

356982

P.- 39.078
FR 9-67-304

Memoria descriptiva



12 SEP 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION porveinteaños

a nombre de INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Armonk, N.Y., Estados Unidos de América,

por:

**" UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MASCARAS
OPTICAS O DISEÑOS ANALOGOS "**

"Clase Internacional G03c H05k)

7-9-68



El presente invento se refiere a un sensibilizador foto-selectivo susceptible de recibir la impresión de una imagen y de catalizar el depósito químico de un metal sobre esta imagen; y a su aplicación a la fabricación de las máscaras ópticas o circuitos conductores que sirven para la elaboración de los circuitos impresos, circuitos semi-conductores, simples o integrados, etc. y a la fabricación de cualesquiera circuitos conductores sobre cualquier soporte.

En los dispositivos conocidos bajo el nombre de "circuitos integrados" o "circuitos sólidos", las propiedades características vienen determinadas en gran medida por el emplazamiento y las dimensiones de las partes metálicas aplicadas sobre los substratos. Por esta razón, la aplicación de las partes metálicas exige una precisión muy grande y las máscaras que se utilizan en tal fabricación debe tener dimensiones estables y un diseño que reproduzca fielmente el modelo a reproducir.

En la técnica anterior, se ha tropezado con el problema impuesto por el espesor mínimo de una capa de gelatina en fotografía, necesaria para obtener una buena densidad en las partes negras, indispensable para la máscara óptica, así como con el problema planteado por la búsqueda de una buena resolución, cualidad ligada a un pequeño espesor de los productos utilizados, lo que es contrario a la obtención de una buena densidad en las máscaras fotográficas y a la de una capa de espesor suficiente de "foto-reserva", de protección contra el grabado en el caso de máscaras de metal grabado.

Un objeto del presente invento es, pues,



la fabricación de máscaras ópticas.

Otro objeto del invento es la fabricación de circuitos conductores.

5 Otro objeto del invento es un producto de nominado sensibilizador foto-selectivo a la vez foto-sensible y a la vez catalizador de un depósito metálico.

10 Otro objeto del invento es la fabricación de máscaras ópticas o de circuitos conductores de una manera precisa y económica con ayuda del producto denominado sensibilizador foto-selectivo.

15 Otro objeto del invento es la obtención de máscaras ópticas o diseños análogos que posean dos cualidades fundamentales: una gran densidad de las partes negras y una gran resolución que permita obtener micro-imágenes bien definidas, con ayuda del sensibilizador foto-selectivo.

20 Otro objeto del invento es la obtención de los circuitos conductores u objetos análogos que posean dos cualidades fundamentales: una gran conductividad en las partes metalizadas y una gran resolución que permita obtener micro-circuitos bien definidos con ayuda del sensibilizador foto-selectivo.

25 Otros objetos y ventajas del invento se expondrán en la siguiente descripción.

30 Los dibujos adjuntos, a los cuales se hará referencia en la descripción, están destinados a explicar los principios de base del invento y, sobre todo, la aplicación del sensibilizador foto-selectivo a la fabricación de las máscaras ópticas, quedando entendido, sin embargo, que el invento no queda limitado exclusivamente a este



ejemplo.

Las figs. 1A, 1B, 1C muestran los cortes esquemáticos de líneas opacas respectivamente obtenidas, con la máscara fotográfica, y la máscara de metal grabado, citadas como ejemplo, y la máscara al sensibilizador foto-selectivo o SFS.

La fig. 2 es el corte esquemático de una línea metalizada de 1 micra de anchura obtenida utilizando el sensibilizador foto-selectivo.

Los procedimientos generalmente utilizados por la técnica anterior para la fabricación de las máscaras ópticas no son muy fieles y la gran precisión exigida en las técnicas modernas conduce a una fabricación costosa.

