

Int. Cl.² H-05-K
F. E. 5-5-75



405371

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una Patente de Invención a nombre de:
KOLLMORGEN CORPORATION, de nacionalidad
estadounidense, domiciliada en Glen Cove,
Photocircuits Division, N.Y., (USA); por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DISE
ÑOS, ESPECIALMENTE DE DISEÑOS CONDUCTORES
DE CIRCUITOS IMPRESOS DE ACUERDO CON EL
PROCEDIMIENTO DE ACUMULACION".

-----ooo000ooo-----

El presente invento concierne a un procedimiento para la producción de diseños sobre sustratos apropiados mediante acción de radiación y el refuerzo de los mismos mediante baños que depositan metal autocatalíticamente.

5 El procedimiento es apropiado para la producción de cualesquiera imágenes sobre sustratos apropiados y especialmente para la producción de pistas conductoras de los llamados paneles de circuitos impresos. Sin limitar el invento de este modo a estos paneles, se explicarán el procedimiento y sus ventajas con
10 más detalle con ayuda de los mismos.

Usualmente, los paneles de circuitos impresos son pro-

405371



ducidos de acuerdo con el procedimiento de corrosión de láminas o de acuerdo con el llamado procedimiento de acumulación. En el primer caso se utiliza material de base revestido con cobre, cuya superficie, después de la aplicación de una máscara de corrosión apropiada, es sometida a la acción de una solución corrosiva con el fin de eliminar de este modo las zonas de la lámina de cobre no correspondientes a las pistas conductoras. En el procedimiento aditivo o de acumulación se utiliza un material de partida no revestido con cobre y sobre éste se forman las pistas conductoras de acuerdo con procedimientos conocidos mediante deposición no electrolítica de metal, por sí sola o en combinación con deposición galvánica de metal; también aquí sirve para la formación del diseño conductor una máscara de cubrición (reserva) correspondiente a este caso al diseño conductor negativo.

Las máscaras de cubrición (reserva) pueden ser producidas de diferentes modos, así, por ejemplo, según el procedimiento de impresión por transferencia (off-set) o por el procedimiento de serigrafía (estampación al cuadro) para elevadas densidades de conductores o para conductores delgados y pequeñas distancias entre éstos, es decir para diseños conductores que exigen una elevada capacidad de definición, se hace uso del llamado procedimiento de fotocopiado. En éste, la superficie del material de base es provista primero con una capa fotosensible y ésta se ilumina luego a través de un original adecuado, siendo endurecidas las zonas atacadas por la luz de la capa aplicada. En un proceso de revelado se elimina mediante un disolvente apropiado la capa en las partes no endurecidas por la luz. La capa de máscara de



405371

5 reserva remanente puede servir entonces, según el procedimiento que se ha de utilizar, o bien como máscara de reserva de corrosión para cobre en lámina o como máscara de reserva de galvanización en el procedimiento de acumulación. Después de finalizado el proceso de corrosión o de acumulación se debe retirar la capa de máscara de reserva a base de material fotosensible endurecido o se la debe eliminar de otro modo desde la superficie.

10 Una de las desventajas principales de este procedimiento consiste en que con un endurecimiento total suficiente de la capa fotosensible aparecen dificultades para su posterior eliminación, mientras que por otro lado en el caso de un endurecimiento total que facilita la eliminación, especialmente en baños de galvanización, frecuentemente puede observarse una insuficiente resistencia de la capa de máscara de reserva.

15 Otra desventaja más del procedimiento consiste en que el necesario espesor de capa del material de máscara de reserva fotosensible, a causa de la dispersión de luz que aparece en ella y del revelado irregular, produce una limitación del poder de definición máximo que se puede lograr.

20 De acuerdo con el procedimiento de la firma solicitante se ha hecho posible por primera vez constituir o acumular en un procedimiento de fotocopiado por radiación sobre substratos apropiados, una imagen real a base de núcleos metálicos reducidos, que a su vez puede ser reforzada o acumulada en capas gruesas por ejemplo de las pistas conductoras de paneles de circuitos impresos, sin que después del final de la producción de la imagen o de la acumulación de las pistas conductoras se hubiera de eliminar

25

405371



una capa de máscara de reserva o elemento similar. Mediante esta esencial simplificación del procedimiento de producción resulta no sólo una rentabilidad considerablemente acrecentada, sino también una gran seguridad en la fabricación. Además de ello el nuevo procedimiento se caracteriza por una capacidad de definición extraordinariamente elevada, que sólo está limitada por la formación de salientes, dependiente del espesor, al producir pistas conductoras de acuerdo con el procedimiento de acumulación.

5

El procedimiento de acuerdo con el invento sirve por consiguiente para la producción de diseños sobre substratos apropiados mediante acción de radiación, especialmente para la producción de paneles de circuitos impresos de acuerdo con el procedimiento de acumulación, y está caracterizado porque la superficie del substrato, en caso necesario tratada previamente de modo apropiado, es tratada con una composición que contiene al menos una sal metálica susceptible de ser reducida y un componente que es sensible a la energía de radiación utilizada; porque luego la superficie así tratada es sometida a la acción de un manantial de radiación de modo correspondiente al diseño deseado, para producir de este modo en las zonas afectadas por la radiación una imagen real del diseño deseado consistente en núcleos metálicos reducidos; y porque, después de esto, la superficie es lavada o enjuagada con el fin de eliminar de este modo la sal metálica desde las zonas que no han sido sometidas a radiación; y porque luego la superficie provista con la imagen real es sometida a la acción de un baño autocatalítico apropiado de deposición de metal, en el cual los núcleos metálicos reducidos por radiación producen

10

15

20

25



405371

5 catalíticamente la deposición no electrolítica de metal en los sectores de la superficie cubiertos por aquellos, de modo que resulte una imagen o reproducción del diseño deseado consistente en metal depositado de modo no electrolítico, cuyo espesor de metal depende del tiempo durante el que actúa el baño autocatalítico de deposición de metal.

10 De acuerdo con el presente invento, un substrato apropiado es tratado con una composición o mezcla que contiene una sal metálica susceptible de ser reducida y un componente sensible a la energía de radiación utilizada.

15 Cuando se ilumina con una radiación adecuada resulta una imagen real prácticamente no conductora, que consiste en los núcleos metálicos reducidos; si esta imagen a base de núcleos metálicos reducidos es sometida a un baño autocatalítico de deposición no electrolítica de metal, los núcleos metálicos actúan de modo catalítico sobre la deposición no electrolítica de metal, de manera que sobre ellos se deposita metal, con lo cual se produce en primer lugar un refuerzo de la imagen real por formación de una delgada película metálica. Si el proceso de deposición no
20 electrolítica de metal se prosigue durante un espacio de tiempo adecuado pueden ser producidas gruesas capas metálicas, tales como por ejemplo las pistas conductoras de circuitos impresos. El espesor de las pistas conductoras formadas depende en este caso sólo de la duración de acción del baño autocatalítico de deposición.
25 ción.

Para el procedimiento de acuerdo con el invento puede utilizarse energía de radiación de diferentes tipos, tal como por



405371

ejemplo radiación térmica, radiación luminosa en el margen visible y en el margen no visible, rayos X, rayos electrónicos y otros rayos corpusculares. En una forma de realización preferida se utiliza, en calidad de manantial de radiación, luz ultravioleta tal como es proporcionada por ejemplo mediante lámparas de vapor de mercurio.

En la realización del procedimiento es posible utilizar la imagen real acumulada a base de núcleos metálicos reducidos directamente para la formación de una capa metálica gruesa, por ejemplo en la producción de paneles de circuitos impresos. No obstante, bien sea para fines de inspección, bien sea para proteger la imagen real de núcleos metálicos contra influencias ambientales y lograr de este modo una alta capacidad de almacenamiento, es conveniente reforzar primero a ésta mediante una capa metálica delgada acumulada autocatalíticamente de modo no electrolítico.

Esto puede realizarse con extraordinaria rapidez con baños constituidos de modo apropiado; luego el revestimiento metálico aplicado sirve para provocar la deposición de metal ulterior a partir de baños de deposición autocatalíticos.

En principio se puede utilizar en calidad de sustrato cualquier material; especialmente, pueden utilizarse todos los materiales de partida conocidos para paneles de circuitos impresos.

En ciertos casos puede ser conveniente proveer a la superficie del material de partida primero con una capa favorecedora de la adherencia. Si deben utilizarse sustratos que tienen



405371

una superficie no polar y por lo tanto también son difícilmente humedecibles, de acuerdo con una forma de realización del invento, una de dichas superficies no polares es tratada en primer lugar con una solución que la hace transitoriamente polar y, por consiguiente, humedecible y a continuación de ello es sometida a la acción de un agente oxidante, que por un lado la hace polar y por otro lado la hace microporosa.

