



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TRABAJO MONOGRAFICO

**REVISION BIBLIOGRAFICA DEL CHEMICAL ABSTRACTS 1957-1980
RECUBRIMIENTOS METALICOS SOBRE SEMICONDUCTORES**

HECTOR ALBERTO CUEVAS DIAZ

INGENIERO QUIMICO

1982



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Jurado asignado según el tema.

PRESIDENTE: Prof. MAGDALENA RIUS DE LA POLA

VOCAL: Prof. SILVIA TEJADA CASTAÑEDA


SECRETARIO: Prof. YOLANDA FRIAS RUIZ

1er. SUPLENTE: Prof. JORGE ORNELAS TAVARES


2do. SUPLENTE: Prof. ESTELA GUEVARA CISNEROS

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio 223 de la División de Estudios de Posgrado.

Sustentante


HECTOR A. CUEVAS DIAZ

Asesor del tema


Q.F.B. SILVIA A. TEJADA CASTAÑEDA

A LA FACULTAD DE QUIMICA:

Cuya imagen es la puerta del saber:

A MI ASESORA:

**Mi mejor agradecimiento por su
apoyo, orientación y amistad.**

A LIS PADRES:

Con acendrada devoción por su ejemplo
de respnsabilidad y trabajo.

A LI HERMANO:

For un futuro pleno de éxitos.

A MIS AMIGOS:

**Que nuestra amistad sea superación
en la vida profesional.**

INDICE

	PÁG.
1. INTRODUCCION	
2. RECUBRIMIENTOS METALICOS (METODOS DE METALIZACION)	
2.1 DEPOSITO DE CAPAS METALICAS POR REDUCCION QUIMICA	10
2.2 METALIZACION AL VACIO (EVAPORACION METALICA)	19
2.3 "SPUTTERING" DEL CATODO	26
2.4 METODO DE PULVERIZACION DE PLATA	31
2.5 OTROS METODOS DE METALIZACION	37
2.6 DEPOSICION AUTOCATALITICA (ELECTROLESS)	48
2.7 ELECTRODEPOSICION	60
3. INFORMACION BIBLIOGRAFICA DEL CHEMICAL ABSTRACTS (1957-1980)	
3.1 METALIZACION AL VACIO (EVAPORACION METALICA)	65
3.2 "SPUTTERING" DEL CATODO	74
3.3 METALIZADO GASEOSO	84
3.4 DEPOSICION AUTOCATALITICA (ELECTROLESS)	85
3.5 ELECTRODEPOSICION	91
4. BIBLIOGRAFIA	

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

INTRODUCCION

Desde hace tiempo, se han empleado los recubrimientos metálicos sobre materiales no conductores, en particular para usos decorativos e industriales. En los últimos años, los procesos de metalización para no conductores (cerámica, vidrio, cuarzo, plástico, etc.) han sido importantes en la manufactura de variados componentes electrónicos; de aviones, cohetes, proyectiles, y dispositivos de uso industrial.

Los propósitos de la metalización de estos materiales básicos son:

1. Para proteger al sustrato no conductor contra la corrosión; impartiendo al mismo tiempo, en ciertos casos, un aspecto decorativo.

2. Para conferir, al sustrato no conductor, propiedades físicas específicas (dureza, resistencia al uso, antifricción, variar las características eléctricas, magnéticas, etc.).

3. Para elaborar un producto que tenga las propiedades inherentes al material no conductor, simultáneamente a las deseadas del metal depositado.

Ahora bien, conviene señalar que lo anterior no es un intento de imitar al metal, sino el obtener un producto de menor costo. Como el peso añadido por la aplicación del metal sobre el material no conductor es, por lo regular, insignificante, la parte del no conductor metalizado mantiene un peso menor con respecto a una parte similar hecha de metal.

En el recubrimiento metálico sobre materiales no conductores,

la elección apropiada y el espesor de la capa metálica elimina las características indeseables, tales como la adsorción de aceites, disolventes y humedad, las cuales causan dilatación o distorsión en la base del no conductor. Luego, la duración del material no conductor a la intemperie es incrementada, tanto en la tensión, impacto, y resistencia a la flexión, así como al desgaste (por fricción), y a la distorsión por el calor.

A menudo, cuando se aplica un depósito metálico sobre la superficie de un sustrato no conductor, éste presenta mayor resistencia a la corrosión, lo que representa una gran ventaja sobre la metalización de una base metálica común. La resistencia al agua salina y atmósferas industriales es excelente cuando no hay acción electro-lítica. La base del material no conductor, inerte y no metálica, tiene una vida más larga por la capa de metal externa. Por eso, toda la parte no metalizada tiene una mayor durabilidad.

Como previamente ha sido establecido, los procesos de metalización son también utilizados para producir artículos, los cuales tienen las propiedades inherentes al material no conductor, además de las deseadas del propio metal electrodepositado. Por lo cual, el electrodepósito de los metales sobre determinados materiales no conductores tiene gran aplicación en el campo de la ingeniería eléctrica; por ejemplo, en el aislamiento eléctrico o contra las corrientes de alta frecuencia, y emanaciones radiactivas. Por ello, con el producto obtenido puede sustituirse un componente por dos o más. El artículo, en este caso, de cualquier material no conductor (cerámica, vidrio, cuarzo, plástico, etc.) metalizado, conservará sus propiedades no conductoras y a la vez es un conductor

adecuado. Dicha combinación de conducción y no conducción tiene gran aplicación en el campo del radio y la televisión, y para numerosos dispositivos electrónicos.

El campo de la impresión de circuitos es otro ejemplo del uso de no conductores metalizados, en donde las propiedades inherentes al no conductor y el metal depositado ofrecen una combinación muy importante. De manera que muchos tableros con circuitos impresos son procesados utilizando el llamado "cubierto de cobre" laminado (láminas de cobre de varios espesores, las cuales son aplicadas sobre la lámina del no conductor específico, bajo calor y presión, y en presencia de un material adhesivo adecuado). A su vez, otros tableros impresos son hechos electrodepositando cobre, directamente, en los circuitos del modelo deseado.

Otro ejemplo claro; se encuentra en los inventos para protección en radio y electricidad, como sustitutos de componentes antiguamente hechos de aluminio y magnesio. Al usar los materiales no conductores electrometalizados, en vez de los metales mencionados, se eliminan costosas inversiones o suministros y operaciones de montaje; obteniéndose un producto más ligero, de fabricación más rápida y a la vez resistente a las vibraciones.

La soldadura es un proceso muy utilizado para sellar herméticamente los componentes eléctricos, como resistores, condensadores, etc. Los aisladores de cerámica, plástico, etc., pueden ser metalizados y soldados a componentes metálicos. Por lo cual, dichas aplicaciones son de suma importancia en la industria electrónica, donde se utilizan no conductores, tales como componentes de cerámica, vidrio, cuarzo, plástico, etc.

Hasta aquí se han presentado los recubrimientos metálicos sobre materiales no conductores, no obstante, gran parte de lo mencionado anteriormente también se ajusta a las características de los materiales semiconductores (Ge y Si, principalmente). Por eso se justifica su mención, de acuerdo con lo siguiente:

La historia de los semiconductores se remonta por lo menos a un siglo atrás. Pero es sólo a partir de 1948, fecha de la aparición del transistor (importante y conocido dispositivo electrónico semiconductor), cuando se inicia un acelerado desarrollo en la investigación de las propiedades físicas de los sólidos en general y de los semiconductores en particular.

Es posible que fuese M. Faraday quien, en 1833, hizo la primera observación de importancia acerca de lo que más tarde se conocería como materiales semiconductores. Faraday observó que la resistencia eléctrica del sulfato de plata disminuye con el aumento de la temperatura. Este comportamiento es una de las características que distinguen a los semiconductores de los metales. En estos últimos, la resistividad aumenta con la temperatura. En 1873, W. Smith observó otra importante propiedad de los semiconductores: el fenómeno denominado fotoconductividad, el cual consiste en la disminución de la resistencia eléctrica bajo la influencia de la luz. Sin embargo, hasta los años 1920-1930 no se aplicó esta propiedad en la fabricación de las primeras celdas fotoeléctricas semiconductoras. A principios de este siglo, basándose en la demostración hecha por H. Hertz, en 1888, de la existencia de las ondas electromagnéticas, se empiezan a utilizar los semiconductores para detectar las ondas de radio.

Sin embargo, el verdadero progreso en la comprensión de los fenómenos eléctricos inherentes a los semiconductores se ha producido en los últimos 30 años, cuando las necesidades del desarrollo del transistor exigieron el perfeccionamiento de la técnica de obtención de los monocristales semiconductores en la forma más pura y perfecta posible. De este modo, los monocristales han permitido estudiar las numerosas propiedades físicas de los semiconductores en función de sus imperfecciones, ya que, en el laboratorio, es posible introducir en ellos, de manera controlada, distintas impurezas e imperfecciones que influyen notablemente sobre estas propiedades.

En la década de 1950-59 se intensifica la investigación de las propiedades eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas de los semiconductores. Al mismo tiempo se aplica la mecánica cuántica a los sólidos y se logra describir, con gran detalle, la estructura electrónica de los semiconductores. Con respecto a lo práctico, se establecen las bases para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos, tales como lasers, detectores de rayos γ y otros.

Los dispositivos de estado sólido, como el diodo de cristal y el transistor, son fabricados con materiales semiconductores. Los diodos son muy utilizados en los circuitos de radio y como rectificadores en instrumentos de corriente alterna. Los transistores, la aplicación más conocida de los semiconductores, están sustituyendo a los tubos de vacío en muchas aplicaciones, especialmente en donde se requiere que el peso y el tamaño sean mínimos.

Los semiconductores también desempeñan un papel importante en los termopares, debido a que se obtiene una eficiencia mayor. Otra

aplicación primordial es en la construcción de las celdas solares, las cuales se han usado para suministrar energía a los circuitos de radio y de telemetría en satélites y sondas espaciales, también su uso está bastante difundido en el sistema telefónico, por ejemplo, para cargar las baterías de los amplificadores transistorizados en las regiones rurales.

Este progreso contribuye también al desarrollo de la física de otros tipos de sólidos, como, por ejemplo, los metales.

Los semiconductores covalentes, tales como el silicio y germanio representan sólo una pequeña fracción de los semiconductores utilizados en la actualidad. Conviene mencionar, aun cuando sólo sea brevemente, que existe una amplia variedad de sólidos semiconductores de diversa composición.

Empezando por el grupo IVA (tabla periódica de los elementos), se tienen a los elementos silicio y germanio que son los más conocidos y estudiados. Por el contrario, el estaño gris o estaño alfa (la forma semiconductor del metal estaño) ha sido poco estudiado debido a que sus monocristales son muy difíciles de producir.

El carburo de silicio (CSi) y las aleaciones de Si con Ge son dos ejemplos más de los semiconductores del grupo IVA.

Otros semiconductores, que por sus características se aproximan a los del grupo IVA, son los compuestos formados por concentraciones estequiométricas de los elementos de los grupos IIIA y VA. Cada átomo del grupo IIIA tiene cuatro vecinos del grupo VA y viceversa. Los enlaces son principalmente covalentes entre los elementos de la misma familia, aunque hay también unos componentes iónicos, de este tipo de semiconductores se tienen: SbIn, AsIn, PIn,

SbGa, AsGa, PGa, SbAl, PAl, entre otros se ha producido una gran variedad.

También hay semiconductores, como el S_3Bi_2 , $SnMg_2$, SbZn, SeZn, los aquí mencionados provienen de los grupos VA-VIA, IIA-IVA, IIB-VA, IIB-VIA, respectivamente. Hay otros de tipo elemental, como los elementos de transición, entre los cuales es posible mencionar al NiO. La lista puede contener aun más, ya que la semiconducción aparece también en compuestos formados por tres elementos y en aleaciones de dos compuestos semiconductores.

La semiconductividad no se limita a las sustancias inorgánicas, sino que muchos materiales orgánicos, incluso de importancia biológica (cristalinos y en polvo) muestran efectos de fotoconducción y de conductividad eléctrica análogos a los de los semiconductores. El problema es particularmente interesante, debido a su posible relación con el transporte de cargas eléctricas en los organismos vivos. La conducción eléctrica observada en las moléculas orgánicas consiste principalmente en la transferencia de electrones de una molécula a otra y no en la conducción intramolecular. Lamentablemente, la escasez de los monocristales orgánicos muy puros ha dificultado la experimentación en este campo. Por otra parte, hay pocos estudios teóricos sobre el particular.

Por de pronto, es interesante observar que, por regla general, los semiconductores orgánicos tienen una conductividad eléctrica muy baja a la temperatura ambiente. Entre los numerosos semiconductores orgánicos existentes, se puede mencionar al antraceno, naftaleno y ftalocianina.

Las proteínas son las sustancias biológicas en que mejor se

muestran los efectos ya descritos.

A continuación se describirán, en una forma generalizada, algunos de los métodos de metalización existentes que serán enfocados, particularmente, hacia los materiales no conductores. Haciéndose la aclaración pertinente de que algunos de estos métodos de metalización también son aplicables a los materiales semiconductores (lo cual se comprueba mediante la revisión bibliográfica del Chemical Abstracts realizada en este trabajo).

Las características de la película metálica formada sobre la superficie del sustrato no conductor dependen, en gran parte, del procedimiento empleado para la formación de esta película. Todos los recubrimientos metálicos deben ser ajustados a ciertas condiciones mínimas, especialmente con respecto a la adhesión y el espesor (quizá las propiedades más esenciales). Ahora bien, la porosidad y densidad de la película metálica son propiedades relacionadas entre sí, y para aplicaciones especializadas también la conductividad eléctrica debe considerarse.

Por último, para el uso de los recubrimientos metálicos, estas propiedades son de considerable importancia y, además, los requerimientos necesarios deben tenerse presentes.

El método empleado para el recubrimiento metálico de un sustrato no conductor depende, en sí, del material básico que será metalizado (cerámica, vidrio, cuarzo, plástico, etc.), además del uso funcional de la parte metalizada.

Cualquiera de los siguientes métodos puede ser empleado:

1. Depósito de capas metálicas por reducción química.
2. Metalización al vacío (evaporación metálica).

3. "Sputtering" del cátodo.

4. Método de pulverización de plata.

5. Métodos diversos de metalización: Pinturas conductoras.

Pulverización metálica. Metalizado gaseoso.

6. Deposición autocatalítica (electroless).

7. Electrodeposición.

Enseguida, se tratará cada uno de estos métodos generales para la metalización de las superficies de sustratos no conductores.

RECUBRIMIENTOS METALICOS (METODOS DE METALIZACION)

DEPOSITO DE CAPAS METALICAS POR REDUCCION QUIMICA

En la actualidad, existen numerosos métodos descritos, tanto en las revistas industriales como en la literatura de patentes, para producir, por electrodepósito, una película conductiva sobre un material no conductor específico. En general, se efectúa una reducción química sobre una superficie, apropiadamente preparada, de un sustrato no conductor, produciéndose una alta conductividad y una película metálica adherente. Esta película conductiva es electrometalizada con una capa intermedia (de cobre, por lo general). Por último, se aplica la capa de metal externa deseada (Cr, Ni, Ag, Cd, Zn o Fe).

La preparación de la superficie del sustrato no conductor gobierna el buen resultado de cualquier proceso al aplicarse la respectiva película inicial químicamente reducida ("capa de unión"), puesto que la estructura química del material no conductor determina el procedimiento a emplearse en la aplicación de la película conductiva. No todos los materiales no conductores reciben el mismo tratamiento inicial; algunos métodos son aplicables a un tipo de material no conductor, mientras que para otros pueden resultar dañinos y causar un ataque, excesiva dilatación o aun desintegración de la superficie. La diferencia entre los métodos depende: de la rugosidad de la superficie del sustrato no conductor, de su limpieza, y de la llamada sensibilización (la superficie del sustrato no conductor se hace receptiva a la película conductiva que se formará sobre ella).

En general, la formación de una película metálica conductiva ad

herente sobre la superficie de un sustrato no conductor, consta de los siguientes pasos:

1. Hacer rugosa la superficie del sustrato no conductor.
2. Limpieza de dicha superficie.
3. Sensibilización de la misma.
4. Formación de la película conductiva por reducción química.
5. Electrodeposición de una capa de metal intermedia.
6. Aplicación de la capa de metal externa deseada.

Operación de abrasión.— Esta operación es muy importante para el éxito del proceso de metalización, y tiene un propósito fundamental: hacer rugosa la superficie del sustrato no conductor, para quitar las impurezas de películas de óxidos y materia orgánica.

El procedimiento empleado para la preparación de la superficie del sustrato no conductor depende: del tamaño, forma y número de piezas tratadas, además de la estructura química del material no conductor. De ahí que se dispongan de métodos mecánicos, químicos, y electroquímicos, para la operación de abrasión.

Los métodos mecánicos abarcan técnicas de abrasión, mediante el empleo de diversos materiales (pulido con esmeril de distinta granulometría, cepillado con acero, arenado, etc.). Los métodos químicos y electroquímicos incluyen: desengrase, grabado, picado o decapado, pulido químico y electroquímico.

Los métodos mecánicos presentan los siguientes inconvenientes:

- a) Mayor costo por tiempo de operación.
- b) Mano de obra especializada.
- c) Inclusión de partículas de material abrasivo sobre la su-

perficie del sustrato no conductor.

d) Creación de tensiones internas.

Por otra parte, el pulido electroquímico se prefiere al químico por su mejor acabado superficial. Las ventajas de este proceso sobre el pulido mecánico residen en:

a) Menor tiempo de operación.

b) Producir una superficie libre de tensiones.

c) Dar una microestructura más uniforme.

d) Permitir el pulido de piezas que por su tamaño y geometría no pueden pulirse mecánicamente.

La operación de abrasión es, con regularidad, efectuada por:

1. Pulido húmedo, en una mezcla ordinaria de pómez y agua.

2. En seco, revolcando en arena de mar.

3. Por soplado con óxido de aluminio.

4. Grabando al aguafuerte.

Si las piezas son pequeñas, es conveniente utilizar el pulido húmedo; pero en el caso de piezas más grandes se aplica el soplado. Ahora bien, el soplado tiene una marcada ventaja sobre el pulido húmedo, ya que todas las partes se vuelven rugosas de una manera más uniforme, de este modo la abrasión por soplado no solamente pone rugosas las partes sobresalientes, sino también a las áreas recónditas, y, como consecuencia de ello, la capa metálica se adhiere tenazmente a la pieza no conductora.

