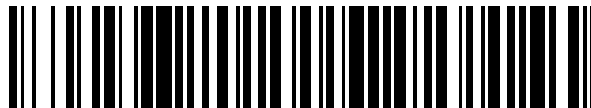


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 255**

51 Int. Cl.:

C23C 18/16 (2006.01)

C23C 18/44 (2006.01)

B29C 70/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2010 E 10706342 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2401418**

54 Título: **Deposición no electrolítica de metal para estructuras a escala micrométrica**

30 Prioridad:

27.02.2009 GB 0903642

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.11.2015

73 Titular/es:

**BAE SYSTEMS PLC (100.0%)
6 Carlton Gardens
London SW1Y 5AD, GB**

72 Inventor/es:

**DUNLEAVY, MICHAEL;
HAQ, SAJAD y
HUCKER, MARTYN JOHN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 552 255 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Deposición no electrolítica de metal para estructuras a escala micrométrica

Esta invención se refiere a deposición no electrolítica de metal para estructuras a escala micrométrica y, en particular, pero no exclusivamente, al chapado de metal de espacios finamente dimensionados tales como las superficies internas de una fibra hueca, o los espacios intersticiales entre las fibras en una colección de los mismos.

Existen numerosas aplicaciones en la nano-ingeniería y en otros lugares en donde es necesario chapar las superficies de pared en pasajes finos en una estructura. En anteriores solicitudes de patente del Reino Unido N°s 0812483.6 y 0812486.9 de la misma solicitante que la presente se describen disposiciones en las que se produce una estructura de material compuesto reforzada con fibras en la que las fibras son huecas y cumplen el propósito tanto como fibras de refuerzo para el material compuesto como en calidad de elementos de circuito eléctrico, ya sea simplemente como conductores o elementos de circuito activos, tales como condensadores, células eléctricas, etc. Para tales aplicaciones, es importante poder depositar de forma fiable metal a lo largo de la longitud del ánima de una fibra hueca. La fibra puede ser de muchos metros de largo y el chapado consistente a lo largo de la longitud es una tarea extremadamente difícil.

Takeyasu et al. [Takeyasu N, Tanaka T y Kawata S, "Metal deposition into deep microstructure by electroless plating", Japanese Journal of Applied Physics, 44, N°. 35, 2005, págs. 1134-1137] describen un proceso en el que se deposita oro en la pared interior de un tubo capilar con un diámetro interno de 50 μm tratando inicialmente la superficie de vidrio con un sensibilizador (SnCl_2) y luego sumergiéndolo en una disolución mixta de una disolución acuosa compuesta hecha de HAuCl_4 y NaCl y glicerol para permitir el llenado natural del tubo.

Los autores de la invención han utilizado este proceso experimentalmente para chapar los orificios de fibras huecas. Han encontrado que, en particular con dimensiones finas a chapar, el proceso no funciona de manera satisfactoria debido a que el extremo a través del cual se introduce la disolución de chapado se chapa rápidamente, de manera que los orificios se obstruyen en el espacio de unos pocos minutos debido a la acumulación de metal. Esto bloquea el paso del fluido a lo largo de la esfera y, de esta forma, el chapado se limita a la región extrema.

El documento US 2008/237919 A1 describe un método de depositar metal sobre al menos parte de una superficie de pared de un pasaje en una estructura al introducir una disolución de chapado no electrolítica en el pasaje y calentar la estructura a una temperatura elevada para provocar que se forme una capa de metal sobre la superficie de la pared.

Por tanto, existe una necesidad de un proceso de chapado que se pueda utilizar para depositar metal en el espesor requerido a lo largo de tramos prolongados de un taladro de manera que se obtenga una capa de chapado más o menos consistente. Los autores de la invención han considerado la termodinámica y efectos cinéticos y han desarrollado un procedimiento que no sufre obstrucciones y, así, permite un chapado a lo largo de un taladro prolongado. Por lo tanto, han desarrollado un procedimiento en el que una disolución de chapado de metal es sustancialmente no reactiva o reacciona muy lentamente a temperatura ambiente normal, pero que se puede activar o acelerar por la exposición a una temperatura elevada. Su evaluación detallada es que determinadas aplicaciones tales como la provisión de un núcleo conductor de la electricidad en una fibra hueca alargada, la adherencia sobre el metal al sustrato subyacente no es tan crítica como en otras aplicaciones convencionales en donde la fuerza de adherencia es muy importante. Por lo tanto, procesos de chapado que, de otra manera, serían desechados por no ser prácticos para los procesos de chapado convencionales debido a deficientes fuerzas de adherencia pueden ser particularmente bien adecuados para la deposición de metal en espacios reducidos en donde el objetivo principal es proporcionar una vía para la corriente.

