

RECUPERACION DE PLACAS DESECHADAS DE CIRCUITOS IMPRESOS. COBREADO DE PLASTICOS

Julián SUAREZ G. de C
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de Los Andes, Mérida

RESUMEN

Se dan los fundamentos científicos básicos de la metalización de plásticos discutiéndose los pasos que definen el proceso cobreado. Placas epoxídicas de circuitos descartados fueron limpiadas y usadas para la formulación de los óptimos. Adherencias satisfactorias que permiten el reciclaje fueron obtenidas.

ABSTRACT

Disposed plates recovery from printed circuits. Plastics copper-coating. The scientific background of metallic plastic coating is given. Basic process steps of copper coating are discussed. Epoxidic disposed plates were cleaned and used to find the best formulas. Fair adhesions were obtained. Recovery is possible.

INTRODUCCION

El circuito impreso es el sistema de interconexión de componentes más usado en la actualidad. En éste, el alambrado clásico está reemplazado por una lámina de plástico sobre la cual se deposita cobre haciendo conductora la superficie. El dibujo de las pistas de conducción, que equivalen a los cables clásicos, se protege con pinturas insolubles en agua y el resto del cobre superficial se elimina generalmente sumergiendo la placa en solución de FeCl_3 . Eliminada posteriormente la capa de pintura con un solvente adecuado, la lámina queda lista para que se le hagan las perforaciones en las que se insertan los componentes a ser soldados.

Si técnicamente cualquier tipo de plástico puede metalizarse y luego recubrirse galvánicamente, solo aquellos que posean altas resistencias mecánicas y térmicas y bajos coeficientes de dilatación, podrán escogerse para la confección de circuitos impresos. En la práctica se han usado los ABS (Acrilo-Butadieno-Estireno) los polipropilenos, las poliamidas y los epóxidos de tipo fenólico.

Todos los años una cantidad importante de circuitos se dañan, o se hacen inservibles antes de usarse, perdiéndose no solo el valor de la lámina, sino también, el trabajo laborioso de la perforación ad-hoc de cada uno de ellos. En una Universidad o en un Instituto de Investigación las cantidades pueden llegar a ser onerosas.

El presente trabajo tiene por objeto presentar los resultados obtenidos en la búsqueda de los óptimos de recuperación o reciclaje de las placas para circuitos deterioradas.

METALIZACION DE PLASTICOS

Para hacer conductora la superficie de un plástico hay que depositar en ella una película metálica. El procedimiento común consiste en depositar catalíticamente cobre sobre la superficie adecuada previamente. Una lámina de gran rugosidad introducida en una solución que contenga un ión reductor, se impregnará con este, dependiendo de la superficie total y de la densidad superficial de grupos = O. Al sacar esta placa de esa solución, e introducirla en una de un metal noble (AgNO_3 amoniacal por Ej.) se producirá, si las condiciones son adecuadas.



El fino depósito de plata coloidal le dará un tinte grisáceo a la superficie. Será sobre esos núcleos de plata metálica donde posteriormente se depositará catalíticamente el cobre, si se pone en contacto la placa con una solución en la cual una sal de cobre reacciona lentamente con un reductor suave. Después de algunos minutos y con un depósito brillante de cobre, la placa podrá colgarse como cátodo de manera de llevar su espesor al valor requerido, en forma galvánica.

Si bien todas las etapas son importantes, la preparación superficial o mordentado y la manera de hacer el depósito galvánico definen la adherencia o calidad del depósito, siendo las dos intermedias las que determinarán el costo.

MORDENTADO

Se denomina así, el procedimiento por el cual la placa se hace rugosa. Esto puede hacerse por abrasión mecánica o ataque químico superficial. La

abrasión mecánica se realiza industrialmente con chorros de arena. El ataque químico puede realizarse con solventes que no sean atrapados por la masa y la hinchen, limitándose a eliminar los restos no polimerizados de la superficie, o por mezclas ácidas oxidantes que cumplen además la función de crear grupos ácidos terminales en la superficie aumentando el poder químico quelatante de ésta.

