivados del acetilo y carbonil. Sin embargo los procesos industriales han sido confinados principalmente a aquellos basados en soluciones de Fehling modificadas (ver punto 2.1).

Técnicas para depositar cobre sobre áreas que contengan cantidades relativamente pequeñas de catalizador, involucran el uso de una solución que no esté estabilizada ó un calentamiento de la solución para reducir la estabilidad del baño y permitir así la iniciación de la deposición de cobre sobre la superficie catalizada. En un proceso práctico descrito por Meyers [6], la superficie no conductora se sumerge en una solución "sensibilizadora" compuesta por cloruro de estaño, ácido clorhídrico y agua. Después se sumerge en una solución "super-sensibilizadora" preparada a base de cloruro de oro y agua y, finalmente, se recubre con una serie de pasos de enjuagado, secado y una capa de protección (ver *fig. 4*).

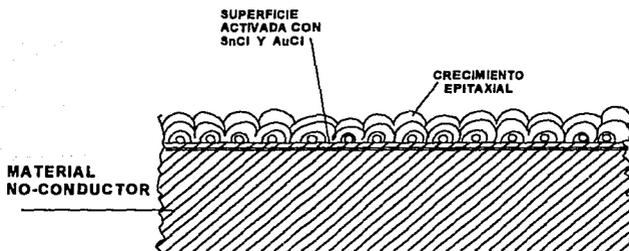


Fig. 4 Mecanismo de formación de un depósito químico de cobre sobre un no-conductor.

Algunas soluciones alcalinas de hidróxido conteniendo sales complejas de metales preciosos han sido usadas también como medios de sensibilización.

En el pretratamiento de las tarjetas de circuitos, el método más común involucra la inmersión en una solución ácida acuosa de cloruro de estaño y cloruro de paladio para una subsecuente deposición química de cobre. Muchos activadores de patente están disponibles para ser utilizados, con estas soluciones a temperatura ambiente o para usarse en forma independiente.

El área automotriz, las partes de hardware, tarjetas de circuitos impresos, deposición a través de huecos, placas de aparatos electrónicos y los cerámicos representan los principales mercados para la deposición química de cobre. En la deposición a través de huecos de tarjetas de circuitos, el uso de la deposición química ha eliminado la necesidad de una capa inicial de electrorrecubrimiento y provee una buena conductividad eléctrica en estas áreas difíciles de alcanzar.

3.2 PAPEL DE LOS COMPONENTES DE LA SOLUCION

3.2.1 FUENTE DE IONES DE COBRE

La primera aplicación para la reducción química de cobre se basó en un análisis cualitativo para los aldehídos. La solución de sulfato de cobre en una solución alcalina de sal soluble en ácido tartárico, es conocida como solución de Fehling.

Cuando se añaden aldehídos a esta solución, el cobre es reducido y se forma un precipitado rojo de óxido de cobre. Los alcoholes o cetonas no producen la misma reacción. Esta prueba para aldehídos sirve como base para desarrollar en la práctica el proceso de recubrimiento de cobre catalítico.

Los componentes de un baño químico incluyen una solución acuosa de iones metálicos, catalizadores, agentes reductores, agentes complejantes y estabilizadores del baño operando en un rango específico de concentración de iones metálicos, de temperatura y pH.

Los recubrimientos catalíticos de cobre, como ya se ha mencionado, implican la reducción de los iones de cobre. La fuente de iones en este tipo de baños no es importante, dado que el anión asociado no tiene efectos adversos en el proceso. El efecto de varios aniones sobre recubrimientos catalíticos de cobre no ha sido aún estudiado. El sulfato de cobre pentahidratado es la fuente de iones más utilizada, ya que tiene bajo costo, se encuentra fácilmente y los iones de sulfato no tienen efecto adverso sobre el proceso.

Sin embargo, se han estudiado [7] los efectos que produce el óxido de cobre (CuO) de alta pureza, como fuente de iones en lugar del sulfato de cobre. En la industria de circuitos impresos se han desarrollado dos procesos para su manufactura; en el primero, el recubrimiento catalítico se lleva a cabo después de un electrorrecubrimiento para proveer una capa conductora a través de huecos en circuitos impresos. En el segundo proceso se omite el electrorrecubrimiento de manera que el proceso catalítico por sí solo provee la capa conductora. Actualmente, se utiliza más el segundo incluso para producción en serie, sin embargo, presenta algunos problemas, como el que la capa depositada sea muy frágil rompiéndose al momento de aplicar soldadura sobre ella. El óxido de cobre ayuda a eliminar este problema y debido a su alta pureza y solubilidad está sustituyendo rápidamente al sulfato de cobre.

3.2.2 AGENTES COMPLEJANTES

Los baños de cobre catalítico deben ser alcalinos para que el agente reductor actúe. Por consiguiente, los iones de cobre deben ser complejados para evitar la precipitación del hidróxido de cobre. La Sal de Rochelle (tartrato de potasio y sodio) y el EDTA (ácido etilendiamino tetracético) son las dos sustancias más comúnmente empleadas como agentes complejantes para iones de cobre catalíticos. En general, cuanto más estable sea el baño, más complejo se vuelve (esto es, con la más baja concentración de iones cúpricos libres), y mayor es el poder de reducción necesario del agente para iniciar el recubrimiento catalítico de cobre.

Otros materiales mencionados como agentes complejantes de cobre son: las cianidas, los carbonatos, el alcohol, ácido etilaminoacético, la trietanolamina, y la triamina dialquileo. Los cianuros forman complejos estables con cobre, de modo que agentes reductores relativamente fuertes tales como los borohidruros se requieren en los recubrimientos de cobre catalítico. La amonía y la fenilhidrazina también forman un complejo muy estable, y han sido usados como agentes reductores en este sistema. El carbonato, mientras se encuentra

como complejo de cobre, raramente es usado como agente complejante. Cuando se añade a las soluciones de cobre catalítico, el carbonato es considerado como un estabilizador. Los intentos por reproducir estos resultados en el laboratorio han sido infructuosos [8].

Como se mencionó arriba, la Sal de Rochelle es probablemente el agente complejante más comúnmente usado, aunque el EDTA puede sustituirla en cantidades molares equivalentes. Sin embargo, el complejo de cobre formado con EDTA se considera más estable que el que se forma con el tartrato.

Las combinaciones de los dos agentes complejantes han producido efectos interesantes, según demostraciones hechas por Saito y Saubestre [9], como por ejemplo que la velocidad de deposición se incrementa cuando se agrega EDTA a una solución de cobre catalítico que contiene Sal de Rochelle como agente complejante y alcanza un valor límite de alrededor del doble del valor inicial agregando 15 g/l de EDTA en 28 g/l de una solución de Sal de Rochelle.

3.2.3 AGENTES REDUCTORES

El formaldehído es el mejor agente reductor para recubrimientos catalíticos de cobre. La regulación del pH es importante en el poder reductor del formaldehído, incrementándose el primero (rango alcalino) también aumenta el segundo. Al aumentar el poder reductor del agente con el pH, se incrementa la velocidad de deposición, aunque esto también acelera el riesgo de descomposición del baño. El paraformaldehído, un polímero sólido del formaldehído, es frecuentemente usado como agente reductor, y está disponible comercialmente con un alto grado de pureza.

El hipofosfito y la hidrazina pueden usarse como agentes reductores en la deposición de cobre. Sin embargo, estos no parecen ser muy eficaces como lo son en la reducción química de cobre para espejos. Otros derivados de la hidrazina, como la fenilhidrazina, también han sido utilizados, pero estos pueden producir efectos alquitranosos secundarios en la producción de recubrimientos de cobre no catalíticos.

Borohidruros diluidos en agua tales como el borohidruro sódico, son utilizados como agentes reductores junto con el EDTA y agentes complejantes de cianuro.

3.2.4 ESTABILIZADORES

Como regla general, las condiciones del recubrimiento de cobre que favorecen su deposición, también reducen la estabilidad del baño. Un baño de alta velocidad de recubrimiento dura solo unas horas. Esto es el resultado de partículas catalíticas que se están formando, las cuales pronto lo degradan. La filtración periódica alarga la vida del baño y la filtración continua no es recomendable debido a que pone en contacto las partículas remanentes con la solución.

Cuando se utiliza el cobrizado químico para producción en serie, a nivel industrial, una baja estabilidad provoca grandes daños. Patentes recientes revelan que es necesario concentrar esfuerzos para encontrar aditivos que mejoren la estabilidad del baño, y que al aumentarla no disminuya la velocidad de deposición, que es como normalmente ocurre. Algunos baños, se pueden estabilizar con polímeros orgánicos que se adsorben en superficies metálicas, sin embargo, estos aditivos pueden reducir notablemente la velocidad de deposición del cobre.

A pesar de que los carbonatos son utilizados como agentes estabilizadores, esto no ha sido confirmado. La producción de depósitos gruesos a partir de baños estables se ha presentado sólo recientemente. Otros compuestos como la tiourea, a base de sulfuro divalente, han sido usados como estabilizadores. También los alcoholes solubles o el metanol en grandes cantidades (10% al 70%) son efectivos para estabilizar el recubrimiento.

3.2.5 EFECTO DE LOS ADITIVOS

El origen de los esfuerzos que se presentan en los depósitos catalíticos de cobre es un punto importante de estudio, que no se ha determinado con claridad. Sin embargo, se cree que tiene ver con el hidrógeno que se deposita junto con el cobre y que queda posiblemente atrapado en el depósito mismo. Sin un aditivo adecuado, el cual presumiblemente elimine el hidrógeno incorporado en los depósitos, el recubrimiento resulta frágil y puede soportar sólo esfuerzos térmicos o de flexión limitados, antes de llegar a la fractura. Esto no representa problema cuando hablamos de depósitos de una micra de espesor, pero cuando se desean espesores del orden de milímetros la falta de un aditivo adecuado ocasiona esfuerzos internos en el depósito. Además los aditivos presentes en la solución del recubrimiento pueden influir en:

- a) El proceso cinético y mecánico de la formación de cristales.
- b) El proceso de pasivación del baño.
- c) La estructura y morfología del depósito.
- d) Las propiedades físicas del metal depositado.
- e) La pureza del depósito (tipo y nivel de inclusiones).

Milan Paunovic y Russ Arndt [10] realizaron un experimento en el cual aclaran este punto, y que consiste lo siguiente:

El experimento se divide en dos partes:

- a) Efecto de los aditivos en la cinética del proceso parcial de deposición de cobre catalítico.
- b) Efecto de los aditivos en la oxidación anódica de cobre en una solución alcalina.

En la primera parte (a), el experimento se llevó a cabo en un vaso de vidrio regulando la temperatura del baño a 25 °C. Aproximadamente 500 ml de solución de cobre catalítico fue usada para cubrir un área de 30 cm de acero inoxidable. La muestra de acero fue activada en cloruro de paladio antes de ser recubierta con cobre y durante el recubrimiento se hizo pasar Argón sobre la solución. Después de 30 minutos de deposición se colocó la muestra de acero fuera de la solución, se secó y la cantidad de cobre depositado se determinó por diferencias de peso, lo cual se conoce como gravimetría.

En la parte (b), la solución fue preparada con reactivo de grado analítico y agua deionizada. El baño de cobre químico contenía:

0.1M	CuSO ₄
0.175M	EDTA
0.050	Paraformaldehído
0.25	Sulfato de sodio
NaOH	para alcanzar un pH=12.5

La temperatura fue de 25 °C y se utilizaron cuatro aditivos: coumarina, sacarina, guanina y adenina en cantidades de 1.5 mg/l.

Se usaron tres electrodos en un compartimiento de vidrio. A uno de ellos se le llama electrodo de prueba y consiste en un alambre de platino de 0.359 cm de superficie; el segundo, llamado auxiliar, es una hoja de platino de 2 cm de superficie, ambos electrodos fueron recubiertos electrolíticamente con cobre en una solución ácida con 10 mA/cm de densidad de corriente. El tercer electrodo fue de calomel saturado y se llamó de referencia.

