

Aditivos en baños ácidos de cobreado para la industria electrónica

Rigoberto Marrero Aguila y Ana M. Marinello González-Mora.*

Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", Calle 127 sin número, Marianao, CP 19390, *Ministerio de Educación Superior, Calle 23 y F Vedado, Plaza de la Revolución, CP 10400, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 21 de mayo de 1998. Aceptado: 13 de noviembre de 1998.

Palabras clave: aditivos, cobreado, recubrimientos de cobre, celda Hull.
Key words: additives, copper plating, copper coatings, Hull cell.

RESUMEN. Se evaluaron tres aditivos comerciales y una formulación nacional para recubrimientos de cobre. Se aplicaron técnicas experimentales electroquímicas y se evaluó la apariencia de los recubrimientos obtenidos sin aditivos, en presencia de los productos comerciales y con la formulación propuesta. Se propone un tratamiento postcobreado que evita la oxidación de las películas de recubrimiento recién obtenidas. Se concluye que para obtener recubrimientos de alta calidad es imprescindible la presencia de aditivos; que de los productos comerciales estudiados se destaca el FB, que la formulación propuesta suministra resultados similares a los productos comerciales y que sin protección posterior, los recubrimientos de cobre se oxidan en un tiempo muy breve al contacto con la atmósfera. La disolución de postcobreado propuesta evita la aparición de manchas de óxido en las superficies de cobre.

ABSTRACT. Three commercial additives and a national formulation for copper plating are evaluated. Experimental electrochemical techniques are applied and copper coatings are evaluated considering their appearance, when obtained with no additives, with commercial ones, and in the presence of the national formulation. For avoiding the oxidation of the printed boards, newly obtained, a treatment after copper deposition is studied. As a conclusion it is stated the necessity of using additives for obtaining high quality copper coatings; among the commercial products, FB has an outstanding behavior; the national formulation produces similar quality than that produced by commercial products and without protection, copper coatings are quickly attacked by the atmosphere. The proposed solution avoids the appearance of oxide on those surfaces.

INTRODUCCION

En la industria electrónica se electrodeposita cobre para aumentar el grosor de los conductores metálicos de las placas de circuitos impresos y para lograr la deposición en el interior de los orificios.¹

Los aditivos son de vital importancia en la calidad y propiedades de los baños y depósitos obtenidos.² Estos productos usualmente son objeto de patentes y presentan costos elevados en el mercado internacional, algunos de los cuales son recientes.³⁻⁵ Son los aditivos en gran medida, los responsables de comunicar brillo y apariencia a los recubrimientos, así como, poder de penetración

y capacidad de nivelación del electrólito.

El primer objetivo del presente trabajo fue la evaluación de tres aditivos comerciales usados en la industria de circuitos impresos y su posible sustitución por una formulación de menor costo y mayor disponibilidad.

Por otro lado, se presenta la dificultad de que al transcurrir cierto tiempo aparecen manchas de óxido sobre las superficies de cobre recién obtenidas, de desagradable aspecto, que pueden perjudicar las operaciones posteriores en los talleres y en los estudios experimentales, pueden afectar las comparaciones entre depósitos obtenidos en diferentes mo-

mentos. El segundo objetivo de este trabajo consistió en evaluar diferentes formulaciones que garantizaran una protección a los depósitos de cobre, en contacto con el ambiente agresivo de los talleres galvanicos.

MATERIALES Y METODOS

Para evaluar diferentes propiedades de los baños y recubrimientos, se obtuvieron electrodepositos de cobre, sobre placas de textolite. La disolución (electrólito) empleada tuvo la composición siguiente:

	(g/L)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	60
H_2SO_4	98
NaCl	1

A partir de esta disolución se prepararon las cinco siguientes:

- A: Sin aditivo.
- B: Con aditivo FB (5 mL/L).
- C: Con aditivo AC-90 (5 mL/L).
- D: Con aditivo Cupracid (10 mL/L).
- E: Con aditivo experimental.

Los aditivos FB, AC-90 y Cupracid se emplean para el cobreado en la fabricación de circuitos impresos, constituyen patentes, proporcionan brillo, adecuada apariencia, depósito uniforme y poder de penetración. No se conoce la composición química de estos productos, aunque se supone que estén formulados sobre la base de un afinador del tamaño de grano, un nivelador y un tensioactivo, que es la composición típica de los productos comerciales.⁶ La formulación experimental se compone de caseína y tensoquén.