En el campo de la metalización de los no conductores las combinaciones mecánicas, como la abrasión, parecen ser el camino más eficiente para obtener una adhesión máxima de la capa metálica sobre la superficie inerte.

Limpieza de la superficie.— Posterior a la abrasión, la superficie del sustrato no conductor debe estar libre de las grasas y aceites que a menudo la cubren parcial o totalmente, de lo contrario se obtiene una película metálica discontinua, no adherente y moteada, lo cual provoca defectos en el electrodepósito.

Las grasas y aceites pueden ser saponificables, como los ácidos grasos esterificados con la glicerina (propanotriol), los cuales son de origen animal (palmitina, estearina, oleína, etc.). Las no saponificables son derivados del petróleo (aceites y grasas lubricantes).

Ambos tipos de grasas y aceites pueden ser removidos por disolventes orgánicos en fase vapor (tolueno, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, etc.). Dichos disolventes deben reunir características especiales de estabilidad química, inflamabilidad, toxicidad, punto de ebullición, generalmente menor de 125°C, bajo calor específico y latente de vaporización. En remplazo del uso de disolventes, el empleo de baños alcalinos es muy eficiente.

Si se talla a mano con un cepillo duro, esto también servirá en la operación de limpieza. Este procedimiento de lavado es más importante en el caso de grandes superficies.

Después de la limpieza, la parte que se desee metalizar del material no conductor necesita enjuagarse, sin dejarse secar, antes del siguiente paso en la preparación de la superficie del sustrato no conductor, para obtener una película metálica adherente.

Tratamiento de sensibilización.— Es el paso más importante en la preparación de la superficie del sustrato no conductor, para obtener una película metálica continua y adherente, y que sea capaz

de transportar corriente en el electrodepósito.

La función de este tratamiento está sujeta a un análisis:

⁽⁷⁾ Hepburn supone lo siguiente: "El fundamento real en la preparación del agente de sensibilización consiste en iniciar el depósito del metal sobre la superficie del sustrato no conductor, debido a la producción de partículas de metal, las cuales son originadas por la reducción inicial de la capa adsorbida del agente de sensibilización, por otra parte, existe un aumento en la adhesión por la operación de las fuerzas de adsorción en la superficie".

En efecto, para obtener la metalización requerida, la superficie limpia del sustrato no conductor debe sujetarse a este tratamiento de sensibilización, y el exceso de reactivo sobre la superficie debe eliminarse totalmente, lavando con agua limpia, ya que el removido incompleto da por resultado una película metálica manchada y poco adherente. Por tanto, el agente de sensibilización es firmemente adsorbido sólo a través de una superficie, apropiadamente limpia, del sustrato no conductor.

El tratamiento se lleva a cabo por la inmersión del material no conductor, por un corto tiempo, en una solución acuosa del agente.

Una solución muy usada es la siguiente:

Cloruro estanoso, ácido clorhídrico y agua (la concentración de cada componente varía según el sustrato no conductor).

La duración del tiempo de inmersión del sustrato no conductor en la solución anterior es, por lo general, de 1 a 2 minutos, con agitación.

Ahora bien, las composiciones ^(4, 13 y 15) disponibles para esta solución son numerosas y variadas.

Depósito de la película conductiva.— Existen numerosas composiciones para producir una película conductiva sobre la superficie del sustrato no conductor, rugosa, limpia y sensibilizada, pero el procedimiento viene siendo básicamente el mismo en todos los casos.

Enseguida, se analiza la formación de la película conductiva de plata. La formación de ciertas películas, como las de cobre y níquel se analizan después, generalmente requieren un tratamiento de nucleación que es posterior a la sensibilización de la superficie del sustrato no conductor.

Película de plata: La película es producida por reducción química, en una solución de nitrato de plata amoniacal por medio de un agente reductor, de manera que la plata se deposita sobre la superficie, apropiadamente preparada, del sustrato no conductor. La adhesión de esta capa de plata sobre la superficie del sustrato no conductor, aunque no es tan firme como la de un electrodepósito en una base de metal, es sorprendentemente buena.

Hay tres métodos para producir películas o espejos de plata sobre un cristal. Estos métodos también se aplican a las superficies, debidamente preparadas, de los sustratos no conductores.

Los métodos empleados son: el de Brashear (reactivo azúcar de caña), el de la sal de Rochelle y el del formaldehído. Cada uno da resultados satisfactorios, pero se recomienda usar la solución de formaldehído como agente reductor debido a su simplicidad. El efecto de la solución del formaldehído y el nitrato de plata ha sido observado, usando diferentes concentraciones, de modo que se usan volúmenes iguales de nitrato de plata y solución reductora (formal

dehído). Estas dos soluciones pueden diluirse con una razonable cantidad de agua.

Lo siguiente, con regularidad, se aplica para la formación de películas de plata continuas y adherentes sobre las superficies de sustratos no conductores:

Solución de plata: Nitrato de plata, agua e hidróxido de amonio.

Solución reductora: Formaldehído y agua.

La concentración de cada uno de los componentes varía según el sustrato no conductor.

Después de que la cantidad requerida de nitrato de plata se ha disuelto completamente en el agua; el hidróxido de amonio concentrado se añade (agitando vigorosamente) a la solución de plata. El precipitado (café) formado se vuelve a disolver cuando se añade la cantidad total de hidróxido de amonio libre. Esto es importante, ya que un pequeño exceso de amonio produce a la vez un exceso de óxido precipitado, el cual es indeseable y debe ser eliminado por filtración, de lo contrario se obtienen unas películas de plata rugosas.

La velocidad de la formación de plata es controlada por el exceso de la concentración de amonio en la solución de plata. Un ligero exceso de amonio provoca una rápida reacción, por otra parte, la película de plata se forma lentamente, por causa de un gran exceso de amonio. La adición de ciertos agentes inorgánicos, como el acetato de plomo, por ejemplo, se han usado en la industria para controlar la velocidad de reacción.

De nuevo, para reafirmar el tema, la literatura⁽¹⁴⁾ de patentes e

industrial revelan varias composiciones para la formación de una película de plata sobre la superficie de un sustrato no conductor. Algunas han sido probadas con éxito.

Otras películas: Diversas películas como las de plata, cobre y níquel se han depositado sobre la superficie de un sustrato no conductor, pero no poseen el mismo valor comercial. Por ejemplo, las películas de la aleación plata-cobre, de oro, platino, antimonio, mercurio y sulfuro de plomo. Estas películas son poco empleadas para volver receptiva la superficie del sustrato no conductor al electrodepósito, no obstante, éstas son utilizadas para varios propósitos funcionales.

Las películas de la aleación plata-cobre se aplican, particularmente, sobre cristal, produciéndose espejos para eliminar el característico "matiz amarillo" y evitar la necesidad de la aplicación de lacas o barnices. Las películas de oro tienen muchas aplicaciones electrónicas, por lo común, como filtros ópticos en cámaras. Las películas de platino son convenientemente aplicadas en alfarería o sobre cristal, pero debido a las altas temperaturas son completamente inapropiadas para el caso de algunos materiales no conductores. Las películas de antimonio y mercurio tienen aplicaciones limitadas.

Por último, las capas de sulfuro de plomo tienen muchos usos comerciales, debido a su apariencia mate, principalmente en la manufactura de los llamados reflectores antideslumbrantes para automóviles. También son usadas en ciertos métodos fotomecánicos, como elementos de resistencia, para producir ciertos efectos termoeléctricos, celdas de luz sensitiva, y en la manufactura de rectificac-

dores y detectores.

Electrodepósito de la capa de metal intermedia.— Después de formada la película conductiva de plata sobre la superficie del sustrato no conductor, ésta se lava, y se seca con una corriente de aire caliente. De esta manera, la capa se encuentra lista para recibir una capa de metal intermedia. Se pueden electrodepositar cobre o plata sobre la película conductiva. El primer elemento es preferido por el factor económico.

Una capa de cobre de un espesor mínimo, según el material no conductor que se este tratando, se deposita usando un electrólito que contenga menos ácido sulfúrico libre que el baño ácido de cobre convencional (esto asegura que no se destruirá la película de cobre o plata que es de un espesor mínimo). Por consiguiente, la respectiva película conductiva se mete en un baño diluido con bajo contenido de ácido libre, y así se obtiene el espesor deseado.

Aplicación de la capa de metal externa deseada.— La capa externa es cualquier metal que pueda ser electrodepositado, desde luego, empleando los electrólitos comunes de la industria electrometalizada.

METALIZACION AL VACIO (EVAPORACION METALICA)

Este proceso de evaporación metálica (más conocido por metalización al vacío) es actualmente muy utilizado en la industria.

Dicho proceso es semejante al método del "sputtering" del cátodo (tratado más adelante) en muchos aspectos, y comprende el depósito de capas metálicas brillantes sobre las superficies de sustratos no conductores, utilizándose el principio de la fácil evaporación de los metales en las condiciones de un alto vacío.

Procedimiento: Los pasos son:

1. Limpieza de la superficie del sustrato no conductor, para eliminar la grasa, el aceite y otras impurezas.
2. Aplicación de una base de laca o capa inferior.
3. Evaporación del metal deseado.
4. Aplicación de una capa de laca final o externa.
5. Coloreado de la capa externa, si se requiere color. Este paso no es necesario, en caso de que la película de metal evaporado tenga el color deseado.

Las principales ventajas del proceso son:

- a) Es un medio, en donde se aplican capas brillantes (como espejos de cualquier metal) sobre materiales no conductores, sin necesidad de las operaciones de pulido del metal, por lo común, necesarias en la electrometalización.
- b) Este es un excelente método para el depósito de aquellos metales que no pueden ser electrodepositados o precipitados de una solución por reducción química.
- c) No es necesario preparar soluciones químicas para efec

tuar el proceso de metalización.

d) Los cambios climáticos no afectan la eficiencia del proceso, como en el método de pulverización de plata (tratado más adelante).

e) Se pueden formar películas de un espesor mínimo, uniformes y con la brillantez de un espejo, si así se requiere.

f) Los materiales no conductores pueden ser recubiertos con metales, sin el empleo de altas temperaturas o soluciones químicamente destructivas, las cuales son necesarias para el buen resultado en algunos procesos.

Existen otras ventajas, especialmente cuando se aplican películas evaporadas a materiales de base metálica. Una ventaja notable es que un metal puede ser depositado sobre otro, aunque estén distantes en la serie electromotriz. Por ejemplo, el oro o platino pueden depositarse sobre el aluminio o magnesio.

Las principales desventajas del proceso son:

a) El alto costo inicial de la metalización al vacío, y el equipo utilizado.

b) La durabilidad del acabado final, como en el método de pulverización de plata, depende de la capa de laca externa, y cuando la película evaporada se somete al uso o desgaste, ésta se rompe o sufre deterioros.

c) El proceso no es económico para piezas extremadamente pequeñas.

Equipo: El equipo utilizado en la metalización al vacío, para la aplicación de capas metálicas brillantes sobre sustratos no conductores, consta de cuatro partes fundamentales:

1. Un dispositivo para las partes del no conductor que van a ser recubiertas, de manera que éstas queden expuestas convenientemente al vapor metálico.

2. Un equipo, en donde se calienta el metal que se evapora a su temperatura de evaporación.

3. Una cámara de vacío.

4. Un equipo de bombeo, el cual debe ser capaz de vaciar al sistema a una presión absoluta sumamente baja, esto es, alrededor de 133 a $1333 \mu\text{Pa}$.

Antes de aplicarse la capa base, es importante que esté perfectamente limpia y desengrasada la superficie del sustrato no conductor, para asegurar una mejor adhesión.

Aplicación de la capa base.— Una adecuada base de laca o "capa inferior", sobre la superficie del sustrato no conductor, determina el éxito del proceso de metalización al vacío; de ahí que su aplicación tenga los siguientes propósitos:

a) La capa inferior rellena y sella los poros microscópicos de la superficie, evitando que haya interferencias durante el proceso.

b) Elimina las irregularidades de la superficie, las cuales podrían ser ópticamente exageradas, debido a la película metálica brillante que es de un espesor mínimo.

c) La capa inferior alisa de imperfecciones a la superficie y simultáneamente le proporciona un alto lustre o pulido, el cual es necesario para la obtención de acabados brillantes.

El material de la capa base varía con el tipo de sustrato no conductor que va ser metalizado. Sin embargo, en todos los casos

debe asegurarse lo siguiente:

a) La adhesión perfecta del sustrato no conductor que es metalizado.

b) No deben existir residuos de disolventes.

c) Debe haber compatibilidad con la capa superior, la cual se aplica después de la metalización al vacío, para proteger la película metálica brillante que es de un espesor mínimo.

Evaporación del metal deseado.— El método de calentamiento del metal que se evapora varía para diferentes metales. Sin embargo, el proceso de evaporación metálica se efectúa como sigue:

Se dispone de una serie de filamentos, por lo común de tungsteno, los cuales son llevados a la incandescencia mediante el paso de corriente eléctrica a través de ellos. El metal que se evapora es colocado sobre los filamentos, a los cuales se les proporciona suficiente calor, para volatizar las partículas del metal respectivo.

Los filamentos varían considerablemente en forma y composición, dependiendo del metal que se evapore, el cual puede estar, según convenga, en forma de alambres, tiras o bolas.

Ordinariamente, la corriente de los filamentos está controlada por medio de un transformador. En un sistema de producción, el espesor de la película metálica está determinado por la duración de la evaporación y la cantidad de corriente que pasa a través de los filamentos.

En la industria, para aplicarse el proceso de metalización al vacío, se utilizan varias técnicas de "relampagueo". Estas consisten en suministrar corriente, paulatinamente, a través de los filamentos, esto es, aumentando el voltaje del transformador, para que

los filamentos alcancen la incandescencia; en ese instante el metal funde y se extiende homogéneamente sobre los alambres retorcidos. De nuevo se aumenta el voltaje, para que finalmente se evapore el metal requerido, y por último se deposite en el material no conductor deseado. Como la temperatura, del sustrato no conductor, es normalmente más baja que la de la fuente de evaporación, el vapor se condensa fácilmente sobre él.

Generalmente la película metálica, depositada del vapor en el proceso de metalización al vacío, es de un espesor mínimo y opaca. Se pueden depositar películas de mayor espesor, pero con suma dificultad; y empleándose instalaciones con filamentos y técnicas especiales.

Con regularidad, para usos comerciales, no es económico y práctico evaporar películas metálicas de un espesor mayor que $1\mu\text{m}$. Las películas de un espesor mayor, por lo general, deterioran la capa base. Por eso, para la mayoría de los usos, las películas metálicas evaporadas con un espesor de $1\mu\text{m}$, o inclusive menos, son muy satisfactorias porque son casi opacas.

La película metálica evaporada, debido a su espesor mínimo, toma exactamente el acabado de la superficie del sustrato no conductor. Cuando se recubre una superficie muy brillante, el acabado es como un espejo. Por lo contrario, una superficie sin brillo produce un acabado metálico inconveniente, es decir, una capa base exageradamente rugosa origina un efecto de rugosidad cuando la metalización se termina. Es útil recordar que los defectos sobre la superficie, presentes después del recubrimiento, como la marca de los dedos y manchas similares, aparecen visiblemente en la película.

la metálica evaporada. Esto es cierto en muchas ocasiones, a pesar de una adecuada aplicación de la capa base o inferior.

Aplicación de la capa superior.— La capa superior, por lo regular, es una capa transparente, la cual protege al depósito metálico brillante contra el uso general. También proporciona el medio para introducir efectos de color, a través de baños de colorantes, siempre y cuando la capa superior no posea el color requerido.

Características:

a) Debe hacer frente, en forma anticipada, a todos los problemas, tales como el desgaste, humedad, ataque de aceites o disolventes, impactos, etc.

b) Donde sea necesario, debe estar sujeta a baños de colorantes o procedimientos de tinturas.

c) No debe causar ninguna protuberancia sobre la capa base, ya que la película metálica se movería y sería adversamente afectada.

d) No debe haber pérdida de brillantez, después del recubrimiento superior.

Coloración.— La operación de coloración es el paso final. Es un procedimiento rápido y simple; se emplea cuando se usan capas superiores claras y a la vez se desea algún matiz, como oro, cobre, rojo, azul, verde, etc.

Ciclo de metalización: El tiempo total para completar el ciclo de metalización incluye la carga y descarga de la cámara, y depende de varios factores:

1. El material base de las piezas que son recubiertas, es decir, la clase de superficie del sustrato no conductor por tratar.

2. El tiempo requerido para eliminar algunas impurezas del material no conductor base.

3. La eficiencia del equipo de metalización, o sea, lo hermético del equipo de vacío, y el buen funcionamiento de las bombas.

4. Las condiciones del tiempo prevaleciente, el control eficaz de la humedad en la planta, la temperatura del agua de enfriamiento en las bombas, etc.

5. La experiencia del operador en el equipo.

En la operación del ciclo completo para la metalización al vacío se incluye: el montaje apropiado de las piezas no conductoras, la aplicación de la capa base para una adecuada adhesión de la película metálica evaporada, evacuación de la cámara de vacío en el proceso de evaporación, y la aplicación final de una capa superior eficaz.

"SPUTTERING" DEL CATODO

Este proceso tiene mucha relación con el método de metalización al vacío (evaporación metálica), especialmente en lo concerniente a la técnica experimental, pero difiere en los principios fundamentales y en sus aplicaciones. El "sputtering" del cátodo no tiene límite de aplicaciones en relación con la producción de instrumentos de precisión eléctrica y óptica, y componentes industriales muy pequeños, particularmente espejos especiales, donde las dimensiones precisas y los límites finos son de suma importancia en lo experimental.

El "sputtering" del cátodo se descubrió hace más o menos un siglo, sin embargo, este proceso ha tenido mayor aplicación en los últimos años.

Principio del "sputtering" del cátodo.