Las máscaras constituidas por una placa fotográfica revelada presentan el inconveniente de que la configuración que la misma lleva presenta un borde difuso que es reproducido en la capa de barniz foto-sensible. En efecto, cuando se obtienen líneas muy finas se tropieza con grandes dificultades con los procedimientos fotográficos para cumplir las funciones de una máscara, porque los mismos recurren a dos fenómenos contradictorios:

- por una parte, la densidad de los negros (densidad = log (opacidad) y la opacidad es igual a la relación de la intensidad incidente sobre la intensidad transmitida) exige una gelatina gruesa y muy cargada de plata metálica, y
- por otra parte, la resolución (que depende del contraste) de las imágenes, exige una gelatina muy delgada.

En la técnica anterior, se ha conseguido hacer retroceder de modo interesante los límites conoci-



dos, con las placas de "alta resolución" realizando una gelatina de 6 micras de espesor solamente, mucho más cargada con plata. Por este medio, se llega a obtener imágenes de una densidad aceptable en los negros (aproximadamente 2). Sin embargo, la tentativa, como puede verse en la fig. 1A, de producir líneas finas de 1 micra partiendo de las líneas expuestas de 1 micra (3) no es realizable, porque las zonas en que la plata ha sido reducida presentan faltas de homogeneidad en su densidad y por ello la línea opaca mínima es al menos igual a 3 micras. La opacidad se obtiene por la presencia en cantidad suficiente de granos de plata opacos (1) en suspensión en gelatina clara (2). A esta escala se ve aparecer netamente el antagonismo entre la opacidad y la falta de resolución, debidas ambas al espesor así como al carácter heterogéneo de la emulsión. La razón fundamental de este antagonismo entre contraste y resolución viene del hecho de que se trata de obtener simultáneamente luz, que provoca el efecto selectivo generador de la imagen, y el efecto de máscara generado por la opacidad. Este deseo es legítimo cuando la fotografía se utiliza con el solo fin de dar un efecto artístico. No es necesario cuando el efecto buscado es satisfacer las funciones de una máscara, es decir, de un filtro que trabaja en "todo o nada".

Una vez que se admite la imposibilidad de obtener simultáneamente la resolución y la opacidad y que se trata de crear la imagen primero y luego de hacerla opaca, el problema cambia completamente.

En el caso de la máscara de metal grabado (fig. 1B) se ha llegado a desolidarizar la creación de la



opacidad y la creación de la propia imagen. Se aplica en primer lugar sobre un sustrato transparente una capa metálica a partir de la fase vapor del metal, se enmascaran las partes de la capa metálica obtenida con ayuda de una

5 capa foto-sensible (1) y resistente a los agentes de ataque químico y, después de exposición y revelado, se retiran las partes no enmascaradas de la capa metálica con ayuda de un agente químico apropiado. Un inconveniente de este procedimiento reside en el hecho de que es preciso

10 que la imagen de producto foto-resistente pueda proteger al metal (2) del grabado químico que debe realizarse para obtener las partes transparentes. El producto foto-resistente tiene un espesor de unos 5.000 Å y el derrubio permite obtener dimensiones laterales de líneas opacas del

15 orden de 2 micras pero este derrubio es difícil de controlar y no se tiene la seguridad de que no se revela y graba el espacio comprendido entre dos líneas. Por esto es por lo que el espesor de 0,5 micras de la fig. 1B es el espesor mínimo requerido para evitar perforar la capa protectora, lo que provoca defectos de borde importantes y peligro de picaduras.

20

El procedimiento del invento evita estos inconvenientes haciendo uso de los materiales foto-sensibles actuales que permiten obtener imágenes de una extrema

25 finura y de una extrema resolución si se utilizan en capa delgada. Siendo la densidad óptica y su gradiente en el borde funciones del grueso de la capa de metal de aportación se han asociado dos procedimientos que en sí mismos no necesitan que la capa de materiales foto-sensibles

30 sea gruesa: un producto foto-sensible que cree la imagen



12

5 en una capa extremadamente delgada y una metalización química para crear la opacidad de esta imagen. Para ligar estos dos procedimientos es preciso que el producto fotosensible contenga un elemento sensibilizador que catalice el depósito metálico y esto se obtiene por el empleo del sensibilizador foto-selectivo 1 (véanse fig. 1C ó fig. 2).

