

Aditivos de bajo costo para baños ácidos de cobreado

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 realizó un estudio del empleo de aditivos en baños galvanicos de cobre ácido y de los métodos de control de la calidad de los recubrimientos. Se realizaron ensayos experimentales electroquímicos y otras evaluaciones de algunas propiedades de los recubrimientos y de la disolución (electrólito). Los ensayos se realizaron en sistemas sin aditivo, con un aditivo comercial y con productos de producción nacional y bajo costo, para estudiar la influencia de estas sustancias en las propiedades de los baños y recubrimientos, con el objetivo de analizar la posible sustitución del aditivo comercial por otros más económicos. Se concluyó que la mezcla jugo de henequén + caseína, presenta buenas perspectivas de utilización y aunque la mezcla jugo de henequén + tiourea produce bajo poder de penetración, puede tenerse en cuenta como posible sustituto del aditivo comercial, ya que asegura la obtención de brillo y bajas tensiones internas en el recubrimiento y baja tensión superficial en la disolución.

ABSTRACT. A study of the use of additives in acid copper plating solutions and quality control methods of these coatings is made in this paper. Electrochemical studies and the evaluation of main properties of the coatings and solutions were carried out. The electroplating solutions under investigation were with no additives, with a commercial one and with low cost products, to study the influence of these substances on the main properties of coatings and solutions. The possible substitution of commercial products is analyzed. As a conclusion, it is stated that the best results are obtained with the mixture of sisal juice + casein and, although the mixture of sisal juice + thiourea gives a low throwing power, it could be used instead of the commercial additive, because of its high brightness value and low internal stress in the coating, and low surface tension of the solution.

INTRODUCCION

Los recubrimientos de cobre depositados electrolíticamente, se utilizan ampliamente en los sistemas multicapa Cu-Ni-Cr, en los que la calidad de la subcapa de cobre es determinante para garantizar las propiedades protectoras y decorativas del sistema.

Los baños de cobreado basados en sulfato de cobre y ácido sulfúrico, que son los más utilizados, pueden producir brillo y nivelación excelentes cuando se les añaden aditivos (generalmente sustancias orgá-

nicas) que les confieren buenas propiedades, pero en la mayoría de los casos resultan productos patentados de elevado costo, algunos de los cuales han sido reportados recientemente.^{1,3} El mecanismo de acción de muchas de estas sustancias ha sido estudiado por varios autores.^{4,6}

Los objetivos de este trabajo estuvieron centrados en probar la efectividad de diferentes sustancias de fácil adquisición como posibles aditivos en los baños de cobre ácido, para ser utilizados en la producción de subcapas de cobre en el sis-

tema multicapa Cu-Ni-Cr y estudiar algunas propiedades de estos baños y sus recubrimientos.

MATERIALES Y METODOS

El material base empleado para producir sobre él los electrodepositos de cobre fue el textolite de vidrio simple cara que se utiliza en la industria de circuitos impresos. La superficie de cobre a recubrir fue tratada previamente a la aplicación de los recubrimientos, según se recomienda.⁷

La disolución (electrólito) para los ensayos tuvo la composición básica siguiente:

	(g/L)
Cu SO ₄ 5H ₂ O	225
H ₂ SO ₄	60
NaCl	1

Se utilizaron productos calidad reactivo para garantizar la pureza de la disolución.

Como aditivos se estudiaron las sustancias siguientes:

Limeda L2A: aditivo comercial empleado en baños de cobreado ácido.

Caseína: reactivo químico.

Jugo de henequén: filtrado y alcalinizado hasta pH = 11,2 y luego llevado a pH = 7 con la adición de gotas de ácido sulfúrico.

Tiourea: reactivo químico.

FRSM: producto sintético derivado de la furfuralacrilamida.

Furoil(benceno sulfoxi)tiourea: producto sintético derivado de la tiourea.

Los aditivos experimentales caseína, jugo de henequén, tiourea, FRSM y furoil(benceno sulfoxi) tiourea fueron seleccionados para el estudio, ya que han sido reportados en trabajos precedentes como inhibidores de corrosión, afinadores del tamaño del grano y tensioactivos, teniendo en cuenta su estructura química, en la que se encuentra presente un gran número de heteroátomos, tales como O, N y S, lo que facilita su adsorción sobre la superficie metálica.