El "sputtering" del cátodo es una descarga de electrones efectuada en una atmósfera enrarecida; en marcado contraste con la evaporación de un metal, el cual es un fenómeno físico en línea recta hacia adelante (los átomos del metal evaporado se mueven en línea recta, para finalmente chocar con la superficie del sustrato no conductor tratado). El "sputtering", en virtud de que las películas metálicas están formadas por depósitos de tipo molecular, es un proceso relativamente más lento que la evaporación metálica, pero es conveniente para obtener también recubrimientos de un espesor mínimo. Además, proporciona un medio para asegurar películas de uniformidad y continuidad completas. Por otra parte, la metalización al vacío es comparativamente más rápida, y el espesor de la

película se controla solamente por la cantidad de metal evaporado. También debe señalarse que en este proceso se requiere la obtención de un vacío del orden de 6×10^6 a $13 \times 10^6 \mu\text{Pa}$, a diferencia de la metalización al vacío que opera a valores más bajos (133 a $1333 \mu\text{Pa}$).

El "sputtering" del cátodo se efectúa en una atmósfera enrarecida (aire, nitrógeno, argón, etc.) entre dos electrodos. Uno de éstos, el cátodo, es el metal que se deposita como una película de "sputtering". El otro, el ánodo, es cualquier metal apropiado, como, por ejemplo, aluminio o hierro. El cátodo es mantenido a un alto potencial negativo con respecto al ánodo, creándose un campo electrostático entre ellos. En este campo los iones positivos de gas residual dirigidos hacia el cátodo, chocan con él y desalojan o literalmente arrancan partículas del cátodo. Estas partículas metálicas son de dimensiones moleculares y llevan cargas negativas; entonces éstas viajan hacia el ánodo a través del mencionado campo electrostático. Si un material no conductor se sitúa en la trayectoria de esta corriente de partículas catódicas cargadas negativamente, es decir, entre el cátodo y el ánodo, éste es recubierto con el material catódico o metal correspondiente.

Equipo: El proceso del "sputtering" del cátodo consta de:

1. Una cámara capaz de soportar el alto vacío. La cámara está provista de dos electrodos, cuyos alambres pasan a través de ella, pero aislados entre sí, para suministrar electricidad.
2. Un equipo de bombeo, el cual debe ser capaz de producir y mantener el alto vacío requerido.
3. Una unidad eléctrica que pueda suministrar un alto volta-

je, esto es, del orden de 1 a 10 kV.

Consideraciones generales: El número de variables en el proceso son muchas y deben ser considerados los siguientes factores:

- a) El grado de vacío deseado.
- b) La naturaleza del gas residual (aire, nitrógeno, argón, etc.).
- c) El voltaje y densidad de corriente.
- d) La composición del cátodo.
- e) La situación del sustrato no conductor.
- f) La preparación de la superficie de dicho sustrato.
- g) La limpieza de los electrodos y del sustrato respectivo.

Suministro de corriente.- La corriente suministrada puede ser rectificadora o no rectificadora, generalmente con voltajes de 1 a 3 kV y corrientes de 25 a 50 mA. Estas formas de voltaje y corriente varían ampliamente, dependiendo del tipo de equipo usado. Si se utilizan altos voltajes; es conveniente enfriar externamente al equipo, por medio de un ventilador. Es inconveniente el consumo de potencias mayores que 100 W, ya que puede ocurrir un calentamiento excesivo y, como consecuencia de ello, se obtienen películas de menor calidad.

Pureza de la película.- En ocasiones, cuando se requiere una película de pureza excepcional, se usa el mismo metal para el ánodo (A) y el cátodo (C).

En estas circunstancias, el sustrato no conductor se coloca para que reciba el depósito, ya sea de (A) o (C), o de ambos. Se debe tener todo limpio, particularmente el cátodo.

Rapidez del "sputtering".- En el caso del "sputtering" de meta-

les, tales como el aluminio, magnesio, cromo, etc., la rapidez del "sputtering" se incrementa por la introducción de vapor de mercurio, helio o argón, en la cámara de "sputtering". Por lo regular, en los metales mencionados, el proceso del "sputtering" es lento.

Las películas opacas, ópticamente perfectas, pueden tomar un tiempo tan largo que generalmente va de 15 a 20 horas. Los recubrimientos opacos de oro, plata, estaño, zinc, plomo y platino, usualmente se forman en 1 hora o menos; de cobre, níquel, cobalto e hierro, en general requieren de 1 a 2 horas; de molibdeno y tantalio necesitan de 5 a 10 horas. El tiempo depende, indudablemente, del tipo de equipo y las técnicas que estén siendo empleadas.

Las películas anteriores son depositadas sobre metales y no conductores. La adhesión sobre estos materiales base es excelente.

La rapidez de formación del "sputtering" sobre sustratos no conductores, por lo general, es de 1,5 nm/min para un metal como el cobre y de 0,15 nm/min para el oro. Estas velocidades prevalecen especialmente, sobre todo cuando el sistema es "purgado" varias veces con, por ejemplo, argón. Al purgar con otros gases, obviamente se manifiestan velocidades más rápidas o lentas de depósito.

El diseño de los aparatos usados permite la variación en la colocación del cátodo, lo cual facilita que los objetos sean revestidos simultáneamente. Asimismo, como en el proceso de metalización al vacío, la descarga del cátodo es en forma de líneas rectas, y las paredes de la cámara y todas las superficies de los accesorios internos del equipo reciben, con frecuencia, algún depósito metálico.

Procesos comerciales.— La aplicación comercial de la técnica

del "sputtering" del cátodo, en ocasiones, necesita de modificaciones en el equipo usado. Aun cuando los principios generales permanecen idénticos, muchas firmas comerciales proporcionan equipo para esta técnica, las cuales incorporan algunas variaciones marcadas.

Por otra parte, se ha producido equipo muy compacto para el proceso del "sputtering" del cátodo. Los accesorios para producir el vacío son colocados debajo de la cámara del "sputtering", en un gabinete simple, el cual contiene las bombas, instrumentos indicadores de presión, etc, Actualmente, estas unidades compactas son utilizadas ampliamente.

METODO DE PULVERIZACION DE PLATA

La aplicación específica de películas de plata brillantes comprende: la formación del metal brillante y de un espesor mínimo, usando una pistola de pulverización doble, la cual es proyectada o diseñada especialmente, para que las soluciones respectivas sean pulverizadas simultáneamente sobre la superficie del sustrato no conductor, la cual ha sido apropiadamente preparada, y así reciba la película de plata pulverizada.

Los pasos fundamentales en el método de pulverización de plata o "espejo pulverizado", cuando se aplica a las superficies de sustratos no conductores, son los siguientes:

1. Limpieza de la superficie del sustrato no conductor.
2. Aplicación de una base de laca (como en el método de metalización al vacío).
3. Limpieza de la capa base.
4. Sensibilización de la superficie del sustrato no conductor.
5. Aplicación de la capa de plata pulverizada.
6. Aplicación de la capa superior o "abrigo" de laca (como en el método de metalización al vacío).

Esta serie de operaciones se emplean, para fines decorativos, cuando son aplicadas capas brillantes como espejo sobre las piezas no conductoras.

Antes del electrodepósito, el método de pulverización de plata, en muchos casos, se utiliza para formar una película conductiva, más bien, que una película decorativa sobre materiales no conducto

res. Este procedimiento es particularmente empleado para piezas no conductoras grandes, las cuales no pueden ser hechas conductivas convenientemente en un equipo para gran volumen, debido a su tamaño y forma. Por otra parte, este método es, en forma habitual, utilizado en el campo de la electrotipia.

Ahora bien, cuando se emplea subsecuentemente el electrodepósito, el procedimiento comprende simplemente: limpieza de la superficie del sustrato no conductor, sensibilización, y, así, aplicación de la plata pulverizada (como película conductiva) con la pistola doble de pulverización. No se aplican la capa base y la capa superior de laca. Después del lavado y secado de la película de plata pulverizada, se electrodeposita cobre, níquel, hierro u otro metal conveniente sobre dicha película conductiva.

Limpieza de la superficie.— Es uno de los pasos más importantes en este método de pulverización de plata. Si no existe una limpieza óptima; la superficie del sustrato no conductor tendrá poca adhesión, lo cual origina una capa base inadecuada y, por ello, la película de plata brillante se deteriorará, presentando un aspecto poco agradable. Se dispone de varios disolventes orgánicos en fase vapor (tolueno, tricloroetileno, etc.) para la limpieza, de acuerdo con la superficie no conductora que se requiera limpiar.

Aplicación de la capa base.— Inmediatamente, después de la limpieza y secado de la pieza no conductora, se aplica una capa base de laca que sirve para proporcionar un alto lustre a la superficie del sustrato no conductor y, a la vez, sellar los poros, si existen. En realidad, su propósito es similar al tratado en el método de metalización al vacío. Las compañías comerciales de lacas ofre-

cen muchos recubrimientos (de capas base) favorables para varios no conductores. Los dos factores más importantes, para un adecuado recubrimiento, son: un alto lustre y una excelente adhesión a la base del material no conductor.

Las capas base están preparadas para resistir la acción disolvente de la capa superior, la cual es finalmente aplicada para proteger la película de plata brillante.

Limpieza de la capa base.— Antes de la aplicación de la película de plata pulverizada: la capa base de laca, a diferencia del método de metalización al vacío, debe ser limpiada y, a la vez, eliminarse la humedad. Esto es importante, en caso de que las piezas laqueadas hayan estado sujetas a la emanación de humos o vapores, polvo, etc., o si largos períodos de tiempo han mediado, después de la aplicación de la capa base.

Se cuenta con diversas soluciones para la limpieza de la capa base, éstas se aplican por inmersión o son pulverizadas, usando una pistola ordinaria de pulverizado, sobre la superficie laqueada.

Una solución empleada, comúnmente, y que da buenos resultados, es la siguiente:

Fosfato trisódico, "triton" # 720 (agente humedecedor hecho por Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pa.) y agua.

La concentración de cada componente varía según la base de la ca.

Sensibilización de la superficie.— Es el paso más importante en el proceso de pulverización de plata. En caso de no efectuarse, se obtiene una inapropiada película de plata. La sensibilización au

menta la adhesión de la película de plata pulverizada, reduce el tiempo requerido para su formación y asegura una película más uniforme sobre toda la superficie del sustrato no conductor (recubierta de laca).

La sensibilización se efectúa por inmersión de las piezas en una solución específica o usando una pistola de pulverización, de acuerdo con la superficie del sustrato no conductor. Sin embargo, es preferible la pulverización del agente de sensibilización. En general, las piezas sensibilizadas son lavadas o pulverizadas con agua destilada, usándose también una pistola de pulverización o un pulverizador ordinario.

La siguiente solución ha trabajado eficazmente:

Cloruro estanoso y agua destilada (la concentración de cada componente varía según el sustrato no conductor).

El grado comercial del cloruro estanoso, conocido en la industria como "stannochlor" (Metal & Thermit Corp.), es anhídrido y con ciertas propiedades de gran valor.

La introducción de una barra de estaño puro, en la solución de sensibilización, previene la oxidación de los iones estanosos a iones metálicos.

Aplicación de la capa de plata pulverizada.— La película de plata, que se pulveriza, es realizada con las siguientes soluciones:

Solución de plata: Nitrato de plata, agua destilada e hidróxido de amonio.

Solución reductora: Glioxal, agua destilada y trietanolamina.

La concentración de cada uno de los componentes varía según el

sustrato no conductor.

La pulverización de plata se efectúa con el empleo de una pistola de pulverización de dos boquillas; un mecanismo que mezcla las soluciones en proporciones adecuadas, inmediatamente después de la salida de los orificios de la pistola. Algunas pistolas están diseñadas para que las soluciones se mezclen, esto es, antes de la salida de los orificios. En general, el mezclado interior es mejor, ya que origina una distribución (del tamaño de partículas) más uniforme.

La técnica de pulverización se realiza mejor, en muchas ocasiones, en una cabina de pulverización diseñada especialmente. El equipo más eficiente consta de: una cabina de acero inoxidable, provista de iluminación fluorescente y un eficiente sistema de escape o vaciado, además de las facilidades para pulverizar los agentes de "sensibilización", lavado y limpieza. Por otra parte, es necesario contar con aire filtrado, el cual es proporcionado por controles adecuados. El inadecuado suministro de aire filtrado, para eliminar el aceite y la humedad, provoca la formación de una deficiente película de plata.

Una instalación ideal para pulverizar plata, debe estar en un cuarto libre de polvo, y con temperatura y humedad controladas. El control de la humedad es importante, ya que puede tener un efecto adverso sobre la producción de películas de plata brillantes.

A menudo, por el alto costo de las soluciones empleadas en el procedimiento de pulverización de plata, es conveniente recuperar las soluciones agotadas de plata.

La película de plata brillante, formada sobre la pieza no con

ductora recubierta con la base de laca limpia, es comúnmente lavada por pulverización de agua destilada, para eliminar los productos químicos residuales sobre la superficie. Por último, se seca completamente, antes de aplicarse la capa superior.

Aplicación de la capa superior.— La capa superior de laca se aplica para proteger la capa de plata pulverizada. Ahora bien, puede dejarse clara para producir efectos de plata, o ser teñida en una variedad de colores.

OTROS METODOS DE METALIZACION

PINTURAS CONDUCTIVAS

Mientras los métodos de pintura podrían parecer en un principio imperfectos y difíciles de manejar; han dado excelentes resultados en técnicas de circuitos impresos, y en otras aplicaciones industriales. Las pinturas encuentran su lugar entre las películas reducidas químicamente, de cobre, plata, níquel, etc. En efecto, la aplicación de un recubrimiento sobre la superficie del sustrato no conductor (un revestimiento consistente en una capa interior y un material conductor), ha probado ser un procedimiento eficaz.

Los polvos metálicos son comúnmente usados como materiales conductores, y en el comercio están disponibles en varios grados de fineza. Los metales empleados, por lo general, son: cobre, latón, bronce y aluminio, cuyas conductividades son comparativamente altas. Además, varias composiciones de grafito tienen amplio uso en la industria.

Cuando se emplean los polvos metálicos con un material de transporte o "capa interior", es importante que el polvo metálico esté libre de grasa para mejor conductividad. Si el polvo metálico tiene grasa u otra impureza, debe ser lavado con un thinner apropiado. Igualmente, el desengrase se realiza con disolventes orgánicos en fase vapor (tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono o tricloroetileno).

En ocasiones, en el campo de la electrotipia y en la manufactura de cierta clase de moldes, la cera se usa como una capa interior,

recubierta con grafito como material conductor. Sin embargo, lo anterior no se usa, en caso de que sea un factor importante la adherencia del subsecuente recubrimiento metálico sobre la superficie del sustrato no conductor. Los polvos metálicos (cobre, aluminio, bronce y otros metales base) muestran mejoras, no obstante, no aumentan la adhesión del depósito metálico, solamente permiten su formación más rápida en el baño de galvanoplastia. El polvo de plata incorporado en una adecuada capa interior, ofrece la mejor combinación en el campo de los circuitos impresos, y en otras aplicaciones, ya que la plata tiene la más alta conductividad entre todos los metales.

Por otra parte, el cobre y otros metales base forman sales metálicas con la capa interior orgánica, de modo que la mezcla llega a ser inconveniente para su uso, por causa de los productos de corrosión de estos metales base, los cuales quedan como las películas secas. Estos productos indeseables son virtualmente no conductores, por el contrario, todos los productos de corrosión de la plata (sulfuro de plata, cloruro de plata, etc.) son conductores.

Se han hecho diversas tentativas para inhibir la formación de estos productos de corrosión de cobre y otros metales base, pero no han tenido éxito. La vida de la capa de polvo de cobre mezclada con capas interiores, es también pobre, cuando se compara con las composiciones de polvo de plata en medio orgánico. Por esta causa, la plata se usa con mayor ventaja, especialmente con una relación alta de capa interior a polvo de metal. Es decir, la plata toma más capa interior que cualquier otro metal y, por ello, las pinturas de plata conductiva son a menudo preferidas.

Pinturas de plata.

Las preparaciones de capas interiores con plata, en polvos orgánicos, existen comercialmente, o combinaciones estables pueden hacerse en el laboratorio. Ahora bien, las mezclas disponibles, en el comercio, se han desarrollado como resultado de cuidadosas investigaciones. Se pueden preparar pinturas apropiadas para madera, piel, ropa, etc.

El contenido de plata metálica, generalmente, es ajustado, de acuerdo con el método de aplicación. Si es aplicada con brocha en la superficie no conductora, se recomienda una pintura de por lo menos 50% en masa de plata metálica, por pulverización se necesita un 35% en masa, y si la aplicación es por tamiz de seda o estén cil, se requiere un 60% en masa.

Comparación entre los métodos por aire seco y alto horneado.

Existen dos tipos de preparaciones:

1. Componentes por aire seco u horneados a baja temperatura, los cuales se emplean para materiales con bajos puntos de ablandamiento.

2. Componentes por alto horneado que se emplean para materiales con altos puntos de ablandamiento.

Los componentes por aire seco requieren temperaturas entre los 90°C o aún más bajas, como es el caso de termoplásticos, papel, madera, piel, ropa, etc. Estos consisten en una capa interior, un thinner apropiado y un polvo conductivo de plata; la concentración depende del método de aplicación. El polvo de plata es dispersado mucho mejor en un molino de bolas.

Los componentes por alto horneado requieren temperaturas entre

los 400-700°C, y son aplicables para materiales con base de cerámica, tales como porcelana, esteatita, titanato, cuarzo y cristal, los cuales tienen altos puntos de ablandamiento. Estos componentes son similares a los componentes por aire seco, excepto que además del polvo de plata, thinner y capa interior; un fundente también es agregado al sistema, el cual es, generalmente, una mezcla baja de vidrio finamente dividido.

El método por alto horneado se recomienda, siempre que la base del material lo permita, ya que la adherencia es muy superior y, a la vez, se tiene una conductividad mayor, debido a que el revestimiento de plata en porcentaje es sumamente alto (alrededor de un 92% en masa), mientras que en el método por aire seco se tiene un porcentaje mucho más bajo en contenido de plata (entre un 20 y 30% en masa).

Por otra parte, con base en la experiencia, las pinturas de plata tienen una desventaja cuando se usan particularmente en los plásticos fenólicos para ciertas aplicaciones electrónicas críticas; esta es, la migración de la plata, dentro del material no conductor citado, puede suceder bajo ciertas condiciones de humedad, etc., causando fracasos electrónicos. Es necesario, en estos casos especiales, el empleo de películas reducidas químicamente, tales como aquellas de cobre. Además se utilizan polvos de cobre o aun composiciones de grafito. Esta es, quizá, la mejor razón para la aceptación de los procedimientos de películas reducidas de cobre en el campo de los circuitos impresos.