Los substratos preferidos para la producción de imágenes reales por ambos lados, por ejemplo para la producción de paneles de circuitos impresos de dos caras, son aquellos que son prácticamente impermeables a la radiación utilizada para efectuar la reducción del metal. Eventualmente, del modo de acuerdo con el invento, se puede utilizar, mezclada con el material de base o absorbida en la superficie, una sustancia que produce impermeabilidad a las radiaciones.

La mezcla o composición que contiene la sal metálica susceptible de ser reducida y el componente sensible a la energía de radiación utilizada será en general una solución de los componentes en un disolvente evaporable. Además de agua son apropiados compuestos orgánicos polares tales como alcoholes, dialcoholes, dialcohilamidas de ácido tales como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, dialcohilsulfoóxidos tales como dimetilsulfóxido, dioxano, etc., así como mezclas de los mismos.

La sal metálica reducible puede ser en general una que contenga un catión del grupo VIII o IB del Sistema Periódico. El anión puede escogerse con amplia libertad y puede ser, por ejemplo, un anión de ácido orgánico o inorgánico tal como halogenu-

405371



ros, sulfatos, nitratos, formiatos, gluconatos y acetatos. El
cación puede ser, por ejemplo, oro, plata, iridio, platino, pala
dio, rodio, cobre, níquel, cobalto y hierro en sus diferentes
etapas de oxidación; por ejemplo, son apropiadas tanto la sal
5 cuprosa como la sal cúprica, igual que la sal ferrosa y la sal
férica. Preferiblemente se utilizan sales metálicas del cuarto
período de los grupos VIII o IB, hierro, cobalto, níquel y co-
bre, y entre éstos especialmente sales de cobre o mezclas de sa-
les de cobre y de níquel.

10 El componente sensible a la energía de radiación es
uno que es hecho reaccionar por acción de la energía de radia-
ción, actuando el producto de reacción de modo reductor sobre
la sal metálica; sales apropiadas de éstas son por ejemplo sales
féricas, compuestos de dicromato, antraquinona y sus compuestos,
15 aminoácidos, tales como por ejemplo glicina y los compuestos or-
gánicos tales como por ejemplo, ácido l-ascórbico, estilbena o
compuestos de azida. En la forma de realización preferida del
invento se utiliza como tipo de radiación luz visible o ultravio-
leta; para ello son especialmente apropiadas las sales féricas,
20 dicromatos, antraquinona y sus derivados; a título de ejemplos
se citarán:

(a) Citrato férrico-amónico, citrato férrico-potásico,
oxalato férrico-amónico, oxalato férrico-sódico, tartrato férrico-
co-amónico, citrato férrico, oxalato férrico, cloruro férrico
25 y similares;

(b) Sales de bicromato de la fórmula general $Me_2CrO_3 \cdot CrO_4$
en donde Me es un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amo-



405371

nio, o amonio sustituido. Asimismo son apropiadas mezclas de las sales de bicromato con sustancias orgánicas de origen animal o vegetal, tales como gelatina, ictiocola (cola de pescado), goma arábiga, goma laca y almidón.

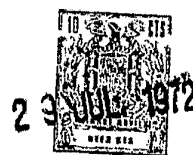
5 (c) Antraquinona y sus derivados, tales como por ejemplo: β -cloroantraquinona, β -fenilantraquinona, 2-benzoantraquinona, ácido antraquinón-2-sulfónico, ácido antraquinón-2,6-disulfónico o ácido antraquinón-2,7-disulfónico y sus sales, especialmente antraquinón-2,6-disulfonato sódico, antraquinón-2,7-disulfonato sódico o -disulfonato potésico y similares.

10 Preferiblemente la mezcla de sal metálica reducible y del componente sensible a la radiación correspondiente contiene además un agente reductor secundario, por ejemplo un compuesto orgánico que contiene nitrógeno u oxígeno. Tal adición sirve para

15 facilitar o mejorar en su rendimiento la reacción entre la energía de radiación y el compuesto sensible a ésta. Si bien en calidad de agente reductor secundario puede utilizarse en principio cualquier compuesto orgánico oxidable que pueda ser disuelto en la solución, siempre que no ataque al material de base o substrato, o no entre en reacciones secundarias indeseables con los otros

20 componentes, los agentes reductores preferidos consisten en alcoholes y polioles y entre éstos, sobre todo, en compuestos de la serie consistente en glicerina, etilénglicol, pentaeritrita, mesoeritrita, 1,3-propanol, sorbita, mannita, 1,2-butanol, pinacol, sacaro

25 sa, dextrina, polietilenglicol, lactosa, almidón, gelatina y similares. De modo especialmente preferible se utilizan glicerina, sorbita y pentaeritrita.



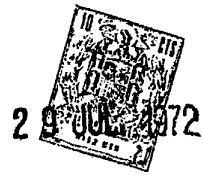
405371

Como agentes reductores secundarios son también apropiados compuestos amínicos, poliéteres, así como determinados colorantes y pigmentos, además se han de indicar aquí aldehidos tales como formaldehido, benzaldehido, acetaldehido, butiraldehido, poliamidas tales como nylon, y proteínas y gelatinas colorantes, tales como 4-dimetilaminotrifenilmetano o xantenos, tales como 3,6-bisdimetilaminoxanteno, o 3,6-bisdimetilamino-9-(2-carboxietilxanteno); poliéteres tales como etilenglicoldietiléter, tetraetilenglicoldimetiléter, alizarina, azul de ftalocianina, silicato de zirconio y similares.

De acuerdo con el invento se ha mostrado también conveniente añadir a la solución que contiene la sal metálica reducible aditivos que actúan como estabilizadores o como reforzadores/ aceleradores sobre la reducción. Mediante los aditivos reforzadores y aceleradores es posible lograr tiempos de iluminación de desde 2 segundos hasta 2 minutos (dependiendo del material de base). Algunos de los aditivos se manifiestan como útiles para aumentar o disminuir el contraste, otros aditivos sirven para acrecentar la definición o actúan como agentes contra el velado, mientras que los aditivos estabilizadores impiden un blanqueo total de la imagen real o lo retardan.

Aditivos apropiados como aceleradores son compuestos halogenados o ácidos orgánicos y mezclas de ambos. Como ejemplos se indicarán: Compuestos hidrohlogenados así como compuestos halogenados de los metales alcalinos, de los metales alcalinoterracos y de amonio o de las aminas, y entre éstos especialmente cloruro de estaño, ácido clorhídrico, bromuro de hidrógeno, clo-

405371



ruro de potasio y bromuro de potasio, además son apropiados ácidos orgánicos tales como ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y tricarboxílicos o sus sales.

5 Además de ello se ha mostrado como conveniente añadir a la solución que contiene la sal metálica reducible un agente humectante; agentes humectantes preferidos son éteres no iónicos tales como polioxiatileneteres (tal como el Tritón X 100 producido por Rohm & Haas o el producto preparado por la firma Olin Comp. con la designación 6G y 10G; estos agentes humectantes están descritos también en la memoria de patente de los Estados Unidos 3.514.293). Asimismo son utilizables de modo ventajoso también hidrocarburos fluorados tales como por ejemplo ácido perfluorodecanoico y compuestos similares, tal como son vendidos por ejemplo bajo la designación comercial FC-170 por la 3M Company.

10 La concentración de los componentes puede variar dentro de amplios límites, igual a como ocurre también con la viscosidad de la solución, dependiendo ambos parámetros del modo de la aplicación o utilización, a saber inmersión, pulverización o cualquier otro procedimiento de aplicación conocido.

20 Soluciones típicas consisten, por ejemplo, en:

Sal metálica reducible	0,5 hasta 100 g
Componentes sensibles a la radiación (pero al menos la cantidad estequiométrica referida a la sal metálica)	1,0 hasta 50 g
25 Agente reductor secundario	0 - 500 g
Reforzadores de la imagen/aceleradores/estabilizadores	0 - 2 g
Agentes humectantes	0 - 2 g
Disolvente para producir una solución de 1.000 ml.	

405371



Dependiendo del material de base o sustrato es conveniente o necesario, tal como ya se ha citado, someter a éste a un tratamiento previo.

La figura 1 muestra etapas del procedimiento para la producción de un panel de circuito impreso de acuerdo con el procedimiento del invento en el que I es limpiar material de base no revestido, II producir orificios, III activar previamente la superficie, IV oxidar la superficie, V reducir, VI eliminar activador previo y agente reductor y oxidante en exceso, VII secar, VIII contaminar la superficie y/o opacificarla, IX secar, X tratar con solución de reducción de metal sensible a la energía radiante, XI evacuar y secar, XII exponer a energía radiante a través de máscara de reserva negativa para producir imagen real, XIII enjuagar para eliminar sales no expuestas, XIV sumergir en baño metálico no electrolítico para intensificar o reforzar imagen; XV depositar de modo no electrolítico hasta el espesor deseado, XVI enjuagar, XVII curar posteriormente en horno o estufa, XVIII fabricación final, XIX recubrimiento de soldadura, XX fabricación final. La figura 2 representa de modo esquemático los productos intermedios así como el producto final en la realización del procedimiento. En A, el material de base, por ejemplo un material estratificado moldeado por compresión a base de vidrio y resina epoxídica está designado con 2. En la figura 2B el mismo material de base está representado esquemáticamente en sección después de que su superficie hubo sido previamente activada; esto puede realizarse por ejemplo, en el caso de superficies polares, por inmersión en dimetilformamida o dimetilsulfóxido o en una

405371



mezcla adecuada. En dicha figura 2B el signo 4 designa la capa superficial tratada.