La velocidad de deposición del cobre en presencia y ausencia de aditivos se determinó por el método de ganancia en peso y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

ADITIVO	CONCENTRACION (mM/l)	Emp -mV vs SCE	VELOCIDAD mg/hr-cm
	0.0	615	2.16
Coumarina	10.30	615	2.10
Sacarina	8.19	615	2.11
Guanina	9.93	650	2.76
Adenina	11.10	642	2.39

Se puede observar que la coumarina y la sacarina no presentan efecto alguno sobre la velocidad de deposición, mientras que la guanina y la adenina lo incrementan significativamente.

3.3 EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACION DEL PROCESO

3.3.1 TEMPERATURA Y AGITACION

TEMPERATURA

En general, la deposición catalítica de cobre se lleva a cabo a temperatura ambiente y se ha determinado que la velocidad de deposición se incrementa rápidamente con el incremento en la temperatura. Sin embargo, también se ha observado que la estabilidad del baño decrece con este incremento y ocasiona que la solución se descomponga por lo que se busca el uso de agentes estabilizadores. Aunque la velocidad de deposición aumente, no es práctico aumentarla muy por encima de la temperatura ambiente si se desea conservar una vida útil razonable del baño.

Existe también una relación entre los agentes reductores y la temperatura, ya que una vez que se inicia la deposición del baño, la presencia de éstos y el aumento de la temperatura originan que se formen gases y grumos. Lo anterior se puede minimizar controlando los elementos que integran el proceso, pero no se puede eliminar del todo.

Por otra parte, los agentes aditivos que se usan para mejorar la ductilidad del depósito, también proporcionan estabilidad y el aumento mismo de la temperatura conduce a un aumento en la ductilidad, por lo que se investiga sobre tratamientos térmicos como el recocido, para aplicarlo en los usos en que se desee. Para la aplicación que nos ocupa, debido a que los espesores de los depósitos son tan pequeños, las propiedades mecánicas no son tan importantes.

Lo que se puede concluir es que para determinar la temperatura óptima de aplicación de un depósito químico de cobre se deben tomar en cuenta los siguientes puntos, y de la interrelación entre ellos, llegar a un rango eficaz de operación:

- a) Características deseadas según el tipo de aplicación.
- b) Composición del baño.
- c) Velocidad de deposición requerida.
- d) Agentes adicionales al baño (estabilizadores, aditivos, etc.)
- e) Equipos de apoyo que se utilicen (filtración, agitación, etc.)

AGITACION

Otro parámetro importante en el proceso de deposición química de cobre lo constituye la agitación. Se ha determinado que esta aumenta también la velocidad de deposición, siempre y cuando el baño no contenga aditivos que estabilicen adsorbiendo superficies metálicas, ya que entonces se puede tener un efecto inverso en algunas soluciones de patente donde la velocidad de deposición disminuye con el aumento en la eficiencia de agitación. Dicho resultado sugiere que la velocidad de deposición disminuye con la agitación y que esta puede traer a la superficie algún agente contaminante. No obstante, la agitación con burbujeo de aire (mezcla de aire) es recomendable porque mejora la estabilidad del baño, especialmente para los procesos en operación continua.

Para la selección del medio y forma de agitación los puntos a tomarse en cuenta son los siguientes:

- a) Características deseadas según el tipo de operación.
- b) Composición del baño.
- c) Material base.
- d) Geometría de la pieza.

Se ha observado que una agitación homogénea evita la formación de burbujas entre el metal base y el recubrimiento ocasionadas por la presencia de hidrógeno, evitando también diferencias significativas en el espesor, variaciones en la adherencia del depósito y, en algunas ocasiones, la aparición de manchas de distinto color al de la capa depositada.

3.3.2 POTENCIAL HIDROGENO

La deposición química de cobre se ve afectada por el potencial de hidrógeno (pH) en dos formas diferentes. La primera se debe a que los iones OH^- (hidroxilo) son reactantes tanto en la reacción general, como en la parcial anódica, afectando así estas reacciones de una manera directa. La segunda forma se presenta porque el pH afecta varios fenómenos asociados con la estructura y composición de la interfase metal-solución. El fenómeno principal incluye:

- Adsorción.
- Estructura de doble capa.
- Potencial de carga cero.
- Estructura de los tipos de cobre en la solución.
- Resistencia iónica de la solución.

Todos estos fenómenos afectan la velocidad de deposición del cobrizado químico de manera indirecta (efectos secundarios del pH). En la *fig. 5* se presenta el efecto que tiene el pH sobre la velocidad de deposición del cobre.

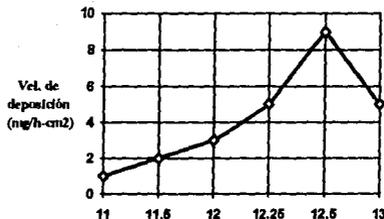


Fig. 6 Efecto del pH sobre la vel. de deposición.

La velocidad de recubrimiento del cobre primeramente aumenta pasando a través de un máximo, después decrece cuando la concentración del formaldehído, los iones de cobre y los agentes complejantes se mantienen constantes, variando únicamente el hidróxido de sodio. Lo que se puede observar en la gráfica es el efecto del pH en toda la reacción, la velocidad de deposición máxima como función del pH se obtiene a un pH de 12.5.

Con respecto a la relación del pH vs. Aditivos se presenta una situación análoga, ya que el efecto acelerador de un aditivo se observa, por lo general en el rango del pico en la función del pH vs. Velocidad de deposición. El efecto inhibitor del mismo aditivo se observa en los valores más bajos y más altos de pH.

La mayoría de los procesos de deposición catalítica de metales operan en un rango de pH alcalino, ya que pocos agentes reductores son efectivos en soluciones ácidas. Para el baño catalítico de cobre con formaldehído como agente reductor, un rango del pH de 12.5 a 13.5 se usa para obtener una buena estabilidad del baño con una velocidad de deposición de por lo menos 1 $\mu\text{m/hr}$. Si un baño es usado por un período largo de tiempo, el pH bajará y será necesario un ajuste. Para obtener una utilidad máxima de un baño dado, el pH se puede bajar al rango ácido con ácido sulfúrico, cuando no se está usando, ya que el baño no se degrada en la región ácida. Posteriormente cuando se requiere en el rango de operación, se le agrega hidróxido de sodio ó de potasio, se recomienda filtrarlo para remover partículas metálicas que puedan ocasionar su degradación.

De lo anterior se puede concluir que el pH de una solución para recubrimiento químico es una de las variables que tienen mayor efecto en la velocidad de deposición, considerando sólo el incremento de la misma, pero que si se controla ayuda a la conservación del baño de recubrimiento y aumenta la calidad de los depósitos que se obtienen.

3.4 EQUIPO

Los tanques para guardar las soluciones de cobre sin electricidad, pueden ser de un plástico como el polietileno moldeable o el polipropileno, debido a su resistencia a la corrosión. Un segundo tanque sería aprovechable para la transferencia de la solución, en la que se depositaría el cobre en el tanque; cualquier sedimento de cobre o depósito debe entonces eliminarse, ya que el contacto de las partes del recubrimiento con la pared del tanque podría iniciar allí una depositación. En los puntos 4.2 y 4.3 se presenta un ejemplo de estos equipos diseñados para cada proceso en particular.

3.5 PROPIEDADES DE LOS DEPOSITOS

En la actualidad, en la industria se desean depósitos con metales de bajo costo con los que el objeto pueda fabricarse en forma económica y que tengan las propiedades físicas o superficiales requeridas para la aplicación a que serán destinados.

Las propiedades físicas de los depósitos químicos de cobre son críticas en las aplicaciones para la fabricación de tarjetas de circuitos impresos, por lo que muchas técnicas experimentales se usaron en el pasado para obtener un conocimiento de la relación entre las propiedades, la microestructura, las impurezas incorporadas y, recientemente, para la determinación del mecanismo de crecimiento. Las propiedades físicas relevantes se considera que son: la ductilidad, el esfuerzo a la tracción, el nivel de los esfuerzos internos y la densidad de huecos, así como la gravedad específica.

Para obtener un buen control de las propiedades es conveniente un entendimiento del desarrollo fundamental de la relación entre las propiedades, la microestructura y las impurezas. Las propiedades en los depósitos metálicos dependen del tamaño y la disposición de los granos, es decir, de su microestructura.

La deposición química de cobre, como se realiza en la fabricación de avanzadas tarjetas de circuitos impresos multicapa, es capaz de producir capas de espesor homogéneo, ya sea para

circuitería superficial o para paredes conductoras a través de huecos. La microestructura de estos depósitos tiene una fuerte influencia sobre las propiedades metalúrgicas como la dureza y la ductilidad y ésta, a su vez es influida por el mecanismo de crecimiento y, por tanto, por los parámetros del baño.

La ductilidad, definida como la cantidad de deformación plástica que un material puede alcanzar antes de la fractura, es probablemente uno de los parámetros físicos más relevantes que determinan la calidad de los depósitos químicos de cobre. Cuando éstos depósitos son usados como pistas conductoras en las tarjetas de circuitos impresos, a menudo están sujetos a deformaciones plásticas severas (mecánicas o térmicas), las cuales pueden ocasionar eventuales fracturas durante y/o después de la fabricación. Por lo tanto, el depósito de cobre debe tener suficiente adhesión al sustrato y debe ser capaz de resistir cambios graduales o repentinos de temperatura.

La adherencia es la capacidad de un recubrimiento de permanecer firmemente unido al metal base y su importancia radica en que sin ésta, los depósitos podrían desprenderse al aplicárseles cualquier esfuerzo de tracción, ya sea como resultado de deformaciones mecánicas, cambios de temperatura o desprendimiento de gases contenidos entre el sustrato y el recubrimiento. La adherencia de un depósito debería involucrar una especificación cuantitativa, sin embargo, no se cuenta en la actualidad con este procedimiento ya que las pruebas de adherencia son fundamentalmente cualitativas, basadas en los esfuerzos impuestos al depósito, dependiendo de las condiciones de operación a las que será sometida la pieza.

3.6 CARACTERISTICAS METALURGICAS DE LOS DEPOSITOS

3.6.1 DEFECTOS

El uso de los recubrimientos catalíticos de cobre se ha extendido recientemente al área de los conductores en la fabricación de circuitos impresos. Generalmente, se requiere de una alta ductilidad en los circuitos para mantener la integridad eléctrica en esta aplicación particular, ya que durante la fabricación de circuitos impresos, el cobre se somete a esfuerzos térmicos alargándose hasta un 5% durante el proceso de soldadura y, aunque se sabe que el cobre cuenta con una alta ductilidad, puede llegar a fracturarse prematuramente, es por esto

que en la fabricación de tarjetas de circuitos impresos se necesita esta propiedad en el cobre depositado catalíticamente.

Los huecos o burbujas de gas, las ampollas y la formación de nódulos son los defectos más comunes que se presentan en los recubrimientos catalíticos de cobre, a continuación se mencionarán las características más importantes de ellos:

HUECOS O BURBUJAS DE GAS

Los procesos de deposición de cobre sin electricidad dependen de la reducción simultánea del cobre y el hidrógeno, por consiguiente, la probabilidad de que se incorpore hidrógeno atómico y/o molecular en el depósito es alta, ocasionando una alta porosidad y una baja ductilidad.

Mediante un estudio realizado por Nakahara [11], se determinó que pequeñas burbujas de gas (20-300 Å) se incorporan uniformemente a través de las películas, y las burbujas más grandes (2000 Å aprox.) son atrapadas en los límites de grano, siendo estas las que determinan la ductilidad de la película, mientras que las pequeñas contribuyen a la dureza del depósito. Un tratamiento posterior de recocido a baja temperatura (150 °C) en el que se obtiene una significativa difusión del hidrógeno, permite que se mejore la ductilidad, ya que el hidrógeno es el responsable de diversos efectos durante la cristalización, entre otros la generación de esfuerzos internos de magnitud importante.