Pinturas de cobre.

El polvo de cobre suspendido en laca es probablemente el método

más popular de metalización, especialmente cuando los artículos por recubrir no requieren una exacta reproducción dimensional. La siguiente mezcla de bronceamiento ha trabajado satisfactoriamente:

Laca de nitrocelulosa	—————	30 ml/l
Thinner para laca	—————	210 ml/l
Polvo de cobre-bronce (limpio)	———	70 g/l

El polvo metálico frecuentemente causa una gel de laca, por ello, el mejor procedimiento es añadir el polvo en el thinner para laca, se mezcla bien, y, así, se agrega la cantidad de laca requerida. Se obtienen mejores resultados cuando la capa conductiva es mate y está fría.

Un recubrimiento brillante de cobre, cuando la capa conductiva está fría, indica que el polvo metálico ha sido revestido con laca no conductiva, y la película seca mostrará poca conductividad. Hay composiciones, en el comercio, polvo-resina de cobre disponibles, las cuales alargan su duración. Estas no tienden a producir una gel de laca, como la mezcla mencionada anteriormente.

Baño de plata.— Se emplea para el mejoramiento de la conductividad eléctrica en el recubrimiento seco. En general, consiste en una solución de:

Cianuro de plata, cianuro de potasio, carbonato de potasio y agua. La concentración de cada componente varía según el sustrato no conductor.

La solución anterior trabaja a la temperatura ambiente, produciéndose en depósitos de inmersión, durante corto tiempo, un recu-

brimiento de plata mate sobre el cobre; posteriormente se lavan las piezas tratadas. Las soluciones comerciales de plata están disponibles para lograr los mismos resultados.

El recubrimiento de plata, por inmersión, no sólo aumenta la conductividad del recubrimiento de bronce seco; sino, además, revela algunas irregularidades, no sucediendo en aquellas áreas sobre la superficie, las cuales no han sido adecuadamente recubiertas por la laca bronceada. Al utilizar el método de bronceamiento de laca, existe la posibilidad de que el polvo metálico reciba una capa de laca o que las partículas metálicas sean aisladas, originándose una baja conductividad eléctrica.

Grafito.— Está disponible en varios grados de fineza, además, debe estar libre de grasa u otras impurezas. Su mayor uso es para revestir superficies de cera, debido a su afinidad por ella. El bien conocido "proceso seco" consiste en la aplicación de grafito con un cepillo suave (de pelo de camello), para lograr que la superficie tenga un brillo o pulido, comúnmente observado en superficies con grafito. Ahora bien, un "proceso húmedo" puede continuar, el cual consiste en pulverizar la superficie de cera con una suspensión (grafito y agua).

Las composiciones preparadas de grafito varían según el sustrato no conductor.

Se ha utilizado, en el laboratorio, el procedimiento de añadir sales metálicas en la composición de grafito, para aumentar sus propiedades de conductor eléctrico. La sal metálica puede ser un cloruro, nitrato o sulfato de cobre, plata o aun hierro.

PULVERIZACION METALICA EN PRODUCCION DE MOLDES

La aplicación de las técnicas de pulverización metálica para la producción de moldes económicos, justifica su mención, ya que el método cae dentro de la categoría de los procedimientos de metalización. Los moldes producidos por este método son de interés cuando se usan moldes de cera, yeso, etc.

El procedimiento de pulverización metálica, en formación de moldes, comprende la pulverización del metal fundido sobre un modelo patrón, para obtener una cáscara de un espesor predeterminado. Posteriormente, la cáscara pulverizada se quita del modelo patrón y se certifica el reverso.

La variedad de los materiales, para modelos patrón, incluyen: cera, yeso, cementos de bajo costo, resinas impregnadas de yeso o cemento, resinas plásticas para vaciado y aleaciones con bajo punto de fusión, ciertos compuestos de goma o hule y, especialmente, plastisoles de vinilo, y en general materiales termoplásticos.

El proceso se realiza como sigue:

1. Selección, fabricación y preparación del modelo patrón.
2. Montaje del modelo patrón, antes de la pulverización.
3. Pulverización del metal sobre el modelo patrón, de manera que se obtenga el espesor requerido de la cáscara.
4. Remoción de la cáscara metálica pulverizada del patrón modelo.
5. Refuerzo de la cáscara pulverizada.
6. Montaje de la cáscara formada por pulverización, para servicio industrial.

Consideraciones generales.— El proceso de pulverización metálica ha sido empleado para la decoración de artículos, no obstante, su aplicación más amplia está en la manufactura de moldes.

Es, verdaderamente, el procedimiento más simple y directo entre los métodos de metalización. Como es completamente en "seco", probablemente no haya corrosión subsecuente, la cual es producida por los productos químicos retenidos debajo del recubrimiento metálico. Infortunadamente, el depósito del metal pulverizado es definitivamente poroso y tiene una conductividad eléctrica más baja que el espeso metal electrodepositado en los otros métodos. Esto se debe a la presencia de los óxidos metálicos y al espacio entre las partículas metálicas. Esta desventaja es de gran importancia, principalmente cuando se requiere que electrodepósitos subsiguientes tomen lugar sobre el recubrimiento metálico pulverizado.

RECUBRIMIENTO METALICO POR GAS

Este es otro procedimiento, más para la metalización de sustratos metálicos que para no metálicos, aunque estos últimos han sido recubiertos exitosamente. Ahora bien, legítimamente garantiza un lugar entre los métodos de metalización de no conductores, ya que su uso en este campo es relativamente amplio.

El recubrimiento metálico por gas tiene la ventaja de que ciertos compuestos metálicos poseen temperaturas definidas de descomposición y, por ello, pueden ser volatizados convenientemente. Por consiguiente, es un método adecuado para producir películas metálicas sobre sustratos no conductores.

Este método es utilizado en la industria, puesto que las condiciones están definidas para controlar la rapidez de descomposición de los compuestos metálicos, así como sus características.

Cuando un sustrato metálico o no metálico es recubierto, éste es colocado en una atmósfera adecuada y se calienta, en condiciones reguladas, para recibir un depósito metálico apropiado. Además, las superficies uniformes o con perfiles complejos son metalizadas, igualmente, con buenos resultados. Las películas metálicas son producidas a gran velocidad.

Las ventajas del metalizado gaseoso son:

a.) Costos bajos en la producción de recubrimientos metálicos, debido al potencial humano requerido, y una alta velocidad de revestimiento.

b) El depósito de las aleaciones se realiza con mayor facilidad.

c) Recubrimiento de metales que no es posible por otros métodos.

d) Eliminación de hidrógeno.

e) Producción de películas metálicas puras y de densidades requeridas.

Materiales.— Se emplea cualquier compuesto metálico que tenga una temperatura de descomposición definida y que pueda ser vaporizado. Esto incluye a materiales, tales como los carbonilos, nitrosilos, hidruros, y ciertos compuestos organometálicos.

Los carbonilos de metal son excelentes materiales para el metalizado gaseoso, porque son compuestos que, debido a su estabilidad en forma líquida, son manejados fácilmente en el comercio. El carbonilo de níquel, por ejemplo, es rápidamente vaporizado en gases, como el dióxido de carbono, nitrógeno o hidrógeno.

Otros compuestos son: el pentacarbonilo de hierro, carbonilo de cromo, de tungsteno o de cobalto.

Por otra parte, ciertos plásticos, papel, loza, y otros materiales no conductores, han sido recubiertos con éxito por el metalizado gaseoso.

Procedimiento.— Las piezas, apropiadamente limpias, pasan sobre un transportador; a través de una zona de gas encerrado, para después pasar por la etapa de recubrimiento metálico. En ambas zonas, las piezas son llevadas a la temperatura deseada por los medios convenientes. Los métodos dieléctricos, inducción o radiación suelen utilizarse para el calentamiento. De manera que las piezas pasan, con una velocidad predeterminada, a través de la cámara de recubrimiento metálico, obteniéndose así el espesor deseado del me

tal ya condensado. Luego, éstas pasan a la salida del área de gas encerrado, en donde son enfriadas para facilitar su manejo manual. Las condiciones de recubrimiento en la cámara son, con regularidad, ajustadas para dar un tiempo de permanencia, dependiendo, por supuesto, del espesor y carácter del recubrimiento requerido.

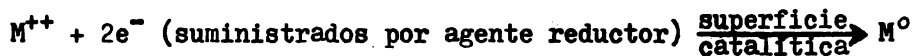
En algunas aplicaciones el sustrato no conductor se limpia en una atmósfera de hidrógeno. En este caso, los tres factores que determinan el depósito final del metal son:

1. La concentración del compuesto metálico en la corriente gaseosa.
2. La velocidad del flujo de la atmósfera en el recubrimiento metálico.
3. La temperatura de los artículos por recubrir.

Es indudable que el recubrimiento metálico por gas ofrece grandes posibilidades para la metalización de no conductores y, además, es un complemento para los otros métodos de metalización.

DEPOSICION AUTOCATALITICA (ELECTROLESS)

Esta técnica compite actualmente, en ciertos casos, con la electrodeposición. Este proceso único permite depositar uno o más iones metálicos sobre sustratos eléctricamente conductores o no conductores (plásticos, cerámicas, vidrios, etc.), de un baño que contiene agentes reductores, los que químicamente suministran los electrones necesarios para su reducción sobre una superficie catalítica.



La superficie catalítica al cubrirse con el metal (M°) crecerá, siempre y cuando éste mantenga sus propiedades.

Se puede definir al "electroless" como un proceso autocatalítico controlado de reducción química para la deposición de metales o aleaciones.

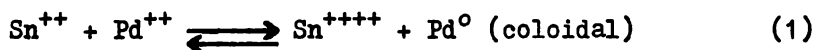
Las ventajas son muchas:

1. Depósitos más uniformes producidos sobre perfiles complejos, y con un crecimiento igual sobre los recesos y protuberancias (valles y crestas).
2. Depósitos menos porosos.
3. No se necesitan contactos eléctricos ni fuentes externas de energía.
4. Depósitos sobre no conductores.
5. Depósitos de composición única, tanto químicamente, así como con propiedades magnéticas y mecánicas.

Los metales comúnmente depositados son Ni, Co, Pd, Pt, Au, Ag, Cu y una gran variedad de sus aleaciones. Los agentes químicos reductores más usados son el hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2); formaldehído (H_2CO) al 47% en volumen; hidrazina ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$); hidruro de boro (NaBH_4); amino boranos (dimetil amino borano (CH_3)₂ HNBH₃).

El tratamiento superficial, especialmente sobre sustratos no conductores, es de suma importancia, ya que además de necesitar una determinada rugosidad para obtener una buena adherencia, es primordial preparar la superficie catalítica.

La primera etapa es el sensibilizado, consistente en adsorber sobre la superficie no conductora una sustancia fácilmente oxidable (SnCl_2 10 g/l - HCl 40 ml/l a 20-25°C durante 1-3 minutos). Previo lavado, la segunda etapa es la llamada de nucleación en la que un metal precioso, generalmente paladio, (PdCl_2 0,25 g/l - HCl 2,5 ml/l) se deposita según:



La superficie tratada es lavada intensamente para eliminar reactivos y productos de reacción, la misma ya está entonces en condiciones de ser sometida al baño autocatalítico. Se mencionará brevemente la composición para depositar níquel y cobre. La composición original dada por Brenner y Riddel⁽¹⁾ en el año 1946 no ha sufrido mayores modificaciones, y sus componentes son:

1. Una sal soluble de níquel ($\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^-).
2. Agente reductor (NaH_2PO_2).
3. Agente complejante y tampón (sal soluble de un ácido orgá

nico).

4. Aditivos para mejorar estabilidad y velocidad de deposición.

En la tabla I se dan ocho formulaciones distintas en función de la velocidad de deposición en $\mu\text{m}/\text{hora}$ ($10 \mu\text{m}/\text{hora}$).

FORMULACIONES DE BAÑOS NIQUEL ELECTROLESS (NiH_2PO_2)

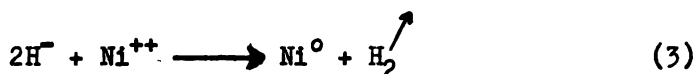
COMPONENTES g/l	Acido					Alcalino		
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30	30	-	21	26	30	20	-
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	25	-	-	-	-	25
$\text{NiH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	10	23	24	24	10	20	25
Hidroxiacético HOCH_2COOH	35	-	-	-	-	-	-	-
Citrato Sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	12.6	-	-	-	84	10	-
Acetato Sodio $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	-	5	9	-	-	-	-	-
Ac. Succínico $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	-	-	-	7	-	-	-	-
NaF	-	-	-	5	-	-	-	-
Ac. Láctico $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	-	-	-	-	27	-	-	-
Ac. Propiónico $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	-	-	-	-	2.2	-	-	-
NH_4Cl	-	-	-	-	-	50	35	-
Pirofosfato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-	-	-	-	-	-	-	50
Pb^{2+}	-	-	0.001	-	0.002	-	-	-
Alcali-Neutralizar	Na- OH	Na- OH	Na- OH	Na- OH	Na- OH	NH_4 - OH	NH_4 - OH	NH_4 - OH
pH	4-6	4-6	4-8	6	4-6	8-10	9-10	10-11
Temperatura °C	90-	90-		90-	90-			
Velocidad Deposición $\mu\text{m}/\text{hr}$ ($10^{-6}\text{m}/\text{hora}$)	100	100	85	100	100	95	85	70
	15	7	13	15	20	6.5	17	15

Tabla I

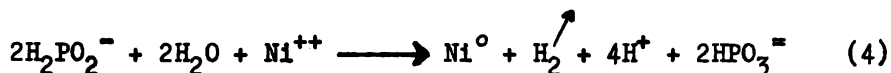
El mecanismo de reacción propuesto por Lukes,⁽¹⁰⁾ empleando isótopos del hidrógeno (deuterio), postula la deshidrogenación catalítica del hipofosfito con la transferencia de un hidruro a la superficie catalítica:



Luego, el hidruro (H^-) reacciona con los iones metálicos (Ni^{++} o especies hidratadas NiOH^+):



La reacción total puede interpretarse según la ecuación:

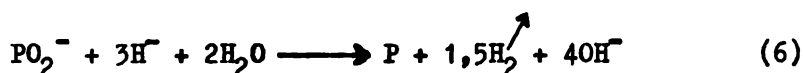


Posibles reacciones secundarias disminuyen la eficiencia del agente reductor hipofosfito de acuerdo con:



Según la ecuación (4), dos moles de hipofosfito deben producir un átomo gramo de níquel, en la práctica, debido a la ecuación (5), sólo se deposita 0,7 átomo gramo. Al analizar la ecuación (5) se podría aumentar la eficiencia del reductor, esto es, aumentando el pH de la solución. Los depósitos de níquel así obtenidos no son puros, ya que contienen entre 3 y 15% de fósforo. El contenido de

fósforo varía de acuerdo con la composición del baño y las condiciones de operación. La presencia de intermetálicos (fosfuros, como Ni_3P) en la matriz de níquel puede interpretarse por la presencia de un intermediario, el ácido metafosforoso (HPO_2), producido por la acción del hidruro durante la oxidación catalítica del hipofosfito:

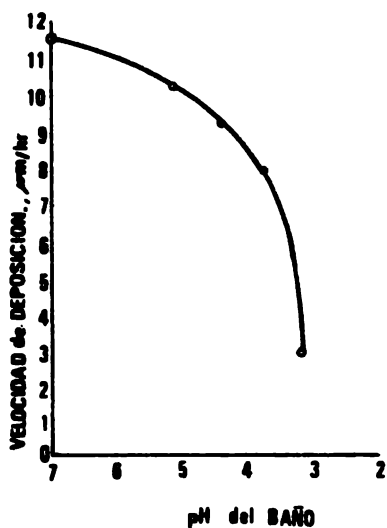


La presencia de los iones oxhidrilo como producto de reacción de la ecuación (6) es consistente, ya que el contenido de fósforo en los depósitos disminuye con el aumento del pH (del baño).

De los varios mecanismos propuestos para interpretar la reacción de deposición, la presencia de un intermediario (presumiblemente la deshidrogenación catalítica del hipofosfito) es justificable por las energías de activación halladas.

Industrialmente los baños se almacenan en tanques de acero inoxidable (protegidos anódicamente $0,43 \text{ A/m}^2$ para evitar la deposición sobre las paredes internas), plásticos, vidriados, etc. Por tanto, serán necesarios en un proceso continuo, equipos auxiliares de filtración para retener los núcleos en suspensión, bombas de recirculación para el baño y medidores de pH con dosificadores.

La figura I da una idea de la influencia del pH (del baño) sobre la velocidad de deposición (Baño No. 1, Tabla I), y la figura II el efecto de la temperatura (Baños 6 y 8, Tabla I).



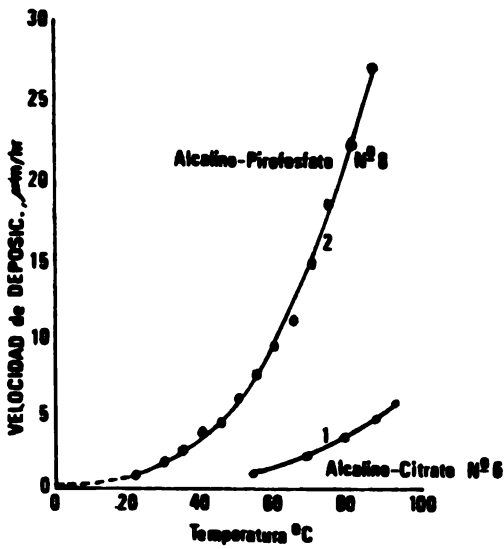
EFEECTO DEL pH SOBRE LA VELOCIDAD DE DEPOSICION DE NIQUEL POR ELECTROLESS
 COMPOSICION DEL BAÑO: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 g/l; $\text{NaH}_2\text{PC}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10 g/l; GLICCLATO
 DE SODIO, 10 g/l

Figura I

La acción complejante y tampona de los ácidos orgánicos y algunos aminoácidos sobre la velocidad de deposición se muestra en la figura III.