La caseína es una proteína de gran masa molecular y al igual que la tiourea, han sido estudiadas desde hace muchos años en galvanotecnia clásica como aditivos para baños de cobreado.^{8,14}

El jugo de henequén tiene un probado efecto tensioactivo por la presencia en su composición de saponinas.⁹

El FRSM ha sido probado como inhibidor de la corrosión en medios ácidos.

El furoil(benceno sulfoxi)tiourea se emplea con otros fines y se utilizó por su similitud estructural con la tiourea.

A las diferentes disoluciones se les determinó la tensión superficial a través del método del estalagmómetro.¹⁰

En cada sistema se obtuvieron las curvas electroquímicas de polarización catódica, utilizando agitación por aire y por el método potencioestático, con un sistema de tres electrodos.⁷

Se realizaron ensayos en la celda Hull, empleando cada una de las disoluciones de trabajo, teniendo en cuenta los parámetros recomendados para el cobreado ácido.¹¹

Las tensiones internas de los depósitos se determinaron por el método del cátodo flexible.¹²

Se determinó el poder de penetración del electrólito empleando la celda de ranura¹² y los datos experimentales fueron procesados automatizadamente.

Los recubrimientos obtenidos fueron cuidadosamente observados y se les midió su brillo utilizando un reflectómetro, el que fue calibrado a 100 % de reflectancia con un espejo.

RESULTADOS

Estudio de las disoluciones que contenían jugo de henequén (JH) a diferentes concentraciones

Los resultados que se obtuvieron a través de las curvas de polarización demostraron que todas las disolucio-

nes que contienen JH presentan un desplazamiento del potencial a valores más negativos respecto al sistema sin aditivo, e incluso, a valores más negativos que cuando se emplea el aditivo comercial, según se observa en la tabla 1 para una densidad de corriente de 3 A/dm², lo que permite afirmar que el JH puede presentar capacidad de producir recubrimientos de buena calidad.

También se observó el fuerte carácter tensioactivo del JH, ya que en su presencia la disolución alcanza valores de tensión superficial considerablemente bajos, menores incluso que cuando se emplea el aditivo comercial. No se observó una disminución de esta propiedad con el aumento en la concentración de JH.

La celda Hull permitió comprobar que sin aditivo, se obtiene un recubrimiento mate. Cuando se utiliza el JH se obtienen zonas de brillo, lo que se corresponde con las curvas electroquímicas. Se destacaron

los resultados con 250 mL/L de JH, por lo que se estableció esta concentración para los ensayos posteriores, ya que a mayores concentraciones se obtenían zonas quemadas. Las mediciones de brillo también se correspondieron con estos resultados (Tabla 1). Se destacaron además del aditivo comercial, las disoluciones con 250 y 300 mL/L de JH.

Estudio de las disoluciones que contenían 250 mL/L de JH en combinación con otros aditivos

Los ensayos electroquímicos demostraron que todas las combinaciones de JH con otros productos producen polarizaciones notables para una densidad de corriente de 3 A/dm² (Tabla 2), Se destacaron las combinaciones que contenían tiourea, especialmente 0,3 g/L, por lo que es de esperar que estas sean las de mejores resultados en cuanto a calidad del depósito.

Los valores de tensión superficial de cada disolución no presentaron di-

Tabla 1. Resultados correspondientes a las disoluciones de JH.

Disolución	ΔE (mV)	σ _{sup} (mN/m)	Brillo (%)
Sin aditivo	-124	62,90	7
Limeda (5 mL/L)	-186	47,46	50
JH (200 mL/L)	-198	43,59	29
JH (250 mL/L)	-166	43,40	43
JH (300 mL/L)	-181	43,97	44
JH (350 mL/L)	-178	43,40	23
JH (400 mL/L)	-178	43,75	24
JH puro	—	43,79	—

Tabla 2. Resultados obtenidos con las combinaciones de JH (250 mL/L) y otros aditivos.

Disoluciones	ΔE (mV)	σ _{sup} (mN/m)	Brillo (%)
JH + caseína (0,1 g/L)	-170	43,39	31
JH + caseína (0,3 g/L)	-182	44,37	48
JH + furoil (0,1 g/L)	-172	43,66	38
JH + furoil (0,3 g/L)	-185	44,06	48
JH + tiourea (0,03 g/L)	-186	42,43	75
JH + tiourea (0,05 g/L)	-212	41,31	63
JH + tiourea (0,1 g/L)	-255	44,18	49
JH + tiourea (0,3 g/L)	-480	43,25	35
JH + FRSM (0,1 g/L)	-234	43,38	30
JH + FRSM (0,3 g/L)	-250	42,85	43

ferencias significativas entre sí (Tabla 2), ya que el JH se encontraba en iguales cantidades.