La figura 2C muestra el mismo material después de que éste hubo sido sometido adicionalmente a la acción de un agente oxidante, por ejemplo ácido crómico o ácido cromosulfúrico o com-
5 puestos similares, y a continuación a la acción de un agente reductor, tal como por ejemplo formaldehído o bisulfito y hubo sido limpiado del exceso por enjuagado o lavado así como secado.

Mediante estas etapas del procedimiento resultan micro-
10 poros y una superficie altamente polar.

De acuerdo con una forma de realización del invento se ha manifestado como conveniente someter a la superficie así pre-
parada previamente a tratamiento con una sustancia que actúa como veneno o contaminante de catalizador y disminuye la actividad ca-
15 talítica de defectos superficiales tales como aristas y similares con el fin de impedir o de reducir ampliamente de este modo la incontrolada deposición no electrolítica de metal en una sub-
siguiente etapa del procedimiento. Venenos o contaminantes catalíti-
cos apropiados son preferiblemente compuestos que contienen uno
20 o varios elementos del grupo de azufre telurio, selenio, polonio y arsénico, y en calidad de compuestos especialmente preferidos se citarán 2-mercapto-benzotiazol o dibutilditiocarbamato de ní-
quel.

La figura 2D muestra nuevamente en representación es-
25 quemática el material de base en sección transversal después de que hubo sido tratado con un veneno o contaminante catalítico, estando designado este último con el signo 8.

405371



La figura 2E muestra el material de base después de que hubo sido tratado con una solución que contiene la sal metálica reducible, designando el signo 12 la capa aplicada y el signo 14 los iones metálicos Me repartidos en ella.

5 En la figura 2F se representa el material de base después de que hubo sido eliminada la solución en exceso que contenía la sal metálica reducible y la superficie hubo sido secada, y después de que un lado hubo sido sometido a través de un original adecuado al manantial de radiación. Esta etapa produce la
10 formación de una imagen real 16 que está constituida por núcleos metálicos 18; en las zonas no afectadas por la radiación, por el contrario, se mantiene la sal metálica 14 en la forma no reducida.

En la figura 2G se representa el material de base después de que la sal metálica reducible 14 hubo sido eliminada por
15 lavado desde las partes no sometidas a radiación, de manera que sólo queda la imagen real 16. Para la mejor posibilidad de reconocimiento se representó ésta en los dibujos a escala grandemente aumentada en cuanto a su espesor.

En la figura 2H se representa el estado que resulta
20 después de que la imagen real 16 hubo sido reforzada por deposición no electrolítica de metal a partir de un baño autocatalítico. En este caso los núcleos metálicos 18 que constituyen la imagen real (figura 2F) actúan como núcleos o centros catalíticos junto a los cuales se inicia la deposición no electrolítica
25 de metal; esto conduce a la formación de la película metálica 20 que refuerza la imagen real. Dado que los núcleos metálicos 18 están firmemente anclados en los microporos de la superficie, re

405371



sulta de ello el que también la película metálica 20 esté firmemente adherida.

De por sí, para el refuerzo de la imagen real puede utilizarse un baño autocatalítico usual que permita depositar una película a base de un metal del grupo IB o VIII del Sistema Periódico tal como cobre o níquel, cobalto, oro o elementos similares. No obstante se utilizarán convenientemente baños reforzadores autocatalíticos cuya composición sea especialmente apropiada para la rápida deposición de una delgada película.

En la figura 2I se representa finalmente el panel conductor terminado tal como resulta en una representación en sección transversal cuando la imagen real reforzada o intensificada con una delgada película metálica depositada de modo no electrolítico es sometida a un baño reductor para la deposición autocatalítica de metal. El espesor de la capa 22 formada de este modo es una función del tiempo de deposición. Por lo demás, se hará referencia a que se puede en principio suprimir también la etapa del refuerzo de la imagen real. En lugar de ello la imagen real 16 puede ser utilizada directamente para la acumulación de la capa superior 22 por acción de un baño de metalización autocatalítico usual. El baño reforzador para la producción de la película 20 se utilizará en la práctica siempre que o bien para fines de inspección o bien para lograr una elevada capacidad de almacenamiento intermedio antes del tratamiento posterior la imagen real 16 deba ser reforzada o estabilizada.

La imagen real 20 provista con una película de refuerzo, así como la capa superior 22 pueden ser provistas también,

405371

2



caso de que se desee, mediante procesos galvánicos, con otros
revestimientos metálicos. El procedimiento de acuerdo con el in-
vento es apropiado también especialmente para la producción de
paneles conductores o similares con orificios o ranuras o enta-
5 lladuras, cuyas paredes deben ser metalizadas en su totalidad o
deben llevar tramos o caminos conductores. Tampoco se necesita
para ello de ninguna de las soluciones catalizadoras usuales para
la deposición no electrolítica de metal. En lugar de ello, las
paredes de los orificios son tratadas igualmente con la solución
10 que contiene la sal metálica reducible y sobre las paredes de los
orificios se forma en las zonas deseadas una imagen real de la
pista conductora deseada a base de núcleos metálicos con activi-
dad catalítica. La figura 5 muestra las etapas del procedimiento
en una variante de acuerdo con el invento, en la cual primero se
15 cubre el material de base con una capa de material sintético oxi-
dable, preferiblemente con una que contiene partículas de caucho
o material sintético oxidable. En dicha figura 5, I' es limpiar
material de base no recubierto, II' recubrir con película resi-
nosa oxidable, III' producir orificios, IV' oxidar superficies,
20 V' reducir, VI' enjuagar y secar, VII' contaminar superficie y/o
opacificarla, VIII' tratar con solución de reducción de metal sen-
sible a la energía radiante, IX' evacuar y secar, X' exponer a
energía radiante a través de máscara de reserva negativa para pro-
ducir imagen real, XI' enjuagar y eliminar sales no expuestas,
25 XII' sumergir en baño metálico no electrolítico inicial para in-
tensificar imagen, XIII' recubrimiento de chapado no electrolítico
hasta el espesor deseado, XIV' enjuagar, XV' fabricación final,

405371



XVI' recubrimiento de soldadura, XVII' fabricación final.

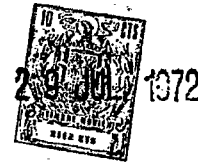
Como ejemplo de ello puede servir una aplicación de capa a base de:

	Resina epoxídica	15 g
5	Caucho de butadieno-acrilonitrilo (tamaño de partículas 10 micras)	15 g
	Diacetonalcohol	50 g
	Tolueno	50 g
	Resina de fenol-formaldehido soluble en aceite	11 g
	Gel de sílice coloidal	25 g

10 La figura 6 muestra en representación esquemática en sección, primero en A, el material de base 2, que es provisto en B con una capa superficial 24 del tipo indicado. En la figura 6C se representa el estado que resulta después de que la superficie hubo sido tratada durante 30 minutos con un agente oxidante, tal como por ejemplo una solución de 37 g de bicromato en 500 ml de agua y 500 ml de ácido sulfúrico concentrado y a continuación hubo sido neutralizada y enjuagada; los microporos formados de este modo están designados por 28 en la figura. En la figura 6D se representa el material de base después de que se hubo aplicado una capa de veneno o contaminante catalítico 8, tal como se describió para las figuras 1 y 2.

20 La figura 6E representa el material de base después de la aplicación de la solución que contenía la sal metálica reducible con los iones metálicos reducibles 14. En la figura 6F se representa el estado que se produce después de la acción de radiación

405371



ción a través de una máscara de reserva correspondiente al negativo del diseño conductor deseado, siendo transformada en las zonas iluminadas la sal metálica reducible en núcleos metálicos Me^0 , que forman una imagen real 16.

5 La figura 6G es una representación en sección transversal después de que la sal metálica 14 hubo sido eliminada por lavado desde las zonas no sometidas a radiación. En 6H el signo 20 es una delgada película de refuerzo metálica que hubo sido producida sobre la imagen real a base de núcleos metálicos catalíticamente activos mediante deposición autocatalítica de metal. Finalmente, la figura 6I representa el estado que resulta después de que se hubo producido sobre la imagen reforzada una gruesa capa metálica 22.

10 De acuerdo con el procedimiento del invento se pueden producir, por ejemplo, circuitos impresos no sólo sobre todos los materiales de base convencionales sino, por ejemplo, también sobre películas de poliimida o poliéster. Imágenes reales de acuerdo con el procedimiento del invento pueden ser formadas además también sobre diferentes mezclas de resina no endurecidas totalmente tales como por ejemplo materiales estratificados moldeados por compresión de resina fenólica que se encuentra en el estado B, pero también sobre papel, esterillas tejidas y no tejidas y fibras, madera y materiales sintéticos. En lo que sigue se explicará el invento con más detalle con ayuda de algunos ejemplos.