Por consiguiente, en un aspecto, esta invención proporciona un método de depositar metal sobre al menos parte de la superficie de una pared en un pasaje en una estructura, teniendo dicho pasaje una superficie en sección transversal menor que $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2$, comprendiendo el método las etapas de:

introducir y retener en dicho pasaje una disolución de chapado no electrolítico que comprende una mezcla de una fuente o compuesto de metal y un agente reductor, teniendo la fuente o compuesto de metal una velocidad de chapado nula o relativamente baja a temperatura ambiente normal;

calentar después de ello dicha estructura a una temperatura de al menos 50°C mientras que la disolución de chapado queda retenida en el pasaje durante un periodo suficiente para provocar que se forme una capa de metal sobre dicha superficie de la pared y

opcionalmente repetir dichas etapas de introducción y calentamiento.

Preferiblemente dicha fuente o compuesto de metal es una sal de metal.

El pasaje puede ser el ánima de un elemento de fibra hueca o cualquier otro pasaje o detalle finamente dimensionado tal como un pasaje intersticial definido entre dos o más elementos alargados estrechamente espaciados. El término pasaje se utiliza para dar a entender cualquier espacio dentro del cual se puede hacer pasar un líquido; incluye tanto los rebajes (pasajes ciegos) o vías de alto y bajo aspecto.

- 5 Aunque habrá casos en los que sólo habrá que chapar un único pasaje, en muchas aplicaciones la estructura puede comprender una pluralidad de pasajes que se extienden en la misma dirección general y, así, dicho método incluye preferentemente chapar dicha pluralidad de pasajes sustancialmente de forma simultánea.

10 Ventajosamente dicha disolución de chapado no electrolítica se introduce en dicho pasaje mediante la aplicación de un diferencial de presión. El diferencial de presión puede ser aplicado mediante la aplicación de una presión elevada para hacer pasar la disolución de chapado no electrolítica a lo largo de dicho pasaje. La presión elevada puede ser aplicada mediante la exposición de dicha disolución a la presión del fluido, por ejemplo un gas no oxidante, relativamente inerte tal como nitrógeno a presión. La presión es preferiblemente de al menos 2 bares, aunque esto depende de la longitud y de otras dimensiones del pasaje.

15 Más preferiblemente, dicha estructura se calienta a una temperatura de entre 80°C y 90°C durante un período de al menos 15 minutos.

Preferiblemente, el chapado metálico se deposita hasta un espesor de al menos 100 nm.

Preferiblemente, dicha disolución de chapado no electrolítica se introduce en un pasaje no sensibilizado previamente.

La disolución de chapado no electrolítica puede ser acuosa o no acuosa.

- 20 Preferiblemente, dicha disolución de chapado no electrolítica es una disolución de chapado en oro.

Preferiblemente, dicha disolución de chapado en oro no electrolítica comprende una sal de metal formada al mezclar ácido cloroáurico y una base.

Preferiblemente, dicha base comprende hidróxido de sodio.

Preferiblemente, dicho agente reductor es un agente reductor débil.

- 25 Preferiblemente, dicho agente reductor comprende etanol o una disolución acuosa del mismo.

En otro aspecto, esta invención proporciona un reactivo de chapado no electrolítico que comprende una mezcla de una sal de oro y un agente reductor débil.

Preferiblemente, dicha sal de oro se forma mezclando ácido cloroáurico y una base.

- 30 Para una mejor comprensión de la invención se proporciona ahora un ejemplo del mismo, haciendo referencia a la Figura 1 adjunta que es una vista esquemática de un panel compuesto de fibra con un colector para introducir o retirar una disolución de chapado no electrolítica.

Ejemplo 1

- 35 Se constituyen las siguientes disoluciones. Una disolución de partida de sal de oro se hace diluyendo 1 g de ácido cloroáurico (HAuCl₄) en 10 ml de agua desionizada (DI). Luego se prepara una disolución de chapado mezclando 1,0 ml de disolución de partida de sal de oro preparado como antes con 30 mg de NaCl (sal común) y 180 mg de NaOH (hidróxido de sodio). Estas cantidades pueden ser aumentadas en proporción para proporcionar cantidades mayores. La disolución es estable (sin chapado visible) durante al menos 5-6 horas a temperatura ambiente.