Okinaka y Nakahara [12], desarrollaron un método para observar las inclusiones de hidrógeno, las cuales juegan un papel importante en la reducción de la ductilidad, se ha observado que en ocasiones puede mejorarse esta durante un período de almacenamiento a temperatura ambiente. El microscopio electrónico de transmisión de electrones (TEM)), muestra que la película frágil contiene un gran número de huecos, en donde se observan burbujas que, mediante un análisis químico puntual, se determinó que es hidrógeno. De estas observaciones, y con base en la alta presión interna de los huecos ($2-4 \times 10^4$ atm.), se llegó a la conclusión de que son la causa de la reducción de la ductilidad, y también que el mejoramiento de la misma con estancias prolongadas a temperatura ambiente, se atribuye a que la presión disminuye como resultado de la difusión del hidrógeno. En otros estudios recientes [13], también se mencionan los efectos y se propone un nuevo valor estimado de presión dentro de los huecos de (200-450 atm).

Posteriormente, Okinaka y Straschil [14], realizaron más estudios sistemáticos de la deposición de cobre catalítico midiendo el contenido de hidrógeno y la ductilidad. Tomando como base las dos formas en que normalmente se presenta el hidrógeno; el difusible y el residual que se encuentran en el depósito. Sólo el hidrógeno difusible se elimina con un recocido por encima de los 150 °C ya que el residual, permanece en el depósito, con lo que se concluyó que el hidrógeno difusible es el que influye en los cambios en la ductilidad.

Estos investigadores desarrollaron una técnica para determinar si el origen del hidrógeno difusible es atómico o molecular, la cual determina solo una fracción de la concentración molecular del hidrógeno y que únicamente sirve para cuerpos sólidos. Los resultados indicaron que el nivel de la ductilidad del cobre catalítico depositado se debía a la presión generada en los huecos que contenían hidrógeno molecular.

En ocasiones, la película de cobre catalítico es deficiente, ya que contiene un gran número de defectos como las dislocaciones. En la figura 6, se muestra una micrografía realizada con un microscopio de transmisión de electrones, donde se puede apreciar una típica microestructura de una película de cobre catalítico, la cual contiene una alta densidad de dislocaciones ($10^{12} / \text{cm}^3$).

Los defectos como los huecos se muestran en la *fig. 7*, la cual se tomó bajo condiciones de difracción y muestran un hueco largo marcado con una (P), que está rodeado por dislocaciones. Estas dislocaciones parecen punzonar el hueco con lo que indican que está presurizado como una burbuja de gas, la cual produce esfuerzos en el cobre. A diferencia de los huecos grandes (P), los pequeños no se conectan con dislocaciones.

Los huecos largos, cuyo tamaño es del orden de 2000 Å son, en su mayor parte, originados en los límites de grano, aunque ocasionalmente se han observado dentro de los mismos granos.



Fig. 6 Defecto típico en la estructura de un depósito químico de Cu conteniendo dislocaciones y pares.



Fig. 7 Generación de dislocaciones alrededor de una burbuja grande de gas presurizada (P), en la condición dinámica.

Por otra parte, existe otro tipo de huecos más pequeños que los dos que se mencionaron anteriormente (50 \AA aprox.), con densidades también más bajas ($10^{10} / \text{cm}^3$) comparadas con la de los huecos pequeños ($10^{15} / \text{cm}^3$).

Con base en estas observaciones, es posible definir un esquema para la microestructura del cobre catalítico. En la *fig. 8* se muestran los defectos cristalinos que más frecuentemente se presentan, así mismo se hace una clasificación de los huecos en tres tipos (I, II y III). Los huecos del tipo I son redondos y pequeños; al tipo II pertenecen los de la faceta mencionada anteriormente, los huecos pequeños generados por la aglomeración del hidrógeno; y el tipo III lo forman los huecos largos generados entre los límites de grano. Se pueden observar en la ilustración los huecos de color claro que representan el tipo de defectos a los que se les debe tener más atención.

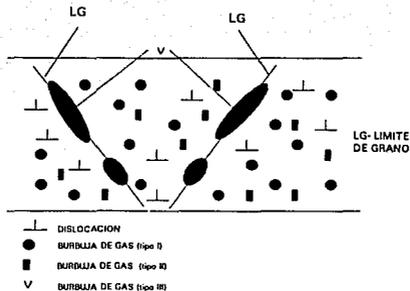


Fig. 8 Aquí se muestra una estructura defectuosa de un depósito químico de Cu, incluyendo dislocaciones, límites de grano y burbujas de gas.

FORMACION DE AMPOLLAS

Durante la formación de la película, varias ampollas en forma de domo (*fig. 9*) aparecen a medida que aumenta el espesor de la película y el tamaño de grano, asociado todo ello al tiempo de deposición que transcurre. Un examen posterior de la película, después de haberse retirado del sustrato, indica que la formación de las ampollas se debe a la expansión de bolsas de gas atrapadas entre el depósito y el sustrato. Aunque el gas que contienen estas bolsas no ha sido identificado, se cree que es hidrógeno. Por lo tanto, la formación de estas ampollas viene acompañada de un incremento en el contenido de hidrógeno. Este fenómeno fue estudiado y reproducido por medio de un proceso de plaeado catalítico desarrollado por Al-Mallah [15], quien atribuye su formación al hidrógeno atrapado en el depósito o la presencia de partículas de cobre. Otras fuentes [16], también indican que lo anterior es responsable de la formación de las ampollas y que ocurre de la siguiente manera:



Fig. 9 Ampollas en forma de domo en un depósito químico de cobre formado sobre un sustrato de plexiglás.

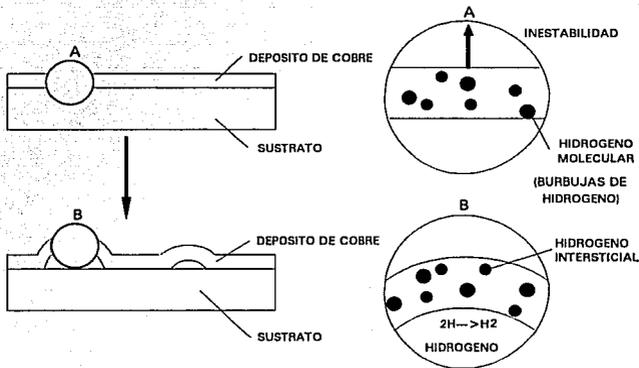


Fig. 10 En esta ilustración se muestran los defectos llamados ampollas formándose durante la deposición de la película de cobre sobre un sustrato no-metálico activado.

Debido a la débil fuerza de unión en la interfase depósito-sustrato, la aglomeración (o la nucleación) de los átomos de hidrógeno intersticial atrapado puede darse de manera fácil. La presión del gas estimada es de (200-450 atm.), por lo tanto es lo suficientemente alta para permitir la nucleación. En este caso, la reacción inversa para recuperar la ductilidad ocurre al inicio de la formación de las ampollas en la interfase mencionada anteriormente, la ecuación es: $2H \rightarrow H_2$. En la *fig. 10*, se muestra esquemáticamente la manera en que la incorporación del hidrógeno puede propiciar la formación de ampollas, y en la tabla 3.1 se presenta un resumen de los defectos antes mencionados.

TABLA 3.1 Defectos principales ocasionados por el hidrógeno

DEFECTOS	TAMAÑO Å	DENSIDAD	AFECTA EN	SE PUEDE CORREGIR
Huecos I	20-300	$10^5/cm^3$	Ductilidad	Sí con un post-recocido a 150°C
Huecos II	50	$10^{10}/cm^3$	Dureza	Sí con un post-recocido a 150°C
Huecos III	2000	----	Ductilidad	Sí con almto. a temp. ambiente
Dislocaciones	----	$10^{12}/cm^3$	Ductilidad	No
Ampollas	1 cm	$10/cm^2$	Ductilidad	No

FORMACION DE NODULOS

Se sabe que este tipo de baños de cobre no sólo se depositan en superficies catalíticas, sino también sobre algunos substratos activados. Por otra parte, se sabe que el agente reductor está presente en cualquier partícula que se encuentra en el baño, donde cualquier germen catalítico puede iniciar la nucleación, ya que durante el proceso, el poder de reducción provee una corriente eléctrica la cual localiza selectivamente las superficies metálicas que van a ser recubiertas.

En los baños de cobre catalítico también se producen partículas de cobre extrañas, las cuales se depositan individualmente de forma esférica, llamadas nódulos.

La tendencia a formar partículas de cobre extraño, generalmente denota inestabilidad en el baño. Sin embargo, un baño completamente estable no existe, y el término "baño estable" implica una tendencia a depositar partículas de cobre extraño en un nivel relativamente bajo, en lugar de una absoluta ausencia de éstas.

3.6.2 EFECTO DE ADITIVOS EN LA MICROESTRUCTURA

A partir de que el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) fue recubierto con metales exitosamente en 1960, la tecnología del recubrimiento de plásticos ha ido mejorando continuamente, de manera que una infinidad de partes metálicas han sido reemplazadas por plásticos recubiertos. La demanda de plásticos recubiertos también ha ido aumentando rápidamente, lo que ha propiciado que las investigaciones del cobrizado químico se centren en mejorar las velocidades de deposición.

Según las investigaciones realizadas recientemente, ciertos aditivos como la piridina y la citosina, mejoran la velocidad de deposición. Pequeñas cantidades de otros aditivos como la HIQSA[17], no solo mejoran la velocidad de deposición sino que también estabilizan el baño. Sin embargo, altas concentraciones de aditivos como la tiourea ocasionan efectos opuestos.

La mayoría de los experimentos acerca de los aditivos, gira en torno a dos grupos; el primero, lo forman la guanina y la adenina, el cual presenta efectos de aceleración en la velocidad de deposición; el segundo grupo formado por la sacarina y la coumarina no muestran

efecto alguno. Estos aditivos pueden llegar a ser adsorbidos en la superficie del sustrato metálico en múltiples orientaciones, además introducen nuevas fuerzas electrostáticas sobre la doble capa de la interfase cobre-solución.

La diferencia básica entre estos dos grupos de aditivos está en involucrar átomos diferentes. Moléculas de aditivos que muestran un efecto de aceleración contienen cinco átomos de nitrógeno, mientras que las que no muestran este efecto tienen sólo uno (sacarina) o no contienen átomos de nitrógeno (coumarina).

3.6.3 TEXTURA DE LOS DEPOSITOS

La deposición de cobre catalítico, la cual ha logrado avances en la manufactura de circuitos impresos de capas múltiples, es capaz de producir capas de espesor homogéneo en ambos lados de la superficie de un circuito y conectarlas a través de huecos. La microestructura de estos depósitos ejerce una fuerte influencia sobre las propiedades metalúrgicas tales como la dureza y ductilidad. Las investigaciones acerca de la textura fueron realizadas para contribuir a un mejor entendimiento del mecanismo de crecimiento de grano y la influencia de la presencia de cianuro, de surfactantes y la velocidad de recubrimiento, así como del tipo de sustrato sobre el cual se va a recubrir.

La información disponible sobre la formación de la textura está dedicada casi exclusivamente al electrorrecubrimiento. De manera que se puede decir que no existe una teoría aceptable, hasta el momento, que hable de la formación de la textura en los recubrimientos catalíticos de cobre. El desarrollo de cierta orientación preferencial de los cristales durante la electrodeposición de metales es atribuido a diferentes fenómenos, y parámetros tales como la adsorción del hidrógeno, los intervalos de nucleación, la supersaturación, el sobrepotencial, las diferentes energías superficiales de los planos de la red y la microestructura del sustrato. De modo que el cobre electrodepositado está orientado en los planos [111] bajo, [100] medio y [110] orientado en alto sobrepotencial. Con base en ello se encontró que los surfactantes son los que determinan la orientación cristalina de los baños [18].

3.7 TRATAMIENTOS POSTERIORES AL RECUBRIMIENTO

Como se vió anteriormente, la ductilidad es una propiedad importante, que se desea tengan los depósitos químicos de cobre. Para la aplicación que nos ocupa, si el recubrimiento no tiene una alta ductilidad se puede fracturar prematuramente y puede afectar, por ejemplo, a las conexiones de las tabletas de circuitos impresos.