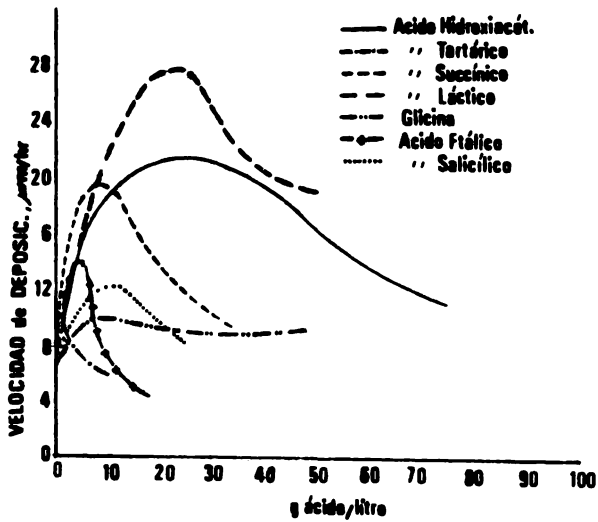
Algunas pequeñas cantidades (mg/l) de ión plumboso (Pb^{++}) son utilizadas para evitar la formación de núcleos catalíticos que llevan a la deposición del baño. El empleo de agentes de adición (abrillantadores) mejora el aspecto satinado del proceso.

La dureza de los depósitos de níquel por "electroless" es mucho



EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD
DE DEPOSICION DE NIQUEL POR ELECTROLISIS

Figura II



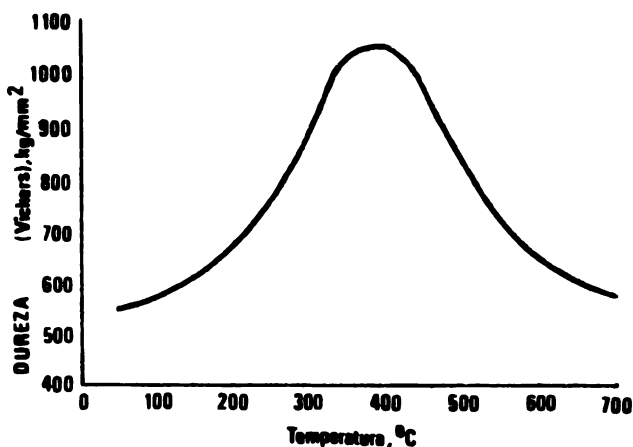
RELACION ENTRE LA VELOCIDAD DE DEPOSICION DE NIQUEL ELECTROLESS
CON LA CONCENTRACION DE VARIOS ACIDOS ORGANICOS

Figura III

mayor que la del níquel puro, aumentando notablemente si después se someten a tratamiento térmico. (Ver Figura IV).

Esta propiedad encuentra su aplicación práctica en el recubrimiento sobre cilindros hidráulicos, pistones, engranajes, etc.

Siendo el níquel puro un metal paramagnético, el níquel "electroless" es diamagnético.

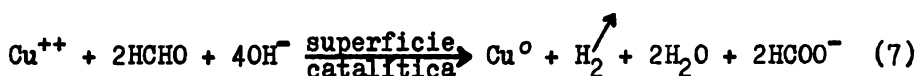


EFEECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO (1 HORA) SOBRE LA DUREZA DE DEPOSITOS DE NIQUEL POR ELECTROLESS MEDIDA A TEMPERATURA AMBIENTE

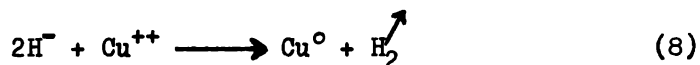
Figura IV

Los baños para depositar cobre, emplean como agente reductor el formaldehído (formol 47% en volumen) y dado que su poder reductor aumenta con la alcalinidad del medio, todos los baños trabajan a

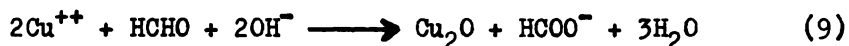
valores muy altos de pH. Como agente complejante la sal más usada es la de Seignette o Rochelle (tartrato doble de sodio y potasio), aunque en los últimos años el empleo de EDTA (ácido etilendiaminotetracético) se ha intensificado. La sosa cáustica (NaOH) es el compuesto que provee la alcalinidad. La ecuación global para la deposición de cobre "electroless" es:



En la práctica se requiere un mayor consumo de formaldehído e hidróxido, de acuerdo con la estequiometría de la ecuación (7), por el efecto de las reacciones secundarias, en especial la de desproporciónación del aldehído en medio básico a metanol y formiato (metanoato). Similarmente a lo visto para el níquel, la presencia del ión hidruro como intermediario de reacción es postulado:



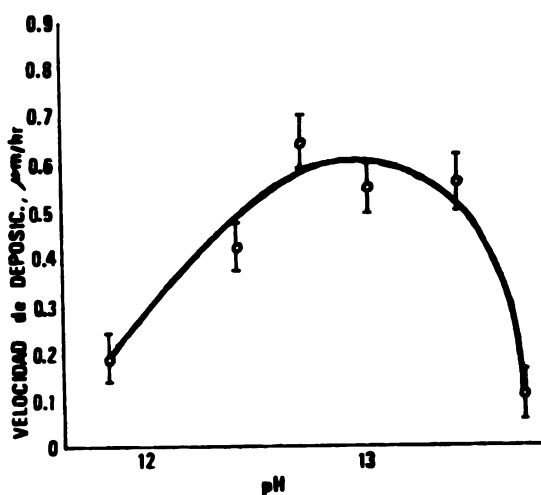
Por estudio con marcadores radiactivos se ha demostrado que el hidrógeno desprendido proviene de la molécula de formaldehído. La poca estabilidad de estos baños radica en una reacción competitiva no catalítica con formación de óxido cuproso (Cu_2O) en suspensión:



De las numerosas composiciones, la siguiente puede trabajar sin experimentar descomposición:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	_____	5 g/l
NaOH	_____	7 g/l
Sal de Seignette	_____	25 g/l
Formaldehído (47% en vol.)	_____	100 ml/l
Temperatura	_____	15-25°C
Velocidad de deposición	_____	6 $\mu\text{m}/\text{hora}$

La figura V muestra la influencia del pH sobre la velocidad de deposición.



EFEECTO DEL pH DEL BAÑO SOBRE LA VELOCIDAD DE DEPOSICIÓN DE COBRE POR ELECTROLESS. COMPOSICIÓN DEL BAÑO: SOL. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,02M, FORMALDEHÍDO 0,4M, TARTRATO DOBLE DE SODIO Y POTASIO 0,1M

Figura V

Los sustratos metálicos con propiedades catalíticas como el Ni, Co, Rh, Pd no necesitan la etapa de nucleación. Los no catalíticos como Cu, latones, Ag requieren el tratamiento previo con solución de PdCl₂. Por último el engrose por vía electrolítica de estos depósitos delgados es comúnmente usado.

ELECTRODEPOSICION

La electrodeposición es el procedimiento electroquímico del recubrimiento de un material (en este caso, un no conductor) con un metal.

Por otra parte, la galvanoplastia produce o reproduce un objeto por deposición electrolítica de un metal, de ahí que la adherencia sea una consideración principal, y con no conductores un baño de prereducimiento es necesario para provocar una adhesión adecuada. La galvanoplastia, en relación con el campo de los circuitos impresos, tiene gran interés. En tanto que la electroformación es utilizada, por ejemplo, en la manufactura de moldes blandos y máscaras pulverizadas por electrodeposición, lo cual tiene gran aplicación en medicina y odontología. En la electroformación, el metal es puesto en capas sobre un sustrato no conductor, comúnmente plástico; la reproducción en metal de la forma del sustrato tratado se separa para algún fin útil. La adhesión, obviamente, no es conveniente, y tampoco es necesario un baño de prereducimiento, como en la galvanoplastia.

Lo tratado subsecuentemente tiene mayor aplicación en la industria que en el campo decorativo.

Procedimiento.— La selección apropiada del tipo de recubrimiento, con el fin de hacer receptiva la superficie de un sustrato no conductor para subsiguiente galvanoplastia, es tan importante, como el tipo de solución usada para aumentar el espesor de la película metalizada. Este es un procedimiento necesario, en el caso de la metalización, para aplicaciones industriales y funcionales.

Con demasiada frecuencia, especialmente con relación a la adhesión, resultan fracasos en el uso de baños para revestimientos metálicos, los cuales deberían vigorizar o aumentar el espesor de la respectiva película conductiva inicial. El ácido libre o aún más a menudo el cianuro libre en el baño de galvanoplastia, generalmente origina un ataque químico sobre la película que es de un espesor mínimo.

Depósito inicial.— El mejor procedimiento, según Harold Narcus,⁽⁶⁾ es iniciar la electrodeposición en un baño de prerrecubrimiento con una composición especial, después del cual, las piezas se pasan al baño de recubrimiento metálico convencional (existen numerosas composiciones según el material no conductor tratado). Además, debe tenerse presente que cuando la electrodeposición se emplee para sumarse a la película conductiva inicial; es conveniente galvanizar tan pronto como sea posible. La razón es que la conversión del recubrimiento metalizado a un óxido metálico o sulfuro puede causar poca adhesión, aun cuando el revestimiento metálico tome lugar. Cuando una demora, antes de la electrodeposición, no puede ser evitada, es necesario un baño ácido, el cual debe ser suave o ligero para eliminar el óxido o sulfuro depositado.

Adhesión.— No es importante, en ciertas aplicaciones, la adhesión del metal electrodepositado sobre los no conductores (como en la electroformación). Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones industriales y decorativas, es muy conveniente. La óptima adherencia de la película conductiva, sobre el sustrato no conductor, determina la buena adhesión en todo el recubrimiento. Por tanto, el recubrimiento metálico debe adherirse no solamente a la base

conductiva, sino también al electrodepósito intermedio, el cual es aplicado posteriormente.

Ahora bien, si una falla resulta, por causa de una tensión o fractura, debe ser al menos dentro de una de estas capas: la base no conductiva sobre la cual el metal es aplicado o en el mismo electrodepósito; pero no en el área del recubrimiento conductor y el material no conductor tratado.

La diferencia entre las propiedades químicas de los metales y no conductores, origina que no haya realmente un enlace atómico en ambos materiales. Por esta causa, se pone rugosa la superficie del sustrato no conductor, después de su apropiada limpieza, para aumentar el área y, a la vez, proporcionar un adecuado engrane mecánico.

El motivo de la poca adhesión es la diferencia entre los coeficientes de dilatación de los metales y de varios no conductores. No obstante, ciertos cristales, cerámicas y plásticos del tipo fenol-formaldehído, poseen coeficientes de dilatación que se aproximan a la mayoría de los metales.

Aplicación en circuitos impresos.

El amplio interés mostrado en los circuitos impresos, posiblemente ha sido motivado por los servicios armados, debido al peso, volumen y complejidad del equipo, particularmente en aeroplanos, aviones, cohetes, etc. Actualmente, por medio de ellos, el equipo electrónico es más pequeño, ligero y menos complejo, sin perder su eficiencia.

Los circuitos impresos han surgido del laboratorio para llegar a ser una parte importante en los dispositivos producidos en la in

dustria electrónica. Dichos circuitos están integrados a bases no conductoras, como construcciones fenólicas laminadas, tableros de base epóxica, etc. La galvanoplastia es utilizada, con frecuencia, en este campo.

Por otra parte, los circuitos impresos en forma de placas rígidas o flexibles han remplazado, en la mayoría de las ramas de la industria electrónica, al clásico sistema de conexiones mediante alambres de metales conductores. La construcción de un circuito electrónico requiere la interconexión de variados componentes, a través de conductores eléctricos, lo que antiguamente era en forma de cables y se realizaba por medio de soldadura. En la actualidad, la corriente eléctrica circula a través de láminas de metales conductores, las que se encuentran íntimamente adosadas sobre un sustrato aislante, constituyendo la unidad conocida como circuito impreso. Su empleo ha revolucionado la industria electrónica por una serie de ventajas, tanto económicas, como de diseño y tamaño, las cuales son:

- a) Como unidad componente satisface los requerimientos es tructurales y eléctricos.
- b) Menor peso (en comparación con las formas tradicionales).
- c) Menor costo, como resultado de la normalización, tanto en procesos discontinuos, así como automatizados, para su producción.
- d) Facilidad de control.
- e) Ubicación lógica de componentes.
- f) Reducción de tamaño.
- g) Conectores enchufables.

La tecnología de fabricación de circuitos impresos comprende

dos técnicas generales: a) Por sustracción. b) Por adición.

La técnica por sustracción es la más empleada, y consiste en remover química o electroquímicamente el cobre (u otro metal) de áreas no deseadas del sustrato no conductor sobre el cual se ha lla. La lámina de cobre sobre una cara del material dieléctrico constituye el enchapado de una fase (copper-clad común), existiendo láminas de doble faz, las que demandan el metalizado de aguje ros para hacer conductor al material aislante.

La técnica por adición consiste en depositar sobre el sustrato no conductor el metal deseado, siguiendo el diseño prefijado como camino eléctrico. Su desarrollo, en la actualidad, es promisorio, especialmente por los altos costos de laminados de cobre (copper-clad) empleados en los procesos de sustracción, como, asimismo, por problemas de adherencia y polución ambiental.

La tecnología para ambos procesos difiere notablemente, siendo, por el momento, difícil de evaluar la conveniencia de su elección por los múltiples parámetros involucrados.

INFORMACION BIBLIOGRAFICA DEL CHEMICAL ABSTRACTS (1957-1980)

METALIZACION AL VACIO (EVAPORACION METALICA)

1980

92: 190201m Preparation of semiconductor devices. Matsuo, Takeshi (Cho LSI Gijutsu Kenkyu Kumiai) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80 01,129 (Cl. H01L21/88), 07 Jan 1980, Appl. 78/73,877, 19 Jun 1978; 3 pp.

92: 86340v Introduction to chemical vapor deposition. Hammond, Martin L. (Applied Mater., Inc., Santa Clara, CA USA). Solid State Technol. 1979, 22(12), 61-5 (Eng).

92: 138803v Chemical vapor deposition of silicon nitride. I. Oxigen Contamination. Wells, V.A.; Hanson, M.V. (Sandia Labs., Albuquerque, NM USA). Report 1979, SAND-79-0097C, CONF-791017-4, 7 pp. (Eng). Avail. NTIS. From Energy Res. Abstr. 1979, 4(23), Abstr. No. 55924.

92: 80840m Aluminum or aluminum oxide coating. Shono, Katsufusa (Sony Corp.) Jpn. Tokkyo Koho 79 22,933 (Cl. C23C13/00), 10 Aug 1979, Appl. 69/74,432, 19 Sep 1969; 3 pp.

92: 224708z Recent techniques of thickness monitoring. Laser monitoring. Yoshimi, Takeo (Hitachi Musashi, Japan). Oyo Butsuri 1979, 48(12), 1176 (Japan).

92: 68439e Silverplated vapor deposition chamber. Koepl, Franz; Hamster, Helmut; Griesshammer, Rudolf; Lorenz, Helmut (Wacker-Chemitronic Gesellschaft fuer Elektronik-Grundstoffe m.b. H.) U.S. 4,173,944 (Cl. 118-719; C23C13/08), 13 Nov 1979, Ger. Appl. 2,722,778, 20 May 1977; 5 pp.

92: 173490n Method of applying layers of source substance over recipient and device for realizing same. Bochkarev, E. P.; Voronin, N.G.; Korobov, O.E.; Maslov, V.N.; Nikitina, I. B. (State Scientific-Research and Design Institution of the Rare Metals Industry, Gireomet) Brit. 1,557,605 (Cl. C23C13/04), 12 Dec 1979, Appl. 77/905, 11 Jan 1977; 19 pp.

92: 207864e Apparatus for chemical vapor deposition of semiconductors. Suzuki, Takaya (Hitachi, Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80 01,175 (Cl. H01L21/205), 07 Jan 1980, Appl. 79/35,623, 31 Oct 1975; 4 pp.

92: 189608t Electron beam heating type vacuum deposition apparatus. Miyamoto, Keiji (Hitachi, Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80 06, 408 (Cl. C23C13/08), 17 Jan 1980, Appl. 78/76,487, 26 Jun 1978; 3 pp.

1979

91: 81611d Chemical vapor deposition of inorganic thin films. Kern, Werner; Ban, Vladimir S. (RCA Lab., Princeton, NJ USA). Thin Film Processes 1978, 257-331 (Eng). Edited by Vossen, John L.; Kern, Werner. Academic: New York, N.Y.

1978

89: 189918g Vapor deposition technique for semiconductor technology. Yoshinaga, Kenji (Hitachi, Ltd.) Japan. Kokai 78 80,336 (Cl. C23C13/02), 15 Jul 1978, Appl. 76/156,523, 27 Dec 1976; 3 pp.

88: 145181m Vacuum deposition of aluminum during semiconductor device manufacture. Hori, Yasumitsu (Hitachi, Ltd.) Japan. Kokai 77,138,442 (Cl. C23C13/02), 18 Nov 1977, Appl. 76/55,371, 17 May 1976; 4 pp.

88: 107245c Apparatus for chemical vapor deposition. Akiha, Masakuni; Misono, Yukio (Hitachi, Ltd.) Japan. Kokai 77 85,081 (Cl. B01J17/32), 15 Jul 1977, Appl. 76/1,556, 09 Jan 1976; 3 pp.

88: 201965j Vacuum deposition of metallic conductors on semiconductors. Takeda, Yukata; Shima, Yasuji; Sasaki, Yoshimitsu; Nakajima, Hisao; Kurata, Kazuhiro (Hitachi, Ltd.) Japan. Kokai 77 74,538 (Cl. C23C13/02), 22 Jun 1977, Appl. 75/149,613, 17 Dec 1975; 4 pp.

1977

86: 110196b Plasma chemical vapor deposition of aluminum. Sasaki, Yasuo; Fujiwara, Toshiyasu (Fujitsu Ltd.) Japan. Kokai 76,131,428 (Cl. C23C11/02), 15 Nov 1976, Appl. 75/54,665, 12 May 1975; 4 pp.

1976

85: 169812bg Studies on thin films of cadmium sulfide prepared by a chemical deposition method. Sathaye, S.D.; Sinha, A.P.B. (Natl. Chem. Lab., Poona, India). Thin Solid Films 1976, 37(1), 15-23 (Eng).