Una vez atacada la placa y enjuagada en agua se vé, a simple vista, que ésta ha perdido el brillo. Un examen bajo el microscopio (Fig. N° 1) mostrará la estructura irregular que facilitará el anclaje mecánico posterior del depósito, fuera de significar un aumento considerable de la superficie física efectiva.

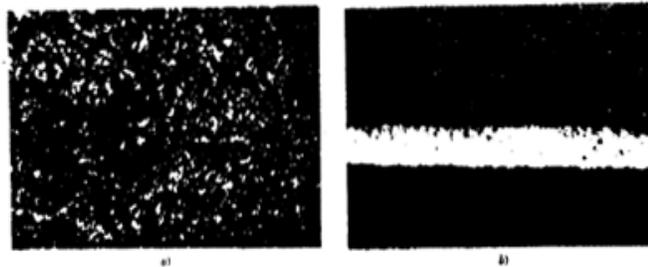


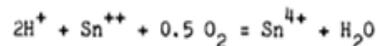
Fig.1.-Plástico soporte.-a)Aspecto de la superficie después del mordentado químico en baño ácido;b)Vista de perfil.

METALIZACION QUIMICA

Como ya se expuso el cobreado se produce sobre un microdepósito de plata coloidal, que actúa como catalizador. Para posibilitar el depósito de la plata se procede a sensibilizar la superficie del plástico <1> esto es, se impregna con una solución SnCl_2 por inmersión (Tabla I). En esta parte del proceso hay que tomar varias precauciones:

a) Las placas deben estar desengrasadas para lo cual se las sumergirá en una solución de NaOH al 1% y después se las enjuagará con agua.

b) Las sales de Sn^{++} se oxidan por efecto del oxígeno del aire:



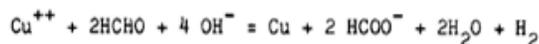
lo que ocurrirá en la superficie del plástico o en la botella. Lo primero aconseja introducir rápidamente las placas en la solución siguiente, lo segundo mantener las botellas con algo de Sn metálico, ya que éste reaccionará con el Sn^{4+} para reponer el Sn^{++} oxidado ($\text{Sn}^{4+} + \text{Sn} = 2\text{Sn}^{++}$).

c) Al ser introducida la placa en la solución de plata amoniacal (tabla 1) no debe llevar un exceso de solución, por lo que las placas habrán de sacudirse evitando que la reacción: $\text{Sn}^{++} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag} + \text{Sn}^{++}$, se produzca en el seno de esta solución y sólo ocurra en la placa.

d) La solución de plata amoniacal ha de prepararse cuidadosamente. Primero se disolverá el AgNO_3 en una pequeña cantidad de agua y después, lentamente y agitando, se agregará NH_4OH concentrado. Al principio aparecerá un precipitado marrón el cual se irá aclarando, hasta su desaparición, según se agrega la solución de amoníaco. Las soluciones han de ser guardadas al abrigo de la luz en frascos oscuros de manera de evitar la fotoreducción de la plata. Un simple agregado NH_4OH puede redissolver la plata reducida, si ésta lo está en pocas cantidades.

Las placas con sus depósitos grisáceos de plata coloidal se dejan secar y se pueden considerar activadas para su depósito catalítico de cobre <2>.

Si tenemos una sal cúprica, como CuSO_4 , en ambiente básico y agregamos Formol ocurrirá la siguiente reacción:



La reacción es fuertemente dependiente del pH y para evitar su rápida descomposición, se le agregan complejantes (EDTA) que reducen la concentración del ión Cu^{++} libre y su precipitación como hidróxido, sustancias estabilizadoras (carbonatos) para evitar variaciones bruscas de la alcalinidad y estabilizadores (Tartratos) para prolongar la vida de los baños. En este punto se encuentran en la literatura la cantidad mayor de formulaciones. Algunas simplemente son inservibles siendo el caso más notable la recomendada en el prestigioso manual "Moder Electroplating" <3> como se comprobó en nuestro laboratorio.

