



SECCION TECNICA	
ACIO	H05
SUBCLASE	K

~~378055~~

No. 378.055

**378055**

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: THE RICHARDSON COMPANY

Residencia: 2700 Lake Street, Melrose Park, ILLINOIS.-  
USA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO UTIL PARA LA PREPARACION  
DE PLANCHAS DE CIRCUITO IMPRESO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense  
No. 812.900 del 2 de Abril de 1969.

MJ/S

378055

31



Extracto de la descripción

El invento se refiere a una plancha de circuito impreso con un substrato caracterizado por una superficie de polímero de hidrocarbano basada en un polímero de dieno conjugado, tal' como polímero de butadieno y un revestimiento metálico directamente unido por ejemplo por depósito sin electricidad por lo menos en una porción de la superficie del hidrocarbano. En particular, la plancha de circuito impreso está caracterizada por un substrato de hidrocarbano reforzado basado en el polímero de dieno conjugado y una unión de calidad extremadamente elevada entre el metal y la superficie del hidrocarbano. Un método de preparación de la plancha se lleva a cabo con un polímero no tratado como superficie de hidrocarbano en que, después de la etapa de metalización, la plancha es sometida a las condiciones de tratamiento para formar un substrato termo-endurecido.

El presente invento se refiere a planchas de circuito impreso que tienen un substrato con una superficie de hidrocarbano y un revestimiento metálico unido directamente por lo menos a una porción de la superficie del hidrocarbano. Más particularmente, se refiere a una plancha de circuito impreso con una superficie de hidrocarbano basada en un polímero de dieno conjugado, a un revestimiento de metal depositado sin electricidad, y a resistencias extremadamente elevadas de unión entre el metal y la superficie de hidrocarbano.

Como es conocido, las planchas de circuito impreso han pasado a ser una forma comercial importante de circuitos para la industria electrónica. En general, incluyen

378055 31



5 un revestimiento metálico según un dibujo particular que re-  
presenta un circuito o unos circuitos sujetos bien directa-  
mente o indirectamente (por ejemplo mediante adhesivos) en  
la superficie o en las superficies de un substrato no con-  
ductor de la electricidad. Muchas veces el substrato es  
rígido como en las resinas epoxi reforzadas, aunque pueda  
igualmente ser flexible como en las películas de poliéster.

10 Varias ventajas importantes han resultado de  
la utilización de las planchas de circuito impreso. Estas  
ventajas incluyen la reproductibilidad dimensional tanto de  
los elementos del circuito y de su separación física, lo que  
es particularmente importante con las frecuencias más eleva-  
das y con los circuitos miniaturizados. Igualmente, se pue-  
den combinar varias planchas para formar planchas de cir-  
cuito impreso de varias capas en forma compacta.

15 Aunque las planchas de circuito impreso conocidos han  
sido muy útiles, no han dado completa satisfacción. Con la  
utilización de frecuencias más elevadas y de circuitos mi-  
niaturizados, las propiedades eléctricas del substrato tie-  
nen una importancia cada vez más importante para el rendi-  
miento del circuito. En numerosos casos, estas propiedades  
tales como la constante dieléctrica, la conductividad su-  
perficial y el factor de potencia de disipación han de ser  
bastante reducidos y también tan constantes como sea posi-  
ble frente a los cambios de temperatura. Particularmente  
20 con las planchas de circuito impreso de varias capas, un  
factor de disipación de energía demasiado elevado puede pro-  
ducir cambios de temperatura en los substratos ocultos o re-  
cubiertos y producir cambios en las características del cir-  
cuito. Por consiguiente, el desarrollo de placas de cir-  
30

378055



quito impreso mejoradas es deseable.

En resumen, el invento está dirigido a un artículo de fabricación y más particularmente a una plancha de circuito impreso que tiene un sustrato, caracterizado por una superficie de hidrocarburo basada en un dieno conjugado, y un revestimiento metálico unido directamente por lo menos a una porción de la superficie del hidrocarburo. La plancha de circuito impreso resultante presenta comunmente una resistencia a la separación de la lámina en la unión metálica de por lo menos 0,181 kg/cm (1 libras/pulgada) en una prueba de resistencia a la separación a 90° y provee varias otras ventajas con relación a la técnica anterior.