El fenómeno de recuperación de ductilidad que se observó durante el almacenamiento de los depósitos a temperatura ambiente, dió los primeros indicios de que había un comportamiento del material que podía relacionarse con la fragilización por hidrógeno que se presenta en los aceros. Las investigaciones y estudios posteriores han llevado a establecer, que las inclusiones de hidrógeno juegan un papel importante en la reducción de ductilidad de la capa y se ha demostrado que esta puede mejorarse ya sea por medio de un almacenamiento a temperatura ambiente que llega a ser de hasta seis meses ó más, o ya que en los procesos industriales se requiere que sea en un menor tiempo, por medio de un tratamiento posterior de recocido.

El tratamiento de recocido se lleva a cabo a una temperatura de 150 °C en una atmósfera de gas nitrógeno y aunque el endurecimiento por hidrógeno se elimina por el recocido, la ductilidad del depósito químico de cobre permanece aún por debajo de la que se esperaría para una total recuperación (similar a la ductilidad del cobre normal), esto se ha explicado por la presencia de burbujas de gas, ocasionadas porque cierto tipo de huecos en el depósito funcionan como trampas para el hidrógeno que se va difundiendo intersticialmente y así, la aparente difusividad total llega a ser mucho menor. De cualquier manera, el tratamiento de recocido funciona poniendo al recubrimiento en un rango de ductilidad aceptable para las aplicaciones que nos ocupan.

Este campo de los post-tratamientos para los recubrimientos químicos de cobre está aún poco explorado, siendo el recocido el único del que se tiene información en la literatura disponible, una de las razones para ello es la clase de uso que se les ha dado a los recubrimientos de cobre, ya sea como depósitos base para otro tipo de recubrimiento, capa decorativa, placa de sacrificio ó como protección para otros procesos en los que ocupa un lugar secundario. No obstante, el campo de aplicación de la Electrónica es bastante amplio y seguramente propondrá futuros tratamientos para el recubrimiento químico de cobre.

4. APLICACION DE LOS DEPOSITOS QUIMICOS DE COBRE EN LA INDUSTRIA ELECTRONICA.

4.1 INTRODUCCION

La deposición química de cobre empezó a cobrar importancia como resultado de su aplicación en los circuitos impresos. Primeramente empezó a tomarse como un paso base para un posterior recubrimiento usando el proceso electrolítico, hasta que llegó a constituirse como un proceso independiente en la fabricación de los mismos. Las ventajas inherentes del cobrizado químico sobre el electrolítico en la fabricación de tarjetas de circuitos impresos han sido reconocidas por más de tres décadas. Dos son los procesos que se han desarrollado con base en la deposición de cobre para la industria de los circuitos impresos: el proceso sustractivo, en el que todavía se usa como base para un posterior recubrimiento electrolítico; y el proceso aditivo, que consiste en la formación de una capa conductora completa.

Actualmente, la aplicación de los depósitos químicos de cobre para circuitos impresos ha mejorado por el desarrollo del proceso de deposición selectiva, el cual también es objeto de estudios y adelantos, como por ejemplo, el uso de rayos ultravioleta para formar los modelos conductores.

A pesar de que sus aplicaciones han sido limitadas principalmente para la fabricación de circuitos impresos y el encapsulado de circuitos integrados, la tecnología de deposición química también se usa en otras aplicaciones de la industria electrónica.

Con la continua disminución en las dimensiones de los elementos para circuitos integrados y el incremento en la escala de integración, los chips a menudo contienen más de un millón de transistores. En la fabricación convencional de circuitos integrados, se necesitan capas múltiples de metalización para proveer interconexiones para dichos elementos. Estas capas se fabrican con una combinación de los procesos de deposición física por vapor, deposición química por vapor y de fotolitografiado para cada una de ellas.

Este proceso no sólo es difícil y costoso de realizar, sino que también genera superficies irregulares, lo cual interfiere en la deposición subsecuente teniéndose problemas de funcionamiento de los chips.

El proceso selectivo de deposición química de metales, entre ellos el cobre, ha sido estudiado por sus aplicaciones en la fabricación de circuitos integrados como un proceso alternativo a la deposición química por vapor (CVD), ya que es más atractivo por su versatilidad. Aunado a su baja temperatura de reacción, el proceso de deposición química tiene un amplio rango de agentes reductores, así como una variedad de procesos de activación para tratar las superficies no catalíticas y poder aplicarles un depósito, además de que no se requiere el paso de grabado para formar los modelos conductores.

4.2 APLICACION EN LA ELABORACION DE TARJETAS DE CIRCUITOS IMPRESOS

Como se vió en el punto anterior, la llegada del transistor y el creciente aumento de la importancia de los circuitos integrados, trajo consigo problemas de alambrado y de empaque cada vez más complejos, que han tenido que irse resolviendo con el objeto de integrar cada vez más la circuitería impresa a los diseños de elementos electrónicos.

Los circuitos impresos son modelos con una capa metálica conductora, adheridos o enlazados a un substrato para su soporte, llamado material base aislante. Las pistas o modelo metálico sirven como medio conector para los componentes eléctricos que se ensamblan, ya sea en el mismo lado o en ambos como se verá más adelante. Las ventajas que presentan los circuitos impresos son las siguientes:

- a) Se adaptan fácilmente a la miniaturización y al diseño modular.
- b) Proveen uniformidad en alta producción.
- c) Tienen costos bajos.
- d) Eliminan casi al 100% los errores por alambrado.
- e) Reducen el tiempo de ensamblaje y supervisión.

Por lo anterior, el diseño de los circuitos impresos generalmente va encaminado a la producción en serie. Actualmente existen diversos paquetes de computadora para su diseño y optimización, que contemplan a la mayoría de las familias lógicas, así como la manipulación de

componentes de manera independiente, la verificación de conexiones y la lógica del circuito, dos ejemplos de ellos son los paquetes OrCAD y TANGO-PLUS que forman parte de un curso de la División de Educación Continua de nuestra facultad.

La primera clasificación que se tiene para los circuitos impresos es en rígidos y flexibles, y posteriormente se puede decir que se dividen en:

- a) De un solo lado,
- b) De doble lado, y
- c) Conductores multicapa.

En la *fig. 11* se presenta el esquema general de un circuito impreso con sus partes principales.

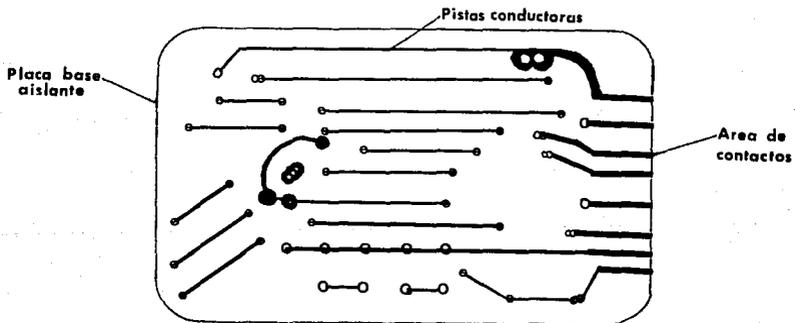


Fig. 11 Esquema general de un circuito impreso.

Cualquiera que sea su tipo, todos los circuitos impresos se componen por un material base aislante, en el cual la capa conductora es depositada ya sea química o mecánicamente. Los más utilizados son los rígidos de un solo lado para aplicaciones sencillas. Cuando ya se presentan problemas de espacio, se usan los rígidos de doble lado en los que las interconexiones entre las pistas conductoras de ambos lados se realizan por medio de la capa depositada a través de los huecos. Los circuitos multicapa rígidos están diseñados para satisfacer las necesidades de los aparatos electrónicos más pequeños, es decir, circuitos más complejos en un espacio menor.

Con respecto a los cables flexibles impresos, las pistas conductoras se laminan entre capas de aislante flexible y se unen por medio de soldadura sólo en los puntos extremos. La forma plana de estos arreglos los hace óptimos para aplicaciones en las que el uso de un cable redondo es inadecuado. Los materiales aislantes que se usan actualmente son, entre otros: teflón, poliamidas, poliéster, polivinilos, polipropileno y polietileno, para los circuitos flexibles. Para los circuitos rígidos se tienen resinas plásticas termofijas del tipo fenólicas, epóxicas, melaminas, silicones y teflones. La selección de cualquiera de ellas dependerá de la aplicación y rango de costos que se tenga, tomando en cuenta sus características eléctricas, mecánicas y químicas.

Por otra parte, el cobre es el principal conductor que se usa en los circuitos impresos, aunque en aplicaciones especiales se usa el aluminio, el acero, la plata o el estaño. Además, el cobre presenta las ventajas de alta conductividad, excelente soldabilidad, bajo costo y disponibilidad en una amplia gama de espesores.

Los procesos de fabricación eran, hasta hace poco, el mecánico y la electrodeposición. Sin embargo, para la producción de circuitos multicapa ya se introduce, necesariamente, la deposición química para las interconexiones entre los huecos.

El objetivo principal del proceso de producción de tarjetas de circuitos impresos es cubrir las necesidades de diversas aplicaciones y por ello se buscan alcanzar las características de una buena fuerza de enlace (adhesión), resistencia a soldarse en caliente y resistencia química. Esto es debido a que los enlaces deben soportar los esfuerzos a los que se someten en el proceso de fabricación y el servicio de los circuitos impresos, en los que están incluidos el ataque químico, las fuerzas por pulido y flexión y el choque térmico, entre otros.

De los anteriores, los circuitos de doble lado son los más importantes en cuanto a su producción, ya que son la base de los multicapa y la tecnología respecto al proceso de fabricación parte de ellos precisamente. Por lo tanto, se hará un mayor énfasis para entender como se lleva a cabo el proceso de deposición química de cobre en éstos, qué lugar ocupa en una línea de producción, así como la interconexión de tabletas de doble capa a través de huecos.

En primera instancia, su producción debe ser una parte integral del proceso de producción general, lo que significa que se deben considerar grandes volúmenes para que sea rentable.

Lo primero es la preparación de las tarjetas: se apilan un cierto número de ellas, el cual depende de la línea de producción. Todas deben tener dos barrenos ubicados en el mismo lugar cada una, de manera que coincidan con los dos pernos de una base de madera que servirá como guía para evitar el deslizamiento entre ellas. Después de colocar las tabletas, se tapan con una placa de aluminio de las mismas dimensiones y con los mismos barrenos para evitar que se abocarden los hoyos al taladrar, así como para mantener fría la broca y evitar que se desgarran las paredes de los hoyos. Ahora las tabletas están listas para pasar al baño químico.

Enseguida se describirá una línea típica de deposición según Robert Villanucci [19], la cual consta de dieciséis compartimientos del mismo tamaño con 37.8 l de capacidad, como se muestra en la *fig. 12*. Cada compartimiento descarga su contenido a través de una válvula de PVC a un cabezal central para facilitar el traslado de la solución. En un costado está acoplado un motor a una barra, de la cual se sujetan cada uno de los compartimientos para proporcionar un movimiento oscilatorio de 12 ciclos/min con una carrera de entre 5 y 10 cm. Esta línea se divide en dos grupos: ocho estaciones de lavado y ocho de tratamiento químico.

Un calentador de 100 W proporciona los 66 °C que se requieren en algunos depósitos. El compartimiento No. 14, *fig. 12a*, es el que contiene la solución de cobre químico y tiene un tubo acoplado en el fondo con una bomba que genera burbujas para la estabilización del baño.

Cada estación de lavado tiene un dren, el agua de lavado pasa por una válvula mezcladora que regula el flujo hacia un cabezal, que a su vez alimenta cada estación de lavado.

Un tubo de PVC de 13 mm colocado en la parte trasera de cada tanque, baja al fondo y corre a lo largo del centro. Este tubo tiene varios barrenos pequeños igualmente espaciados.