Teniendo una formulación confiable (soluciones D y G de la Tabla II) las soluciones, relativamente económicas, pueden mantenerse un tiempo indefinido. La solución filtrada necesaria se mezcla en una relación volumétrica de 5:1

con Formol y cuidando que la temperatura no sobrepase los 20°C se procede a la inmersión en ella de las placas. La plata metálica actúa como catalizador de la reducción en la superficie y rápidamente el depósito brillante característico del cobre se hará visible. Cinco a diez minutos son suficientes para producir depósitos de 0,4 μ m que son homogéneos y de excelentes propiedades conductoras.

METALIZADO ELECTROQUIMICO O GALVANICO

Aunque aparentemente está dicho todo sobre el tema y existen formulaciones clásicas probadas <4>, temperaturas óptimas y densidades de corriente recomendadas, la adherencia del depósito para un baño dado es función primordial de la velocidad (densidad de corriente) con la cual se depositan las primeras capas de átomos. Si las densidades son muy elevadas, el proceso se hace entrópico y en vez de obtener un depósito, obtenemos un polvo metálico en la superficie del cátodo. Esto que se utiliza en la manufactura de metales en polvo, es un riesgo cuando se fabrican placas para circuitos impresos. Las densidades que aparecen en los manuales deben ser consideradas como máximas y en ningún caso como las mínimas de operación. Usando densidades de 1/10 a 1/4 del valor recomendado para depositar los primeros 5 μ m y continuando después con el valor recomendado las adherencias se mejoran en factores de orden 2 a 4 (Tabla IV).

MEDIDA DE LA ADHERENCIA

Consiste en medir la fuerza necesaria para levantar una tira de 25 mm de ancho (DIN 40.802). Para ello se practican en la placa dos cortes paralelos a 25 mm levantándose la tira con un formón, de manera de poder sujetar a ésta una pinza de cuyo extremo penderá un platillo o recipiente donde se ubicarán las pesas. Para evitar que la lengüeta se fracturase, se construye un móvil (Fig. N° 2) con dos pares de cilindros; los superiores para permitir el desplazamiento sobre la lámina y los inferiores, más juntos, para evitar la fractura de la película. Al recipiente, que hacía el papel de platillo, se le agregaron perdigones hasta, que vencida la adherencia, el móvil se desplazaba dejando caer la película. El peso del sistema pinza mas recipiente y perdigones dividido por 2,5 entrega el valor de adherencia en g/cm.

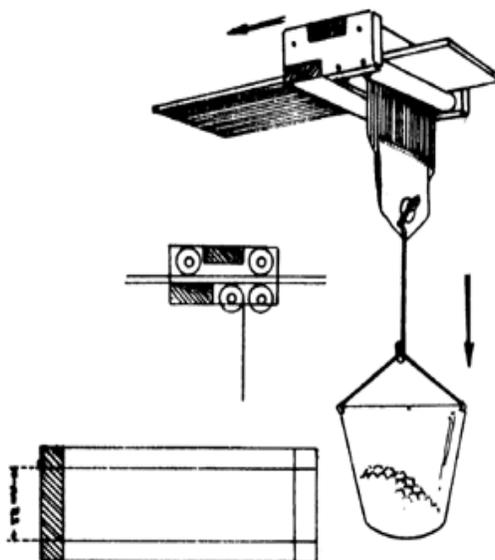


Fig.2.-Medidor de adherencia.

EXPERIMENTAL

Placas de circuito en desuso o averiados fueron limpiadas eliminando con FeCl_3 en medio ácido el cobre original; se cortaron con una micro sierra eléctrica en láminas de 3,5 x 10 cm. Estas se desengrasaron en una solución al 1% de NaOH y enjuagadas en agua corriente se dejaron secar. Las placas de color verde claro que resultaron ser de base epoxídica y provenían de un viejo computador HP, se marcaron en los cantos de manera de ser individualizadas y se las mordentó mecánicamente (lija 200) y químicamente usando o Tricloroetileno o mezcla sulfocrómica.

