PATENTE DE INVENCION

Br. 19205/58.

262476

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de materiales electricamente aislantes".

==========

Solicitante: FORMICA INTERNATIONAL LIMITED, entidad Inglesa, residente en De La Rue House, 84/86 Regent Street, LONDRES Inglaterra.

==========

Este invento se refiere a procedimiento de fabricación de materiales eléctricamente aislantes provistos, con una superficie, por lo menos, en forma de plancha o lámina de metal electricamente conductor y que resultan útiles como materiales de partida para la

262476

obtención de circuítos impresos o procedimientos que implican la eliminación de partes innecesarias del metal para dejar pasos electricamente conductores de la forma deseada.

Los materiales aislantes que contienen planchas de material fibrado impregnadas con resinas termoestables, y consolidadas bajo la acción del calor y de la presión son bien conocidos como lo son estos materiales provistos en uno o en ambos lados o caras, de una plancha o lámina de metal, tal como el cobre. La trabazón del metal al material aislante, se lleva a cabo por medio de uno o más adhesivos, y la acción del calor y de la presión, y las planchas de material fibroso pueden consolidarse al mismo tiempo que se fija el metal, o pueden consolidarse antes de la aplicación del metal por un procedimiento separado.

Es necesario que entre el metal y el material aislante exista una trabazón enérgica y que el producto terminado tenga una elevada resistencia al calor, permitiendo con ello una gran variedad de usos, y una excelente tolerancia a las variables de fabricación, tales como la temperatura del baño de soldadura necesario para la termina ción y utilización den los circuitos impresos.

Se ha comprobado que si la superficie del metal que ha de sujetarse al meterial aislante se oxida previamente, se obtiene una trabazón más enérgica que la resultante cuando se usa material sin tratar. Sin embargo, cuando se emplea esta plancha oxidada, y cuando las partes o elementos del metal se eliminan por ataque

262476

químico, por ejemplo empleando cloruro férico cuando el metal es el cobre, queda una capa de óxido en la superficie superior del material aislante una vez retiradas las partes de metal. Aúnque el óxido residual no afecta necesariamente la eficiencia de funcionamiento del circuito restante, produce un resultado indeseable dado que el producto posee un aspecto oscuro, basto y sin terminar. Aúnque es posible eliminar una capa de óxido de un espesor razonable prolongando el tiempo de ataque, no es conveniente hacerlo dado que se corre el peligro de socavar las partes del metal que se desea conservar como circuito.

El objeto de este invento es proporcionar materiales aislantes con superficie metálica, en los que la trabazón entre el metal y el material aislante se consigue por medio de adhesivos y de una capa oxidada en la superficie del metal; estos materiales aislantes con superficie metálica pueden tuilizarse para obtener circuitos impresos, mediante el ataque químico con objeto de eliminar partes de metal del material aislante sobre el cual, en las zonas en que se ha retirado el metal no queda capa visible de óxido después de aplicar un procedimiento de ataque durante un tiempo suficiente para retirar las partes deseadas del metal.

De acuerdo con este invento, unmprocedimiento para la fabricación de materiales electricamente aislantes provisyos de una o más caras con una capa superficial de una plancha o lámina de metal eléctricamente conductor, del que pueden obtenerse circuitos impresos, por ataque químico de partes de la plancha o lámina, consiste en

15 NOV
262476

sujetar a una base aislante, por medio de uno o más adhesivos, una plancha o lámina de un metal electricamente conductor, plancha o lámina que previamente se trata para producir por lo menos en la superficie que ha de sujetarse al material aislante, una oxidación superficial de la superficie entera de la plancha o lámina para favorecer la trabazón, pero insuficiente para precisar para la eliminación de la parte visible de la misma, de la capa aislante, una ampliación del tiempo de ataque suficiente para dar lugar a un socavon apreciable del metal que se desea conservar.