10 En efecto, un depósito de metal es opaco con pequeños espesores y 2.000 Å de metal (2) bastan para crear una densidad de 4 superior a la de las emulsiones fotográficas que, no obstante, sean 20 veces más gruesas. Este depósito de metal se obtiene de ordinario por la presencia sobre un soporte de una capa extremadamente delgada de un cuerpo sensibilizador o catalizador, que en el presente invento está incluido en el sensibilizador foto-selectivo.

15 Como producto fotosensible se podrán utilizar productos normalmente solubles en la solución de revelado y que la luz polimerice o productos "negativos" o "foto-endurecidos" tales como el alcohol de polivinilo, las colas de pescado al bicromato, la goma arábiga, la albúmina, la gelatina y, en general, todos los coloides bicromatados y también los foto-polímeros tales como los productos de la Sociedad Kodak: KPR, KMER, KTRP, KOR, etc. o el betún de Judea u otros productos sintéticos cuya disposición molecular favorezca la polimerización, como el poli(metacrilato de metilo) y ciertos vidrios, cauchos, en general solubles en los hidrocarburos, alcoholes o acetonas, etc.

25 Se pueden utilizar igualmente productos normalmente insolubles en la solución de revelado y que la luz hace solubles por destrucción de los enlaces. Estos productos



tos se denominan "positivos" o "foto-destruidos", es decir, que dan directamente una imagen positiva, tales como los compuestos diazoicos.

5 Los metales que deben desempeñar la misión de sensibilizador o de catalizador del depósito metálico son bien conocidos en la técnica anterior y pueden ser el paladio, el oro, la plata, etc. o cualquier metal cuyo po-
tencial electroquímico sea más elevado por el del metal que debe ser depositado. Se utilizarán, en general, en for-
10 ma de cloruro.

Los metales que entran en las diferentes composiciones posibles del baño de depósito químico de me-
tal pueden ser el oro, la plata, el cobre, el estaño, el níquel, etc. Pero un metal que se presta bien al depósito
15 químico es el níquel utilizado en forma de sulfato y con cierta cantidad de coadyuvantes necesarios para su depósi-
to químico, como el hipofosfito.

El procedimiento del invento aplicado a la fabricación de las máscaras se efectúa de la manera siguien-
20 te: se extiende el SFS sobre un soporte dado, en una capa tanto más fina y uniforme cuanto mayor sea la resolución deseada. Se efectúa luego la impresión de la imagen toman-
do como objeto el modelo de la máscara. Luego, la placa es revelada para eliminar, ya las partes no expuestas, co-
25 mo en el caso de los productos "negativos" o "foto-endurecidos", ya las partes expuestas, como es el caso de los pro-
ductos "positivos" o "foto-destruidos". La última opera-
ción es la metalización de las partes no disueltas por el baño de revelado, gracias a la acción del sensibilizador
30 que cataliza el depósito de metal cuando se sumerge la pla-



ca en el baño de depósito químico.

Otro modo de realización del invento consiste en utilizar un producto sensibilizador del depósito de metal que sea igualmente foto-sensible, como es el caso para los bromuros de plata que dan resultados más rápidos que los mencionados anteriormente puesto que reaccionan en algunas fracciones de segundo a la exposición de luz en las zonas visibles. En este caso, el sensibilizador es eliminado químicamente en el revelado en las partes no expuestas. En este tipo de SFS, como en los otros, la obtención de una imagen visible es totalmente inútil, contrariamente a lo que se busca en la fotografía, y el sensibilizador será tanto más activo cuanto más finamente dividido esté. Además, recurriendo el SFS a un fenómeno de superficie, se pueden utilizar espesores de 100 a 200 Å. Es evidente para el experto que estas ventajas del SFS con relación a un producto fotográfico habitual residen en el hecho de que, en el invento, las dos fases, formación de la imagen y depósito del metal, son efectuadas una tras otra, contrariamente a la gelatina fotográfica, que constituye en sí misma el producto acabado después del revelado.