De modo ventajoso, las planchas de circuito impreso del invento se fabrican formando una capa superficial en el sustrato de una capa de hidrocarburo insaturado basado en el polímero de dieno conjugado, grabando y sensibilizando una parte o la totalidad de la superficie, y depositando un revestimiento de metal sin electricidad en la superficie sensibilizada. De esta manera, el revestimiento metálico se une directamente a la superficie de hidrocarburo y está caracterizado por unas resistencias de unión muy eficaces. Además, las planchas en su forma final, están a menudo basadas en polímeros termoendurecidos y los productos resultantes presentan un rendimiento muy satisfactorio en las pruebas de soldadura por inmersión standard necesarias para medir la soldabilidad de los elementos del circuito.

La plancha del circuito impreso del invento incluye un sustrato caracterizado por una superficie de hidrocarburo en la que el hidrocarburo está basado en un po-

3780553



límero de dieno conjugado, y un revestimiento metálico unido directamente por lo menos a una porción de la superficie de hidrocarbano. La plancha de circuito impreso tiene la forma utilizada comunmente en la industria y puede tener una o varias aberturas que se extienden en una parte o en la totalidad de la distancia entre las superficies externas generalmente opuestas. El hidrocarbano polimérico deseado está presente por lo menos en una de las superficies de la plancha y con ventaja en todas las superficies asociadas, con la formación de los elementos del circuito.

De manera general, el substrato entero está compuesto de hidrocarbano y con ventaja de elementos de refuerzo tales como capas de papel, vidrio, etc., o agentes de relleno de vidrio u otros materiales relativamente inertes. En ciertos casos los elementos de refuerzo son tratados previamente para mejorar la unión con el polímero de hidrocarbano según se ilustra por el tratamiento previo del papel con una resina fenol-formaldehído. Los laminados de hidrocarbano compuestos de un elemento de refuerzo tal como papel tratado con fenol-formaldehído y polímero de hidrocarbano son una forma particularmente util del substrato.

El substrato puede igualmente ser formado de otros materiales de núcleo tales como sustancias fenólicas, epoxis, poliesteres, cerámicas y parecidos en la que una o varias superficies están revestidas por lo menos parcialmente, con el polímero de hidrocarbano definido. En algunos casos, un hidrocarbano termoendurecido sirve como núcleo para la aplicación ulterior de un revestimiento de hidrocarbano insaturado. Ventajosamente, este núcleo de hidrocarbano se somete a una operación de grabado para mejorar la

378055



unión entre el núcleo y el revestimiento.

La superficie de hidrocarburo del substrato es  
tá compuesta de un polímero de hidrocarburo basado en un  
dieno conjugado tal como el butadieno, el isopreno y pare-  
cidos que incluyen mezclas de estos. Con ventajas, para  
5 obtener una unión satisfactoria, el hidrocarburo está basa-  
do en un contenido molar de dieno conjugado de por lo menos  
25% y preferentemente 35-100%. Las demás unidades de hidro-  
carburo se derivan ventajosamente de vinilos tales como es-  
tireno, tolueno de vinilo, etileno, propileno y parecidos,  
10 que incluyen mezclas de éstos. Preferentemente, el hidro-  
carburo es un homopolímero de butadieno o copolímero de buta-  
dieno con estireno.

Los polímeros y copolímeros del dieno conjuga-  
do incluyen tanto formas líquidas como sólidas, tales como  
15 polímeros de butadieno y estireno al azar de injerto y en  
bloques. Se entiende que estos productos poliméricos inclú-  
yen igualmente los productos con grupos polares terminales,  
tales como polímeros terminados por hidroxí y carboxí. En  
20 numerosos casos, las formas líquidas, son particularmente  
ventajosas debido a la comodidad de aplicación en materiales  
de núcleo y su rendimiento en el producto final. En gene-  
ral, estos polímeros líquidos tienen un peso molecular de  
valor medio de aproximadamente 500-5.000 y un contenido mo-  
25 lar de estireno de aproximadamente 0-50%. A menudo, están  
igualmente caracterizados por una insaturación de vinilo de  
aproximadamente 50-90% de la insaturación total. En forma  
sólida, incluyen productos de peso molecular más elevado, o  
productos parcialmente unidos transversalmente, o copolíme-  
30 ros en bloques según se describe generalmente en la Patente

378055



de EE. UU. nº 3.265.765.