Un agente reductor de partida se constituye mezclando 5 ml de etanol en 100 ml de agua DI para proporcionar 5% en vol. etanol en la mezcla de agua DI.

- 40 Un panel 10 reforzado con fibras se ensambla a partir de un cierto número de esterillas de tejido 0°/90° de fibras de vidrio huecas de 10 µm de diámetro exterior nominal y de 5-7 µm de diámetro interno nominal. Los extremos de las fibras de 0° están conectados a un colector común 12 en comunicación de fluido con las fibras. Detalles adicionales de este tipo de diseños del colector y métodos se describen con mayor detalle en la solicitud de patente del Reino Unido en tramitación 0724683.8 de la misma solicitante que la presente.

- 45 Cuando esté listo para el chapado, se mezclan cantidades iguales de disolución de chapado y agente reductor, se introducen en el colector y se inyectan en el panel utilizando nitrógeno seco a una presión de 2-4 bares. Cuando el panel está lleno, se transfiere a un horno a 80-90°C durante 20 minutos para chapar el oro. La mezcla agotada se expulsa luego del panel bajo la presión de gas. La inspección visual y la medición eléctrica confirmaron la presencia

de una película de metal sobre la superficie interior de la fibra (el color del panel cambió de claro a oscuro y las fibras eran eléctricamente conductoras). Si se requiere el panel se puede enfriar y volver a llenar con una mezcla reciente para constituir una capa más gruesa.

- 5 De esta manera, los autores de la invención han proporcionado un método de deposición de metal eficaz que puede ser utilizado para introducir una mezcla de chapado líquido en tramos prolongados de fibras de ánima fina, sin que se produzca un chapado significativo que, de otro modo, podría obstruir o bloquear el ánima de la fibra. Luego, una vez que se ha llenado la longitud requerida con la mezcla de chapado líquido, el proceso de chapado se puede activar por calor para depositar metal. Aunque en el ejemplo anterior se chapan fibras huecas, se apreciará que esta misma técnica se puede emplear para el chapado de otras características escala micrométrica tales como vías y
- 10 otros pequeños rebajes y espacios.

REIVINDICACIONES

1. Un método de depositar metal sobre al menos parte de la superficie de una pared en un pasaje en una estructura, teniendo dicho pasaje una superficie en sección transversal menor que $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2$, comprendiendo el método las etapas de:
- 5 introducir y retener en dicho pasaje una disolución de chapado no electrolítica que comprende una mezcla de una fuente o compuesto de metal y un agente reductor, teniendo la fuente o compuesto de metal una velocidad de chapado nula o relativamente baja a temperatura ambiente normal;
- calentar después de ello dicha estructura a una temperatura de al menos 50°C mientras que la disolución de chapado queda retenida en el pasaje durante un periodo suficiente para provocar que se forme una capa de metal
- 10 sobre dicha superficie de la pared, y
- opcionalmente repetir dichas etapas de introducción y calentamiento.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha fuente o compuesto de metal comprende una sal de metal.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho pasaje es el ánima de un elemento de fibra hueca.
- 15 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho pasaje es un pasaje intersticial definido entre dos o más elementos alargados estrechamente espaciados.
5. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha estructura comprende una pluralidad de pasajes que se extienden en la misma dirección general, y dicho método incluye depositar metal sobre dicha pluralidad de pasajes de forma sustancialmente simultánea.
- 20 6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha disolución de chapado no electrolítica se introduce en dicho pasaje mediante la aplicación de un diferencial de presión.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho diferencial de presión se aplica al aplicar una presión elevada para hacer pasar la disolución de chapado no electrolítica a lo largo de dicho pasaje.
- 25 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha presión elevada se aplica al exponer dicha disolución a un fluido presurizado.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho fluido presurizado es nitrógeno presurizado.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha presión es de al menos 2 bares.
11. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha estructura se calienta hasta una temperatura entre 80°C y 90°C durante un periodo de al menos 15 minutos.
- 30 12. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el metal se deposita en un espesor de al menos 100 nm.
13. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha disolución de chapado se introduce en un pasaje no sensibilizado previamente.
- 35 14. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha disolución de chapado no electrolítica es una disolución de chapado en oro.
15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha disolución de chapado en oro no electrolítica comprende una sal de metal se forma al mezclar ácido cloroáurico y una base.
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicha base comprende hidróxido de sodio.
- 40 17. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho agente reductor es un agente reductor débil.
18. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicho agente reductor comprende etanol.