Con preferencia, la plancha o lámina metálica se limpia antes de someterse al tratamiento de oxidación, y cuando se trata del cobre, la oxidación superficial de la cara del cobre que ha de sujetarse al material aislante es de 0,8 a 2 g. de óxido cúprico por m2. de la superficie del cobre a sujetar. Cuando en esta Memoria se hace referencia a la extensión superficial, se trata de indicar la extensión superficial de la superficie en cuestión, y no de la extensión total de esta superficie, que varía con su lisura.

Se ha comprobado que el cobre electrolíticamente depositado, tal como se recibe de la refinería, no es adecuado para la oxidación y empleo de acuerdo con este invento, dado que la capa de óxido es muy variable y desigual. Consiguientemente, se ha comprobado que este cobre ha de sumergirse en una solución de ácido clorhídrico o sulfúrico que contenga un agente de superficie activa; pueden usarse ácido a concentraciones comprendidas entre 0,5N y 4N y que contengan entre 0,01% y 1% peso/peso de un detergente. Este proceso de limpieza proporciona una

15 NOV 1960

mejora considerable y una uniformidad acusada de la película de óxido y el control de su producción se facilita de este modo.

La limpieza y el desengrasado de la superficie, es también conveniente en el caso del cobre laminado, dado que en la superficie del mismo la presencia del aceite es corriente. Este limpiado y desengrasado puede llevarse a cabo utilizando un disolvente para el aceite o grasa, o por tratamiento del cobre en un baño alcalino de desengrasado.

La oxidación de la superficie del metal puede conseguirse sumergiendo éste en una solución oxidante a una temperatura de 75º a 100ºC., durante no menos de 1 minuto. La oxidación de una superficie de cobre puede llevarse a cabo por un tratamiento de la misma con una solución acuosa de cloruro sódico o hidróxido sódico o hidróxido potásico.

El empleo de obre limpiado precisa el empleo de una solución oxidante que contenga de 4 g/litro a 9 g/litro de hidróxido sódico, y de 20 g/litro a 100 g/litro de cloruro sódico. El contenido de hidróxido sódico controla el grado de oxidación, y se ha comprobado que para fines comerciales la solución oxidante ha de contener con preferencia de 5,7 g/litro a 6,7 g/litro de hidróxido sódico y de 37 g./litro a 5og/l. de clorito sódico.

Para oxidar cobre en el grado preciso, ha de sumergirse durante no menos de 1 minuto en la solución oxidante mantenida a una temperatura de 75ºC. a su punto de ebullición (alrededor de 100ºC.) pero ha de preferirse una temperatura superior, de unos 85ºC., con objeto de

262476

reducir la evolución de vapor. Este tratamiento se adapta a la producción en cada superficie a fijar, de una capa de óxido de 0,8 a 2 g. por metro cuadrado de superficie.

El límite superior de la cantidad de óxido se establece por el hecho de que, por encima de 2 g. de óxido por metro cuadrado de superficie, quedan por lo menos trazas de óxido cuando la lámina de cobre se ataca en condiciones suficientes para eliminar las partes indeseadas de la misma. El límte inferior de 0,8 g. de óxido por metro cuadrado, está dictado por un descenso de la resistencia de desprendimiento entre la lámina y el cuerpo laminado o chapeado en el producto final. En la práctica y para la producción comercial, el peso más satisfactorio de óxido sobre la superficie granular de lámina de cobre electrolíticamente depositado, o sea, la superficie a sujetar, es de 1.1 a 1.5 g. por metro cuadrado de lámina. El peso más satisfactorio de óxido en una superficie lisa de cobre laminado a sujetar es algo inferior, con preferencia a 0,9 a 1,3 g por metro cuadrado de superficie.

El material aislante puede comprender planchas de material fibroso impregnadas con una resina sintética termoestable, previamente trabadas entre sí por la aplicación de calor y presión antes de adherir el metal a las mismas por medio del adhesivo, o bien las planchas impregnadas mencionadas pueden acoplarse con el adhesivo y la lámina metálica y todo el conjunto consolidarse sometido a la acción de calor y presión, en una operación.