Los ensayos en celda Hull para estas disoluciones revelaron que las altas concentraciones de tiourea (0,1 y 0,3 g/L) producen recubrimientos agrietados y de mala calidad, en cambio para 0,03 g/L de tiourea, los resultados fueron muy satisfactorios. Las disoluciones que contenían caseína presentaron buen aspecto aunque no tanto brillo como la mejor combinación con tiourea. Otras combinaciones presentaron algunas zonas de brillo en pequeños espacios (Tabla 2). En relación con el brillo correspondiente a cada combinación, se destacaron las preparadas con tiourea 0,03 y 0,05 g/L, con caseína 0,3 g/L y con furooil 0,3 g/L.

A partir de estos resultados, se obtuvieron las mejores combinaciones para continuar el estudio y realizar la comparación con el sistema sin aditivos y con el empleo del aditivo comercial. Se seleccionaron las disoluciones siguientes:

1. Sin aditivo.
2. Con Limeda L2A (5 mL/L).
3. Con JH (250 mL/L).
4. Con JH (250 mL/L) + caseína (0,3 g/L).
5. Con JH (250 mL/L) + furooil (0,3 g/L).
6. Con JH (250 mL/L) + tiourea (0,03 g/L).

A los recubrimientos obtenidos con estas disoluciones (electrolito) se les determinaron las tensiones internas. El sistema sin aditivo presentó tensiones de tracción no muy elevadas (Tabla 3). Se destacó el sistema con JH por producir tensiones muy elevadas, resultado que está en correspondencia con otros obtenidos para el JH en baños Watts de níquel.¹³ El resto de las disoluciones

produjeron tensiones intermedias e inferiores a las que producía el aditivo comercial. Todos los aditivos cambian las tensiones de tracción a compresión, que resultan menos peligrosas.

A estas disoluciones se les determinó el poder de penetración (Tabla 3). Se destacaron en este aspecto, el aditivo comercial y la combinación de JH con caseína, mientras que las combinaciones con tiourea y con furooil, presentaron valores muy bajos, incluso, por debajo del sistema sin aditivo.

DISCUSION

La adición de JH al baño de cobreado ácido disminuye la tensión superficial significativamente, por su carácter tensioactivo, además aumenta la polarización catódica, lo que indica una mejora en la apariencia de los recubrimientos, dado por una disminución y uniformidad en el tamaño de grano y mayor brillo. Todo esto conduce a pensar en su utilización como aditivo único en estos baños y como sustituto del aditivo comercial, sin embargo, para la combinación de mejores resultados en cuanto a las propiedades anteriores, las tensiones internas son muy elevadas, aunque sean de compresión, lo cual es muy perjudicial para el recubrimiento. Además, el poder de penetración del baño es muy bajo (menor que sin aditivo). De estos resultados, se deduce que no debe utilizarse el JH solo en el baño como único aditivo, sino que debe combinarse con otras sustancias que incrementen el poder de penetración y disminuyan las tensiones internas.

Para las disoluciones en que se añaden las otras sustancias + 250 mL/L de JH, se obtiene una disminución de la tensión superficial y una elevación de la polarización durante la electrodeposición, con aumento en la cali-

dad del recubrimiento y zonas extensas de brillo. Los mejores resultados se obtuvieron para las disoluciones de JH (250 mL/L) + 0,3 g/L de caseína, JH (250 mL/L) + 0,3 g/L de furooil y JH (250 mL/L) + 0,03 g/L de tiourea, sin embargo, al determinar las tensiones internas y el poder de penetración para estas disoluciones, sólo en el caso de la combinación con caseína es que se obtienen los mejores resultados similares a los del aditivo comercial. Las altas concentraciones de tiourea no producen buenos resultados en cuanto a la calidad del depósito, lo cual coincide con los reportes clásicos.¹⁴

CONCLUSIONES

La adición de jugo de henequén a los baños de cobre ácido en las condiciones de trabajo experimentales, disminuye la tensión superficial y mejora la calidad de los recubrimientos de cobre que se obtienen, pero provoca tensiones internas elevadas y bajo poder de penetración, por lo que no debe utilizarse como único aditivo en estos baños.