La caseína es un producto comercial con probada capacidad de afinamiento del tamaño de grano.^{7,8} Su acción en este sentido, puede explicarse por la presencia de heteroátomos en su macromolécula, lo que le permite adsorberse en la superficie metálica.⁹ El tensoquén es de producción nacional, bajo costo y marcado efecto tensioactivo, debido a la presencia de saponinas en su composición y se obtiene concentrando el jugo de henequén a baja presión.¹⁰

Para optimizar las concentraciones de caseína y tensoquén se realizaron experimentos en la celda Hull.^{11,12} La mejor combinación de ambos productos fue seleccionada según los ensayos anteriores, constituyendo el aditivo experimental. Para evaluar la apariencia, espesor y conveniencia del tratamiento postcobreado se obtuvieron 15 recubrimientos (tres de cada disolución de la A a la E), teniendo en cuenta los parámetros de operación utilizados en la industria:¹³ densidad de corriente: 2,5 A/dm², tiempo: 9 min, espesor esperado: 5 µm y agitación por aire.

Para el tratamiento postcobreado se conocen diferentes formulaciones.^{14,15} En este estudio se utilizaron dos disoluciones:

	Disolución	
	I	II
Oxido de cromo (g/L)	150	145
Acido sulfúrico (mL/L)	20	4
Acido clorhídrico (mL/L)	18	5
Sacarina sódica (g/L)	—	1
Tiempo (s)	60	15-18

De los tres recubrimientos obtenidos con las disoluciones de la A a la E, dos fueron sometidos respectivamente a las referidas anteriormente y el tercero, no fue tratado. Las placas recubiertas fueron expuestas a la atmósfera y observadas a simple vista y al microscopio al cabo de 30 d.

Se obtuvieron las curvas de polarización de los sistemas a través del método potenciostático, utilizando agitación por aire.²

El poder de penetración de las disoluciones estudiadas se determinó por el método de la celda de ranura de Molav.¹⁶ Posteriormente, los datos experimentales fueron procesados por computación. Las tensiones internas que se producen en los depósitos, se determinaron por el método del cátodo flexible.¹⁶ Por último, se evaluó el espesor del recu-

brimiento en el interior de pequeños orificios, de 0,9 mm, por microsección. Esta técnica se emplea comúnmente en la industria de producción de circuitos impresos y constituye una medida de la capacidad de la disolución de producir depósitos en lugares de difícil acceso. Para producir estos recubrimientos, se amplió el tiempo de electrolisis para lograr un espesor de 20 µm en la superficie de las placas.

RESULTADOS Y DISCUSION

La mejor combinación resultó 0,1 g/L de caseína y 60 mL/L de tensoquén (disolución 9), en cuanto a apariencia y afinamiento del grano del depósito (Fig. 1). Esta combinación fue la seleccionada como aditivo experimental, se le denominó Heca y con ella, se continuó el estudio.

No se consideraron los espesores correspondientes a los recubrimientos tratados con la disolución de postcobreado I, porque ésta no mostró capacidad de protección contra la corrosión (Tabla 1). En relación con su dimensión, los espesores cumplieron con las normas de calidad, las cuales establecen que debían encontrarse entre 5 y 8 µm.¹³

Se observó que las placas tratadas con la disolución de postcobreado II, presentaron menor espesor, sin incumplir las normas técnicas, lo que indicó cierto ataque con formación de una película protectora.

Los cuatro aditivos producen brillo, uniformidad del tamaño del grano y pocos surcos, agujeros y salientes (Tabla 2). Todas las placas tratadas con la disolución II mostraron una buena resistencia a la acción de la atmósfera, no presentando productos de corrosión en su superficie.

El aditivo experimental Heca, según estos resultados, puede proporcionar cualidades similares a los productos comerciales y de estos presentó mejor comportamiento el producto FB, que produjo el mejor brillo. El aditivo Heca produce superficies casi tan brillantes como los comerciales a simple vista y a la observación al microscopio se evidenció que garantiza muy buena uniformidad.

Se obtuvieron valores semejantes en la corriente límite de difusión (Fig. 2), lo cual indica que los aditivos no influyen en esta variable. Las curvas correspondientes a las disoluciones con aditivos están desplazadas a valores más negativos de potencial,

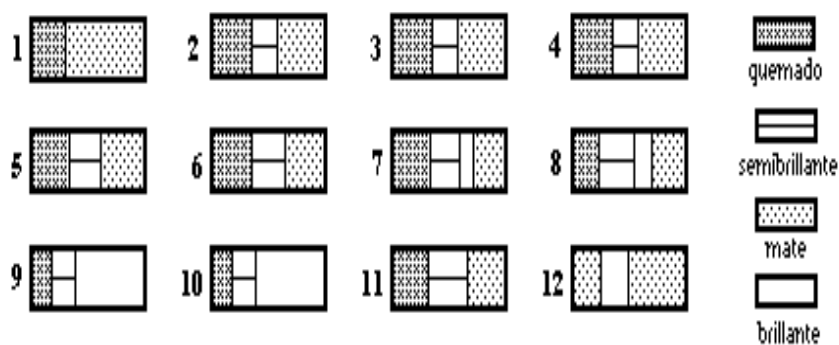


Fig. 1. Resultados del ensayo en celda Hull. C: Caseína. T: Tensoquén.