84: 143796j Chemical vapor deposition of molybdenum and tungsten on semiconductor devices. Tanaka, Masanobu; Sato, Junji (Fujit

su, Ltd.) Japan. Kokai 75,130,364 (Cl. H01L), 15 Oct 1975, Appl. 74 36,775, Apr 1974; 4 pp.

84: 142615n Electroplating of gold during the fabrication of semiconductor devices. Nishimura, Hiderato; Yoneyama, Teruo; Mori, Kunihiro (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.) Japan. Kokai 75,146,527 (Cl. G25D), 25 Nov 1975, Appl. 74 53,869, 16 May 1974; 3 pp.

84: 83315q Metalization of semiconductors. Greeson, Richard L.; Philofsky, Elliot M. (Motorola, Inc.) Fr. Demande 2,256,963 (Cl. G23C, H01L), 01 Aug 1975, US Appl. 430,431, 03 Jan 1974; 22 pp.

1975

83: 20783z Vapor deposition of aluminum contacts on semiconductors. Munt, Hartwig (Siemens A.-G.) Ger. Offen. 2,309,506 (Cl. C 23c), 29 Aug 1974, Appl. P 23 09 506.9, 26 Feb 1973; 5 pp.

83: 187381d Depositing a material from the vapor phase. Polinsky, Murray A. (RCA Corp.) Ger. Offen. 2,503,109 (Cl. G23C, H01L), 07 Aug 1975, US Appl. 439,581, 04 Feb 1974; 13 pp.

82: 100674j Apparatus and method for coating articles by chemical vapor deposition. Petrmann, Klaus; Moeller, Rainer Ger. (East) 107,723 (Cl. C 23c), 12 Aug 1974, Appl. 175 044, 03 Dec 1973; 16 pp.

1974

80: 101569z Aluminum deposition on semiconductors. Moore, Ro

bert; Hughes, Cyrus (Lucas Electrical Co. Ltd.) Ger. Offen. 2,331,717 (Cl. C 23c), 10 Jan 1974, Brit. Appl. 29,002, 21 Jun 1972; 9 pp.

80; 75369n Chemical vapor deposition of electronic materials. Tietjen, James J. (RCA Lab., Princeton, N.J.). Annu. Rev. Mater. Sci. 1973, 3, 317-26 (Eng).

80: 53775q Vapor-phase reaction apparatus. Sakai, Ryoichi (Tokkyo Shibaura Electric Co., Ltd.) Brit. 1,334,796 (Cl. B 01j), 24 Oct 1973, Appl. 55,017/70, 19 Nov 1970; 6 pp.

1973

79: 98743k Indium semiconductor elements for aluminum electrodes. Ohi, Tetsu; Shigeta, Junji; Doda, Kikuo (Hitachi, Ltd.) Japan. Kokai 73 38,069 (Cl. 99(5)C1, 99(5)C3), 05 Jun 1973, Appl. 71 71,190, 16 Sep 1971; 7 pp.

1972

77: 106780j System for forming electronic components on a substrate by vapor deposition. Page, Derrick J.; Raygor, Paul O. (Westinghouse Electric Corp.) Ger. Offen. 2,146,985 (Cl. C 23c, H 01b), 30 Mar 1972, US Appl. 75,217, 24 Sep 1970; 23 pp.

76: 8151q Selective deposition and adherence of gold to insulators. Swann, Richard C.G.; Pitzer, Dorman C.; Pyne, Anthony E. (ITT Industries, Inc.) S. African 70 06,400, 02 Apr 1971, US Appl. 14 Nov 1969; 11 pp.

76: 133262c Simple high-vacuum pump unit for preparing and studying multilayer devices. Hinnerberg, Hans J.; Schilling, Herbert (Sekt. Phys. Elektron. Bauelem., Tech. Hochsch., Karl-Marx-Stadt, Ger.). *Wiss. Z., Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt* 1970, 12(4), 523-8 (Ger).

1971

74: 131579w Chemical-vapor-deposition techniques for the fabrication of semiconductor devices. Amick, James A.; Kern, Werner (David Sarnoff Res. Cent., RCA Corp., Princeton, N.J.). *Chem. Vapor Deposition, Int. Conf., 2nd* 1970, 551-70 (Eng).

1970

72: 84201p Insulated-gate semiconductor device. Kawamura, Nobuo; Ohyachi, Takeo (Japan Electric Co., Ltd.) U.S. 3,491,433 (Cl. 29-570; H 01g), 27 Jan 1970, Japan. *Appl.* 08 Jun 1966; 3 pp.

72: 94528q Vacuum deposition of molybdenum-gold films for silicon contact technology. Rich, E.C. (Roy. Radar Estab., Malvern, Engl.). *U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD* 1969, AD-695256, 13 pp. (Eng).

72: 72278f Preparation of thin films of semiconductor compounds. Schilder, J.; Marcin, M.; Cervenak, J. (Elektrotech. Inst., Slowakischen Akad. Wiss., Bratislava, Czech.). *Proc. Colloq. Thin Films, 2nd* 1967 (Pub. 1968), 533-8 (Ger).

72: 72388s Vacuum deposition of thin metallic films on semicon-

ductor surfaces. Ramsey, Thomas H., Jr.; Shield, Richard (Texas Instruments Inc.) Ger. Offen. 1,930,951 (Cl. C 23c), 02 Jan 1970, US Appl. 24 Jun 1968; 19 pp.

72: 72389t Preparation of films of uniform thickness. Black, James Richie (Motorola, Inc.) Ger. Offen. 1,920,148 (Cl. C 23c), 20 Nov 1969, US Appl. 22 Apr 1968; 10 pp.

72: 71914y Preparation of films by chemical vapor deposition. Feist, W.M.; Steele, S.R.; Readey, D.W. (Res. Div., Raytheon Co., Waltham, Mass.). Phys. Thin Films 1969, 5, 237-322 (Eng).

1969

71: 34545n Etching of a semiconductor device. Conze, Peter (Telefunken Patentverwertungsgesellschaft m.b.H.) Ger. 1,293,517 (Cl. C 23f), 24 Apr 1969, Appl. 28 Oct 1965; 3 pp.

71: 25969b Applying electrodes to semiconductor devices. Matsushita Electronics Corp. Fr. 1,519,952 (Cl. H 011), 05 Apr 1968, Japan. Appl. 29 Mar 1966; 4 pp.

71: 75413m Vacuum deposition of dielectric and semiconductor films by a CO₂ laser. Haas, Georg; Ramsey, J.B. (Night Vision Lab., U.S. Army Electron. Command, Fort Belvoir, Va.). Appl. Opt. 1969, 8(6), 1115-18 (Eng).

70: 52420b Continuous measurement and control of thin films deposited by vacuum evaporation. Dufour, Charles (Compagnie Generale d'Electricite) Ger. 1,282,410 (Cl. C 23c), 07 Nov 1968, Appl. 08 May 1963; 5 pp.

1968

69: 47464u Schottky surface barriers in semiconductors. Matsushita Electronics Corp. Brit. 1,107,620 (Cl. H 011), 27 Mar 1968, Japan. Appl. 29 Mar 1966; 3 pp.

1967

66: 33002t Vapor deposition mask. John McGlasson, Jr., and James T. Nelson (to Bell Telephone Laboratories, Inc.). U.S. 3,286,690 (Cl. 118-504), Nov. 22, 1966, Appl. May 9, 1963; 3 pp.

1966

65: 5165c Porous layers on compact castings; method of manufacture. CSF-Compagnie Generale de Telegraphie sans Fil. Fr. 1,405,295 (Cl. C 23c), July 9, 1965, Appl. May 25, 1964; 2 pp.

65: 16186c Materials science and materials technology. I.B. Ekelund. (Univ. Brit. Columbia, Vancouver, Can.). Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met. 26(5), 93-100 (1966) (Swed).

64: 13546f Germanium devices. Standard Telephones and Cables Ltd. (by Robert D. Peacock). Brit. 1,016,999 (Cl. H 011), Jan. 12, 1966, Appl. Nov. 9, 1964; 2 pp.

1965

62: 2358a Process for applying electrodes on semiconductors.

Georges M. Feuillade and Jean R. Delmas. U.S. 3,153,600 (Cl. 117-213), Oct. 20, 1964; Fr. Appl. June 15, 1960; 4 pp.

1963

58: 12070d Fabrication of p-n-junction devices. Charles A. Lee and Harry G. White (to Bell Telephone Laboratories, Inc.). U.S. 3,082,127 (Cl. 148-1.5), Mar. 19, 1963, Appl. Mar. 25, 1960; 3 pp.

58: 12185c The preparation and properties of multicomponent films by vacuum evaporation. W. Haenlein and K.G. Guenther (Siemens-Schuckertwerke, Nuernberg, Ger.). Advan. Vacuum Sci. Technol., Proc. Intern. Congr. Vacuum Tech., 1st, Namur, Belgium, 1958 2, 727-33 (Pub. 1960) (in German).

58: 13245f Electric conductivity of complex deposits of gold-silicon obtained by evaporation in vacuum. Henri Damany. J. Rech. Centre Natl. Rech. Sci., Lab. Bellevue (Paris) No. 59, 151-86 (1962).

"SPUTTERING" DEL CATODO

1980

92: 102845w Aluminum and aluminum alloy sputter deposition for VI.SI. Hartsough, Larry D.; Denison, Dean R. (Ultek Div., Perkin-Elmer, Palo Alto, CA USA). Solid State Technol. 1979, 22(12), 66-72 (Eng).

92: 32860w Apparatus for ion plasma coating of articles. Kovalskii, G.A.; Maishev, Y.P.; Egorov, B.A.; Dmitriev, Yu. A. U.S. 4,175,029 (Cl. 204-298; G23C15/00), 20 Nov 1979, Appl. 887,229, 16 Mar 1978; 11 pp.

92: 120682v Apparatus for continuous sputtering on semiconductor wafers. Tsumura, Sueo (Nippon Electric Co., Ltd.) Nov 1979, Appl. 78/59,155, 17 May 1978; 3 pp.

1979

91: 67402e Metallization of semiconductor apparatus. Heisig, Ullrich; Goedicke, Klaus; Hempel, Wolfgang; Huebner, Dietrich; Reissmueller, Lothar; Teschner, Goetz; Kuphal, Manfred Ger. (East) 133,336 (Cl. G23C15/00), 27 Dec 1978, Appl. 201,724, 27 Oct 1977; 6 pp.

91: 116195a Preparation and properties of copper indium sulfide (CuInS_2) thin films produced by exposing rf-sputtered copper-indium films to a hydrogen sulfide atmosphere. Grindle, Steven P.; Smith, Charles W.; Mittleman, Steven D. (Dep. Phys. Astron., Univ.

Maine, Orono, ME 04469 USA). Appl. Phys. Lett. 1979, 35(1), 24-6 (Eng).

91: 166988g Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films. Drobny, V.F.; Pulfrey, D.L. (Dep. Electr. Eng., Univ. British Columbia, Vancouver, BC Can. V6T 1W5). Thin Solid Films 1979, 61(1), 89-98 (Eng).

91: 31276c Influence of atomic mixing and preferential sputtering on depth profiles and interfaces. Liao, Z.L.; Tsaur, B.Y.; Mayer, J.W. (California Inst. Technol., Pasadena, CA 91125 USA). J. Vac. Sci. Technol. 1979, 16(2), 121-7 (Eng).

90: 179044a Deposition of thin films on various substrates. Liberadzka, Marianna; Kalinowska, Zofia (Polska Akademia Nauk, Instytut Technologii Elektronowej) Pol. 87,569 (Cl. C23C13/12), 30 Nov 1976, Appl. 165,766, 10 Oct 1973; 2 pp.

90: 113963t Sputtering process for the deposition of an additional layer onto one or several layers on the surface of a semiconductor. Siemens A.-G. Belg. 863,867 (Cl. B05D), 29 May 1978, Ger. Appl. 2,705,611, 10 Feb 1977; 12 pp.

90: 65457g Backside metallization of semiconductor devices. Varian Vacuum Division (Palo Alto, Calif.). Solid State Technol. 1978, 21(12), 34, 38 (Eng).

90: 47167h Manufacture of electronic layers by plasmatron-sputtering. Heisig, U.; Huebner, D.; Reissmueller, L.; Goedicke, K. (Forschungsinst. "Manfred von Ardenne", Dresden, E. Ger.). Nachrichtentech., Elektron. 1978, 28(10), 404-8 (Ger).

1978

89: 69734x Surface metalizing of semiconductor devices. Heinze, Joachim Ger. (East) 129,598 (Cl. H01L21/28), 25 Jan 1978, Appl. 196,855, 07 Jan 1977; 6 pp.

89: 151180x Magnetron sputtering of ferromagnetic material. Wilson, Richard W. (Motorola, Inc.) U.S. 4,094,761 (Cl. 204-192M; G23G15/00), 13 Jun 1978, Appl. 818,681, 25 Jul 1977; 4 pp.

89: 223324x Electrical and optical properties of sputter-deposited materials. Pawlewicz, W.T.; Laegreid, N. (Battelle, Pac. Northwest Lab., Richland, Wash.). Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1978, 140 (Opt. Coat. 2), 156-70 (Eng).

89: 155987p Gold surfaces on electrical conductors and semiconductor devices. Muecke, Klaus H. (Ger.). Schott Inf. 1978, (2), 15-18 (Ger).

88: Sputter etching of semiconductors. Inoue, Minoru; Itoga, Masanao; Fujino, Katsuhiko (Fujitsu Ltd.) Japan. Kokai 77,123,938 (Cl. G23F1/00), 18 Oct 1977, Appl. 76/40,493, 13 Apr 1976; 3 pp.

1976

85: 200878j Synthesis of thin film type III-V semiconductors from nitrogen bases by reactive cathodic sputtering. Courbet, C.; Puychevriier, N.; Serzec, A.; Lagorsse, J. (Cent. Natl. Etud. Telecommun., Bagnaux, Fr.). Vide 1976, 182, Suppl. (Colloq. Int. Pulverisation Cathod. Ses Appl., 2nd, 1976), 146-50 (Fr).

84: 143681t Application of high-rate E x B or magnetron sputter

ing in the metallization of semiconductor devices. Wilson, Richard W.; Terry, Lewis E. (Motorola Semicond. Prod. Div., Phoenix, Ariz.). J. Vac. Sci. Technol. 1976, 13(1), 157-64 (Eng).

1975

83: 140927w Semiconductor device with refractory metal layer. Amantea, Robert; Banfield, Joseph Henry (RCA Corp.) Ger. 2,450,341 (Cl. H011), 07 May 1975, US Appl. 411,819, 01 Nov 1973; 8 pp.

83: 51898w Formation and properties of thin cadmium oxide films. Piwonski, Jan (Inst. Fiz., Politech. Warsaw, Warsaw, Pol.). Pr. Inst. Fiz., Politech. Warsz. 1974, 12, 19-47 (Pol).

83: 70153q Preparation composition and properties of amorphous films of complex chalcogen halide semiconductors. Zakharov, V.P.; Kopinets, I.F.; Migolinets, I.M.; Protas, I.M.; Chepur, D.V. (Uzhgorod. Gos. Univ., Uzhgorod, USSR). Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1975, 11(4), 626-8 (Russ).

83: 36578x Cathode sputtering device. Pileur, Pierre G.; Loiseau, Michel (International Business Machines Corp.) Ger. Offen. 2,426,880 (Cl. C 23c), 30 Jan 1975, Fr. Appl. 73 26,405, 12 Jul 1973; 16 pp.

83: 36615g Cathode for RF sputtering amorphous semiconducting thin films. Chen, Arthur C.M.; Wang, Jish-Min (General Electric Co.) U.S. 3, 877,913 (Cl. 65-18; CO3c), 15 Apr 1975, Appl. 346,468, 30 Mar 1973; 6 pp.

82: 143715r Auger examination of contaminants in thin-film metallizations. Thomas, R.E.; Haas, G.A. (Nav. Res. Lab., Washington,

D.C.). J. Appl. Phys. 1975, 46(2), 963-5 (Eng).

82: 10527j Sputtering device. Van Cakenberghe, Jean (Compagnie Industrielle des Telecommunications Cit-Alcatel) Ger. Offen. 2,412,298 (Cl. C 23c), 03 Oct 1974, Belg. Appl. 129,306, 27 Mar 1973; 13 pp.

1974

81: 70077b Application of cathodic sputtering and ionic erosion techniques to high-frequency devices. Resneua, Jean C. (Thomson-CSF, Orsay, Fr.). Colloq. Int. Pulverisation Cathodique Ses Appl., C.R., 1st 1973 (Pub. 1974), 315-20 (Fr). Soc. Fr. Vide: Paris, Fr.

81: 45012u Sputtering method and apparatus for quantitative and qualitative analysis of materials. Whelan, James W.; Greene, Joseph E. U.S. 3,809,479 (Cl. 356/85; G 01j), 07 May 1974, Appl. 202,587, 26 Nov 1971; 9 pp.

80: 31798x Radio frequency sputtering apparatus. Scow, Kenneth E.; Tuttle, James W. (Cogar Corp.) U.S. 3,763,031 (Cl. 204/298; C 23c), 02 Oct 1973, Appl. 77,105, 01 Oct 1970; 7 pp.

1973

78: 19603f Apparatus for cathodic sputtering on both sides of a large metallic substrate. Lebedan, Pierre; Masotti, Robert (Progil S.A.) Fr. 2,098,563 (Cl. C 23c, B 01k, H 011), 14 Apr 1972, Appl. 70 26,730, 10 Jul 1970; 7 pp.



1972

FACULTAD DE
QUIMICA

77: 26293n Metal-dielectric-semiconductor structures with a silicon dioxide film prepared by reactive sputtering. Nifontov, N. G.; Reveleva, M.A.; Martynova, N.A. (USSR). Tr. Voronezh. Gos. Univ. 1969, 74-81 (Russ).

1971

74: 47217u Device for ion bombardment sputtering. Greigor, Lawrence V.; Maissel, Leon I.; Standley, Charles L. (International Business Machines Corp.) Ger. Offen. 2,029,013 (Cl. C 23c), 23 Dec 1970, US Appl. 18 Jun 1969; 16 pp.

74: 104687y Coating semiconductor substrates by cathodic sputtering. Siemens A.-G. Fr. 1,595,037 (Cl. C 23c, B 01j), 17 Jul 1970, Ger. Appl. 12 Feb 1968; 7 pp.