El fenómeno involucrado en el rendimiento extraordinario del hidrocarbano con relación a los elementos de circuito metálico unidos no se entiende completamente. Según se describe aquí, el hidrocarbano tanto en su forma incompletamente tratada, como en su forma termoendurecida, provee una superficie de metalización con resistencias de unión muy satisfactorias. Aunque esto no haya sido completamente determinado, se cree que la presencia de insaturación olefínica en el hidrocarbano está relacionada con el desarrollo de unas fuerzas de unión satisfactorias en las planchas de circuito impreso resultante. Por consiguiente, una cierta insaturación mínima suficiente para proveer una base para el depósito sin electricidad del metal está presente en la superficie de hidrocarbano inicial y se provee por las unidades poliméricas derivadas del dieno conjugado. Usualmente, cuando el polímero de hidrocarbano contiene los valores más bajos de unidades de butadieno, el proceso de metalización puede realizarse con ventajas en polímero incompletamente tratado y el tratamiento final puede realizarse después de que la plancha ha sido formada.

La superficie del hidrocarbano se forma en el substrato por varios métodos. En algunos casos, se aplica un hidrocarbano no tratado en el material de base como revestimiento, se metaliza con ventajas por depósito sin electricidad y se trata a continuación en el grado deseado. Este método provee una superficie que se metaliza facilmente con buenas resistencias de unión y una plancha final termoendurecida o parcialmente termoendurecida. En otros casos, se fabrica una plancha reforzada a partir de un polímero de

378055



5 hidrocarbano insaturado y de un elemento de refuerzo. En una forma parcialmente tratada, la plancha se metaliza a continuaci3n y se trata en el grado final deseado. En otros casos m1s, el hidrocarbano insaturado est1 en forma termoendurecida tratada que puede ser metalizada por dep3sito sin electricidad. Adem1s, la plancha puede fabricarse a partir de hidrocarbano en un revestimiento de fibras sint3ticas y metalizado sin tratarse para obtener un producto termoendurecido.

10 En el tratamiento total o parcial anterior, el grado de tratamiento es controlado por la selecci3n del agente de tratamiento y de la temperatura.

15 En numerosos casos, resulta ventajoso utilizar dos o m1s agentes de tratamiento o temperaturas para proveer tanto un tratamiento inicial parcial como un tratamiento final ulterior en diferentes condiciones. Los agentes de tratamiento adecuados incluyen los per3xidos org1nicos tales como se indican en el volumen 14 de la Enciclopedia de Tecnolog1a Qu1mica de Kirk - Olhmer y particularmente los que tienen temperaturas de activaci3n de 30-50°C y superiores, por vulcanizadores que contienen azufre tales como los que se utilizan comunmente con elast3meros sint3ticos o naturales, y por la utilizaci3n de irradiaci3n para generar radicales libres. Las temperaturas son usualmente del orden de 80-100°C y superiores, para proveer el tratamiento deseado.

25 Despu3s de la formaci3n de la superficie de hidrocarbano deseada, se graba y se sensibiliza la superficie del substrato. Con ventaja, se realiza el grabado con 30 1cidos fuertes tales como 1cido sulf1rico o fosf3rico con

378055



5 sustancias tales como dicromato de sodio. La importancia del grabado depende algunas veces del grado de tratamiento de la superficie de hidrocarbano como se ilustra por los Ejemplos I y III. La etapa de sensibilización se realiza con agentes reductores tales como cloruro de estaño, segui-  
do por cloruro de paladio u otros catalizadores. Queda en-  
tendido que el enmascaramiento parcial de la superficie pue-  
de realizarse antes de la etapa de grabado o de sensibili-  
zación, para limitar la modificación de la superficie donde  
10 se necesitan solamente propiedades aislantes y no propieda-  
des de circuito.

Un revestimiento metálico se aplica a continua-  
ción a la superficie sensibilizada por técnicas de depósito  
sin electricidad. Esto produce usualmente un revestimiento  
15 delgado con un espesor del orden de 0,0254 mm. (1 milésima  
de pulgada), o inferior a este valor, y reduce la extracción  
de metal ulterior durante la formación de los elementos de  
circuito. El metal aplicado es convenientemente níquel, co-  
bre, cobalto, oro u otro metal elegido, tanto por su faci-  
20 lidad de aplicación como por su rendimiento en la plancha  
de circuito final. Usualmente, el metal es un metal de  
transición con un número atómico de aproximadamente 21-79  
tal como el níquel, el cobre, el oro, la plata, el cobalto y  
parecido. Preferentemente el metal es níquel o cobre.