25

EJEMPLO I

Este se refiere a la producción de un panel conductor



405371

con las llamadas conexiones de orificios revestidos en todo su espesor sobre un material de base que en el estado de partida tiene una superficie no polar. Las diversas etapas individuales del procedimiento se representan en las figuras 3 A-J.

5 Como material de partida sirve un material estratificado moldeado por compresión de vidrio y resina epoxídica que en la figura 3A está designado con el signo 2. La figura 3B muestra el mismo material estratificado después de que éste hubo sido provisto con una perforación. Con el fin de impedir el paso de la radiación de luz ultravioleta copiadora, el material de base es sumergido en una solución de 2,2-dihidroxí-4,4-dimetosibenzofenona en cloruro de metileno. Después de secar en aire se elimina el exceso de agente absorbente de ultravioletas mediante inmersión en 1,1,1-tricloroetano.

10 La figura 3D es una representación en sección transversal del estado que resulta después de que el material de base, para la activación previa, hubo sido sumergido en una mezcla 1:1 en volumen de dimetilformamida y 1,1,1-tricloroetano a 23°C durante 1 minuto y hubo sido secada en aire. La superficie de caoa transitoriamente polar que se forma de este modo está designada con el signo 4.

15 A continuación el material de base es llevado a un baño de agente oxidante, por ejemplo ácido cromosulfúrico, es enjuagado y a continuación es sometido a la acción de una solución de agente reductor, por ejemplo una que contiene 20 g de bisulfito de sodio y 1 ml de ácido sulfúrico en 1 litro de agua. Mediante estas etapas de tratamiento la superficie se hace altamente polar

405371



y al mismo tiempo resultan en una capa superficial microporos,
que están designados por el signo 6 en la figura 3D. Caso de que
se desee, la superficie así preparada previamente puede ser pro-
vista en primer lugar con una capa de un veneno o contaminante
5 catalítico (8 en la figura 3E).

A continuación de esto, el material de base es sumergido
durante 2-5 minutos a una temperatura de 20-25°C en una solu-
ción que contiene la sal metálica reducible, la cual posee la si-
guiente composición:

10	Acetato de cobre	8 g
	Pentaeritrita	50 g
	Sorbita	60 g
	Antraquinon-2,6-disulfonato disódico	16 g
	Acido cítrico	40 g
15	Cloruro estannoso	0,8 g
	Agente humectante 6G(Olin.Corp.)	
	Paraisononilfenoxipoliglicidol, 6 moléculas de glicidol por 1 mol de grupo paranonilfenoxi	
	Agua	1 l

En la preparación de esta solución el cloruro de esta-
20 ño divalente (estannoso) y el agente humectante son añadidos sólo
después de que todos los otros componentes hubieron sido mezclados
y disueltos. El material de base tratado es secado a 50°C duran-
te 2-4 minutos. Véase la figura 3F en donde el signo 12 represen-
ta la capa de solución de sal metálica reducible.

25 El material de base así preparado previamente puede ser
almacenado durante cualquier tiempo deseado en la oscuridad o con
luz amarilla.



405371

Para el tratamiento ulterior, éste es provisto por ambos lados con diseños conductores negativos y positivos adecuados, y es sometido durante 30 segundos hasta 2 minutos a radiaciones ultravioletas de una lámpara de vapor de mercurio. La imagen real 16 que se forma de este modo, a base de núcleos de cobre metálico reducido Me^D , muestra un color desde gris hasta negro (véase la figura 6G).

Después de la iluminación, el material de base es enjuagado durante 1 minuto aproximadamente en agua, con el fin de eliminar de este modo los restos no iluminados de la sal metálica reducible, quedando conservada la imagen real 16. Dado que también las paredes de los orificios son sometidas a la radiación de ultravioletas, estas son ocupadas también con núcleos de cobre reducidos Me^D (véase figura 3H). La imagen real es a continuación reforzada y hecha eléctricamente conductora. Esto se realiza por ejemplo mediante un baño autocatalítico que deposita cobre, con la siguiente composición:

	Sulfato de cobre	15 g/l
	Hidróxido de sodio	15 g/l
20	Sal de Rochelle, tartrato sódico-potásico	15 g/l
	Formaldehido al 37%	35 ml
	Se completa con agua hasta 1 litro	

El tiempo de acción del baño es de 5 a 10 minutos, por ejemplo a una temperatura del baño de 20 a 25°C acumulándose la capa 20 (figura 3I). En este estado la imagen real está estabilizada y reforzada totalmente, de modo que se puede almacenar durante cualquier tiempo que se desee.

405371



5 Para el fin de constituir las pistas conductoras propiamente dichas, sirve por ejemplo una composición de baño, que igualmente ha sido conocida, para la deposición autocatalítica de cobre dúctil. La capa formada de este modo está designada en la figura 3J por el signo 22.

EJEMPLOS 2 y 3

10 En estos ejemplos los paneles conductores producidos de modo correspondiente al Ejemplo 1 son provistos adicionalmente con una capa de estaño de soldadura u otra capa de metal aplicada galvánicamente.

15 Para la versión provista con estaño de soldadura se realizan primero las etapas representadas en las figuras 4 A-J, que se corresponden con las etapas A-J de la figura 3. A continuación de esto, el panel conductor es introducido a 500°C en un fundente de soldadura y después de esto en un baño de soldadura a base de 60:40 de estaño:plomo. El exceso de estaño de soldadura puede ser eliminado de manera conocida, por ejemplo mediante un baño caliente de cera. La figura 4K muestra el producto final con la capa de estaño de soldadura 23.

20 Para la versión provista con una capa metálica aplicada galvánicamente se realizan en primer lugar las etapas representadas en las figuras 4 A-J. La capa de refuerzo 20 de la imagen real sirve entonces de manera usual como cátodo para la deposición galvánica de metal, por ejemplo para el cobreado, a partir de un baño de galvanización usual para ello.

25

405371



EJEMPLO 4

Este ejemplo describe la producción de un panel conductor impreso sobre un material de partida, que primero es provisto con una capa favorecedora de la adherencia. El material de partida puede ser un material estratificado moldeado por compresión de papel y fenol, que en la figura 7A se designa por el signo 2, este es provisto en una máquina recubridora con una capa 24 de un agente favorecedor de la adherencia oxidable, uno de estos agentes puede consistir por ejemplo en la siguiente mezcla:

10	Resina epoxídica	15 g
	Caucho de butadieno-acrilonitrilo	15 g
	Diacetonalcohol	50 g
	Tolueno	50 g
	Resina de fenol-formaldehido soluble en aceite	11 g
15	Gel de sílice coloidal	25 g

La figura 7B muestra el material de base en sección transversal después de la aplicación y secado de esta capa favorecedora de la adherencia y la figura 7C lo muestra después de que el material de base hubo sido provisto con una perforación.

Después del tratamiento con una solución de agente oxidante, por ejemplo una que tiene 20 g/litro de bicromato de sodio en HBF_4 al 48%, resulta la capa superficial microporosa 28 en la capa de agente favorecedor de la adherencia 24 (véase la figura 7D).

A continuación de ello el procedimiento se lleva a cabo tal como se describe en el Ejemplo 1, correspondiendo las eta

405371



pas 7E-7J a las correspondientes etapas de la figura 3.

En lugar de la composición indicada en el Ejemplo 1 de la solución sensible a la radiación que contiene la sal metálica reducible, pueden utilizarse con éxito por ejemplo las siguientes composiciones de soluciones.