Para facilitar la comprensión del invento, se dá el ejemplo siguiente utilizando como SFS cloruro de paladio con alcohol de polivinilo al bicromato, que es una resina soluble y revelable con agua.

Este género de coloide al bicromato no es afectado por la presencia de sales de paladio y la capa sensibilizadora no necesita prácticamente espesor, puesto que se la obtiene de ordinario por adsorción del cloruro de paladio en la superficie del soporte. Esta condición es ex-



tremadamente favorable para la obtención de una imagen con definición y fidelidad máximas, puesto que el efecto de borde, función del espesor, es prácticamente nulo. Se obtendrá pues, partiendo de la exposición de una línea de 1 micra de anchura, por ejemplo, una línea sensibilizada de 1 micra de anchura con aproximación de 100 A². En el momento del depósito metálico, por el contrario, va a producirse un depósito lateral de valor ligeramente inferior al espesor depositado. Sabiendo que 2.000 A² de níquel son suficientes para tener una capa de densidad sensiblemente igual a 4, se puede prever un depósito lateral de 1.500 A² a cada lado de la línea, dando una anchura final de 1,3 micras. Siendo previsible este depósito lateral, puesto que es proporcional al espesor de metal depositado, es, pues, posible, corregirlo como se ve en la fig. 2.

El ejemplo siguiente se refiere a la fabricación de las máscaras ópticas para las cuales el soporte utilizado es transparente, tal como una placa de vidrio de pulido óptico por ejemplo.

EJEMPLO.-

FORMULA DEL SFS

Alcohol polivinílico 15 g

Bicromato de potasio 4 g

Cloruro de paladio 17 cc. de solución con 10 g/l de paladio metal.

Agua hasta 1.000 cc.

(pH 8, Viscosidad 3,8 cps a 20^o.)

Para obtener el SFS más homogéneo posible, conviene agitarlo durante 30 minutos y dejarlo reposar durante 1 hora aproximadamente.



La cantidad de alcohol polivinílico b...
matado indicada es función de cierta viscosidad que permi-
te obtener el espesor deseado en relación con la velocidad
centrifugación. Puede, pues, modificarse dentro de límites
muy amplios.

5

La concentración de cloruro de paladio in-
dicada puede ser modificada también ampliamente en función
del grado de cocción de la imagen del SFS después del re-
velado.

10

MODO DE OPERACION.

1a.- Después de haber limpiado el soporte se ex-
tiende el SFS con ayuda de una plataforma gi-
ratoria, a gran velocidad; luego se seca a
temperatura ambiente hasta la desaparición de
las franjas.

15

2a.- Exposición de la placa con una lámpara de ar-
co de mercurio de 200 w durante un minuto apro-
ximadamente.

3a.- Revelado en agua desionizada durante unos 5
minutos con agitación.

20

4a.- Cocción en estufa a 190a durante 15 minutos.

5a.- Metalización; si se realiza una metalización
con níquel, el depósito se efectuará en 3 mi-
nutos y la solución es la siguiente:

25

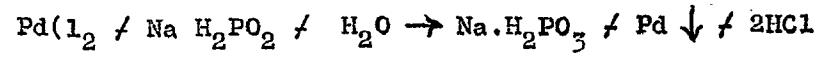
- Sulfato de níquel ($SO_4Ni, 7 H_2O$) 30 g/litro
- Hipofosfito de sodio (PO_2H_2Na, N_2O) 25 g/litro
- Citrato trisódico ($C_6H_5O_7Na_3, 5 H_2O$) 10 g/litro
- Acetato sódico ($CH_3CO_2Na, 3 H_2C$) 10 g/litro
- Acido bórico (Bo_3H_3) 3 g/litro
- Humectante 0,25 cc/litro