25 Cuando se aplica el revestimiento metálico a to-  
da la superficie de hidrocarbano, a menudo se enmascara  
parcialmente esta capa y se recubren por electrólisis las  
demás zonas para proveer una capa metálica final destinada  
al circuito. El metal elegido es igualmente un metal in-  
30 cluido en el grupo anterior de los metales de transición



378055

31 MAR

y es preferentemente cobre, plata u oro. La máscara y el metal depositado sin electricidad subyacente se sacan a continuación por técnicas conocidas.

5 La plancha resultante presenta comunmente resistencias de unión superiores a 0,181 kg/cm. (1 libra/pulgada) medida por la prueba de separación a 90° y presenta a menudo valores de 0,543 - 0,724 kg/cm. (3-4 libras/pulgada) y superiores. Por consiguiente, el rendimiento de la plancha resultante se considera como extraordinariamente sa-  
10 tisfactorio para su objeto.

Los siguientes ejemplos ilustran algunos de los modos de realización del presente invento. Conviene entender que estos se dan solamente a título ilustrativo y no pretenden definir completamente las condiciones o el  
15 alcance del invento.

#### EJEMPLO I

Se ha preparado un substrato de hidrocarbano revistiendo una lámina grabada de hidrocarbano termoendure-  
20 cido con una solución de tolueno que contiene aproximadamen-  
te 5% en peso de un copolímero de estireno-butadieno en blo-  
ques, basado aproximadamente en 23-25% en peso de estireno.  
La solución contenía igualmente 6 pph de peróxido de benzoi-  
lo para realizar el tratamiento ulterior. El producto re-  
vestido ha sido cocido al horno aproximadamente a 100°C du-  
25 rante aproximadamente 48 minutos para eliminar el solvente  
y para realizar un tratamiento parcial de revestimiento de  
hidrocarbano. A continuación se trató la plancha con un agen-  
te grabador compuesto aproximadamente de 69 por ciento en  
peso de ácido sulfúrico a 96%, 25 por ciento en peso de áci-  
30 do fosfórico a 85%, 2 por ciento en peso de dicromato de so

3780551



5 dio (dihidrato) y aproximadamente 5,0 por ciento en peso de agua. El tratamiento se realizó aproximadamente a 55°C durante 1 a 2 minutos aproximadamente. Después de enjuagarla, se trató la plancha con una solución de 10% en peso de cloruro de estaño, se lavó con agua y se sumergió en una solución en HCl de cloruro de paladio (aproximadamente 1 g./l.)

10 Se aplicó un delgado revestimiento de níquel en la superficie sensibilizada enjuagada utilizando una solución de cloruro de níquel con un agente reductor hipofosfito. El espesor era suficiente para que la superficie fuera conductora de la corriente eléctrica.

15 A continuación, se depositó por electrolisis cobre hasta un espesor de aproximadamente 0,0254 mm. (1 milésima de pulgada). La placa de revestimiento metálica resultante se calentó a continuación a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 48 minutos para eliminar el agua y completar el ciclo de tratamiento.

20 Se realizó una prueba de resistencia de separación a 90° en una muestra de la plancha termoendurecida revestida por metal, utilizando una velocidad de separación de aproximadamente 50,8 mm. por minuto (2 pulgadas) en muestras de 25,4 mm. de anchura (1 pulgada). Se obtuvieron valores de 0,905 á 1,086 kg/cm (5-6 libras/pulgada).

#### EJEMPLO II

25 Se han preparado muestras suplementarias de una plancha recubierta de metal utilizando las técnicas del ejemplo I. Las soluciones de recubrimiento contenían de 2,5 á 10% en peso de polímero de butadieno-estireno en tolueno teniendo el agente endurecedor una concentración de 6 pph, 30 aproximadamente. Las muestras de láminas revestidas por in-

378055

31



mersión después de recubrirse con metal sin electricidad, se recubrieron a continuación de cobre en espesores variables. Las muestras resultantes se sometieron a continuación a pruebas de resistencia a la soldadura por inmersión a una temperatura de 260°C (500°F), en las cuales la muestra se sumergió en soldadura y se determinó el grado de formación de ampollas y de destrucción de la unión metálica con la superficie de hidrocarbano. En la prueba, se comprobó que las muestras preparadas a partir de concentraciones de polímeros de 2,5 á 5% en peso, daban lugar a productos que pasaron con éxito la prueba de soldadura por inmersión durante 60 segundos como mínimo. En estas pruebas, el espesor de la placa de cobre en las varias muestras que superaron la prueba de soldadura por inmersión durante 60 segundos, variaba entre 0,00142 y 0,00381 milímetros (0,056 á 0,15 milésimas de pulgada).