5

Solución de sal metálica A

	Formiato cúprico	10 g
	Antraquinon-2,6-alcohol-disulfonato-disódico	2 g
	Glicerina	10 g
10	Agua para producir 1000 ml de solución	

Solución de sal metálica B

	Acetato de cobre	8 g
	Pentaeritrita	50 g
	Acido cítrico	40 g
15	Sal disódica del ácido antraquinón-2,6-alcoholdisulfónico	16 g
	Cloruro estannoso	0,5 g
	Agente humectante(6G de la Olin.Corp.)	1 g
	Agua para producir 1000 ml de solución	

20 Solución de sal metálica C

	Formiato de cobre divalente(cuproso)	10 g
	Sal disódica del ácido antraquinón-2,6-alcoholdisulfónico	3 g
	Glicerina	30 ml
	Acido cítrico	30 g
25	Cloruro de estaño divalente(estannoso)	1 g
	Hidrocarburo fluorado(agente humectante FC 170 de la 3-M Corporation)	0,25 g
	Agua	450 ml

405371



Solución de sal metálica D

Se preparan en primer lugar una parte a y una parte b, y luego estas soluciones parciales son mezcladas

Solución parcial a:

5	Glucomato de cobre divalente(cuproso)	15 g
	Agua	200 ml

Solución parcial b :

10	Hidrocarburo fluorado FC-170	0,1 g
	Glicerina	30 g
	Acido cítrico	30 g
	Sal disódica del ácido entraquinon- 2,6-alcohildisulfónico	2 g
	Cloruro de estaño divalente(estannoso)	1 g
	Agua	250 ml

Solución de sal metálica E y F

15 Se preparan en primer lugar las soluciones parciales a (E) o a (F) y la solución parcial b, luego se mezcla la solución parcial a (E) o la solución parcial a(F) con la solución parcial b:

Solución parcial a:

20	Acetato de cobre divalente(cuproso)	E 15 g	F -
	Nitrato de cobre divalente(cuproso)	-	15 g
	Agua		

Solución parcial b:

25	Humectante FC-170	0,25 g
	Glicerina	30 g
	Sal disódica del ácido antraquinon- 2,6-alcohildisulfónico	3 g
	Agua	250 g
	Cloruro de estaño divalente(estannoso)	1 g

405371

23



Solución de sal metálica G

Solución parcial a:

Nitrato de plata	5 g
Agua	200 g

5 Solución parcial b:

Humectante FC-170	0,25 g
Glicerina	30 g
Acido cítrico	30 g
Sal disódica del ácido antraqui- non-2,6-alcoholdisulfónico	3 g
Agua	250 g

10

Para el uso, se mezclan la solución parcial a y la solución parcial b .

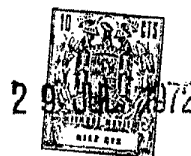
Soluciones de sal metálica H e I

	H	I
15 Acetato de cobre divalente (cuproso)	1,3 g	4 g
Sulfato férrico-amónico	3,5 g	-
Acido L-ascórbico	-	5 g
Pentaeritrita	20 g	25 g
Glicerina	16 g	-
20 Sorbita	-	30 g
Acido cítrico	10 g	20 g
Humectante 6G(olin Corp.)	0,3 g	0,5 g
Cloruro de estaño divalente (estannoso)	-	0,5 g
Agua para producir	1000 ml	1000 ml de so- lución

25 Soluciones de sal metálica J, K y L

	J	K	L
Sulfato níqueloso	6 g		
Sulfato cobaltoso		6 g	
Sulfato ferroso			6 g
Pentaeritrita	50 g	50 g	50 g
30 Sorbita	60 g	60 g	60 g

405371



	Glicerina	10 ml	10 ml	10 ml
	Acido cítrico	40 g	40 g	40 g
5	Sal disódica del ácido antraquinon-1,6-alcohol-disulfónico	16 g	16 g	16 g
	Cloruro de estaño divalente (estannoso)	1 g	1 g	1 g
	Humectante 6G (Olin Corp.)	1 g	1 g	1 g
	Agua para producir	1000 ml	1000 ml	1000 ml de solución
10	Solución de sal metálica	M		
	Nitrato de plata	1 g		
	Acetona para producir	1000 ml de solución.		

15 Tal como se deduce de los ejemplos de soluciones de sal metálica, éstas contienen convenientemente agente reductor secundario, agente reforzador, agente acelerador y estabilizadores así como humectantes. El ejemplo M muestra por otro lado la solución más sencilla de una sal metálica reducible de acuerdo con el invento.

N O T A

20 Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la producción de diseños, especialmente de diseños conductores de circuitos impresos de acuerdo con el procedimiento de acumulación, caracterizado porque la superficie del subtrato, en caso necesario tratada previamente de modo apropiado, es tratada con una composición que contiene al menos una sal de un metal susceptible de ser reducida y un componente que es sensible a la energía de radiación utilizada; porque

405371

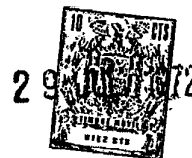


luego la superficie así tratada es sometida a la acción del ma-
nancial de radiación de modo correspondiente al diseño deseado
para producir de este modo en las zonas afectadas por la radia-
ción una imagen real del diseño deseado consistente en núcleos
5 metálicos reducidos; y porque después de esto la superficie es
lavada o enjuagada con el fin de eliminar de este modo la sal me-
tálica desde las zonas que no han sido sometidas a radiación; y
porque luego la superficie provista con la imagen real es some-
tida a la acción de un baño autocatalítico apropiado de deposi-
10 ción de metal, en el cual los núcleos metálicos reducidos por ra-
diación producen catalíticamente la deposición no electrolítica
de metal en los sectores de la superficie cubiertos por aquellos,
de modo que resulta una imagen del diseño deseado consistente en
metal depositado de modo no electrolítico, cuyo espesor de metal
15 depende del tiempo durante el que actúa el baño autocatalítico
de deposición.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque la imagen real formada por acción de radiación es
reforzada por acción de un baño de metalización autocatalítico
20 que deposita con rapidez una delgada película sobre los núcleos
metálicos formados y al mismo tiempo es estabilizada contra las
influencias ambientales durante el almacenamiento.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones anterior-
res, caracterizado porque la composición a base de sal metálica
25 y componente sensible a la radiación contiene un agente reductor
secundario.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones anterior-



405371

res, caracterizado porque el agente reductor secundario es un compuesto hidroxílico orgánico, preferiblemente un alcohol o poliol del grupo de glicerina, sorbita, pentaeritrita o una mezcla de éstos.

5 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente sensible a la radiación es sensible a luz visible o ultravioleta y entra dentro del grupo de las sales férricas, compuestos de dicromato, sales de entraquinona, glicina, ácido L-ascórbico o compuestos de azida.


10 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal metálica susceptible de ser reducida es una sal de cobre, níquel, cobalto o hierro, o una mezcla de éstas sales.

15 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición que contiene la sal metálica contiene además un agente acelerador para la reducción a metal.

20 8.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente acelerador es un compuesto halogenado o un ácido orgánico o una mezcla de éstos.

25 9.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente acelerador es un bromuro o cloruro soluble de hidrógeno, estaño, plata, paladio, oro, mercurio, cobalto, níquel, zinc y hierro, o una mezcla de los mismos.

10.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente acelerador es un ácido mo





405371

nocarboxílico, dicarboxílico o tricarboxílico o una sal de éstos.

11.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición que contiene la sal metálica contiene además un agente humectante, preferiblemente un agente humectante no ionógeno.

12.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie del substrato, al menos en las zonas en las que no se desea ninguna deposición no electrolítica de metal, es tratada con un agente que disminuye la actividad catalítica de lugares defectuosos de la superficie, el cual agente es preferiblemente un compuesto que contiene uno o varios elementos del grupo de azufre, telurio, selenio, polonio o arsénico.

13.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto es 2-mercaptobenzotiazol o dibutilditiocarbamato de níquel.

14.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la producción de diseños, especialmente paneles de circuitos impresos sobre substratos con superficies no polares, se establece que la superficie es tratada primero con una solución que la hace transitoriamente polar; y que la solución así preparada es sometida luego a la acción de agente oxidante; y a continuación después del tratamiento con un agente reductor es liberado de restos del agente oxidante y del agente reductor; y que la superficie es tratada a continuación con la solución que contiene sal metálica, es sometida a la acción de un manantial de radiación y es provista con una capa

29



405371

metálica en las zonas sometidas a radiación en un baño que deposita un metal autocatalítico.