El ataque químico, en el caso del cobre, puede conseguirse por tratamiento con una solución acuosa de

15 MAR
262476

cloruro férrico.

El material de impregnación utilizado, puede ser una resina termoestable tal como una resina epoxido, una resina de silicosa, una resina tipo fenol-formaldehído, una resina urea-formaldehído o una resina melamina-formaldehído.

El adhesivo puede ser una mezcla de una caucho elastómero o sintético y una resina termoestable, por ejemplo una mezcla de un copolímeto butadieno-acrilonitrilo y un condensado de formaldehído y un compuesto fenólico.

Este invento se describe a continuación con referencia a tres ejemplos.

EJEMPLO 1.

Se limpió lámina de cobre electrodepositada, con un peso de 1 onza por pie cuadrado sumergiéndola durante entre 30 y 60 segundos en ácido clorhídrico 2N que contenía 0,1% peso/peso del detergente que se vende con la marca comercial registrada "Stergone". A continuación la lámina se lavó con agua y mientras estaba todavía mojada, se sumergió durante alrededor de 2 minutos en una solución acuosa y alcalina de clorito sódico que contenía 48 g/l. de clorito sódico y 6 g/l, de hidróxido sódico, a una temperatura de entre 75º y 85º.C. La solución de clorito sódico contenía también una concentración insignificante de cloruro sódico que se hallaba presente como impureza y como producto de descomposición. La lámina se retiró luego de la solución oxidante, se lavó y luego se secó sometida a calor radiante: (se comprobó que en la superficie granular tenía 1,3 g. de óxido de cobre por metro cuadrado de lámina).

262476

La lámina seca se revistió, en su superficie aspera, solamente con el adhesivo que se vende con la marca comercial registrada "Bostik" y con la referencia nº S15.371 y que comprende una solución en metil-etil-ketona y diacetona-alcohol, de una mezcla de un copolímero butadieno-acrilonitrico y una resina anarcardo-fenólico/aldehído. El tratamiento de revestimiento produjo una capa uniforme de adhesivo y era tal que después de hacer pasar la lámina posteriormente a través de un hormo o estufa, con una temperatura máxima de trabajo de unos 120ºC., el peso de la película de adhesivo era de unos 10 g. por metro cuadrado de superficie metálica oxidada. Después de la separación del horno, la lámina se colocó, con el adhesivo hacia abajo sobre una pila de papeles impregnados con resina cresol-formaldehído de tal modo que el porcentaje de resina en el papel impregnado era de 50%, y el porcentaje de materia volátil susceptible de eliminarse en 15 minutos a 160ºC., era de el 3%. La pila se sometió luego a una presión de 70 jg/cm2, entre planchas de acero inoxidable, calentadas a 145º y mantenidas a esta temperatura durante 4o minutos, y enfriadas a la temperatura ambiente antes de eliminar la presión.

La capa de óxido de la parte superior de la lámina se eliminó por tratamiento con ácido clorhídrico diluído, en comunicación con un lavado con piedra pomez y agua; El producto, en estas condiciones, era adecuado para usarse en la obtención de un circuito impreso por las técnicas vien conocidas de ataque químico.

El producto laminado con superficie de cobre, así obtenido, tenía una buena adherencia y era resistente al

15 NOV
5 CENTIMOS 5 CTS ESPECIAL MOVIL
262476

calor. La resistencia a la separación entre el cobre y el laminado era superior a 6 libras/pulgada lineal y las muestras de una pulgada cuadrada de cobre flotantes sobre la superficie de la soldadura hundida, a 240ºC no presentaban ampollas al cabo de 10 segundos.

EJEMPLO 2.

Se colocó lámina de cobre preprarada con adhesivo como se describe en el Ejemplo 1, y con el adhesivo hacia abajo, en la parte superior de un monton constituído por una serie de hojas de tejido de vídrio impregnadas con una resina hepóxido llamada EPIKOTE 834 (EPIKOTE es una Marca Comercial Registrada) catalizada con m-fenileno diamina vendida con el nombre de EPIKURE M.P.D. (EPIKURE es una Marca Comercial Registrada).

