

418164



24 AUG 1973

CASE 3-8365+

Int. Cl.:	H05K 1/086//G03C
-----------	------------------

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

418164

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CIRCUITOS DE IMPRESOS DE VARIAS CARAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La preparación de circuitos impresos de varias capas (multilayers) se ha visto enfrentada en el pasado a considerables dificultades de técnica industrial. Por estos motivos, también las propiedades de estos circuitos de varias capas dejan mucho que desear. Un método para construir tales placas conductoras de varias capas, que hoy se usa la mayoría de las veces en la técnica de fabricación, consiste en prensar unos sobre otros los preregs o laminados de capa delgada, forrados de cobre, que contienen ya la imagen conductora prevista para la capa correspondiente. Las hojas ad

5.

10.



24 20 1974

- hesivas y laminados que se emplean son muy delgados y forman las capas de materia aislante entre los diversos planos conductores. Después de originadas las placas conductoras de varias capas, se establecen, mediante perforaciones y
5.           contactación consecutiva a través de estas perforaciones, las uniones de conducción y los puntos de contacto entre las diversas capas. Se han hecho ya las más diversas propuestas de mejora para evitar las dificultades que en esto se presentan, como formación de grietas en la capa de contacto
10.           y en las capas intermedias y efectos de deslaminación al soldar o a causa de los cambios de temperatura. El procedimiento que se aplica actualmente en la técnica está constituido en esencia por los pasos individuales siguientes:
- Primeramente se recubre con una laca fotorresistente el laminado de capa delgada, forrado de cobre por ambos lados y que normalmente está en gran parte endurecido, pero que no debe estar endurecido del todo. Esta laca, que puede ser una laca negativa o una laca positiva, se cubre con una máscara correspondiente y se expone. En el caso de
15.           la laca negativa, a continuación se excluyen por lavado con un revelador los lugares no expuestos. En el caso de una laca positiva, se excluyen por lavado los lugares expuestos, mientras que los lugares no expuestos se emplean en la operación ulterior como resistencia al mordiente. Las capas
20.           de resina reveladas que quedan sirven como resistencia para el cobre en la operación consecutiva de mordentado. Después de excluir el cobre por mordentado, se origina la imagen conductora deseada, sobre la cual está prendida la laca fotocáusticorresistente. En el caso de la laca positiva, el
- 25.

418164

- 3 -



procedimiento se desarrolla correspondientemente a la inversa.

- Las lacas fotorresistentes corrientes en el comercio, que en parte se ofrecen también en forma de película, suelen tener sin embargo propiedades defectuosas de la materia aislante, mala adherencia y mala resistencia térmica. Por lo tanto, se las ha de excluir antes de que pueda preñarse sobre este primer estrato del circuito de varias capas otro prepreg más. La exclusión se realiza atacando estas lacas resistentes con disolventes orgánicos muy agresivos (stripping) y a menudo con recursos mecánicos (cepillos, etc.). Esta operación del stripping lesiona con mucha frecuencia la superficie de la resina sintética que se ha empleado para formar el laminado. Muy a menudo quedan también residuos de disolvente, después de haberse laminado encima las otras capas de prepreg en el circuito de varias capas, por lo cual es necesario más tarde templar éste y tratarlo cuidadosamente en vacío, ya que de otro modo se suelen originar luego, en la soldadura consecutivas grietas y otros defectos.

- Objeto de este invento es pues un procedimiento con el cual pueden evitarse estas desventajas. El procedimiento de este invento para la fabricación de circuitos impresos de varias capas por recubrimiento con un material fotosensible de hojas de soporte que presentan capas metálicas mordentables, exposición del material fotosensible a través de una imagen negativa de las hojas transparentes que presentan los trazos conductores que se han de crear, revelado con un disolvente orgánico, lo que hace que se disuelvan las partes

418164



- no expuestas del material fotosensible, tratamiento de las capas metálicas con un líquido cáustico y prensado de la estructura para formar un circuito de varias capas, se caracteriza por emplearse como material fotosensible un material orgánico que contiene un compuesto con grupos epoxídicos y grupos endurecibles por medio de rayos electromagnéticos,
5. por someterse las partes de la capa fotosensible endurecidas previamente por la exposición a un tratamiento térmico ulterior con empleo de un endurecedor que actúe en caliente, lo que hace que estas partes se acaben de endurecer, y por disponerlas sobre las hojas de soporte.
- 10.