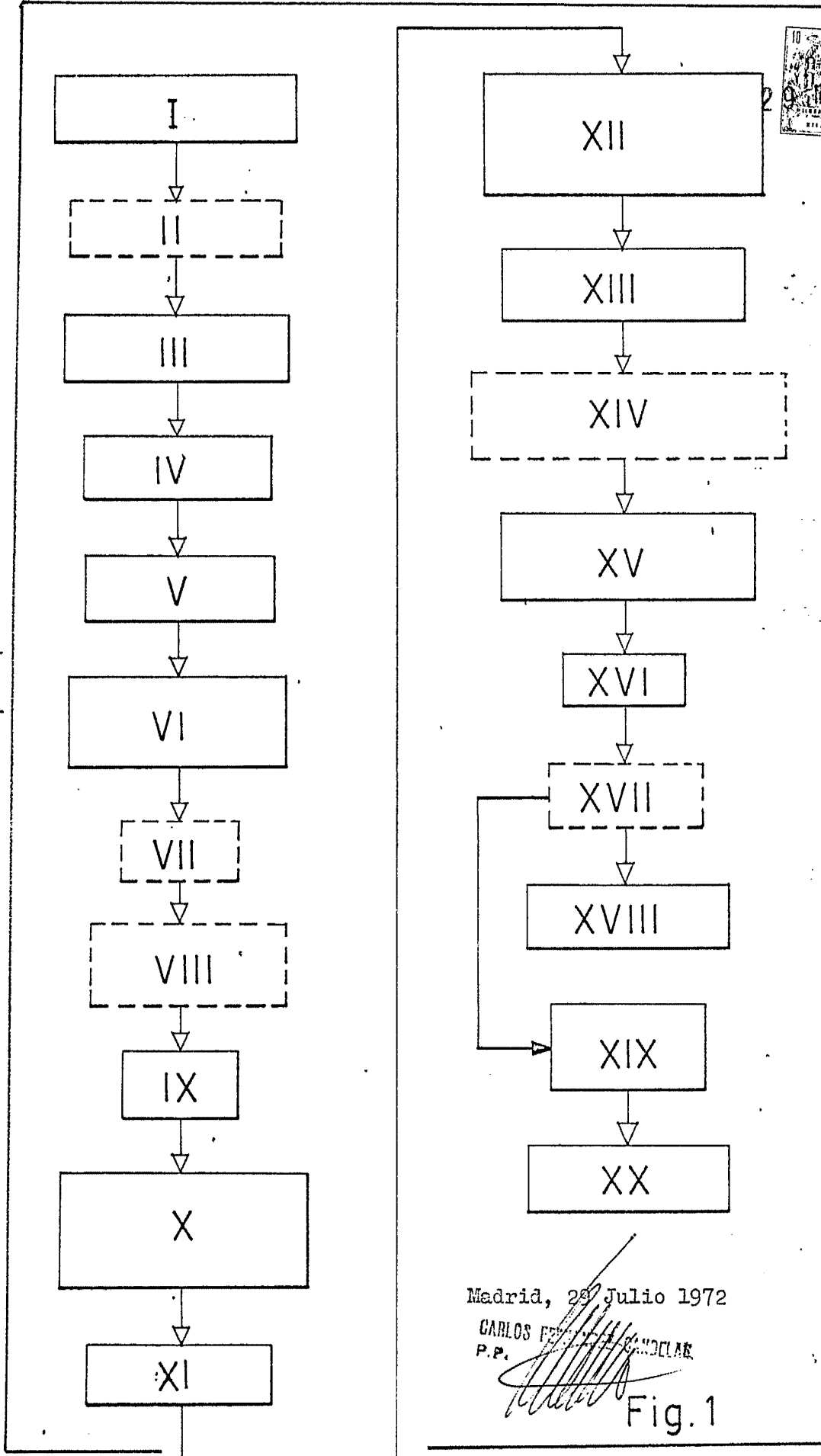
5 15.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las superficies de orificios, ranuras y similares son tratadas con la composición que contiene una sal metálica susceptible de ser reducida por ejemplo una de dichas soluciones, y además son tratadas de acuerdo con el invento sometiendo a la totalidad o a partes de las paredes de orificios a la acción de un manantial de radiación y a continuación son provistas con una capa metálica depositada autocatalíticamente.

10 16.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DISEÑOS, ESPECIALMENTE DE DISEÑOS CONDUCTORES DE CIRCUITOS IMPRESOS DE ACUERDO CON EL PROCEDIMIENTO DE ACUMULACION".

15 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 29 JUL 1972

CARLOS FERRAZ BANDRES
P.P.

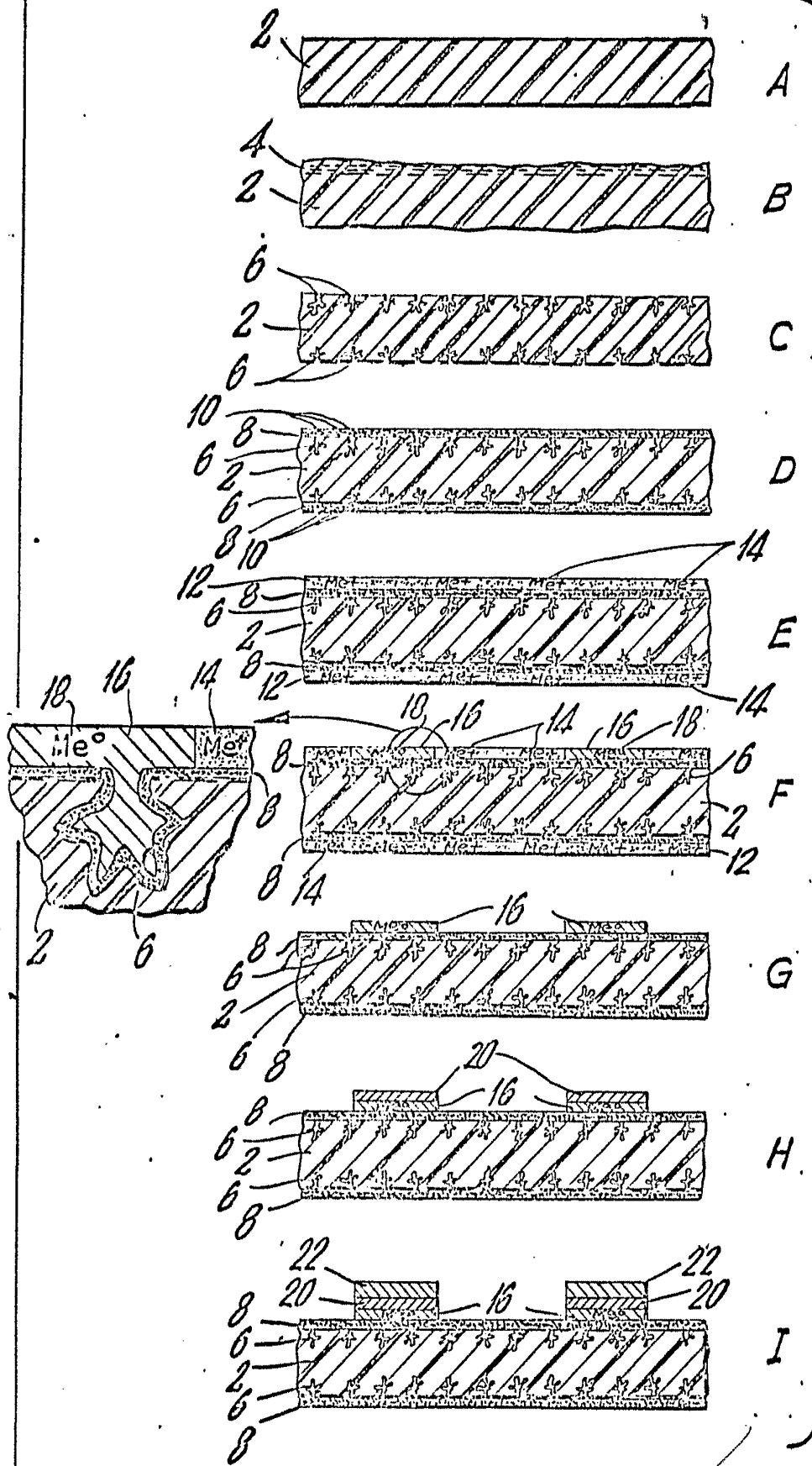


Escala variable

Madrid, 29 Julio 1972

CARLOS FERRER CANDELA
P.P.