74: 92654v Cathodic sputtering of stable dielectric films for passivation of semiconductor elements and monolithic structures. Koenig, Harold R. (International Business Machines Corp.) Ger. Offen. 2,026,321 (Cl. C 23c), 10 Dec 1970, US Appl. 02 Jun 1969; 25 pp.

74: 81062z Application of sputtering in the fabrication of semiconductor devices. Legat, Wilhelm H.; Tiefert, Karl H. (Raytheon Co., Mt. View, Calif.) Solid State Technol. 1970, 13(12), 54-7 (Eng).

74: 92545k Application of metallic coatings on semiconductor substrates in vacuo. Yurkov, A.N. (USSR). Elektron. Tekh., Ser.

12: Upr. Kach. Stand. 1970, No. 5, 92-6 (Russ).

1970

72: 84201p Insulated-gate semiconductor device. Kawamura, Nobuo; Ohyachi, Takeo (Japan Electric Co., Ltd.) U.S. 3,491,433 (Cl. 29-570; H 01g), 27 Jan 1970, Japan. Appl. 08 Jun 1966; 3 pp.

1969

71: 10689w Passivation of semiconductors. Tobbetts, Derek R. (Ultra Electronics Ltd.) Brit. 1,163,997 (Cl. C 23f, H 011), 10 Sep 1969, Appl. 06 May 1967; 2 pp.

71: 54868y Mixed Protective layers for semiconductors. Rigo, Serge (Compagnie Generale d'Electricite) Fr. 1,541,731 (Cl. H 011), 11 Oct 1968, Appl. 11 Aug 1967; 4 pp.

71: 25971w Schottky barrier diode. D'Heurle, Francois M., Esaki, Leo; Seki, Hajime (International Business Machines Corp.) Fr. 1,527,509 (Cl. H 011), 31 May 1968, US Appl. 15 Jul 1966; 7 pp.

70: 91748j Low-power-density sputtering on semiconductors. Davidse, Pieter D.; Maissel, Leon I. (International Business Machines Corp.) U.S. 3,432,417 (Cl. 204-192; C 23c), 11 Mar 1969, Appl. 31 May 1966; 5 pp.

70: 32663e Low-energy sputtering. Cooper, Charles B. (Univ. of Delaware, Newark, Del.). U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD 1968, AD-671049, 21 pp.

70: 109981s Sputtered electrical contacts. Hall, John H. (Union Carbide Corp.) U.S. 3,437,888 (Cl. 317-234; H 011), 03 Apr. 1969, Appl. 01 Jul 1966; 4 pp.

1968

69: 62465p Manufacture of single crystals. Siemens, A.-G. Brit. 1.077,849 (Cl. C 23c), 02 Aug 1967, Ger. Appl. 18 Feb 1965; 3 pp.

68: 63748z Passivation of silicon semiconductor devices. Carl R. Betz (to Components, Inc.). U.S. 3,350,293 (Cl. 204-192), Oct. 31, 1967, Appl. Dec. 6, 1963, and Nov. 14, 1966; 3 pp.

1967

67: 85973a Sputtering of beam-lead interconnections and contacts. Ernest M. Symes (Gen. Elec. Co., Syracuse, N.Y.). Symp. Deposition Thin Films Sputtering, 1st, Rochester, N.Y., 1966, 52-61 (Eng).

66: 81934v Deposition of thin films by cathodic sputtering. TRW Semiconductors Inc. (by Murray Bloom). Fr. 1,452,523 (Cl. C 23c, H 01j), Sept. 9, 1966; U.S. Appl. Nov. 9, 1964; 4 pp.

1966

65: 11506d Atom ejection studies for sputtering of semiconductors. G.S. Anderson (Appl. Sci. Div. Litton Systems, Inc., Minneapolis, Minn.). J. Appl. Phys. 37(9), 3455-8 (1966) (Eng).

64: 13546f Germanium devices. Standard Telephones and Cables Ltd. (by Robert D. Peacock). Brit. 1,016,999 (Cl. H 011), Jan. 12, 1966, Appl. Nov. 9, 1964; 2 pp.

1965

62: 4733b Some reactively sputtered valve metals. Clyde H. Lane (Rome Air Develop. Center, Griffiss Air Force Base, N.Y.). Proc. Natl. Electron. Conf. 20, 221-6 (1964) (Eng).

1963

58: 12070d Surface treatment of semiconductors. Siemens & Halske A.-G. (by Theodor Rummel). Ger. 1,143,374 (Cl. 48b), Feb. 7, 1963, Appl. Aug. 8, 1955; 2 pp.

58: 2928a Sputtering yields at medium and low energies. R.V. Stuart (Gen. Mills Electrons. Group, Minneapolis, Minn.). Trans. Natl. Vacuum Symp. 8, 252-8 (1961).

58: 7460c Sputtering of materials. G.K. Wehner, N. Laegreid, and R.V. Stuart (Gen. Mills, Inc., Minneapolis, Minn.). U.S. Dept. Com., Office Tech. Serv., PB Rept. 171,513, 75 pp. (1960).

1962

56: 8142b Sputtering of metals and semiconductors by Ne^+ ions with energies from 50 to 600 e.v. N. Laegreid and G.K. Wehner (Gen. Mills Inc., Minneapolis, Minn.). Natl. Symposium Vacuum,

Technol. Trans. 1960, 286-9.

56: 3006b Interaction of semiconductor surfaces with neutral and ionized gases. S.P. Wolsky and E.J. Zdanuk (Raytheon Co., Waltham, Mass.). Proc. Intern. Conf. Semiconductor Phys., Prague 1960, 546-9 (Pub. 1961).

1961

55: 18310a Sputtering yields of metals for Ar^+ and Ne^+ ions with energies from 50 to 600 e.v. Nils Laegreid and G.K. Wehner (Gen. Mills, Inc., Minneapolis, Minn.). J. Appl. Phys. 32,365-9 (1961).

55: 14603f Sputtering of metals and semiconductors by low-energy argon ions. N. Laegreid and G.K. Wehner (Gen. Mills, Inc., Minneapolis, Minn.). Natl. Symposium on Vacuum Technol. 1959, 164-9.

METALIZADO GASEOSO

1970

72: 60121m Kinetics of the formation and structure of single-crystal semiconductor films. Aleksandrov, L.N. (USSR). Protsessy Rosta Strukt. Monokrist. Sloev Poluprov., Tr. Simp. 1966 (Pub. 1968), 1, 15-36 (Russ). Edited by Aleksandrov, L.N. Izd. "Nauka" Sib. Otd.: Novosibirsk, USSR.

1968

69: 91308v Coating of surfaces with metals and nonmetals. Wurm, Joseph; Beucherie, Pierre; Block, Michel (European Atomic Energy Community (Euratom)) Fr. 1,502,647 (Cl. C 23c, C 04b), 24 Nov 1967, Belg. Appl. 17 Dec 1965; 13 pp.

DEPOSICION AUTOCATALITICA (ELECTROLESS)

1979

91: 116299n III-V Semiconducting devices with electroless gold plating. D'Asaro, Lucian A.; Okinaka, Yutaka (Bell Telephone Laboratories, Inc.) U.S. 4,162,337 (Cl. 427-92; G23C3/02), 24 Jul 1979, Appl. 851,612, 14 Nov 1977; 7 pp.

90: 59679q Electroless deposition of nickel on aluminum. Vratny, Frederick (Bell Telephone Laboratories, Inc.) U.S. 4,125,648 (Cl. 427-305; G23C3/02), 14 Nov 1978, Appl. 754,124, 27 Dec 1976; 7 pp.

1978

88: 196100s Solutions for electroless gold coating. Sasaki, Shuji Japan. Kokai 77,124,428 (Cl. G23C3/02), 19 Oct 1977, Appl. 76/40,945, 13 Apr 1976; 3 pp.

88: 15040d Material for the conducting coating of semiconductor devices and integral circuits. Dostanko, A.P.; Savitskii, E.M.; Polyakova, V.P.; Chistyakov, Yu. D.; Baranov, V.V.; Gorina, N.B.; Korolev, N.A. (Minsk Radio Engineering Institute) U.S.S.R. 557,703 (Cl. H01L23/54), 05 Oct 1977, Appl. 2,023,412, 23 Apr 1974. From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki 1977, 54(37), 213.

1976

85: 50722n Electroless nickel plating. Feldstein, Nathan (RCA Corp.) U.S. 3,946,126 (Cl. 427-283; C23C), 23 Mar 1976, Appl. 778,105, 22 Nov 1968; 4 pp.

85: 27640a Application of electroless and electrolytic metal deposition in semiconductor connection technology. Politycki, A.; Stoeger, W. (Forschungslab., Siemens A.-G., Munich, Ger.). Sci. Technol. Surf. Coat., NATO Adv. Study Inst. 1972 (Pub. 1974), 183-93 (Eng).

85: 170690x Electroless nickel plating of semiconductor devices. Kaji, Masao; Asami, Hiromi (Shin-Nippon Denki K.K.) Japan. Kokai 76 83,835 (Cl. C23C3/02), 22 Jul 1976, Appl. 75/9,476, 21 Jan 1975; 3 pp.

85: 111887u Electroless nickel plating of tellurium-bismuth-selenium type semiconductors. Sturova, T.I.; Shatalova, N.F. (Special Construction Bureau for Semiconductor Devices) U.S.S.R. 213,512 (Cl. C23C), 25 Mar 1976, Appl. 911241, 08 Jul 1964. From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki 1976, 53(11), 197.

84: 77807k Phase structure of electroless alloys of iron and cobalt with phosphorus. Bondar, V.V.; Moiseev, V.P.; Konyashina, G.S. (Vses. Inst. Nauchn. Tekh. Inf., Moscow, USSR). Tezisy Dokl.-Vses. Soveshch. Elektrokhim., 5th 1974, 2, 32-5 (Russ). Vses. Inst. Nauchn. Tekh. Inf.: Moscow, USSR.

1975

83: 135997q Electrolessly plating alloys. Ballas, Donald F.; Ku, San-Mei; Marinace, John C. (International Business Machines Corp.) U.S. 3,890,455 (Cl. 427-85; H01L, B05D), 17 Jun 1975, Appl. 265,948, 23 Jun 1972; 3 pp.

82: 102141g Electroless metal deposition. Arnold, Anthony Francis (RCA Corp.) U.S. 3,857,733 (Cl. 117-212; B 44d, B 32b), 31 Dec 1974, Appl. 355,719, 20 Apr 1973; 3 pp.

1974

81: 178918r Formation of electrodes on sintered semiconductor oxide surfaces. Maruyama, Toshiya; Ishii, Takaharu (Taiyo Yuden Co., Ltd.) Japan. Kokai 74 63,994 (Cl. 62 A1, 62 A221, 99(5)B23), 20 Jun 1974, Appl. 72 106,634, 26 Oct 1972; 4 pp.

81: 83564h Nickel plating on a silicon substrate. Nishida, Sumio; Kawanobe, Tooru; Tsubosaki, Kunihiro (Hitachi, Ltd.) Japan. Kokai 74 40,233 (Cl. 12 A21, 12 A35, 99(5)C1), 15 Apr 1974, Appl. 72 84,553, 25 Aug 1972; 4 pp.

81: 83237d Electroless plating on semiconductors. Survey. Daw, A.N.; Mitra, R.N. (Inst. Radio Phys. Electron., Calcutta Univ., Calcutta, India). J. Sci. Ind. Res. 1974, 33(1), 23-6 (Eng).

80: 88354d Electroless plating in the semiconductor industry. Feldstein, N. (Surf. Technol., Inc., Princeton, N.J.). Solid State Technol. 1973, 16(12), 87-92 (Eng).

80: 53763j Metallizing ceramic supports for semiconductor devi-

ces. Kawanobe, Tooru; Inaba, Yoshiharu (Hitachi, Ltd.) Japan. Ko
kai 73 75,427 (Cl. 12 A211, 59 G415, 20(3)D13), 11 Oct 1973, Appl.
 72 6174, 17 Jan 1972; 3 pp.

1972

77: 104929r Bath for electroless silver deposition. Schaefer,
 Horst (Semikron Gesellschaft fuer Gleichrichterbau und Elektronik
 m.b.H.) Ger. Offen. 2,063,334 (Cl. C 23c), 13 Jul 1972, Appl. P 20
 63 334.5, 23 Dec 1970; 5 pp.

76: 39086b Metallizing semiconductor products by electroless de
 position of nickel and/or cobalt. Sturova, T.I.; Shatalova, N.F.
 (Special Construction Bureau for Semiconductor Devices) Ger.
 1,771,293 (Cl. C 23c), 11 Nov 1971, Appl. 30 Apr 1968; 3 pp.

1971

75: 9309p Electroless nickel plating. Feldstein, Nathan (RCA
 Corp.) Fr. Demande 2,023,882 (Cl. C 23c), 25 Sep 1970, US Appl. 22
 Nov 1968; 11 pp.

74: 67152x Electroless plating and brazing of insulating or se-
 miconducting materials. Etter, Robert W. (RCA Corp.) U.S.
 3,551,997 (Cl. 29-473.1; B 23k), 05 Jan 1971, Appl. 06 Oct 1967; 4
 pp.

1968

68: 63756a Applying metallic coatings. Western Electric Co., Inc. (by John T. Chuss). Fr. 1,486,263 (Cl. H 011), June 23, 1967; U.S. Appl. July 9, 1965; 5 pp.

68: 107366e Electroless nickel plating on silicon. Hitoo Iwasa, Masami Yokozawa, and Iwao Teramoto (Matsushita Electron. Corp., Takatsuki, Japan). J. Electrochem. Soc. 115(5), 485-8 (1968) (Eng).

1966

65: 16241b Improvements in the production of semiconductor bodies. Siemens Schuckertwerke A.-G. Brit. 1,039,370 (Cl. C 23c), Aug. 17, 1966; Ger. Appl. July 24, 1964; 2 pp.

1965

63: 9624a Electroless nickel-plating baths. Werner Hoppe. Ger. (East) 37,914 (Cl. C 23c), April 5, 1965, Appl. July 21, 1964; 2 pp.

62: 4903a Plating on semiconductor and electronic devices. Edward F. Duffek (Fairchild Camera & Instr. Corp., Palo Alto, Calif.). Plating 51, 877-83 (1964).

1962

56: 1284c Scribe-plating and etching. W. Rindner and J.M. Lavi-

ne (Raytheon Co., Waltham, Mass.). *J. Electrochem. Soc.* 108, 869-73 (1961).

ELECTRODEPOSITION

1980

92: 171621g Constant current density electroplating method. Ito, Fusao (Tateyama Aluminium Kogyo K.K.; Sumitomo Aluminium Smelting Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79,161,550 (Cl. C25D11/20), 21 Dec 1979, Appl. 78/71,647, 13 Jun 1978; 5 pp.

92: 31014m Electrodeposition in fabricating semiconductor structural elements with large surfaces. Licentia Patent-Verwaltungs-G. m.b.H. Belg. 874,719 (Cl. C25D), 02 Jul 1979, Ger. Appl. 2,810,605, 11 Mar 1978; 6 pp.

92: 190188n Partial electroplating on semiconductors. Yarime, Takeshi; Mihashi, Toshimi (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79,161,546 (Cl. C25D5/02), 21 Dec 1979, Appl. 78/70,499, 12 Jun 1978; 3 pp.

1979

91: 47824r Plating for semiconductor packaging parts. Ohtsuka, Kanji (Hitachi Ltd., Kodaira, Japan). Jitsumu Hyomen Gijutsu 1979, 26(3), (Japan).

91: 150195k Regeneration of plating bath for semiconductor device fabrication. Sera, Michitoshi; Hino, Mutsuo (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 76,442 (Cl. C25D21/16), 19 Jun 1979, Appl. 77/143,534, 30 Nov 1977; 2 pp.

90: 159140a Apparatus for localized electroplating of conti

nuously moving articles. Denys, Wilfried; Helder, Johan; Piolon, James; Pernegger, Wolfgang (Siemens A.-G.) Ger. Offen. 2,729,694 (Cl. C25D17/28), 04 Jan 1979, Appl. 30 Jun 1977; 15 pp.

90: 45935h Cathodic deposition and characterization of metallic or semiconducting binary alloys or compounds. Kroger, F.A. (Dep. Mater. Sci., Univ. Southern California, Los Angeles, Calif.). J. Electrochem. Soc. 1978, 125(12), 2028-34 (Eng).

90: 79928y Nickel plating on conductors and semiconductors. Otsuka, Kenichi; Ono, Shunji; Otsuka, Kanji; Usami, Tamotsu; Okudaira, Hiroaki (Hitachi, Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 78,118,228 (Cl. C23C3/02), 16 Oct 1978, Appl. 77/32,196, 25 Mar 1977; 3 pp.

1978

89: 187945q Silver plating in the manufacture of semiconductor devices. Brooks, P.; Farr, J. P. G.; Sheppard, K. G.; Taylor, D. (Dep. Ind. Metall., Birmingham Univ., Birmingham, Engl.). Trans. Inst. Met. Finish. 1978, 56(2), 75-80 (Eng).

89: 172610c Method and apparatus for plasma treatment in semiconductor manufacture. Kudo, Daiziro (Fujitsu Ltd.) Ger. Offen. 2,810,554 (Cl. H01L21/203), 14 Sep 1978, Japan. Appl. 77/26,862, 11 Mar 1977; 38 pp.

88: 81116j Method and apparatus for plating under constant current density. Asami, Hiroshi; Kaji, Masao (New Nippon Electric Co., Ltd.) U.S. 4,065,374 (Cl. 204-228; C25B15/02), 27 Dec 1977, Japan. Appl. 76/95,872, 10 Aug 1976; 11 pp.

88: 160617b Study of the formation of a tellurium-indium electrolytic alloy in hydrochloric acid electrolytes. Kadyrov, R.K.; Rasulov, K.R. (Tashk. Gos. Pedagog. Inst., Tashkent, (USSR). Zh. Prikl. Khim (Leningrad) 1978, 51(3), 696-8 (Russ).

1977

87: 59922b Electrolytic deposition of thin metal films on semiconductor substrates. Bindra, P.; Gerischer, H.; Kolv, D.M. (Fritz-Haber-Inst., Max-Planck-Ges., Berlin, Ger.) J. Electrochem. Soc. 1977, 124(7), 1012-18 (Eng).