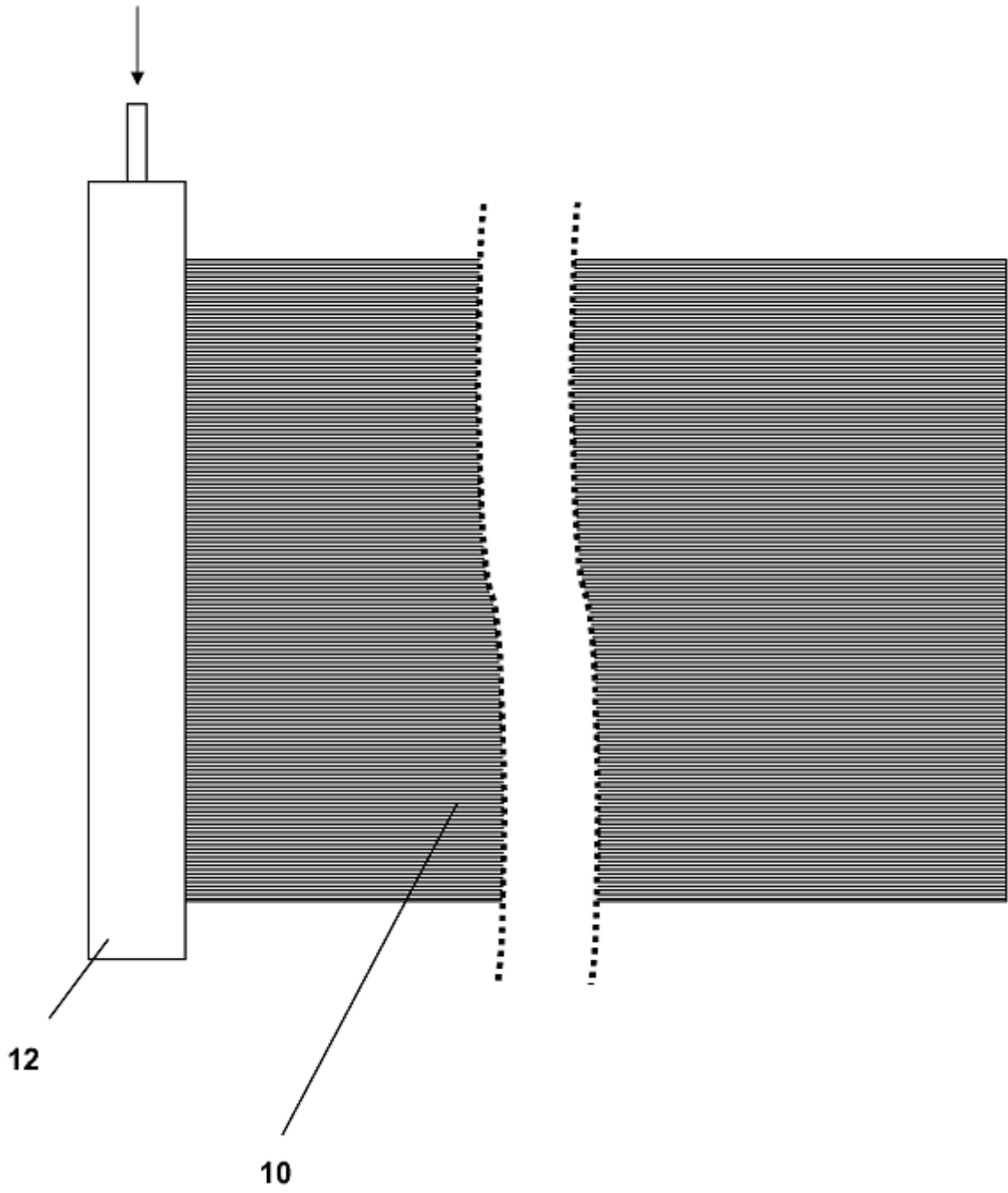


Figura 1