En concepto de compuesto con grupos epoxídicos termoendurecibles y con grupos endurecibles por medio de rayos electromagnéticos se emplea convenientemente un compuesto con 0,1 a 3,0, y preferentemente con 0,4 a 1,0, equivalentes de grupos epoxídicos por kg. Por molécula la resina contiene con ventaja alrededor de dos grupos epoxídicos.

15.

El prensado de las diversas hojas de soporte recubiertas y tratadas se realiza con ventaja intercalando hojas adhesivas o bien hojas de prepregs, particularmente de prepregs constituidos por un tejido de vidrio impregnado con una resina epoxídica y un endurecedor para resinas epoxídicas.

20.

En el caso de emplearse capas cobertoras, las capas cobertoras forradas de metal del circuito de varias capas se proveen, después de la compresión, de un material fotosensible, se exponen conforme a imagen, se revelan y se tratan con un líquido cáustico.

25.

De preferencia, el material fotosensible contiene

418164



también un endurecedor para las resinas epoxídicas que actúe en caliente.

5. Son material fotosensible las materias que se modifican químicamente por irradiación electromagnética. En consecuencia la expresión "exposición" significa la acción de rayos electromagnéticos sobre el material. Particularmente eficaces son los rayos de la longitud de onda de 200 a 600 milimicras.

10. La exposición puede realizarse con luz solar, lámparas de arco de carbón o lámparas de xenón. Son ventajosas las lámparas de mercurio de alta presión o las lámparas de haluro metálico con potencia de 10 a 10000 vatios, y particularmente de 400 a 5000 vatios, que actúan por tiempo desde algunos segundos hasta 20 minutos a distancia de 5 a 10 cm.

15. En concepto de materiales de soporte para el metal mordentable que se ha de recubrir se emplean de preferencia hojas de papel o tejidos de vidrio impregnados con resina epoxídica. Estos materiales de soporte o laminados presentan buenas propiedades eléctricas y mecánicas. Sobre todo los tejidos de vidrio impregnados con resinas epoxídicas proporcionan laminados que satisfacen las máximas exigencias en las propiedades eléctricas y mecánicas, tal como se plantean hoy días en la electrónica industrial y de los aparatos para aviación, lo mismo que en la construcción de computadoras. Las exigencias principales para muchos aparatos de la navegación aérea y del espacio, por ejemplo, son el volumen más pequeño posible y el peso mínimo de los circuitos. Valiéndose del procedimiento de este invento, se está

418164



capacitado para construir industrialmente circuitos de varias capas que pueden resistir altos esfuerzos térmicos, climáticos, mecánicos y eléctricos.

5. En concepto de capa metálica mordentable que se aplica a los materiales de soporte entra en cuenta sobre todo el cobre; se trata en particular de hojas de cobre electrolítico de la mayor pureza, en diferentes espesores de forrado, por ejemplo de 10 a 500 milimicras y especialmente de 15 a 100 milimicras.

10. En concepto de líquidos cáusticos entran en cuenta todos los agentes corrientes en el comercio; por ejemplo, las soluciones de cloruro férrico y de persulfato amónico. El mordentado se realiza ventajosamente con una solución al 40% de  $FeCl_3$ , a 40°C y durante 5 a 7 minutos, o con una solución al 30% de  $(NH_4)_2S_2O_8$ , a la misma temperatura y durante 10 a 15 minutos.

15. En concepto de líquido revelador se emplea un disolvente orgánico (o una mezcla de disolventes de esta clase) que disuelva la capa no expuesta, pero no la capa de plástico expuesta. Los disolventes de esta índole son ya familiares al experto; por ejemplo, la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, el éter monoetílico de glicol, el éter monoetílico de figlicol, el acetato de etilglicol, el trimetilciclohexaneno, la ciclohexanona y asimismo las mezclas de tales disolventes.

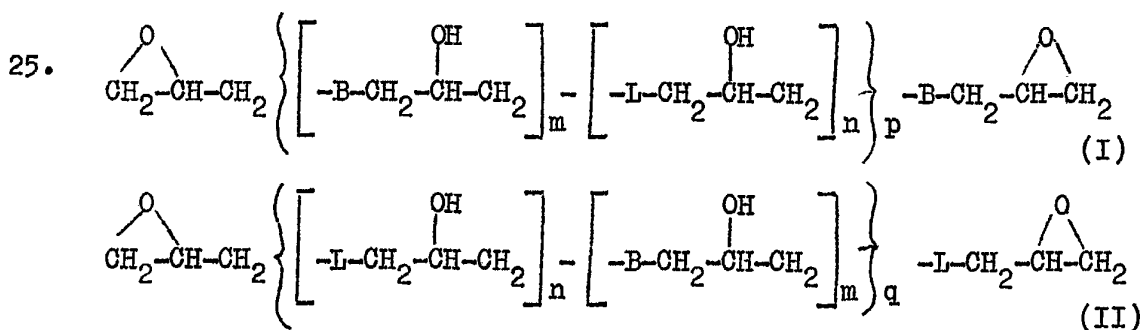
20. Los compuestos con grupos epoxídicos y grupos fotosensibles son en parte conocidos; por ejemplo, por las patentes norteamericanas 3.410.824, 3.295.974 y 3.278.305. Sin embargo, no se habían descrito su empleo para la fabricación