86: 25119j Forming raised electrical contacts on a semiconductor device. Reichert, Walter F. (RCA Corp.) U.S. 3,993,515 (Cl. 156-3; H01L21/443), 23 Nov 1976, Appl. 563,811, 31 Mar 1975; 6 pp.

86: 181650f Electric contacts for semiconductor devices. Briegel, Josef; Stahl, Konrad; Widmann, Hermann (Licentia Paten-Verwaltungs-G.m.b.H.) Ger. Offen. 2,538,449 (Cl. H01L21/288), 10 Mar 1977, Appl. 29 Aug 1975; 10 pp.

86: 162665y Metal coating of strip. Hitchcock, J.D. (Engelhard Ind. Ltd., Sutton/ Surrey, Engl.). Sheet Met. Ind. 1976, 53(12), 519 (Eng).

1976

85: 199983f IMPEX ZNS technology of the selective coating of openwork for diodes, transistors, and integrated circuits by the galvanic plating of high-purity gold. Socha, Jan; Borkowska,

Danuta; Dziulka, Lech; Safarzyński, Sławomir (Pol.). Powłoki Ochr. 1976, 4(2), 22-6 (Pol).

85: 199984g IMPEX ZNA technology of electroplating with gold containing arsenic impurity on semiconductor devices. Socha, Jan; Borkowska, Danuta; Dziulka, Lech; Safarzyński, Sławomir (Pol.). Powłoki Ochr. 1976, 4(2), 27-32 (Pol).

85: 199986j IMPEX ZN technology of the deposition of gold coatings of 99.99% purity for the semiconductor industry. Socha, Jan; Safarzyński, Sławomir (Pol.). Powłoki Ochr. 1976, 4(1), 18-21 (Pol).

85: 199987k Selective gold plating of components of semiconductor apparatus housings in openwork form. Dziulka, Lech (Pol.). Powłoki Ochr. 1976, 4(1), 22-5 (Pol).

85: 132850s Electrolyte for gold plating semiconductor devices. Mason, David Roy; Blair, Alan; Stevenson, John Stuart Ger. Offen. 2,554,583 (Cl. C25D3/48), 10 Jun 1976, Brit. Appl. 74/52,520, 04 Dec 1974; 14 pp.

85: 200124k Coating bonding tools and product, Gilding, Denis K. (Tribotech) U.S. 3,986,653 (Cl. 228-44.1A; B23K19/00), 19 Oct 1976, Appl. 502,537, 03 Sep 1974; 8 pp.

84: 68616v Apparatus for coating substrates. Brunner, Rolf H.; Lester, William Karl (International Business Machines Corp.) Ger. Offen. 2,513,604 (Cl. C23C, H01L, H05K), 11 Dec 1975, US Appl. 475,005, 31 May 1974; 15 pp.

84: 186661d Selective electroplating. Russell, Robert A. (Ametek, Inc.) U.S. 3,948,736 (Cl. 204-15; C25D), 06 Apr 1976, Appl. 490,737, 22 Jul 1974; 9 pp.

84: 11513e Doped thin semiconductor layers. Cohen-Solal, Gerard; Zozime, Alain; Sella, Claude (Agence Nationale de Valorisation de la Recherche) Ger. Offen. 2,513,034 (Cl. H01L), 02 Oct 1975, Fr. Appl. 74 10,601, 27 Mar 1974; 18 pp.

1975

83: 107245z Electrodeposition of nickel films on compound semiconductors. Nara, Aiichiro; Kondo, Hisao; Mizushima, Masatoshi (Mitsubishi Electric Corp.) Japan Kokai 75 83,291 (Cl. 12A231.4, 12A230, 99(5)C1), 28 Mar 1975, Appl. 73 83,291, 24 Jul 1973; 3 pp.

82: 177225w High speed electrodeposition of silver from cyanide bath containing ethyl xanthogenic acid salt and selenious acid salt. Nango, Shigeyuki (Mitsubishi Electric Corp.) Japan. 74 48,388 (Cl. C23b), 20 Dec 1974, Appl. 70 69950, 10 Aug 1970; 3 pp.

1974

81: 161214k Solution for deposition of nickel layers on semiconductor structures. Pinchuk, Ya. M.; Bogdanova, N.V.; Zaitsev, V. V.; Rakhlenko, L.S.; Frenkel, V.I. U.S.S.R. 419,483 (Cl. H 011), 25 May 1974, Appl. 1,393,944, 12 Jan 1970. From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy. Tovarnye Znaki 1974, 51(19), 163.

81: 32619x Partial electrodeposition of metal on a nonconducting or semiconducting material. Scheuermann, Hans; Vogel, Carl Heinz (Licentia Patent-Verwaltungs-G.m.b.H.) Ger. Offen. 2,253,196 (Cl. C 23b), 09 May 1974, Appl. P 22 53 196.0, 30 Oct 1972; 13 pp.

81: 71911f High speed silver electroplating. Tsubosaki, Kunihiro; Kawanobe, Tooru (Hitachi, Ltd.) Japan. Kokai 74 20,034 (Cl. 12 A231.8), 22 Feb 1974, Appl. 72 59,473, 16 Jun 1972; 3 pp.

80: 152104b Electroplating gallium on a semiconductor wafer. Miyake, Shigenobu Japan. 73 41,136 (Cl. C 23b, C 09j, H 011, C 22b), 05 Dec 1973, Appl. 68 24,771, 15 Apr 1968; 6 pp.

1973

78: 51809p Electrodepositing metal layers. Stacey, William Frederick; Swallow, Gerald Herbert (Associated Electrical Industries Ltd.) Brit. 1,293,574 (Cl. C 23b), 18 Oct 1972, Appl. 58,526/69, 01 Dec 1969; 4 pp.

78: 51812j Economical electroplating of small bulky parts. Resh, Alfred; Goetz, Klaus Ger. (East) 91,394 (Cl. C 23b), 12 Jul 1972, Appl. WP C 23b/157,474, 02 Sep 1971; 6 pp.

78: 23146b Electrodeposition of copper for preparation of leads for semiconductor devices. Efimov, E. A.; Erusalimchik, I. G.; Osipenkova, Z. L.; Sokolova, G. P. (USSR). Elektron. Tekh., Nauch.-Tekh. Sb., Poluprov. Prib. 1970, No. 6, 89-92 (Russ). From Ref. Zh., Khim. 1971, Abstr. No. 21L391.

1972

76: 133308x Plating semiconductor surfaces. Middlehoek, Simon; Sasso, Giovanni (International Business Machines Corp.) Brit. 1,262,758 (Cl. C 23c, H 011), 09 Feb 1972, Swiss Appl. 9711, 28

Jun 1968; 3 pp.

1971

75: 102888m Plating semiconductors with heavy metal and mercury. Kawakami, Hiroji (Hitachi Ltd.) Japan. 70 39,443 (Cl. C 23c), 11 Dec 1970, Appl. 22 Mar 1967; 2 pp.

75: 14124d Pulse electroplating of high-resistance materials, poorly contacted devices, and extremely small areas. Burrus, C. A. (Crawford Hill Lab., Bell Teleph. Lab., Inc., Holmdel, N.J.). J. Electrochem. Soc. 1971, 118(5), 833-4. (Eng).

1970

73: 103510c Coating semiconductors with nickel. Bosh, Robert, G.m.b.H. Brit. 1,200,123 (Cl. C 23c), 29 Jul 1970, Ger. Appl. 26 Aug 1966; 3 pp.

72: 94587h Metallization of semiconductor materials. Sturova, T. I.; Shatalova, N. F. (Special Construction Bureau for Semiconductor Devices) Fr. 1,569,878 (Cl. C 23c), 06 Jun 1969, Appl. 11 Apr 1968; 4 pp.

1969

71: 75629m Manufacture of semiconductors. Matsushita Electronics Corp. Fr. 1,554,460 (Cl. H 011), 31 Oct 1968, Japan. Appl. 17 Nov 1966; 4 pp.

71: 66756y Electrolytic silver bath for depositing highly ductile coatings on semiconductor components. Schaefer, Horst; Oettner, Heide; Liebig, Wolfgang (Semikron Gesellschaft fuer Gleichrichterbau und Elektronik m.b.H.) Ger. 1,298,821 (Cl. C 23b), 03 Jul 1969, Appl. 07 Dec 1967; 2 pp.

70: 7482n Deposition of tungsten on semiconductor material. Baynton, Peter L. (Associated Electrical Industries Ltd.) Brit. 1,129,707 (Cl. C 23c), 09 Oct 1968, Appl. 10 Nov 1966; 4 pp.

70: 32729f Metallic coating on semiconductors. Croset, Michel (CSF-Compagnie Generale de Telegraphie sans Fil) Fr. 1,499,256 (Cl. H 011), 27 Oct 1967, Appl. 12 Aug 1966; 3 pp.

1968

69: 39823v Production of metal coatings. Siemens A.-G. Brit. 1,103,297 (Cl. C 23c), 14 Feb 1968, Ger. Appl. 24 Dec 1965; 4 pp.

69: 39837c Fabrication of an electrically insulating film on a semiconductor body. Schuetze, Hans J.; Hennings, Klaus (Telefunken Patentverwertungsgesellschaft m.b.H.) Ger. 1,261,480 (Cl. B 01d), 22 Feb 1968, Appl. 17 Sep 1964; 3 pp.

68: 65232a Manufacturing (semiconductor) contacts on silicon element. Vaclav Husa, Josef Kriz, Josef Ladnar, and Frantisek Luxa. Czech. 122,965 (Cl. H 011); May 15, 1967, Appl. Jan. 5, 1965; 2 pp.

1967

67: 17360y Electrode for electroplating. Radiotechnique (by Rodolphe Lacal). Fr. 1,454,547 (Cl. B 01k, C 23b, H 011), Oct. 7, 1966, Appl. Aug. 27, 1965; 4 pp.

66: 89581y Metal deposit on semiconductors. CSF-Compagnie Generale de Telegraphie sans Fil (by Pierre Gibeau and Andre Berardier). Fr. 1,449,882 (Cl. C 23b, H 011), Aug. 19, 1966; Appl. July 8, 1965; 3 pp.

1966

65: 11776e Protecting parts of semiconductor devices. L.N. Kulikov, V.A. D'yakonov, E.K. Kotova, Yu. P. Nikitina, S.V. Spiridonova, L.P. Baranova, A.N. Lebedeva, and L.G. Belaya. U.S.S.R. 180,934 (Cl. C 23b), March 26, 1966, Appl. April 5, 1963.

64: Germanium devices. Standard Telephones and Cables Ltd. (by Robert D. Peacock). Brit. 1,016,999 (Cl. H 011), Jan. 12, 1966, Appl. Nov. 9, 1964; 2 pp.

1965

63: 15694f Aluminizing needles of semiconductor devices. T.I. Moldaver and A.S. Lifshits (Electrotech. Inst., Novosibirsk). Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Tekhn. Nauk 1965(2), 151-3 (Russ).

63: 9446f Electrodeposition of electric contacts on the surface

of n- and p-germanium. V.M. Kochegarov, V.D. Samuilenkova, and G. Ya. Semyachko. Zh. Prikl. Khim. 38(6), 1300-4 (1965) (Russ).

63: 9466b Electrolytic films of antimony, lead, or lead-antimony on p-type germanium. N.V. Philips' Gloeilampenfabriken. Fr. 1,383,653 (Cl. C 23b), Dec. 24, 1964; Neth. Appl. March 5, 1963; 4 pp.

63: 11007a Electrodeposition of electric contacts on the surface of p-silicon. V.M. Kochegarov and L.N. Kolesov (Radiotech. Inst., Taganorog). Zh. Prikl. Khim. 38(6), 1396-8 (1965) (Russ); cf. CA 63, 9446f.

62: 8509e Manufacture of semiconductors. Siemens & Halske A.-G. Fr. 1,369,631 (Cl. B 01j, C 23b, H 011), Aug. 14, 1964; Ger. Appl. Sept. 14, 1962; 4 pp.

62: 4915g Gold plating silicon carbide. I.G. Erusalimchik, E.A. Efimov, T.I. Ponomareva, and T.I. Prilepina. U.S.S.R. 138,790, Oct. 12, 1964, Appl. July 1, 1960.

62: 4916e Silver plating silicon carbide. I.G. Erusalimchik, E. A. Efimov, T.I. Ponomareva, and T.I. Prilepina. U.S.S.R. 138,788, Oct. 12, 1964, Appl. June 1, 1960.

1964

61: 12770e Plating components for semiconductor devices. The new techniques a plater must learn to meet the high standards for plating semiconductor parts. II. Process control. James E. Weaver. Prod. Finishing (Cincinnati) 28(8), 50-65 (1964).

60: 8751c Purity of chemicals with respect to the production of

semiconductor elements. II. Detlev Keiler (VEB Werk Fernsehelektro
nik, Berlin). *Solid-State Electron.* 6(6), 605-10 (1963).

60: 15296g A method of doping a semiconductor. Siemens-Schucker
twerke A.-G. Brit. 945,949 (Cl. H 011), Jan. 8, 1964; Ger. Appl.
Jan. 12, 1959; 5 pp.

60: 14130h Homogeneous application of metals to high-resistance
solid bodies difficult to plate. Siemens-Schuckertwerke A.-G.
Brit. 948,588 (Cl. C 23b), Feb. 5, 1964; Ger. Appl. June 24, 1961;
4 pp.

60: 7678c Electrochemical deposition of metallic selenides. H.
Gobrecht, H.D. Liess, and A. Tausend (Tech. Univ., Berlin). *Ber.
Bunsenges. Physik. Chem.* 67(9), 930-1 (1963).

1963

59: 13446c Jet plating method of manufacture of micro-alloy se-
miconductor devices. Thomas J. Manns (to Philco Corp.). U.S.
3,102,084 (Cl. 204-15), Aug. 27, 1963, Appl. July 8, 1960; 2 pp.

59: 6084h Plating of metals on semiconductors. William J. Hille
gas, Jr., and George L. Schnable (Philco Corp., Lansdale, Pa.).
Electrochem. Technol. 167-8), 228-37 (1963).

59: 4785h Jet-electrolytic etching and plating. George L. Schna
ble and William M. Lilker (Philco Corp., Lansdale, Pa.). *Electro
chem. Technol.* 1(7/8), 203-11 (1963).

59: 2401b Semiconductor coating with metals. Siemens-Schuckert-
werke A.-G. Brit. 902,495, Aug. 1, 1962; Ger. Appl. Aug. 5, 1959;
2 pp.

59: 9601f Selective gold plating of semiconductor contacts. Timothy Mocanu (to Clevite Corp.). U.S. 3,099,576 (Cl. 117-212), July 30, 1963, Appl. June 24, 1960; 3 pp.

58: 10973c Gold plating of electron devices-production techniques. Robert W. Steinmetz (Western Elec. Co., Allentown, Pa.). Tech. Proc. Am. Electroplaters' Soc. 49, 28-33 (1962).

1962

56: 11364b Electrodeposition of gold-silver alloy. Sel-Rex Corp. (by Edwin Cornell Rinker). Ger. 1,120,238 (Cl. 48a), Dec. 21, 1961, Appl. July 25, 1960. Addn. to Ger. 1,055,315 (see U.S. 2,799,733, CA 51, 15311j).

56: 277e Galvanic gilding of molybdenum sheets. Patent-Verwaltungs-G.m.b.H. (by Hans Rinoesl, Friedrich Seid, and Rigobert Schimmer). Ger. 1,095,615 (Cl. 48a). Appl. Apr. 23, 1958.

1961

55: 12260g Chemical gold plating. Joan M. Crishal and Manlio B. Melillo (to Pacific Semiconductors, Inc.). U.S. 2,969,295, Jan. 24, 1961.

55: 18345i Semiconductor devices. Brian Harry Claussen (to International Standard Electric Corp.). U.S. 2,958,633, Nov. 1, 1960.

55: 5149g Plating a silicon semiconductive unit with nickel. Raymond J. Andres (to Motorola, Inc.). U.S. 2,962,394, Nov. 29,

1960.

55: 12118c Titanium electroplating on semiconducting films of tin dioxide on insulators. A.M. Ivanova. U.S.S.R. 134,090, Dec. 10, 1960.

1960

54: 239a Chemical plating of metals on semiconductors. Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd. (by Hideo Otsuka and Makoto Takabayashi). Japan. 3054('59), Apr. 27.

54: 3012b Selective plating on semiconductors. John Roschen (to Philco Corp.). U.S. 2,906,647, Sept. 29, 1959.

1958

52: 3569h Electroplating of silicon for semiconductors. Maynard C. Waltz (to Bell Telephone Laboratories, Inc.). U.S. 2,814,589, Nov. 26, 1957.

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

1. A. Brenner and G.E. Riddell, J. Res. Natl. Bur. Stan. 37,31 (1946).
2. E. Raub and K. Muller, "Fundamentals of Metal Deposition", Elsevier Publishing Co. London (1967).
3. F.A. Lowenheim Ed., "Modern Electroplating", J. Willey and sons Incorp. New York (1974).
4. Freund, E., U.S. Patent 2,063,034 (Dec. 8, 1936).
5. G. Salvago and P.L. Cavollotti, Plating 59,665 (1972).
6. Harold Narcus, "Metallizing of Plastics", Reinhold Publishing Co. New York (1960).
7. Hepburn, J.R.I., J. Electrodepositors' Tech. Soc., 17, 1-10 (1941).
8. H.Z. Hoyer, Chemical Abstracts 44,8265 (1950).
9. "Metal Finishing Guide Book and Directory", Metals and Plastics Incorp. Westwood, U.S.A. (1975).
10. R.M. Lukes, Plating 51,969 (1964).
11. Samski, George, "Semiconductores", Washington, Organizaci3n de los Edos. Americanos (1970).
12. "The Making of Mirrors by the Deposition of Metal on Glass", Circular of the Bureau of Standards, No. 389, U.S. Department of Commerce (1931).
13. Walker, B., U.S. Patent 2,303,871 (Dec. 1, 1941).
14. Wein, Samuel, "Metallizing Non-conductors", Westwood, N.J., Metals and Plastics Publications, Incorp., (1945).
15. Weiss, M., U.S. Patent 2,355,933 (Aug. 15, 1944).