El montón se sometió a una presión de 49 kg/cm2. entre planchas de acero inoxidable, calentadas a 160ºC. y mantenidas a esta temperatura durante 30 minutos, y enfriadas a la temperatura ambiente antes de retirar la presión. Después de retirar la capa de óxido de la cara superior de la lámina, del modo descrito en el Ejemplo 1 anterior, el material estaba en condiciones de ataque para producir un circuito impreso.

La resistencia a la separación entre el cobre y el laminado así obtenido, era superior a 8 libras por pulgada lineal, y muestras de una pulgada cuadrada en flotación con el cobre hacia abajo, sobre la superficie de soldadura fundida a 250ºC. no presentaban ampollas a los 10 segundos.

EJEMPLO 3.

Se preparó nuevamente lámina de cobre exactamente

15 NOV.

262476

igual que se ha descrito en el Ejemplo 1, y después de retirarse del horno de secado, se utilizó en la producción de un laminado, del modo siguiente:

Una pila de hojas de papel impregnadas con una resina cresol-formaldehído como se ha descrito en el ejemplo 1 se coronó por una hoja de 5 milésimas de pulgada de papel kraft sulfatado y blanqueado, impregnado con una resina fenol/cresol-formaldehído tal que la proporción de resina era 50% peso/peso y la proporción de material volátil susceptible de eliminarse en 5 minutos a 160ºC. era el 3%. Esta hoja impregnada se había revestido en la cara a sujetar a la lámina de cobre, con una solución en acetona de la resina epóxido vendida con la marca comercial registrada EPIKOTE y referencia nº 834 junto con m-fenileno diamina como catalizador. La formación de la solución era la siguiente:

EPIKOTE 834	100	partes en peso
m-fenilenodiamina	15	" " "
acetona	70	" " "

Después de revestirse con la resina epóxido, la plancha se había hecho pasar a través de un horno calentado aproximadamente a 118ºC. por aire caliente con objeto de evaporar el disolvente y de curar parcialmente las resinas epóxido y fenol/cresol-formaldehído. La plancha resultante tenía un peso de resina epóxido de unos 60 g. por m2. de aquella.

La plancha tratada con resina apóxido se coronó a continuación por la lámina oxidada y revestida de adhesivo, y todo el monton se sometió a una presión de 70 kg/cm2 entre planchas de acero inoxidable, se calentó

15 NO
262476

a 160ºC. durante 30 minutos y se enfrió a la temperatura ambiente antes de retirar la presión. Después de eliminar la capa de óxido de la parte superior de la lámina, del modo descrito en el Ejemplo 1, el material estaba en condiciones para el ataque químico con objeto de obtener un circuito impreso.

La resistencia a la separación entre el cobre y el laminado así obtenido, era superior a 8 libras por pulgada lineal, y una muestra de una pulgada cuadrada en flotación con el cobre hacia abajo, sobre la superficie de soldadura fundida a 240ºC. no presentaba ampollas al cabo de 10 segundos.

Las muestras de cada uno de los ejemplos anteriores atacadas con cloruro férrico de peso específico 1,38 durante un tiempo necesario para eliminar las partes indeseadas de la lámina, no acusaron socavado apreciable de las partes restantes, ni se encontró óxido visible que permaneciera en la superficie expuesta del laminado de la parte inferior.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los perfeccionamientos anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha nº acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia

15 NOV. 1965
262476

del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MATERIALES ELECTRICAMENTE AISLANTES"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de fabricación de materiales electricamente aislantes, caracterizado por tener una o más caras con una capa superficial de un metal electricamente conductor en forma de plancha o lámina, de la que pueden obtenerse circuitos impresos por ataque químico de partes de la lámina, y por conseguirse esto trabando a una base aislante, por medio de uno o más adhesivos, una lámina de un metal electricamente conductor y tratando previamente la lámina para producir, por lo menos sobre la superricie que ha de sujetarse al material aislante, una oxidación superficial de toda la superficie de la lámina para ayudar a la sujeción, pero insuficiente para precisar para la eliminación de la parte visible de la misma, de la capa aislante, una prolongación del tiempo de ataque suficiente para dar lugar a un socavado apreciable del metal que se desea conservar.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el material aislante comprende planchas de material fibroso impregnadas con una resina sintética termoestable, previamente trabadas entre sí por la aplicación de calor y presión antes de adherirse el metal a las mismas por medio del adhesivo.

3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el material aislante comprende planchas de material fibroso impregnadas con una resina sintética termoestable, y las planchas impregnadas se

15 NOV
262476

acoplan con el adhesivo y la lámina metálica, y todo el conjunto se consolida por la acción de calor y presión en una operación.

4ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª o 3ª caracterizado porque la resina sintética termoestable es una resina epóxido, una resina silicona, una resina tipo fenol-formaldehído, una resina urea-formaldehído o una resina melamina-formaldehído.

5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el adhesivo es una mezcla de una resina termoestable y un caucho elastómero o sintético.

6ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque el adhesivo es una mezcla de copolímero butadiano acrilonitrilo, un condensado de formaldehído y un compuesto fenólico.

7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la oxidación se logra sumergiendo la superficie del metal, durante no menos de 1 minuto, en una solución oxidante mantenida a una temperatura de 75º a 100ºC.

8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la plancha o lámina de metal electricamente conductor es de cobre que se trata para producri, por lo menos en la superficie que ha de sujetarse al material aislante, una oxidación superficial en el grado de 0,8 a 2,0 g. de óxido cuprico por m2. de la superficie de cobre.

9ª.- Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque el cobre es cobre electrolíticamente

262476

15 NOV. 5 CENTIMOS 5 CTS ESPECIAL MOVIL

depositado y en el que la oxidación superficial se produce en la proporción de 1,1 a 1,5 g. de óxido cúprico por m2. de la superficie granular de aquél, que ha de fijarse.

10ª.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque la plancha o lámina de cobre electrolíticamente depositado se lim'ia, antes de someterse al tratamiento de oxidación, por sumersión en una solución de ácido clorhídrico o sulfúrico que contenga un agente de superficie activa.

11ª.- Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque el cobre es cobre laminado y la oxidación superficial en el mismo se produce en la proporción de 0,9 a 1,3 g. de óxido cúprico por m2. en por lo menos la superficie que ha de fijarse.

12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 11ª, caracterizado porque el cobre laminado se limpia y desengrasa antes de someterse al tratamiento de oxidación.

13ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 12ª, caracterizado porque la oxidación de la superficie del cobre se consigue por tratamiento de la misma con una solución acuosa de clorito sódico o hidróxido sódico o hidróxido potásico.

14ª.- Procedimiento, según reivindicación 13ª, caracterizado porque la solución de oxidación contiene de 20 a 100 g/l. de clorito sódico y de 4 a 9 g/l. de hidróxido sódico, sumergiéndose la superficie metálica por lo menos de un minuto en la solución oxidante mantenida a una temperatura de 75º a 100ºC.

15ª.- Procedimiento, según reivindicación 14ª,

15 NOV. 1960

262476

caracterizado porque la solución oxidante contiene de 37 a 50 g./l. de clorito sódico y de 5,7 a 6,7 g/l. de hidróxido sódico; y la superficie metálica se sumerge durante no menos de 1 minuto en la solución oxidante mantenida a una temperatura de 75 a 85ºC.

16ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 15ª caracterizado porque el ataque químico se consigue por tratamiento del cobre con una solución acuosa de cloruro férrico.

17ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MATERIALES ELECTRICAMENTE AISLANTES; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 NOV. 1960

Madrid,

FORMICA INTERNATIONAL LIMITED,

P.P. J. GOMEZ ACEBO Y MODET