Con la combinación de jugo de henequén con caseína, furooil y tiourea en el electrolito, se obtienen tensiones superficiales bajas y buenos resultados en cuanto a la calidad del recubrimiento, siendo mejores las combinaciones jugo de henequén + caseína (0,3 g/L), jugo de henequén + furooil (0,3 g/L) y jugo de henequén + tiourea (0,03 g/L), pero teniendo en cuenta además, las tensiones internas y el poder de penetración, sólo en el caso de la combinación con caseína, se obtienen resultados similares a los del aditivo comercial.

BIBLIOGRAFIA

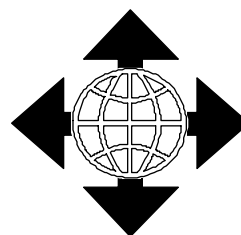
1. Dahms W. Aqueous acidic bath for electrochemical deposition of a shiny and tear-free copper coating and method of using same. US Pat. 4 975 159, 1990.
2. Montgomery E. et al. Acid copper electroplating bath containing brightening additive. US Pat. 5 151 170, 1992.
3. Miljkovick M. Copper plating solutions and method of making and using them. US Pat. 4 948 474, 1990.
4. Oniciu L. and Murasan L. Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 565, 1991.
5. Clerc C. and Alkire R. Effect of benzotriazole on surface process during copper electrodisolution in sulfuric acid. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 25, 1991.
6. Roy S. and Pintauro P.N. Analysis of convective mass transfer by potential relaxation. Copper deposition in the presence of organic plating additives. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3167, 1993.

Tabla 3. Resultados relacionados con las tensiones internas y el poder de penetración por metal y por corriente.

Sistema	σ_{internas} (MPa)	Poder de penetración (%)	
		Por metal	Por corriente
Sin aditivo	10,56	11,93	14,74
Con Limeda	46,93	15,74	14,80
Con JH (250 mL/L)	117,34	9,04	11,70
Con JH (250 mL/L) + caseína (0,3 g/L)	29,33	12,53	12,41
Con JH (250 mL/L) + furooil (0,3 g/L)	62,19	9,53	9,88
Con JH (250 mL/L) + tiourea (0,03 g/L)	46,93	7,03	9,00

7. Domínguez J.A. et al. Introducción a la corrosión y protección de metales. Ed. Científico Técnica, Instituto Cubano del Libro, La Habana, 54-57, 328-335, 1987.
8. Rubio L. Electroquímica. Fundamentos y Aplicaciones. Tomo II. Editorial Tecnos, Madrid, 144-148, 1953.
9. Mazorra M. Caracterización del jugo de henequén en sus propiedades tensioactivas, detergentes, emulsionantes e inhibidoras de la corrosión. Trabajo de Diploma, Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", julio, La Habana, 1991.
10. Marinello A.M. Curso de postgrado. Análisis y Control de Baños Galvánicos. AID de la Galvánica, La Habana, 1994.
11. Massuet V. La celda Hull para el control de los baños galvánicos. Ed. CEDEL, Barcelona, 62-147, 1969.
12. Domínguez J.A. Curso de postgrado. Recubrimientos Galvánicos. Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", La Habana, 1990.
13. Tito J. Evaluación del jugo de henequén en baños de níquel Watts y cinc ácido. **Pinturas y Acabados Industriales**, XXXVII, 26, 1995.
14. Julve E. Recubrimientos electrolíticos brillantes. Ed. CEDEL, Barcelona, 95-101, 1963.

¿BUSCA PUBLICIDAD?



La Revista **CENIC Ciencias Biológicas** le puede ayudar eficazmente a difundir su mensaje, así como a viabilizar sus contactos y propiciar intercambios y relaciones futuras con la comunidad científica nacional e internacional y sus instituciones respectivas.

Aproveche esta oportunidad que a módicos precios le ofrece para que su mensaje viaje y llegue con ella, a su círculo especializado de lectores.

TARIFAS (USD)



La contratación por un año (tres números) de este servicio, le proporciona como beneficio adicional, un descuento del 15 %.

Dirija su solicitud a:

Editorial CENIC
 Centro Nacional de Investigaciones Científicas,
 Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6990, Ciudad de La Habana, Cuba.