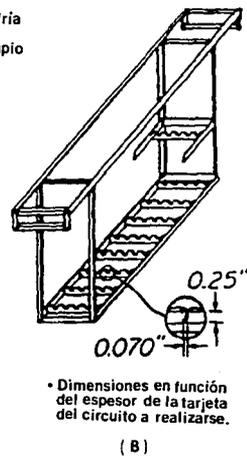
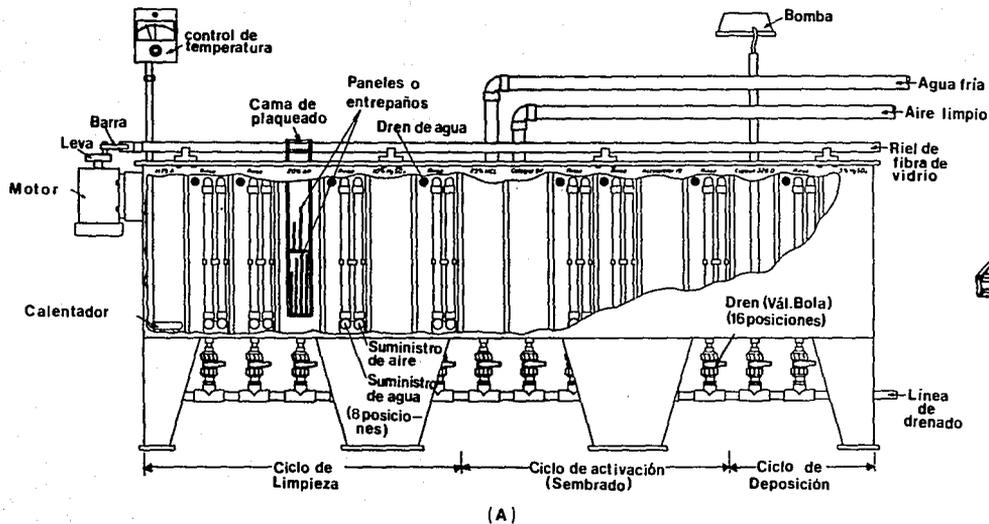


Fig. 12 Línea estándar de deposición química de cobre de 16 estaciones:

A) Detalle vista frontal.

B) Cama de ac. inox. tipo 316 para la deposición de cobre.

Por medio de ellos se limpia el agua que entra continuamente desde el fondo del tanque hacia arriba, finalmente sale de éste a través del dren hacia la superficie, lo que ocasiona que los contaminantes producto del lavado de las tarjetas sean forzados a desalojar el tanque por su parte superior y que terminen en el drenaje destinado para ello.

El tanque para la deposición química de cobre está hecho de acero inoxidable 316 y está diseñado de manera que se lave independientemente y no capte productos químicos.

Las tarjetas se montan en forma vertical, pues en cada tanque existen dos hileras de ranuras con las mismas dimensiones de largo y ancho que las tarjetas más 50 micras de espesor adicionales para facilitar su montaje.

Una división particular de este proceso sería la siguiente:

- 1) Los depósitos del 1 al 17 son de limpieza
- 2) Del 8 al 13 sirven para el proceso de activación
- 3) Los depósitos del 14 al 16 son para la deposición de cobre, *fig. 13*.

Durante el ciclo de limpieza, tanto las superficies del cobre que se encuentran en la tableta, como las paredes de los huecos y los bordes se limpian y acondicionan para permitir la activación y la subsecuente deposición. Partículas de paladio se depositan sobre la superficie no conductora de las paredes de los huecos para facilitar la deposición de cobre. Ya en el proceso, son depositadas de 50 a 75 micras de cobre dando lugar a la completa metalización de la tableta.

A continuación, se presenta un proceso típico de deposición de cobre sobre tabletas de dos capas, llamado Cuposit 328Q [20], cuyo diagrama de flujo se presenta en la *fig. 13*.

- 1.- Limpieza. Se hace con el acondicionador 1175A, este baño altamente alcalino se usa para remover aceites, manchas y óxidos en la superficie de cobre, así como para acondicionar las paredes de los huecos para aceptar la activación.
- 2.- Lavado en agua. Al pasar al depósito 2, se vacía y se lava con agua a temperatura ambiente. Se debe evitar utilizar agua y aire al mismo tiempo para evitar que se combinen las sustancias de los depósitos.

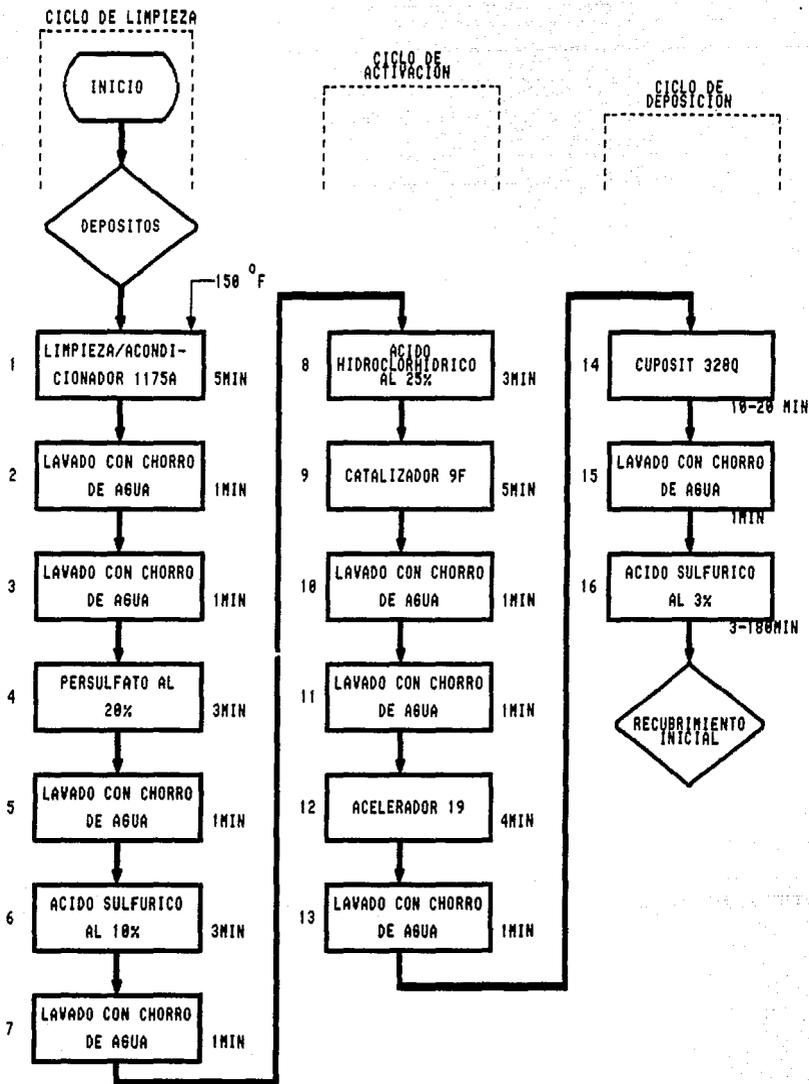


Fig. 13 Diagrama de flujo mostrando el proceso de deposición química de cobre 3200.

- 3.- Lavado. Del depósito 2 se cambia al 3, se vacía y nuevamente se lava por un minuto a temperatura ambiente.
- 4.- Lavado al agua fuerte. Para asegurar una buena adherencia del cobre, se necesita lavar con agua fuerte para remover cualquier contaminante, esto se hace con una solución al 20% de amonía. Para este caso se agregan 6.8 kg de persulfato de amonía al depósito lleno de agua, al igual que 300 ml de cloruro de paladio con ácido sulfúrico para completar la solución.
Al pasar la solución del depósito 3 al 4, también se drena el primero y se deja reposar en esta solución por 3 min a temperatura ambiente adquiriendo un color rosado sobre todas las superficies del cobre.
- 5.- Lavado en agua. Al pasar a este depósito, el anterior se drena y se lavan las tarjetas con agua por un minuto a temperatura ambiente.
- 6.- Solución al 10% de ácido sulfúrico. este baño es para asegurar que todos los cristales de persulfato de amonio queden uniformes sobre la capa de cobre. En la solución de 34 l de agua y 3.78 l de ácido sulfúrico, se mantienen las tarjetas de 2 a 3 minutos a temperatura ambiente.
- 7.- Enjuague. Lavar por un minuto a temperatura ambiente.
- 8.- Para prevenir cualquier contaminación con los agentes químicos utilizados en el siguiente baño se hace lo siguiente. Se usa una solución de ácido clorhídrico al 25% y se dejan reposar de 1 a 15 minutos a temperatura ambiente. Después de este baño no es necesario lavar con agua ya que la solución es compatible con la del baño 9.
- 9.- Esta es una solución coloidal de paladio-estaño con ácido clorhídrico. Las moléculas de paladio son rodeadas por las de estaño, de manera que aquí se implantan las primeras en las paredes de los huecos. Esto es necesario para que las paredes puedan aceptar la deposición química del cobre. La solución consiste en la mezcla de 15 l de agua destilada en 15 l de cloruro de paladio con estaño y ácido clorhídrico dejándose reposar de 3 a 10 minutos a temperatura ambiente.
- 10.- Lavar con agua durante un minuto a temperatura ambiente.

- 11.- Lavar nuevamente con agua durante un minuto a temperatura ambiente.
- 12.- A 6.3 l de acelerador 19 [21] se le agregan 31.5 l de agua destilada y se deja reposar de 4 a 8 minutos a temperatura ambiente. Esto sirve para disolver las moléculas de estaño del baño 9.
- 13.- Lavar con agua durante un minuto a temperatura ambiente.
- 14.- Se deja reposar por un período de 8 a 20 minutos en el cuposit 328Q. El tiempo de permanencia está relacionado en la *fig. 14*, así como los parámetros de operación. Para 8 minutos, la concentración óptima es del 100%, la temperatura recomendada es de 15 °C. Como se vió en el capítulo anterior, en éste paso se lleva a cabo el cobrizado químico.
- 15.- Lavar por un minuto con agua a temperatura ambiente.
- 16.- Este baño es necesario para neutralizar la alcalinidad, así como para evitar que el cobre se deposite en el tanque. Para tener 37.85 l al 3% de ácido sulfúrico, se necesitan 1.14 l de un agente de grado QP (químicamente puro) como el ácido sulfúrico y 36.7 l de agua. Se deja reposar por un período de 3 min. a 3 h a temperatura ambiente. Esto da como resultado un espesor de 25 micras de cobre.

Por otra parte, la reducción continua de los circuitos impresos surge como una demanda de la optimización de espacio y para tener un menor peso en los aparatos electrónicos modernos, llegando a la propuesta de los circuitos multicapa. Estos están formados por dos capas externas de circuitería que encierran a dos o más capas internas. Las capas externas contienen pistas conductoras y terminales y son idénticas en apariencia a las de doble lado. las capas internas tienen una función específica para el circuito y están separadas de las otras por las placas de material aislante. Los circuitos multicapa se laminan o prensan para formar una sola tarjeta, lo cual provee una mayor densidad de circuitos.

Los circuitos multicapa se clasifican por la forma en que están conectados eléctricamente entre sus capas. Otra forma de clasificarlos es la manera en que las capas internas son usadas, si la circuitería es convencional en una o más de las capas, el circuito es llamado de señal. Por otra parte, si las capas internas son predominantemente planos conductores de cobre, los circuitos se clasifican como circuitos multicapa potencial/campo o voltaje/campo.

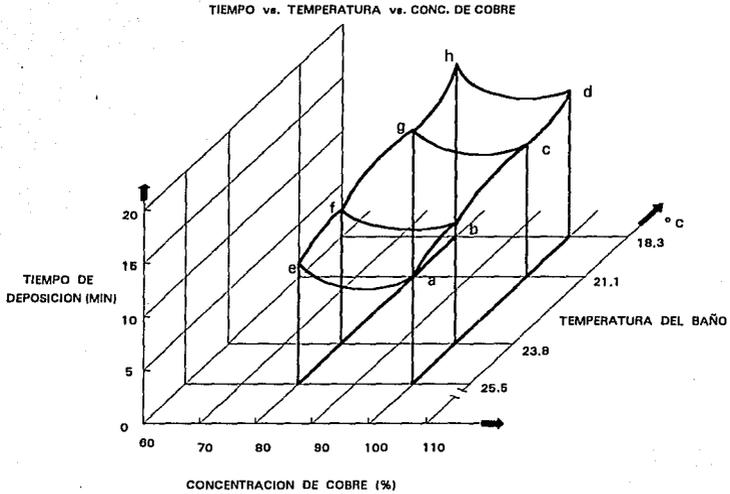


Fig. 14 a Curva de respuesta tridimensional para un baño químico de cobre (The Shipley, Co.). En las gráficas (b) y (c) se muestra el efecto del tiempo de deposición, cuando la temperatura y el porcentaje en la concentración de cobre se varían. Todos los datos que aquí se manejan son para obtener un depósito de aprox. 25 micro-pulg.