La deposición de la plata se realizó en la forma convencional. Cinco minutos de inmersión en SnCl_2 , sacudido, cinco minutos en la solución de plata amoniacal y dejar secar, (Tabla I) probándose, en la deposición catalítica del cobre los óptimos de la literatura, estudiando la influencia de los bicarbonatos y haciendo variar la relación $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ de manera de encontrar la formulación de mayor estabilidad para las soluciones y que produjese el mejor depósito de cobre <5>.

Las placas cobreadas catalíticamente se colgaron como cátodos frente a un ánodo de plomo, en una celda electrolítica cuyo electrolito contenía 70 g de CuSO_4 y 16 g de H_2SO_4 en 400 cc de solución. Se utilizó un electrolizador marca Eberbach que permite la agitación y la variación continua de la corriente. El depósito se midió por diferencia de pesada y el tiempo necesario para él se calculó usando las leyes de Faraday en forma previa con lo que posteriormente se calcularon las eficiencia de corriente. A las placas ya terminadas, se las dejó secar y se les hicieron las pruebas de adherencia como se ha descrito.

DISCUSION DE RESULTADOS

La Tabla I reúne las formulaciones usadas en la sensibilización y activación de las placas y que corresponden a los valores recomendados por la literatura <6>. La Tabla II resume los valores y comentarios sobre la deposición catalítica del cobre, mostrando la Tabla III el efecto que sobre la adherencia ejercen el tipo y tiempo de mordentado. La influencia que tiene el modo de hacer la deposición galvánica sobre los valores de adherencia se resumen en la Tabla IV.

TABLA I

SENSIBILIZADOR	SnCl_2	10 gr/lit
	HCl	40 gr/lit
ACTIVADOR	AgNO_3	2.5 a 10 gr/lit
	NH_4OH conc.	10 a 20 cc/lit

TABLA II

COBREADO CATALITICO
 Tartrato de sodio y potasio 170 gr/lit
 Soda caustica 50 gr/lit
 Sulfato de cobre 35 gr/lit
 Carbonato de sodio 30 gr/lit
 EDTA 20 gr/lit
 Formaldehído 1 volumen/5 volúmenes

Reactivo variado	- (A)	HCO_3^- (B)	32CO_3^{2-} (C)	34CO_3^{2-} (D)	36CO_3^{2-} (E)	10NaOH (F)	20NaOH (G)	30NaOH (H)
Calidad deposito	buena	-	buena	buena	buena	-	regular	buen
Espuma	regular	-	media	alta	alta	-	media	alta
Mgr depositados en 10 min.	72	-	77	78	75	-	70	73
Tiempo degradación	34 min.	5 a 10 hr	38 min.	46 min.	23 min.	-	37 min.	39 min.

TABLA III

EFFECTO DEL TIPO Y DURACION DEL MORDENTADO EN LA ADHERENCIA DEL DEPOSITO FINAL DEPOSICION CATALITICA SOLUCION D DENSIDAD DE CORRIENTE 4 amp/dm² .ESPESOR PROMEDIO 40µm.
(M=mecánico,T=tricloroetileno,B=mezcla sulfocrómica)

Probeta	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tipos	M	M	M	T	T	T	B	B	B
Tiempo min.	5	10	15	5	10	15	5	10	15
gr/cm ²	88,34	16,45	24,94	15,60	10,05	-	19,86	31,4	76,1
gr/2,5 cm	406,45	75,65	144,72	71,77	46,2	-	89,0	144,0	369,2

TABLA IV

EFFECTO DE LA DEPOSICION LENTA(0,3 amp/dm²) PARA EL DEPOSITO INICIAL EN COMPARACION CON LA DEPOSICION A INTENSIDAD ESTANDAR(4 amp/dm²) MORDENTADO CON TRICLOROETILENO(10 min)