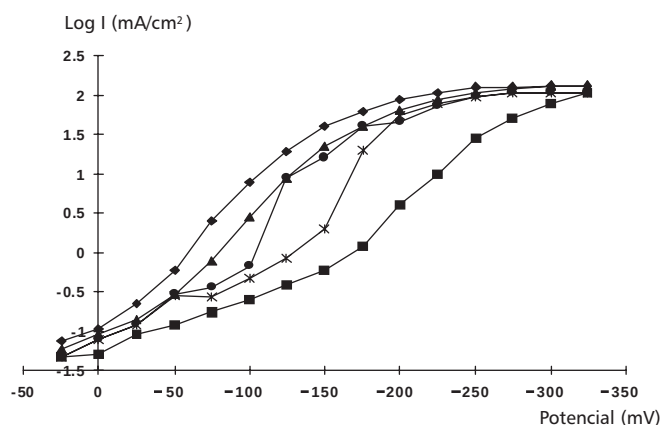
1. Sin aditivo. 2. 0,1 g/L C. 3. 0,1 g/L + 5 mL/L T. 4. 0,1 g/L + 10 mL/L T. 5. 0,1 g/L + 15 mL/L T. 6. 0,1 g/L + 20 mL/L T. 7. 0,1 g/L + 25 mL/L T. 8. 0,1 g/L + 40 mL/L T. 9. 0,1 g/L + 60 mL/L T. 10. 0,2 g/L + 60 mL/L T. 11. 0,05 g/L + 60 mL/L T. 12. 0,1 g/L + 70 mL/L T.

Tabla 1. Espesores obtenidos por diferencia de pesada.

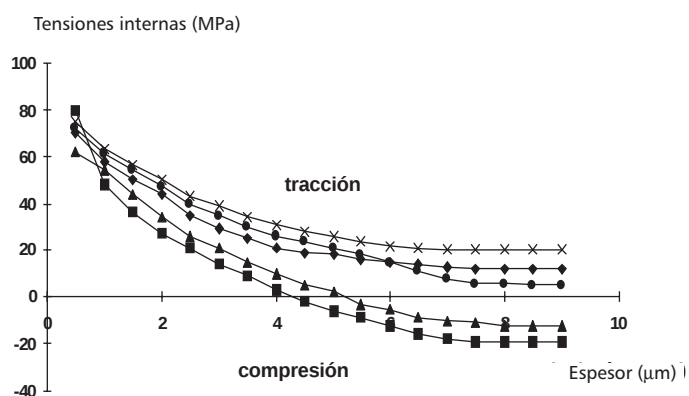
Disolución	Espesores obtenidos (µm)	
	Sin tratamiento	Tratamiento con disolución II
Sin aditivo	8,65	5,17
Con FB	9,96	7,96
Con AC-90	9,54	7,68
Con Cupracid	8,11	7,52
Con Heca	8,24	7,21

Tabla 2. Observaciones a simple vista y al microscopio de los recubrimientos tratados con la disolución II.

Disolución	Observaciones	
	A simple vista	Al microscopio
Sin aditivo	No brillo, no óxido.	Surcos, agujeros, no óxido.
Con FB	Buen brillo, no óxido.	Agujeros y salientes muy pequeños, grano fino y uniforme.
Con AC-90	Brillo en toda la superficie, sin óxido.	Salientes y agujeros pequeños, no óxido.
Con Cupracid	Zonas brillantes, sin óxido.	Superficie irregular, salientes, surcos y agujeros, algún brillo.
Con Heca	Brillo sin manchas de óxido.	Pocos agujeros y salientes, no muy profundos, brillo, no óxido.

**Fig. 2.** Curvas de polarización catódicas para las disoluciones estudiadas. ♦ sin aditivo. ■ con FB. ▲ con Cupracid. ● con AC-90. * con Heca.**Tabla 3.** Poder de penetración por corriente y por metal para las disoluciones.

Disolución	Poder de penetración (%)	
	Por corriente	Por metal
Sin aditivo	46,8	44,0
Con FB	57,7	57,2
Con AC-90	66,3	67,3
Con AC-90	66,3	67,3
Con Heca	47,2	49,0

**Fig. 3.** Variación de las tensiones internas en los recubrimientos durante la deposición. ♦ sin aditivo. ■ con FB. ▲ con Cupracid. ● con AC-90. * con Heca.

lo que indica un mayor sobrepotencial durante la electrodeposición y la obtención de depósitos de mejor calidad. La curva correspondiente al producto FB es la que muestra un mayor sobrepotencial, lo cual presenta plena correspondencia con las observaciones de los recubrimientos, ya que el aditivo FB proporciona mayor brillo, granos más finos y mejor uniformidad.