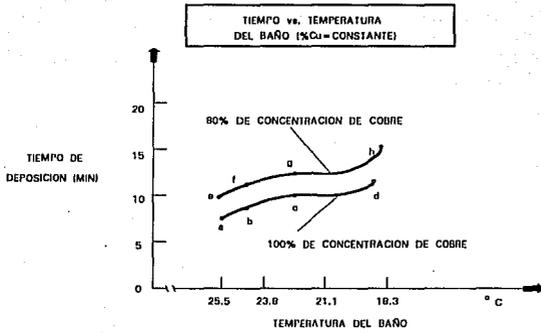


Fig. 14 b

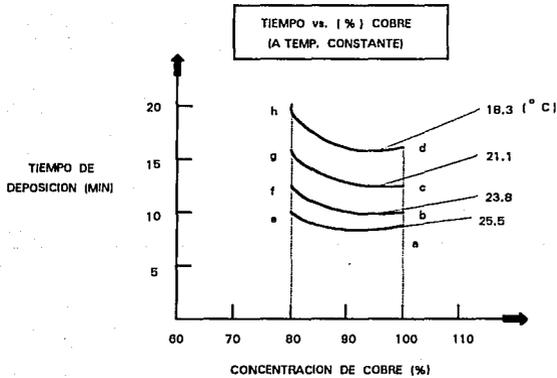


Fig.14 c

Los usos de los circuitos multicapa son variados, pero sobresalen los siguientes: en los circuitos de alta frecuencia y aquellos en los que se genera calor excesivo.

A pesar de que los circuitos multicapa resuelven muchos problemas de diseño, su proceso de manufactura es aún el más caro por sus costos iniciales, su control, la supervisión y el número de pasos. Se puede decir que la investigación en cuanto a este proceso es muy importante y la incorporación de nuevas técnicas que redunden en mejoras y reducción de costos son bienvenidas. En la *fig. 15* se tiene el esquema básico de un circuito multicapa.

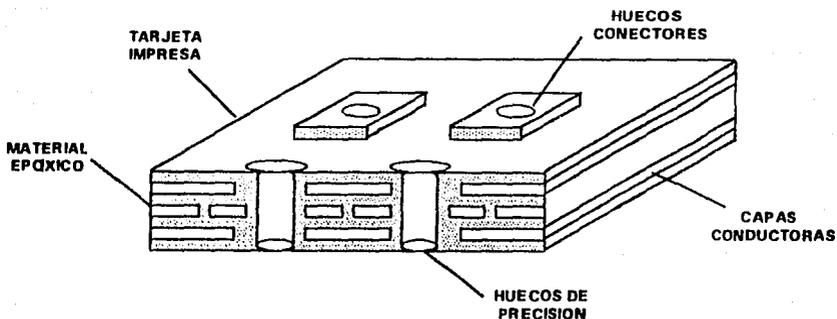


Fig.15 Esquema básico de un circuito multicapa.

4.3 USO DE LA DEPOSICION QUIMICA EN LA PRODUCCION DE CIRCUITOS INTEGRADOS.

Un circuito integrado (CI), puede describirse en una forma sencilla, como un bloque de material semiconductor, casi siempre de silicio, el cual contiene regiones saturadas las cuales serán los diodos y transistores que al interconectarse formarán el circuito integrado. En la superficie del bloque se colocan capas delgadas de metales y aislantes perfectamente ubicadas y modeladas geoméricamente, para constituir la parte de comunicación del CI. La *fig. 16* muestra las partes básicas de un circuito integrado.

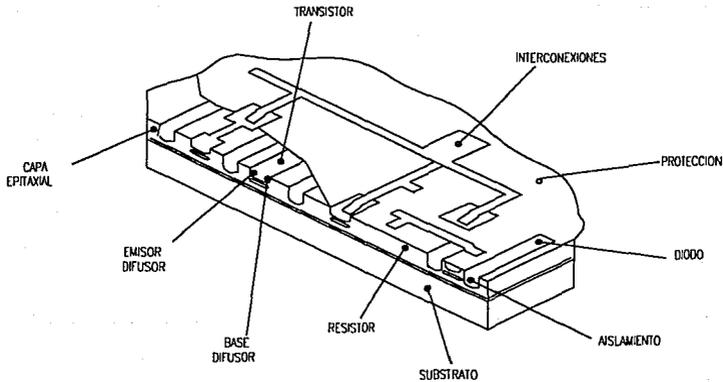


Fig. 16 Sección transversal de un circuito integrado.

Análogamente a lo que ocurre con los circuitos impresos, el desarrollo de los circuitos multicapa es resultado de la capacidad obtenida a partir de los circuitos de un solo nivel y de la necesidad de circuitos más complejos, funcionales y de menor tamaño, que se presenta en el diseño de cada nuevo elemento electrónico. La geometría y disposición de los componentes y circuitos sobre un chip de silicio para desarrollar las funciones lógicas deseadas, puede lograrse por medio de una gran variedad de estructuras multicapa y varía de acuerdo a las necesidades de diseño específicas. Dichas consideraciones de diseño incluyen la complejidad de función, el tipo de lógica a usar (bipolar o MOS), el tipo de metal empleado y el número de capas metálicas.

En la tabla 4.1 se tiene una clasificación general de los circuitos integrados, considerando que existen diversas y que cada día surgen combinaciones entre ellas ya sea por la aplicación, funcionamiento, composición o por el método de fabricación o encapsulado de los nuevos circuitos integrados.

TIPO DE CIRCUITO	FUNCION	APLICACION
Lineales	Amplificación lineal	General
Digitales	Equipos digitales	General
Consumo	Variada	Específico
Especiales	Particular	Complemento otros

TABLA 4.1 Clasificación general de la familias de circuitos integrados

Los circuitos lineales son aquellos de uso general, cuyo funcionamiento está basado en la amplificación o combinación de señales, sin que se tengan en cuenta los estados de bloqueo o saturación. Para el segundo tipo, se consideran los circuitos que trabajan con señales lógicas del tipo $<0>$ y $<1>$ que corresponden, por lo tanto, a estados de saturación y bloqueo de sus entradas y salidas. Es importante señalar que para llegar a estos estados, en las etapas de transición, los circuitos pasan por una etapa de funcionamiento lineal que generalmente se desprecia por su corta duración, ya que no afectan el funcionamiento general del equipo.

En el tercer grupo, se tienen los circuitos denominados de consumo y comprende a aquellos diseñados para satisfacer una aplicación específica de un determinado equipo de consumo, tales como: receptores de radio, TV, HI-FI, etc. y que debido al número de unidades de estos aparatos, pueda ser normalizado, facilitando su uso y disminuyendo sus costos de producción.

Por último, está la familia de los circuitos integrados especiales en la que se incluyen los que realizan funciones muy particulares y sólo pueden ser usados en combinación con otros. Como ejemplo de ellos están los circuitos de memoria y periféricos de microprocesadores, modelos destinados a telecomunicaciones, instrumentos de medición, etc.

Los elementos que constituyen un circuito integrado son en sí, campos extensos de investigación muy importantes y la parte relacionada a la comunicación interna y externa de ellos es la que se resalta, por ser en la que se involucran las técnicas de deposición, en especial la deposición química.

Las interconexiones metalizadas de un CI proveen el medio por el cual las áreas activas (saturadas) se conectan para formar la función del circuito y para tener contacto con el exterior. Siendo entonces tan importante su buen funcionamiento, la elección del metal conector es un paso que debe realizarse tomando en cuenta diversas características, entre las cuales se encuentran las siguientes:

- a) Los procesos de deposición deben ser compatibles con las técnicas fotolitográficas modernas de alta resolución.
- b) El metal debe formar buenos contactos óhmicos con silicio altamente saturado del tipo n y del tipo p.
- c) La capa debe adherirse bien al Si y al SiO_2 y ser metalúrgicamente compatible con los enlaces externos.
- d) También debe ser capaz de resistir procesos de alta temperatura. Por ejemplo, las operaciones de encapsulado y la operación normal del circuito mismo.

La comunicación entre niveles de metalización ocurre a través de los contactos entre las capas del metal y las capas del dieléctrico y se ve afectada principalmente por dos factores: el tamaño de los huecos conductores y los residuos sobre las superficies del metal.

Esto se debe a que entre más complejo es un circuito, menor es la dimensión del hueco conductor y más difícil es el proceso de producción del grabado del mismo. También a que durante los pasos de grabado y/o limpieza se pueden depositar residuos sobre el metal y ocasionar, a su vez, problemas de aumento en la resistencia entre niveles o capas.

Por otra parte, para la comunicación con el exterior del CI existen diversas técnicas de enlace o unión, pero los dos esquemas generales de conexión son el enlace por medio de

alambre y el enlace cara-abajo o de bomba. El primero, también llamado clásico se realiza por medio de alambres o placas pequeñas y el segundo a través de áreas de metal realizadas en forma de ámpulas o puntos similares a la soldadura.

La diferencia básica entre ellos es que en uno los enlaces se hacen uno a la vez y en el otro se coloca el chip invertido en una configuración especial y se enlazan todos los contactos a la vez.

Comparando ambas técnicas se encontró que la segunda es más funcional y económica, desde el punto de vista de los esfuerzos térmicos y mecánicos, además de que facilita la remoción y reemplazo de los chips. Otro punto importante es que las técnicas de encapsulado también ayudan para la obtención de los puntos de contacto o enlace, de una manera más automatizada.

La producción de las conexiones, ya sean internas o externas, se hace con diferentes procesos, el objetivo en común entre estos es obtener una capa o depósito delgado. Una amplia gama de posibles procesos está disponible para ello y puede dividirse en dos tipos. Uno depende de la evaporación física o la eyección de material a partir de una fuente (como la evaporación y la proyección) y el otro de una reacción química. Este último es el que nos interesa, para esta clase existe también una subdivisión y va a depender de si se presenta la separación de iones por medio de electricidad (como en la electrodeposición y el anodizado) o provocando con elementos una reacción química (como en la deposición vapor-fase o la deposición química). La diferencia entre una capa delgada y una gruesa, según una corriente estriba en el rango de espesores que se tenga:

($<$) 10 000 Å para la primera y

($>$) 10 000 Å para la segunda

y no en los procesos de obtención, ya que algunos sirven para ambos y otros sólo producen capas gruesas. Otra corriente afirma que la diferencia estriba en el método de obtención y no en la dimensión del espesor del depósito. En la tabla 4.2 se presenta un cuadro comparativo según el primer punto de vista, con algunas características de los procesos usados para la obtención de una capa delgada.

TABLA 4.2 PRINCIPALES METODOS DE OBTENCION DE PELICULAS DELGADAS PARA MICROELECTRONICA.