Probetas	1A	1B	2A	2B	3A	3B
i _{inicial}	4	0,3	4	0,3	4	0,3
i _{final}	4	4	4	4	4	4
gr/cm ²	16,45	43,71	10,04	68,62	31,44	60
gr/2,5cm	75,64	201,08	46,20	315	144,55	277

Un examen de los resultados reunidos en la Tabla II muestra que los Bicarbonatos (HCO₃⁻) no pueden reemplazar a los carbonatos, pues inhiben la reacción catalítica. La reducción de la concentración de NaOH de 50 a 30 g/l acompañada por un aumento de concentración de 30 a 34 g/l de Na₂CO₃ produce mejores depósitos y hace más estable la solución. Bajo 30 g/l de NaOH la solución se hace más lenta, deteniéndose cuando esta llega a 10 g/l.

Las soluciones óptimas (D y G) pueden almacenarse en forma indefinida y el Formol solo debe agregarse en el momento en que se deban cobrear las placas.

Una vez encontrada la formulación catalítica óptima, el análisis del tipo y tiempo de mordentado (Tabla III) muestra que el mecánico y el con Tricloroetileno deben ser cortos (máximo cinco minutos). En el mecánico el exceso calienta la superficie y después de cinco minutos se repule o alisa. Entre 5 y 10 minutos las adherencias bajan a 20% del valor a cinco, subiendo nuevamente en 40% a pasar a 15 minutos. Con Tricloroetileno el efecto es similar lo que se puede atribuir a un fenómeno de hinchamiento.

En la mezcla sulfocrómica el efecto oxidante superficial es proporcional al tiempo y dentro de los errores experimentales las adherencias se cuadruplican al pasar de 5 a 10 minutos de tratamiento.

Usando un mordentado estandar con Tricloroetileno y tres pares de probetas similares se comprobó (Tabla IV), que la adherencia se mejora importantemente en un factor entre 2 y 6, si las primeras 5 a 10 micras de cobre se depositan a valores menores de un décimo de las densidades de corriente recomendadas por la bibliografía.

Ha de considerarse que los valores obtenidos de adherencia son similares a los obtenidos con los mejores mordentados (Tabla III). La rapidez del uso del Tricloroetileno es además un factor no desdeñable. Los valores presentan una obvia dispersión, pues no ha de olvidarse que las propiedades finales dependerán de la historia térmica y mecánica de las placas a reciclarse.

CONCLUSIONES

Valores de adherencias sobre 0,3 Kg/2,5 cm son posibles de obtener en los depósitos de cobre en placas de desecho de circuitos impresos, lo que permite reciclaje. El mordentado recomendable debe hacerse con una solución de $K_2Cr_2O_7$ 90 g/l y H_2SO_4 330 g/l durante 15 minutos, siguiendo el procedimiento enunciado usando la solución D para el cobreado catalítico y culminando con un recubrimiento galvánico de dos etapas. El proceso es económico y aconsejable.

REFERENCIAS

- <1> PINKERTON H.L. "Preparin non-conductors for Electroplating" in Modern Electroplating" 2nd, ed., F.A. Lowenheim Ed., Wiley, New York p. 604 (1963)
- <2> RUBIO FELIPE L.A. "Metalización química y electroquímica de plásticos" Revista de Metalurgia" España, Vol. 5, N° 6 p. 711-718, Nov-Dic (1969)
- <3> SAUBESTRE E.B. "Plating on Nonconductors" in Modern Electroplating. Ed. Wiley p. 647 (1974)
- <4> MANTELL C.L. "Electrochemical Engineering" McGraw Hill Book Co. Inc., New York (1960)
- <5> OMAÑA M. C. "Metalización de Plásticos-Cobreado" Tesis de grado, Ingeniería Química, Fac. de Ingeniería, U.L.A. (1986)
- <6> GOLDIE W. "Metallic Coating of Plastics" Electrochemical Publications. Hatch End, England (1986)