Fig.1



Escala variable

Madrid, 29 Julio 1972

FIG. 2

405371

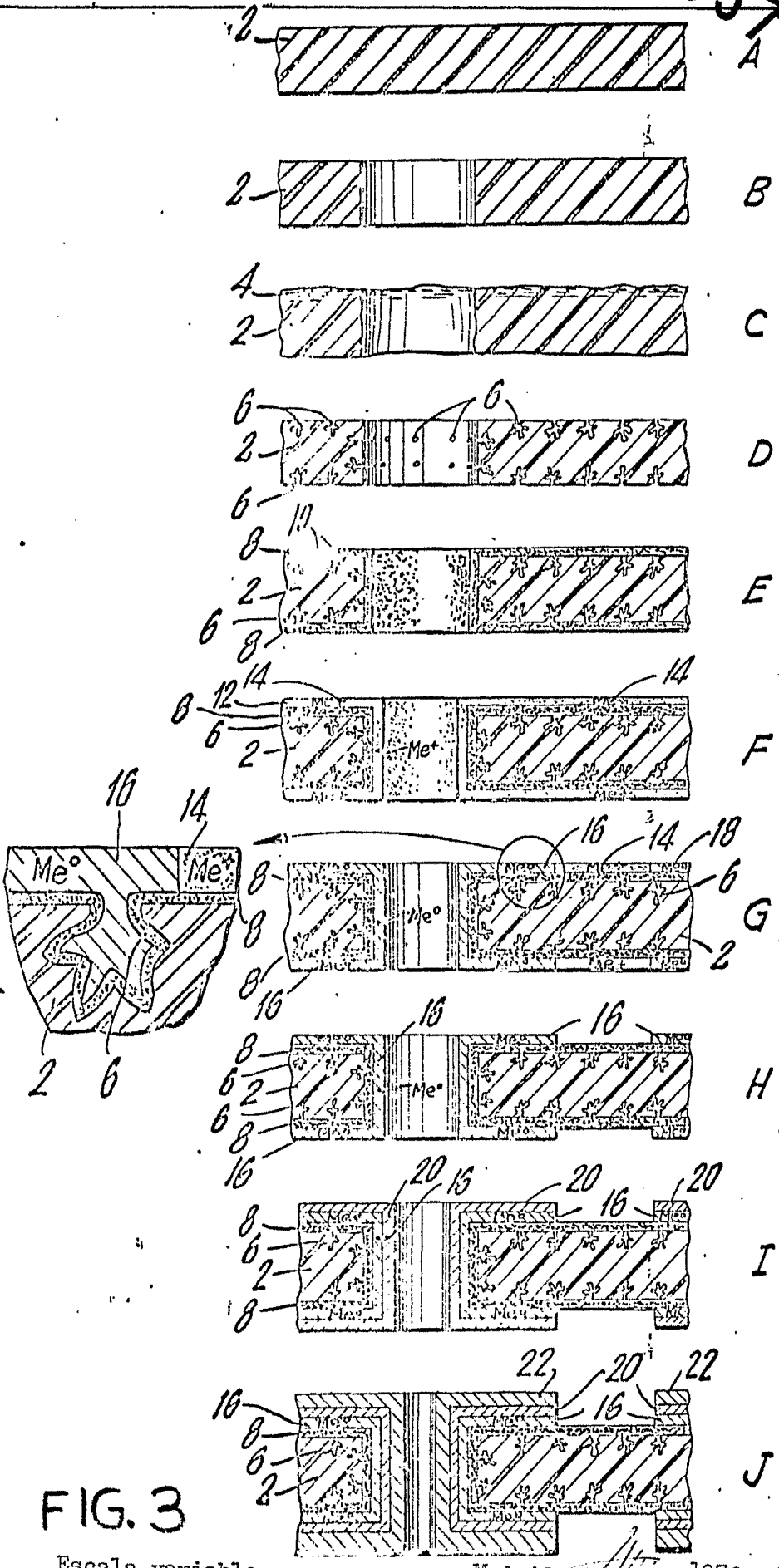


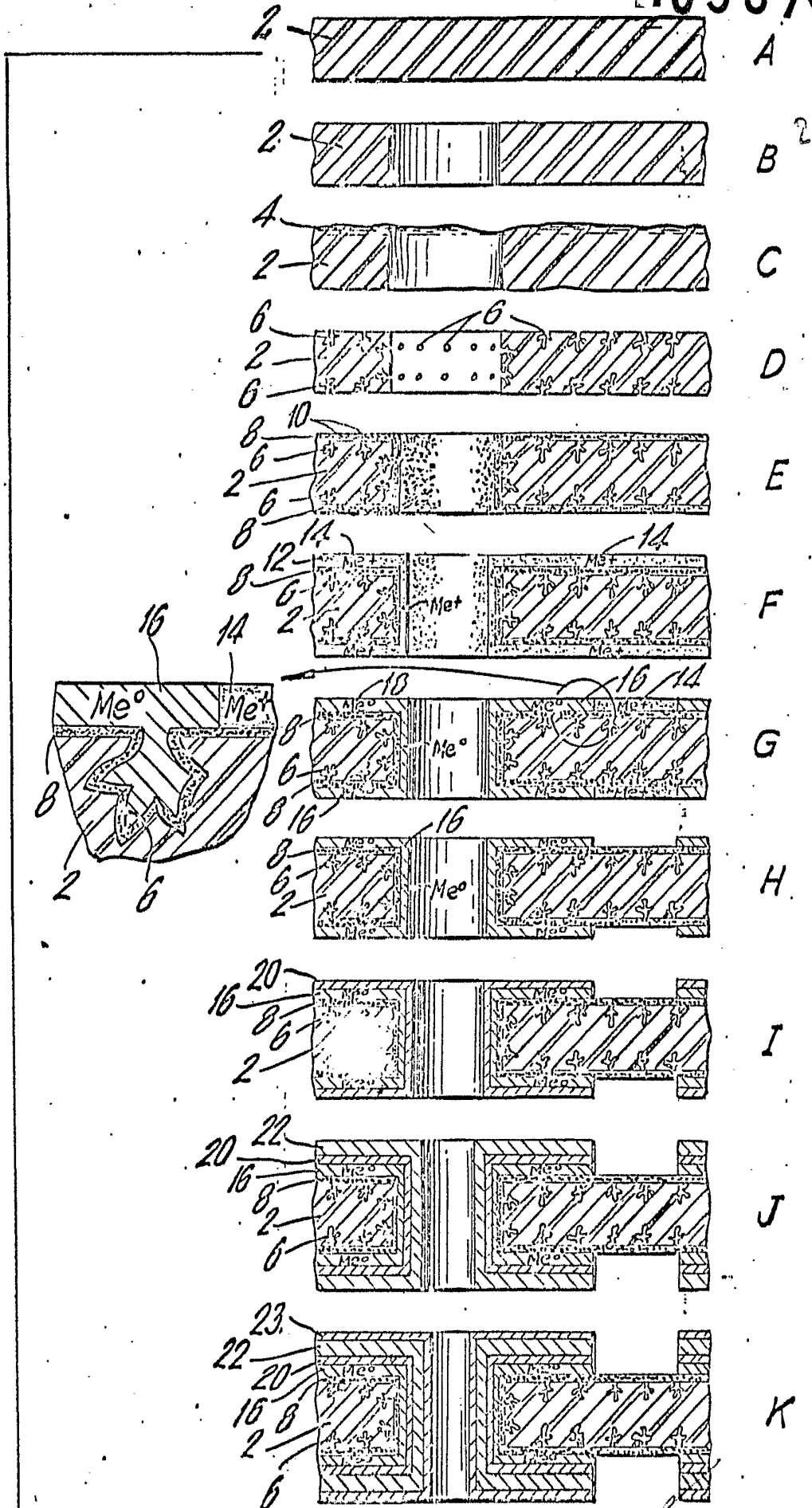
FIG. 3

Escala variable

Madrid, 29 Junio 1972

CARLOS FERNANDEZ GONZALEZ

Handwritten signature



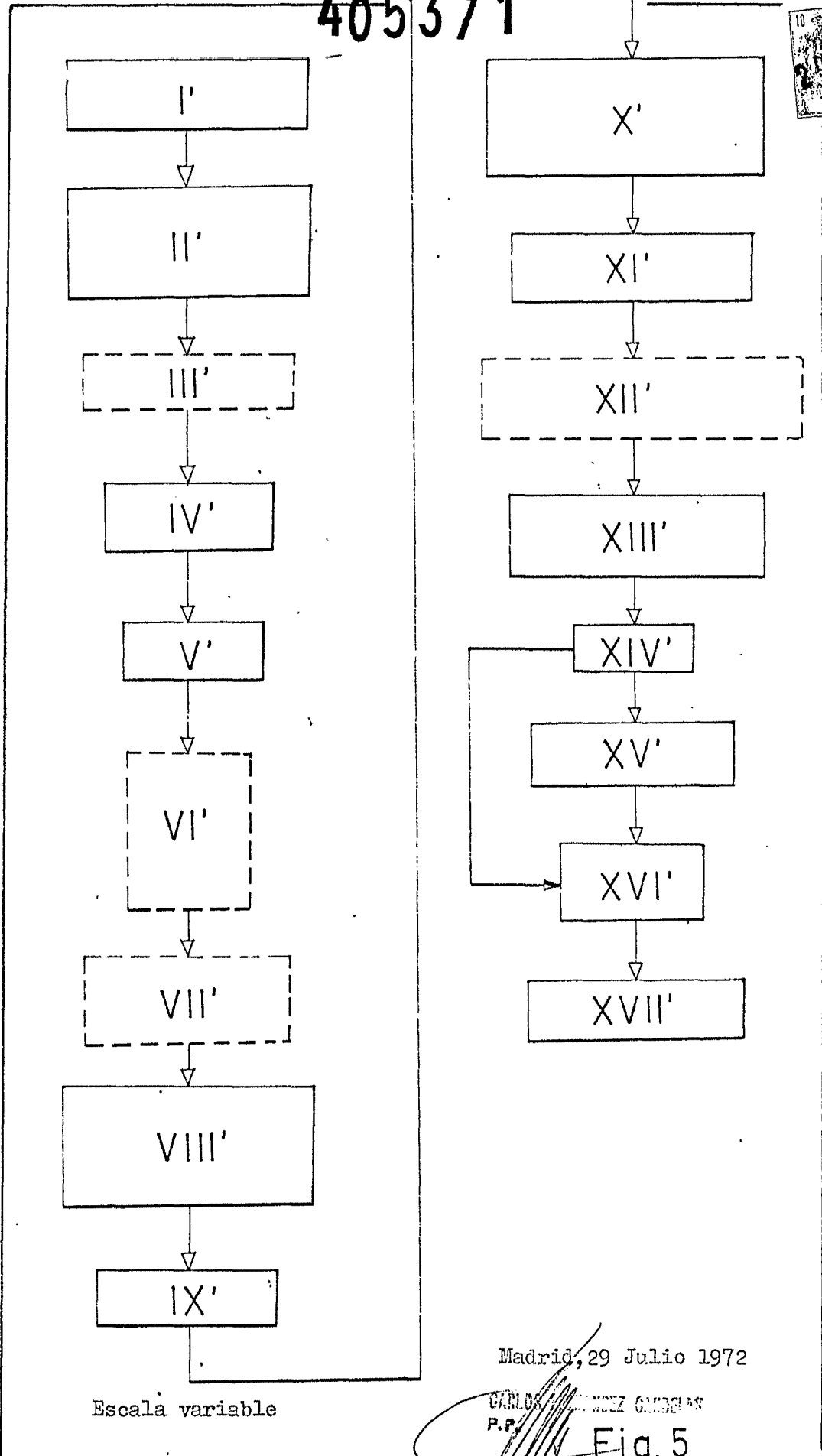
Escala variable.