30



Abrillantador 5 cc/litro

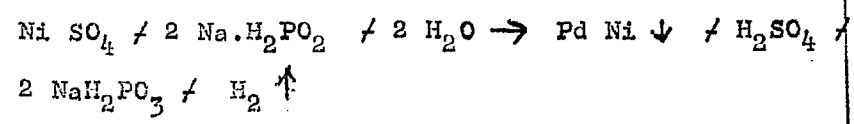
- Cuando se sumerge la imagen de SFS en la solución, se produce primero la reacción de activación,



5

La superficie se hace, pues, catalítica.

- Se produce luego la reacción de depósito del metal



10

Hay, pues, depósito químico de níquel gracias al paladio y, luego, la reacción de depósito continúa gracias a la autocatálisis del níquel.

Aún cuando una aplicación particular del SFS sea la fabricación de las máscaras ópticas, es posible utilizarlo en la fabricación de cualquier circuito conductor, tal como un micro-módulo o circuitos impresos, en cuyo caso el soporte será, por ejemplo, aislante, tal como un estratificado de papel o de vidrio con resina epoxídica, y las partes conductoras serán de un metal conductor tal como el cobre; en estas condiciones, el procedimiento del invento es particularmente interesante debido al depósito de un metal en estado puro.

15

20

Se le puede utilizar igualmente en la realización de conexiones metalizadas que atraviesen la placa de soporte de modo que sean unidas eléctricamente las dos caras y que poseen una excelente conductividad eléctrica debido a su realización simultánea con las otras partes conductoras. Se le puede utilizar también en la fabricación de las memorias magnéticas sobre película delgada o memorias de inductancia o capacidad.

25

30

Otra aplicación del SFS que utiliza el efecto

12 SEP.



to de relieve del metal depositado es la fabricación de clichés en relieve o tipográficos para imprenta y en general para las artes gráficas. Aleando un metal oleófilo a un soporte hidrófilo, o viceversa, se pueden obtener clichés litográficos. De cualquier modo, es evidente que el técnico sabrá utilizar el sensibilizador foto-selectivo en cualquier campo que se preste a su utilización.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 16 de Agosto de 1967, bajo el número 8645 AM, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento de fabricación de diseños de metalización de alto poder de resolución similares a máscaras y ópticamente densos por recubrimiento de un substrato con una capa de al menos dos componentes, la cual es fotosensible y al mismo tiempo puede actuar como catalizador en un proceso de chapeado a realizar subsiguientemente sin corriente, realizándose el diseño deseado por exposición de la capa a la luz a través de una máscara óptica,



revelándose a continuación la capa sensibilizada y some-
tiéndola a un procedimiento de chapeado sin corriente, ca-
racterizado porque los componentes fotosensibles de la ca-
pa y los que actúan como catalizador para la formación del
5 depósito metálico se emplean en una solución común.

2.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1, caracterizado porque la capa fotosensible, sobre
la que se reproduce la máscara fotográfica, es tan delga-
da que ciertamente no se consigue densidad óptica sustancial,
pero sí, en cambio, una buena resolución de los contornos
10 de la máscara, y porque se prosigue el depósito de metal
sin corriente, que tiene lugar bajo la influencia de los
componentes de la capa que actúan como catalizador, hasta
que se logra una densidad óptica suficiente.

3.- Un procedimiento según las reivindi-
caciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea para la fa-
15 bricación de máscaras metálicas.

4.- Un procedimiento según las reivindi-
caciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea para la fa-
bricación de circuitos impresos o de conexiones en cir-
20 cuitos monolíticos.

5.- Un procedimiento según las reivindi-
caciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea para la fa-
bricación de clichés tipográficos.

6.- Un procedimiento según las reivindi-
25 caciones 1 a 5, caracterizado porque el material fotosensi-
ble es normalmente soluble en el baño de revelado, pero es
insoluble en este baño después de la exposición a la luz.