### EJEMPLO III

Se fabricó un laminado de hidrocarbano por medio de capas de papel tratado con fenol-formaldehido que había sido saturado con un copolímero de injerto de polibutadieno y de estireno. El copolímero tenía un contenido molar de butadieno de aproximadamente 60%, una insaturación de 1,2 en el polibutadieno de aproximadamente 60-70%, y contenía un catalizador orgánico peroxi. La fabricación del laminado se realizó tratando el hidrocarbano polimérico para proveer un laminado termoendurecido.

Se limpió el laminado con una solución alcalina y a continuación se le sometió a tratamiento con una solución grabadora que contenía aproximadamente 24 por ciento en peso de ácido sulfúrico a 96%, 68 por ciento en peso de áci-

378055



5 do fosfórico a 85%, 4 por ciento en peso de dicromato de sodio (dihidrato) y 4 por ciento en peso de agua. El tratamiento se llevó a cabo aproximadamente a 79,44°C (175°F) con una agitación enérgica durante 15 a 20 minutos aproximadamente. A continuación se enjuagó la plancha y se sumergió en una solución de NaOH al 5% a una temperatura de 43°C (110°F) durante algunos minutos, se enjuagó de nuevo y se sensibilizó finalmente de la manera descrita en el ejemplo I.

10 Después de su sensibilización, se enjuagó la plancha y se revistió con una capa delgada de níquel aplicada utilizando la solución descrita en el ejemplo I. A continuación se aplicó un revestimiento electrolítico de cobre y se colocó la plancha resultante en un horno con una temperatura de 93°C (200°F) durante aproximadamente 48 minutos.

15 Se realizó una prueba de separación a 90° en una muestra de la plancha. Se obtuvieron valores de 0,543 - 0,724 kg/cm. (3-4 libras/pulgada) a una velocidad de 50,8 mm/minuto (2 pulgadas/minuto).

20 Aunque el invento haya sido descrito en conjunto con ejemplos específicos del mismo, estos tienen solamente un valor ilustrativo. Por consiguiente, los peritos en la materia podrán idear, a la luz de la descripción anterior, numerosas variantes, modificaciones y variaciones y por consiguiente se entiende que el invento abarca todas estas variantes, modificaciones y variaciones que caen dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

25 En resumen: La Patente de Invencion que se solicita deberá recaer sobre las reivindicaciones siguientes:



REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento útil para la preparación de planchas de circuito impreso que incluye las etapas que consisten en formar una capa superficial aislante eléctricamente de un polímero de hidrocarbano insaturado en un substrato en el que el polímero tiene un porcentaje molar de un dieno conjugado de 25 aproximadamente, en grabar y en sensibilizar por lo menos una porción del polímero insaturado para el depósito interior sin electricidad del metal y en depositar un recubrimiento de metal sin electricidad en la superficie sensibilizada.

10

15

2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento incluye la etapa que consiste en depositar electrolíticamente el metal sobre el revestimiento metálico.

20

3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el polímero de hidrocarbano insaturado no está tratado y el procedimiento incluye la etapa que consiste en someter la plancha de circuito impreso a condiciones que facilitan el tratamiento de la capa superficial de hidrocarbano.

25

4. El procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la capa superficial de hidrocarbano se forma fabricando un substrato reforzado de polímero de hidrocarbano insaturado.

30

5. El procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque incluye la etapa que consiste en enmascarar una porción del revestimiento metálico depositado sin electricidad antes de la etapa de recubrimiento por electrólisis.

378055

27 JUN 1970



6. El procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la porción metálica enmascarada se elimina químicamente para formar la plancha de circuito impreso.

5

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la etapa de formación de la capa superficial del polímero de hidrocarbano insaturado se realiza revistiendo por lo menos una porción de un substrato de hidrocarbano grabado con el polímero insaturado.

10

8. El procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el polímero insaturado está sometido a condiciones que facilitan su tratamiento después de que ha sido metalizado para formar una base esencialmente termoendurecida.

15

9. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO UTIL PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE CIRCUITO IMPRESO".

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de quince páginas mecanografiadas.

25

30

Madrid, 31 Marzo 1970

BERNARDO UNGRIA

P.p.