METODO	ORDEN DE LA TASA DE DEP. (Å/s)	PARAMETROS DE CONTROL DE LA TASA	TIPO Y APLICACION (*) SE PUEDE USAR (**) SE USA AMPLIAMENTE	VENTAJAS	DESVENTAJAS
ELECTRODE- POSICION	$10^2 - 10^3$ (HASTA 10^4)	DENSIDAD DE CORRIENTE	METAL -CONDUCTORES Y RESISTORES (*) -MATERIALES MAGNETICOS (**)	-EQUIPO SENCILLO.	-REQUIERE DE SUBSTRATO METALICO.
REDUCCION QUIMICA	10	TEMP. DE LA SOLUCION pH	METAL -CONDUCTORES Y RESISTORES (*) -MATERIALES MAGNETICOS (**)	-EQUIPO SENCILLO. -PUEDE DEPOSITAR METALES SOBRE NO-CONDUCTORES. -SE PUEDEN PRODUCIR CAPAS EN Huecos DE BAJOS DIAM.	-EXISTE UNA CANTIDAD LIMITADA DE MATERIALES CON REACCIONES QUE SON COMPATIBLES.
FASE DE VAPOR	1×10^3	PRESION Y TEMPERATURA	METAL/SEMICONDUCTOR/AISLANTE -CONDUCTORES Y RESISTORES (*) -AISLANTES Y CAPACITORES (*) -DISPOSITIVOS ACTIVOS (**) -SUPERCONDUCTORES (*)	-PUEDEN SER OBTENIDOS CRISTALES DE UNA PIEZA. -SE TIENEN PELICULAS MAS PURAS.	-LA TEMPERATURA DEL SUBSTRATO PUEDE SER MAYOR A 1050°C . -SE REQUIEREN SISTEMAS DE GAS BAJA PRESION.
ANODIZADO	10	DENSIDAD DE CORRIENTE	AISLANTE -AISLANTES Y CAPACITORES (**)	-EQUIPO SENCILLO. -CAPAS AJORFAS QUE SON CONTINUAS EN ESPESORES BAJOS, SE PUEDEN OBTENER.	-REQUIERE DE SUBSTRATO METALICO. -EL NUMERO DE METALES QUE PUEDEN ANODIZARSE, ESTA LIMITADO. -EL ESPESOR TOTAL TAMBIEN ESTA LIMITADO.
TERMICO	1	PRESION Y TEMPERATURA	AISLANTE -AISLANTES Y CAPACITORES (*)	-EQUIPO SENCILLO.	-REQUIERE DE SUBSTRATO METALICO. -EL ESPESOR TOTAL TAMBIEN ESTA LIMITADO. -POCOS METALES PRODUCEN CAPAS COHERENTES.
EVAPORACION	10×10^3	FUENTE DE TEMPERATURA	METAL/SEMICONDUCTOR/AISLANTE -CONDUCTORES Y RESISTORES (**) -AISLANTES Y CAPACITORES (**) -DISPOSITIVOS ACTIVOS (*) -MATERIALES MAGNETICOS (*) -SUPERCONDUCTORES (**)	-EXISTE GRAN CANTIDAD DE MATERIALES Y SUBSTRATOS POSIBLES.	-SE REQUIERE EQUIPO DE VACIO. -ALGUNOS MATERIALES SE DESCOMPONEN CON EL CALENTAMIENTO.
A CHORRO O PROYECCION	10	DENSIDAD DE CORRIENTE	METAL/SEMICONDUCTOR/AISLANTE -CONDUCTORES Y RESISTORES (*) -AISLANTES Y CAPACITORES (*) -MATERIALES MAGNETICOS (*)	-ALTA ADHERENCIA. -SI SE USAN TECNICAS DE BAJAFRECUENCIA, SE TIENE UN RANGO MUY AMPLIO DE MATERIALES POSIBLE.	-SE REQUIERE EQUIPO DE VACIO. -SE REQUIERE UNA FUENTE PORTATIL.

4.4 APLICACIONES RECIENTES

Con el continuo decremento en las dimensiones de los CI y el incremento en la escala de integración, actualmente los modernos chips llegan a contener más de un millón de transistores. Esto trae como resultado la necesidad de metalizar múltiples capas conductoras, así como las interconexiones entre ellas. Existe el llamado proceso de fabricación convencional de CI, donde las interconexiones entre capas se llevan a cabo mediante un proceso de deposición física de vapor y uno de deposición química de vapor (CVD) seguido de un fotolitografía y un ciclo de lavado al agua fuerte, que no sólo es difícil y costoso para llevarlo a cabo, sino que también provee superficies irregulares, lo que interfiere con la subsecuente deposición así como tampoco proporciona los elementos adecuados para una alta producción. Las superficies irregulares afectan sobre todo cuando se trata de conexiones de un metal a un semiconductor (*contact holes*) y a las conexiones entre una y otra capa de metal (*via holes*). Actualmente se investiga acerca de un proceso CVD de tungsteno, en donde las superficies ya son más uniformes. De igual forma, el proceso selectivo de deposición química es mucho más simple y menos costoso.

Son varias las tecnologías que se conocen para la fabricación de CI, y las que se mencionaron son sólo algunas así como también puede darse el caso de que se use más de un nombre para describir a una misma. En este trabajo mencionaremos sólo dos de ellas, las cuales son las más usadas: la primera de *contacto entre un metal y un semiconductor* y la otra es la de *contacto entre capas de metal*.

CONTACTO ENTRE METAL Y SEMICONDUCTOR (CH)

Para los circuitos integrados, el (CH) es modelado en una capa de material de cristal dieléctrico, como fosfosilicato ó borofosfosilicato. La superficie del (CH) puede ser del tipo *n* ó tipo *p*.

El níquel y el paladio son los dos metales más utilizados en este proceso ya que, entre otras ventajas, no necesitan de un proceso de activación previo. En la tabla 4.3 se muestra una composición típica para la deposición de Ni. Contiene NiSO₄ como fuente de iones de Ni y

dimetilaminoborano (DMAB) como agente reductor lo que le proporciona al depósito alta pureza. Aunque la capa de silicio (substrato) es muy regular, necesita un lavado previo al agua fuerte (mezcla de HF y HNO₃) para ayudar a inicializar la deposición de Ni. De esta manera, el (CH) provee una capa de tamaño nominal de 1.5 micras, mientras que el proceso de deposición química de vapor proporciona una capa de óxido de 1.0 micras.

NiSO ₄ 6 H ₂ O	40 g/l
Citrato de sodio	20 g/l
Acido láctico	10 g/l
DMAB	2 g/l
NH ₄ OH	Ajustar pH a 6.0

TABLA 4.3 Composición de una solución para la deposición química de Níquel

CONTACTO ENTRE CAPAS DE METAL (VHF). En este caso, el substrato es aluminio o una aleación (Al-Si). El aluminio no es catalítico con respecto a la deposición de níquel, de manera que se necesita un paso de activación, cuya solución se muestra en la tabla 4.4.

En general, este proceso es más complejo que el anterior debido a que las superficies de aluminio se oxidan fácilmente, contienen diferentes tamaños de grano y generan esfuerzos térmicos durante su fabricación. También, el aluminio es atacado por las soluciones tanto ácidas como básicas usadas durante el proceso de activación y deposición. Una vez que las superficies de aluminio son catalíticas para la deposición de paladio, el proceso se simplifica ya que este se puede usar directamente en el proceso. En la tabla 4.5 se muestra la solución para la deposición del paladio.

Se observa que se usa hidrazina como agente reductor, debido a que también provee alta pureza al depósito comparada con otros agentes como el hipofosfito. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que la hidrazina es corrosiva al aluminio con lo que se dificulta el proceso de deposición.

Otros materiales han sido utilizados con éxito en este método como el cobalto, el cual también necesita de un paso previo de activación con paladio, así como también el cobre y el oro no presentan problemas.

Un ejemplo de aplicación es la fabricación de sustratos de silicio para la interconexión de capas múltiples, los cuales se usan para integrar muchos chips en un simple empaquetado eliminando así las limitaciones de espacio. Capas múltiples de nylon usadas como dieléctrico y cobre como conductor son ampliamente usadas en la interconexión de sustratos de silicio.

PdCl ₂	0.2 g
HCl	1 ml
Acido acético glacial	500 ml
HF (50:1)	250 ml
H ₂ O	245 ml

TABLA 4.4 Composición de una solución de activación de Pd

Pd Cl ₂	1-4 g/l
HCl	1-5 ml/l
NH ₄ OH	200-400 ml/l
NH ₄ Cl	5-10 g/l
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	1-5 g/l

TABLA 4.5 Composición de una solución para la deposición química de Pd

CONCLUSIONES

1.- Los recubrimientos químicos de cobre, constituyen una alternativa digna de consideración respecto a otros recubrimientos, particularmente cuando existen condiciones de una geometría compleja, necesidades de revestir materiales no metálicos o con la finalidad de proveer una superficie conductora en un circuito electrónico. Con esta clase de recubrimientos es posible lograr capas homogéneas de diversos espesores sobre superficies irregulares.

2.- El funcionamiento óptimo del baño depende de un control muy cuidadoso de factores tales como la temperatura, el pH y la presencia de impurezas. La susceptibilidad del baño en cuanto al riesgo de sufrir descomposición justifica la conveniencia de cuidar adicionalmente aspectos como la agitación y la filtración, entre otros.

3.- La expansión de estos recubrimientos hacia una mayor cantidad de aplicaciones industriales requerirá del desarrollo de formulaciones alternativas que, entre otras cosas, colaboren en la estabilización del baño, sin disminuir la velocidad de deposición. Así mismo, deberán llevarse a cabo trabajos de investigación en la búsqueda de sustancias reductoras alternativas con las que se disminuya la problemática ambiental que se genera con los gases tóxicos que se producen cuando se emplea formaldehído.

4.- Algunos avances que permiten vislumbrar perspectivas alentadoras respecto a estos recubrimientos son:

a) El uso de CuO en lugar de sulfato de cobre como sustancia proveedora de cobre, lo cual ha permitido, a nivel experimental aún, la obtención de revestimientos con mejores texturas y menor fragilidad.

b) El aumento de la velocidad de deposición (sin afectar la estabilidad del baño), mediante el uso de agentes complejantes como el EDTA.

c) Las posibilidades del uso de carbonatos y de tiourea como agentes efectivos en la estabilización del baño, etc.

5.-Por otro lado, los factores que requieren un estudio mas profundo son:

- a) La comprensión cabal y completa de los mecanismos que originan los depósitos químicos de cobre.
- b) La relación entre la composición química del revestimiento, su microestructura y las condiciones de operación.
- c) La influencia del hidrógeno que se puede codepositar y los métodos para eliminar o disminuir este problema.
- d) El efecto de tratamientos posteriores, como el recocido, en las propiedades del depósito, y
- e) Las modificaciones que se pueden lograr mediante la adición de partículas duras al baño.

6.- Como se ha intentado mostrar y ejemplificar en este trabajo, la industria electrónica constituye una de las áreas en donde en mayor escala se viene aplicando este tipo de recubrimiento, pues provee de una superficie conductora en zonas de difícil acceso para los procesos electrolíticos. Sin embargo, es conveniente señalar que existen otros sectores de aplicación dignos de consideración, tales como la industria automotriz y el revestimiento de cerámicos, que son potencialmente importantes.

7.- El posible uso de estos recubrimientos en nuestro país requiere de un amplio y detallado estudio económico, que permita evaluar sus posibilidades de uso y adaptación al medio nacional, así como de la búsqueda de otras aplicaciones y eventualmente de algunas sustituciones.

GLOSARIO

A

ACABADO

Operación de fin de un tratamiento; ya sea químico, electroquímico, mecánico o por cualquier otro medio, destinado a conferir un aspecto particular a la pieza tratada.

ACTIVACION

Tratamiento que tiene por objeto destruir una pasivación superficial.

ADHERENCIA

Es la propiedad de un depósito de permanecer ligado a la superficie sobre la cual ha sido depositado.

ADSORCION

Fenómeno que consiste en la oclusión de sustancias en la superficie de sólidos porosos o pulvulentos.

AGENTES DE ADICION

Compuestos de naturaleza química que no tienen nada en común con el metal a depositar y que, añadidos en pequeñas cantidades al electrolito, producen modificaciones de aspecto y de la estructura cristalina, e influyen en una ó varias características del depósito.

AISLANTE

Material que no conduce la electricidad o el calor, se considera que tienen una resistencia eléctrica lo suficientemente grande como para que se les clasifique como no conductores.

ANION

Ión cargado negativamente.

ANODIZADO

Tratamiento del tipo electrolítico que da lugar a un reforzamiento de la película de óxido por la acción de oxígeno naciente de un electrolito bajo corriente eléctrica adecuada, en donde la pieza funciona como ánodo.

ÁNODO

Electrodo positivo, en donde se descargan los iones negativos.