- de circuitos impresos ni el reendurecimiento para lograr mayor estabilidad. Aparte de estos compuestos conocidos, pueden utilizarse también con ventaja para el procedimiento de este invento sus preaductos con los endurecedores usuales
5. (como anhídridos de ácido o poliaminas) provistos de grupos epoxídicos. Variando el tipo y la cantidad de los poliepóxidos y los compuestos fotosensibles empleados como materias de partida pueden prepararse todas las clases que se deseen de compuestos provistos de grupos epoxídicos en los que los
10. grupos fotosensibles estén establecidos terminalmente en la cadena polimérica o contenidos como cadenas laterales. El contenido de grupos epoxídicos puede variar dentro de amplios límites; por ejemplo, desde 0,10 equivalentes/kg hasta 3 equivalentes/kg. De preferencia, los compuestos presentan un peso molecular medio entre 5000 y 8000 (promedio ponderal).
- 15.

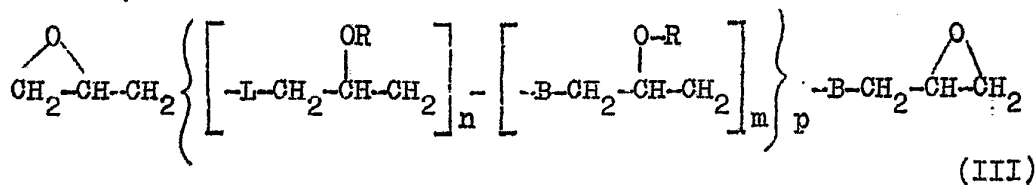
- Los compuestos epoxídicos en que se fundan estos compuestos pueden pertenecer a las más diversas clases. Pueden estar estructurados, por ejemplo, a base de bisfenol A,
20. novolacas, hidantoínas, uracilos e isocianuratos.

Por ejemplo, en el caso de los compuestos fotosensibles con grupos epoxídicos se trata de compuestos que corresponden a las fórmulas generales siguientes:



418164

24 AGO 1973



5. donde
- m significa 0, 1, 2 ó 3;
  - n, p y q independientemente uno de otro, significan 1, 2 ó 3;
  - B significa un radical alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico; y
  - L significa un grupo fotosensible, que contiene preferentemente un grupo de chalcona, o bien significa un grupo de esta índole que no contiene en una cadena lateral el enlace doble fotorreticulable.
15. Los radicales R significan átomos de hidrógeno, que en parte pueden estar reemplazados por un radical que presente un grupo fotosensible.
- La preparación de estos compuestos se efectúa por los métodos ya conocidos; por ejemplo, mediante reacción,
20. en las más diversas proporciones molares, de compuestos provistos de dos o más grupos de epóxido con compuestos que presenten grupos fotosensibles y a lo menos un grupo, pero de preferencia dos grupos, reactivos con los grupos de epóxido. El número de los grupos reticulables es entonces tan grande
25. que, después de la irradiación, la reticulación queda tan avanzada que la laca que se origina, preendurecida por la fotorreticulación, resiste suficientemente durante el proceso de revelado a los disolventes que se emplean y durante el proceso de mordentado consecutivo presenta estabilidad su

418164



ficiente contra los cáusticos utilizados.