Madrid, 29 Julio 1972

FIG. 4

CARLOS
 P. S. YNEZ CAJAL

405371



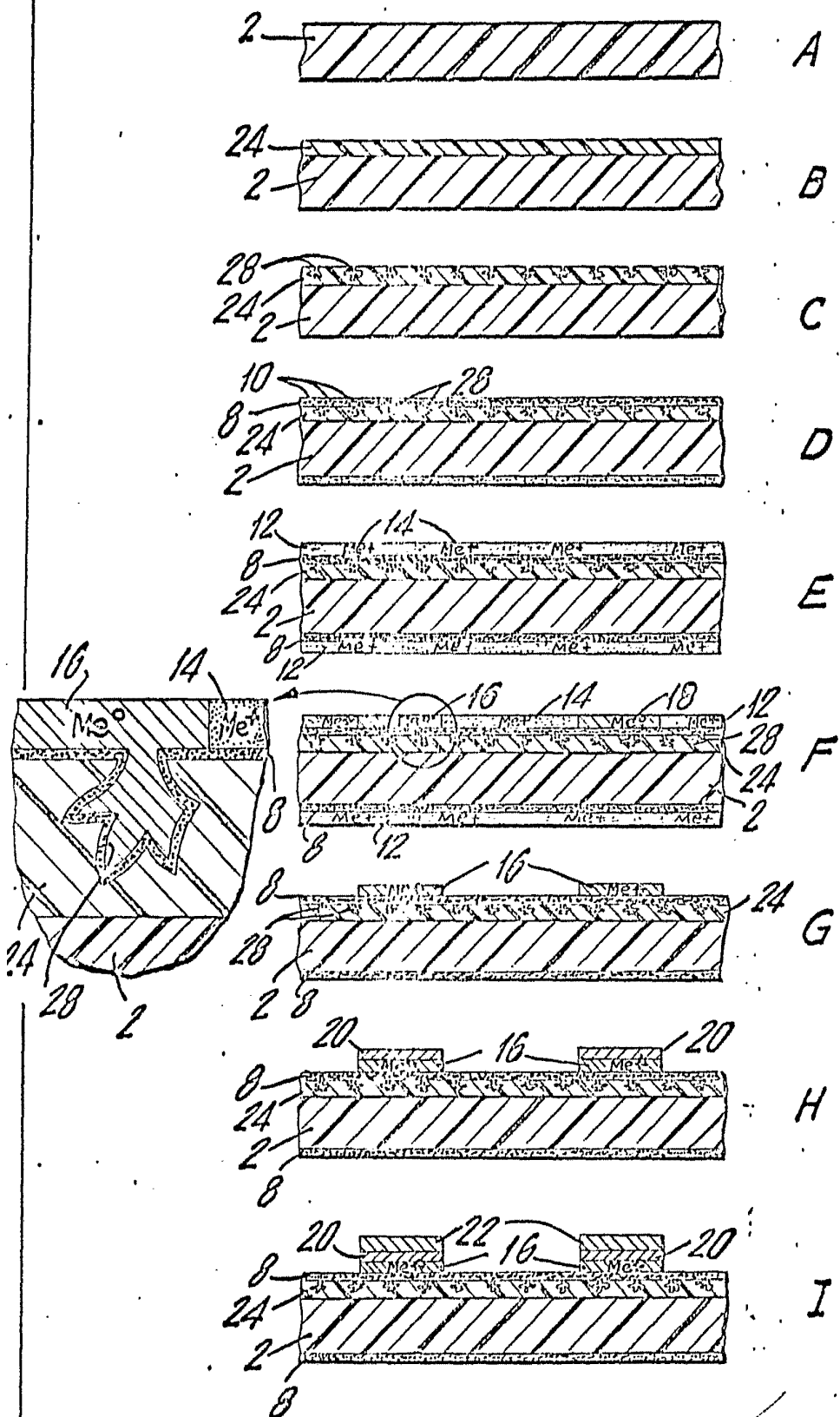
Escala variable

Madrid, 29 Julio 1972

CARLOS GARCIA GARCIA
P.F.

Fig. 5

405371

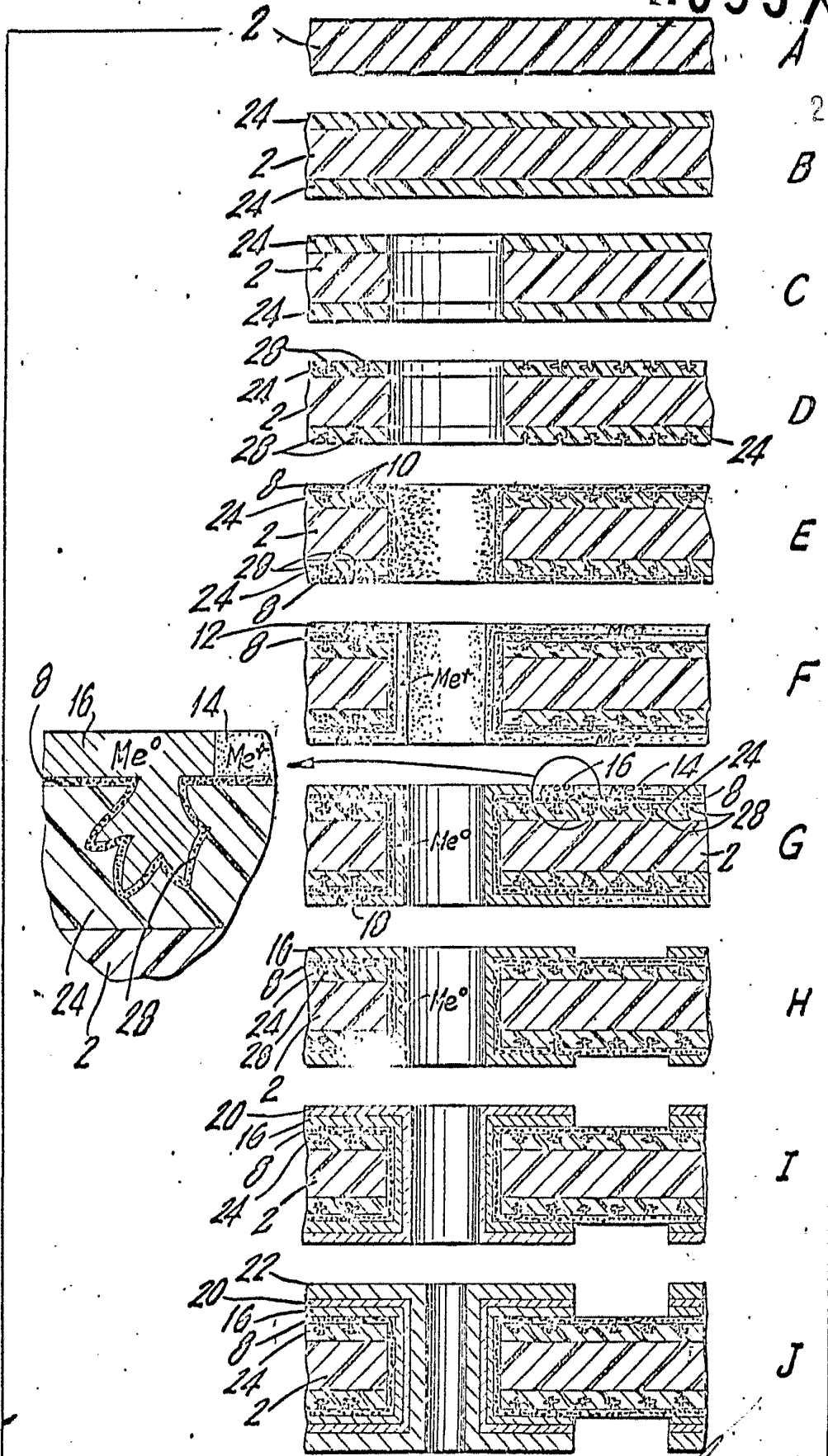


Escala variable

Madrid, 29 Julio 1972

FIG. 6

Handwritten signature and stamp at the bottom right of the page.



Escala variable

Madrid, 29 Julio 1972

P. 2.

FIG. 7