B

BAÑO

Término impropio que se aplica a una solución o un electrolito.

C

CATALIZADOR

Elemento que permite o acelera determinadas reacciones químicas.

CATION

Ión cargado positivamente.

CATODO

Electrodo negativo en donde se descargan iones positivos.

CIRCUITO INTEGRADO

Paquete electrónico con funciones específicas, cuyo tamaño es muy pequeño y su diseño está basado en los semiconductores.

COBRIZADO

Operación que consiste en depositar una capa de cobre sobre una superficie.

COMPLEJANTE

Compuesto químico capaz de formar un ión complejo, a partir de un ión metálico.

CONDUCTORES ELECTRICOS

Cuerpos que permiten el paso de la corriente eléctrica. Existen dos clases de conductores, los de la primera clase dejan pasar la corriente sin sufrir modificaciones químicas: p.e. los metales y las aleaciones metálicas. Los conductores de segunda clase, son aquellos que sí sufren modificaciones químicas con el paso de la corriente: p.e. los ácidos, las bases y las sales fundidas o disueltas.

CORROSION

Término que define el ataque de un material por un medio; ya sea sólido, líquido o gaseoso, con el cual está en contacto.

D

DEPOSITO

Capa o recubrimiento aplicado sobre un sustrato.

DIELECTRICO

Elemento aislante eléctricamente.

DIFUSION

Acción por la cual un cuerpo se extiende en otro. Es también un mecanismo de transferencia de masa.

DIODO

Dispositivo electrónico que permite el paso de la corriente eléctrica alterna en un sólo sentido.

DUCTIL

Calidad de lo que puede estirarse y, en general, deformarse.

DUREZA

Propiedad de un cuerpo de oponer una reacción a toda presión ejercida sobre su superficie.

E

E.D.T.A.

Abreviatura, de las siglas en inglés, para el ácido etilén diamino tetracético.

ELECTRODEPOSICION

Proceso para depositar una sustancia sobre un electrodo por medio de la electrólisis, provocada por una corriente eléctrica aplicada externamente.

ELECTRODO

Sustancia conductora, a través de la cual entra o sale corriente eléctrica en una celda electrolítica, y en la cual los iones pierden su carga eléctrica.

ELECTROLITO

Solución que contiene, por lo menos un cuerpo ionizado y es, por lo tanto, capaz de conducir la corriente eléctrica.

EPITAXIAL

Particularidad de un depósito de poseer una red cristalina y una orientación de los cristales similares a los del metal base.

F

FILTRO

Elemento que permite separar las partes sólidas en suspensión en un líquido.

FLASH

Depósito, casi siempre producido por electrodeposición, de espesor muy pequeño.

FRAGILIDAD

Disposición de un elemento a fracturarse debido al impacto.

G

GRAVIMETRIA

Se llaman así a los métodos de análisis químicos que consisten en obtener resultados por medio de la determinación de peso.

H

HUMECTANTE

Elemento químico que tiene como fin disminuir la tensión superficial de una solución.

I

INDICE DE pH

EL pH se define como el logaritmo natural de signo inverso de la concentración de iones hidrógeno. La escala es de 0 a 14, siendo de 0 a 7 ácido, 7 neutro y de 7-14 alcalino.

INHIBIDOR

Substancia que retarda o detiene por completo una reacción.

ION

Atomo o grupo de átomos que presentan un exceso o una deficiencia de electrones y que, en consecuencia, han adquirido una carga eléctrica.

M

METAL

Elemento químico, generalmente dotado de un brillo particular llamado metálico, que conduce calor y electricidad. Todos los metales son cationes y sólidos a temperatura ambiente (excepto el Hg que es líquido).

METALIZACION

Acción de cubrir con una capa ligera de metal, por medio de procesos no galvanocquímicos. También se aplica, por error, a los métodos generales de recubrimiento metálico sobre materiales plásticos o sobre cuerpos no conductores.

P

PASIVACION

Formación de una capa de óxido muy delgada en metales no nobles (p.e. aluminio, cromo, hierro, etc.), que protege al metal de las oxidaciones de los ácidos.

PLASTICOS

Los materiales plásticos son productos artificiales muy diversos, moldeables, maleables y dúctiles. Según su origen se pueden clasificar en: resinas artificiales, que son producto de síntesis; materias plásticas de origen animal y materias de origen vegetal.

POROSIDAD

Particularidad que tiene una superficie de poseer poros, es decir orificios más o menos grandes en cualquier cantidad.

PULIDO

Término general que designa a las operaciones que tienen como fin atenuar o eliminar las irregularidades de una superficie.

R

RESISTOR

Elemento semiconductor que limita el flujo de electrones a través de él, se fabrican en diversos materiales, pero los más comunes son de alambre recubierto de grafito.

REVESTIMIENTO

Término general que designa a toda capa, no necesariamente metálica, obtenida por cualquier proceso de recubrimiento de superficies.

S

SOLUCION

Líquido resultante de la acción de un disolvente líquido sobre un sólido soluble. Existen soluciones reales y soluciones coloidales.

SURFACTANTE

El origen de esta palabra es la contracción del término anglo-sajón "surface active agent", es entonces, un agente de superficie que tiene la propiedad de modificar la película de interfase de los medios sólidos o líquidos, y por tanto, la tensión superficial de los electrólitos.

T

TRANSISTOR

Es un dispositivo semiconductor de tres capas de material tipo n y tipo p, dependiendo de la naturaleza de las impurezas que contenga, que fue diseñado para sustituir a los tubos de vacío (bubos), cuyo tamaño y pérdidas eran mucho mayores que las del transistor. El desarrollo de estos ha permitido la evolución de la microelectrónica.

TRATAMIENTO TERMICO

Proceso que designa los tratamientos con temperatura a que el metal es sometido, en estado sólido, ya sea a uno o varios ciclos térmicos con o sin enfriamiento, controlándose ambos.

V

VLSI

Término de las siglas en inglés para definir un "tamaño" de circuitos integrados, en función de la cantidad de circuitos que contenga, y quiere decir de una escala muy alta de integración (Very Large Scale of Integration).

NOTAS

- [1] A. Brenner and G. E. Riddell
Journal Research National Bureau Stan.
Proc. Am. Electroplaters Society
Cap. 31 y 37
p.23,33, 1946.
- [2] Cahill, A. E.
Proc. Am. Electroplaters Society
44, pp. 130-1, 1957.
- [3] Saubestre, E. B.
Proc. Am. Electroplaters Society
46, pp.264-276
Metal Finishing, 1960.
60; No. 6, pp. 67-73, No. 7, pp. 49-53, No. 8, pp.45-49, No. 9, pp. 59-63.
- [4] Idem, 47 pp. 135-138.
- [5] MacNeill, C:E:
Proc. Am. Electroplaters Society
1961, 43, pp. 190-201; pp. 226-227.
- [6] Ibidem.
- [7] Electroless Copper Plating Using CuO
A. Homma, T. Kahno
Fac. of Engineering, Kuin University
Yakohoma, Japan and Central Research
Metal Mining Co. LTD, Ichikawa, Chiba, Japan.
- [8] Al-Malloh, op.cit., infra, nota 15, pp. 52-54.
- [9] Saubestre, E.B.
Proc. Am. Electroplatters Soc.
46, ZE4, 1959.
- [10] The Effect of Some Additives in Electroless Copper Deposition
Journal of Electrochemical Society
p.794, 1983.
- [11] Microscopic mechanism of the hydrogen effect on the ductility of Elec.
Copper.
S. Nakahara
Acta Metallurgica
Vol. 136 No. 7, 1988.
- [12] Y. Okinaka and S. Nakahara
Journal of Electrochemical Society
123, p.475, 1976.

- [13] Y. Okinaka and S. Nakahara
Acta Metallurgica
Vol 31,1713, 1983.
- [14] Y. Okinaka and H.K. Straschil
ECS Fan Meeting
Las Vegas, Nevada, U.S.A.
pp. 13-18, oct. Extended Abstract No. 233
Y. Okinaka and H.K. Straschil
Journal of Electrochemical Society
In press.
- [15] A.T. Al-Malloh, S. M. El-Raghy, E. H. Abow Sarf
Plating and Surface Finishing
No. 67 p.61, 1980.
- [16] Microstructure and Ductility of Electroless Copper Deposits
S. Nakahara and K. Okinaka
Acta Metallurgica
Vol. 131 No. 5, pp.715-724, 1983.
- [17] R. R. Brookshire
U.S. Pat. 30436, 159, 1962.
- [18] On the texture of Electroless Copper Films
R. Junginger and G. Elsner
Vol. 135, No. 19
- [19] Villanuci, Robert S.
Electronic Techniques
Prentice-Hall, Englewood
Cap.17, 1991.
- [20] Proceso estándar para deposición química de Cu a baja velocidad,
desarrollado por: Shipley Company, Inc.
- [21] Solución diseñada para este baño, nota anterior, cuya función consiste en
disolver las moléculas pequeñas que se depositan en él.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Circuits, Interconnections and Packaging for VLSI
H.B. Bakoglu,
Addison-Wesley Company
U.S.A., 1990.
- 2.- Electronic Equipment Packaging Technology
Gerald L. Ginsberg
Van Nostrand Reinhold
New York, U.S.A., 1992.
- 3.- Handbook of Thin Film Technology,
Maissel and Glang
Mc. Graw-Hill,
U.S.A., 1970.
- 4.- Manual de Ingeniería de los Recubrimientos Electrofíticos
Graham, A. Kenneth
3a. edición
New York, 1971.
- 5.- Metal Finishing
Vol. 89 No. 1A
Guidebook and Directory Issue 1991
pp.197-209 y pp. 361-375
- 6.- "*Catalysis in Electroless Copper Deposition*"
Harm Wiese and Konrad G. Wejl
Intitut für Physicalische Chemie der Technischen Hochschule
- 7.- "*Copper Plating onto PTF Copper Paste and its PWB Properties*"
Furukawa Electric Co. Ltd, Tokyo, Japan.
- 8.- "*Electroless Deposition on Noncatalytic Surfaces*"
M. Schlesinger
Department of Physics, University of Windsor
Windsor, Ontario, Canadá.
- 9.- "*Experimental Techniques for Studying Physical Aspects of Electroless Copper Deposits. A Review*"
S. Nakahara and Y. Okinaka
AT & T Bell Laboratories
Murray Hill, New Jersey 07974.

- 10.- "*Electroless Copper Plating using CuO*"
H. Homma et al.
Faculty of Engineering, Kantogakuin University
Yokohama, Japan.
- 11.- "*Electroless Metal Dep. for Integrated Circuits Fabrication*"
Chiu H. Ting
Components Research
Intel Corp. SC9-45
- 12.- "*On the Texture of Electroless Copper Films*"
R. Junginger and G. Elsner
Journal of Electrochemical Society
Vol. 135 No. 9, 1988.
- 13.- "*Effects of Thiourea and Guanidine Hydrochloride on Electroless Copper Plating*"
Aina Hung
Journal of Electrochemical Society
Vol. 132 No. 5, 1985.
- 14.- "*Microstructure and Ductility of Electroless Copper Deposits*"
S. Nakahara and Y. Okinaka
Acta Metallurgica
Vol. 31 No. 5, 1983.
- 15.- "*Nodule Formation in Electroless Copper Baths*"
R. Junginger
Journal of Electrochemical Society
Vol. 135 No. 9, 1988.
- 16.- "*The Effect of Some Additives on Electroless Copper Deposition*"
M. Paunovic and R. Arndt
Journal of Electrochemical Society
Vol. 130 No. 4, 1983.
- 17.- "*Microscopic Mechanism of the Hydrogen Effect on the Ductility of Electroless Copper*"
S. Nakahara
Acta Metallurgica
Vol. 36 No. 7, 1988.
- 18.- "*The Effect of pH on Electroless Copper Deposition*"
J. Duffy, L. Pearson and M. Paunovic
Journal of Electrochemical Society
Vol. 130 No. 4, 1983.
- 19- Modern Electroplating
A. Lowenheim
Addison-Wesley Company
Cap. 31 pp 734-739.