7.- Un procedimiento según las reivindica-
ciones 1 a 5, caracterizado porque el material sensible a
30 la luz es un dicromato coloidal en sí conocido, incluidas



las sustancias poli(alcoholvinílico), cola de pescado, go-
ma, gelatina y albúmina.

5 8.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 6, caracterizado porque como material fotosensible se
utiliza una sustancia fotopolímera.

9.- Un procedimiento según las reivindi-
caciones 1 a 5, caracterizado porque el material fotosen-
sible es normalmente insoluble en el baño de revelado, pe-
ro soluble en éste después del revelado.

10 10.- Un procedimiento según una cualquie-
ra de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se
utiliza como catalizador una sal metálica, siendo el poten-
cial electroquímico del metal de la sal más alto que el
del metal a depositar.

15 11.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 10, caracterizado porque se utiliza como cataliza-
dor una sal de los metales oro, plata o paladio.

20 12.- Un procedimiento según cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el
metal para el baño de chapeado sin corriente contiene oro,
plata, cobre, estaño, níquel o una aleación de hierro y
níquel.

25 13.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 12, caracterizado porque se utiliza para el baño
de chapeado una solución de sulfato de níquel.

14.- "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE

MASCARAS OPTICAS O DISEÑOS ANALOGOS".



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y con los fines que se han especificado.

5

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

Madrid, 12 SEP. 1898

P. A.

Alberto de Ezabate
Escritor

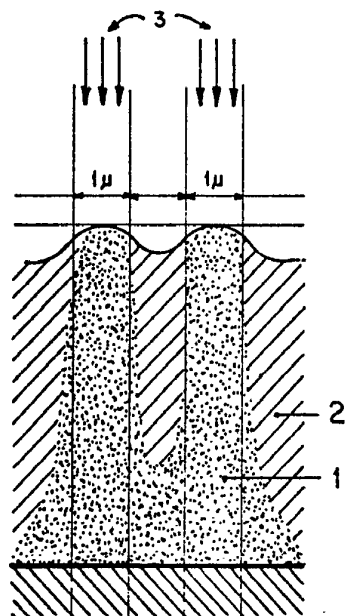


FIG.1A

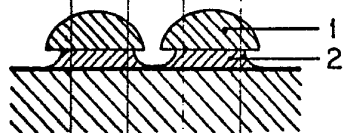


FIG.1B

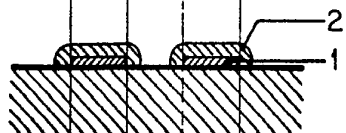


FIG.1C

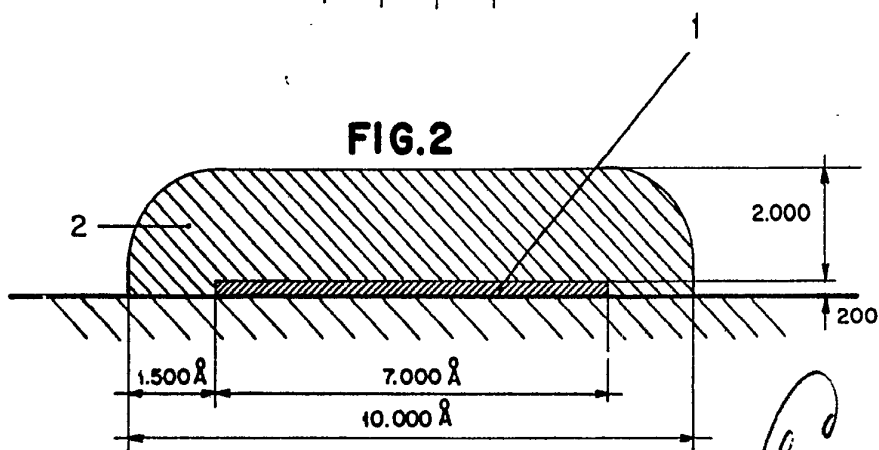


FIG.2

Erber