Todos los aditivos mejoran el poder de penetración, destacándose el AC-90 (Tabla 3).

Se conoce que la presencia de aditivos modifica la estructura cristalina del depósito, lo cual influye determinantemente en sus propiedades mecánicas, incluyendo las tensiones internas, las que usualmente disminuyen con el espesor, al alcanzarse mayor uniformidad en el depósito¹⁶ (Fig. 3). El AC-90 provoca las mayores tensiones, siempre de tracción, mientras que el Cupracid y el FB las cambian a compresión y el Heca las mantiene de tracción con valores bajos.

El valor Y es el porcentaje de recubrimiento interior, respecto a los 20 μm que se debió alcanzar en la superficie (Tabla 4). Con aditivos se alcanzan valores mayores dentro del orificio que para el sistema sin aditivo y se destacan el Cupracid y el Heca.

CONCLUSIONES

Los tres aditivos comerciales comunican buenas propiedades a los baños y recubrimientos, destacándose el FB por su buena apariencia, el AC-90 por su buen poder de penetración y el Cupracid, por su capacidad de producir recubrimientos dentro de los pequeños orificios. Todos tienden a aumentar las tensiones internas, aunque el Cupracid y el FB las cambian a compresión.

El aditivo experimental Heca comunica muy bajas tensiones internas, buena capacidad para producir depósitos dentro de los orificios pequeños, adecuada apariencia y uniformidad en el tamaño del grano, y al ser de fácil adquisición, puede ser un sustituto alternativo de los aditivos comerciales importados, lo que es de gran importancia en cuanto al ahorro de importaciones.

El empleo de la disolución II para el tratamiento postcobreado resulta aconsejable, ya que permite una adecuada conservación de las placas recubiertas frente a la acción corrosiva del medio ambiente, especialmente, en las condiciones agresivas de los talleres galvanicos.

Tabla 4. Espesores alcanzados dentro de los orificios de 0,9 mm .

Localización en el orificio	Espesores alcanzados (μm)				
	Sin aditivo	Con			
		FB	AC-90	Cupracid	Heca
(entrada)	0,9	3,1	4,2	9,4	3,2
(centro)	1,4	3,8	4,5	7,4	4,8
(salida)	0,7	4,1	3,9	6,2	3,8
Y	7,0	19,0	22,5	37,0	24,0

Y Espesor en el centro como porcentaje de 20 μm .

BIBLIOGRAFIA

- Sard R. Electroplating for electronic industry applications. **Metal Finishing**, **85**, 45, 1987.
- Domínguez J.A. *et al.* Introducción a la corrosión y protección de metales. Editorial Científico Técnica, La Habana, 54-57, 328-335, 1987.
- Dodd J.R. Polymeric leveling additive for acid copper electroplating bath. US Pat. 5 232 675, 1993.
- Martin S. Functional fluid additives for acid copper electroplating bath. US Pat 5 328 589, 1994.
- Bernards R, *et al.* Electroplating composition and process. US Pat 5 068 013, 1991.
- Oniciu L., Murasan L. Some fundamentals aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition. **J. Appl. Electrochem.**, **21**, 565, 1991.
- García M.A. Estudio de las propiedades del sistema multicapa Cu-Ni-Cr. Trabajo de Diploma. Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", julio, 1992.
- Alemán M. Estudio de aditivos para baños de cobreado ácido. Trabajo de Diploma. Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", octubre, 1992.
- Rubio L. Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones. Editorial Tecnos, Madrid, 144-148, 1953.
- Mazorra M. Caracterización del jugo de henequén en sus propiedades tensioactivas, detergentes, emulsio-nantes e inhibidoras de la corrosión. Trabajo de Diploma. Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", julio, 1991.
- Massuet V. La celda Hull para el control de los baños galvánicos. Editorial CEDEL, Barcelona, 62-147, 1969.
- Mohler J.B. The Hull cell procedure for plating bath control. **Metal Finishing**, **84**, 62, 1986
- Carpeta Tecnológica de los procesos de circuitos impresos. República Federal de Alemania, 1985
- Gimbert M. Manual de electroquímica. Editorial Química, Moscú, 1986.
- Jayakrishnan S.M. Pushpavanam, V. Raman Chemical polishing and decorative finishing of copper. **Metal Finishing**, **84**, 67, 1986.
- Domínguez J.A. Curso de posgrado. Recubrimientos Galvánicos. Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", 1990.