- Las resinas epoxídicas según el esquema formulístico I se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar por el procedimiento de avance, hasta que el producto de la reacción contiene todavía, tal como se ha indicado antes, de 0,1 a 3,0 equivalentes de epóxido por kg, una resina epoxídica con un contenido de grupos de epóxido de 3,0 a 5,5 equivalentes por kg (obtenida por reacción de un bisfenol con epiclorohidrina) con un bisfenol que contenga grupos fotosensibles.
- 5.
10. Los productos según el esquema formulístico II se obtienen, por ejemplo, preparando primeramente una resina epoxídica que se origina por reacción de un bisfenol provisto de grupos fotoendurecibles con epiclorohidrina. Luego se hace reaccionar todavía esta resina, por avance (preprolongación), con un bisfenol normal, hasta que el producto de la reacción contenga asimismo de 0,1 a 3,0 equivalentes de epóxido por kg.
- 15.
20. También puede recurrirse en el procedimiento de este invento a mezclas de productos según los esquemas formulísticos I + II, que se originan por mixturación física o bien que se han preparado por avance de una resina epoxídica, estructurada exclusivamente a base de epiclorohidrina y bisfenol con grupos fotoendurecibles, y una resina epoxídica estructurada a base de un bisfenol con epiclorohidrina, con un bisfenol que contenga grupos fotoendurecibles o un bisfenol ordinario, o de la mezcla de ambas. Por último, pueden emplearse mezclas físicas de productos según los esquemas formulísticos I y II que se hayan estructurado con empleo de diversos bisfenoles provistos de grupos fotosensibles.
- 25.

418164



Los grupos "I" pueden en todo caso ser también mezclas de bisfenoles que contengan grupos fotoendurecibles.

En todos los casos pueden utilizarse de manera apropiada como ruptores de cadena, en el avance, monofenoles que contengan grupos fotoendurecibles, o bien monofenoles ordinarios.

5.

Los productos según el esquema formulístico III se obtienen, por ejemplo, empleando una resina epoxídica según la fórmula I ó II y haciendo reaccionar en parte por transesterificación sus grupos hidroxílicos libres, con empleo de un éster que contenga grupos fotorreticulables. Para ello se utiliza de manera conocida éster metílico (por ejemplo, el éster metílico del ácido cinámico) en exceso y se actúa a temperaturas de 100 a 150°C con empleo de catalizadores apropiados.

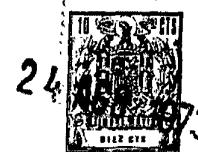
10.

15.

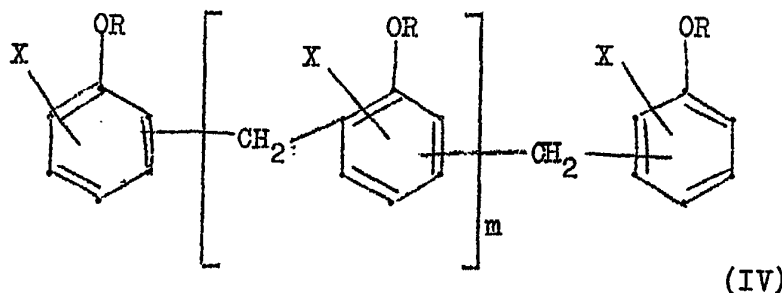
Además de las resinas epoxídicas preparadas por avance en los cuadros formulísticos I, II y III, pueden utilizarse también en el procedimiento de este invento, otros compuestos de epóxido. Sin embargo, la proporción de los grupos de epóxido respecto a los grupos fotorreticulables debe ser entonces siempre tal que después de la fotorreticulación se conserven las propiedades que se han descrito antes y sea posible una reticulación térmica de los grupos de epóxido. Por ejemplo, pueden emplearse éteres glicidílicos de novolaca en los que el grupo glicidílico esté reaccionado parcialmente por un radical fotoendurecible (cuadro formulístico IV).

20.

25.



5.



donde

- m significa 0 ó un número entero (de preferencia, po valor de 1 a 10);
10. X significa hidrógeno o un radical alifático (por ejemplo, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono); y
- R significa el grupo glicidílico o un radical que contiene un grupo fotosensible L',
15. además de que la proporción del número de grupos L' respecto al número de grupos glicidílicos puede variar dentro de amplios límites.
- En particular, X significa hidrógeno o el grupo metílico.
20. Ahora bien, a las resinas epoxídicas fotorreticulables que se han descrito se añaden normalmente agentes en endurecedores. Sin embargo, éstos deben siempre estar acomodados al endurecedor que se emplea para el endurecimiento de las resinas epoxídicas contenidas en las hojas adhesivas,
25. En principio pueden emplearse todos los endurecedores que son posibles para la preparación de prepregs.

A las resinas fotosensibles pueden añadirse pequeñas cantidades de sensibilizadores que permitan disminuir el tiempo de exposición o utilizar fuentes de luz de menor po-



tencia. En general, son desventajosas las adiciones monomoleculares de estabilizadores, sensibilizadores y otros aditivos no poliméricos en los que exista el riesgo de que queden como impureza monomolecular en la resina reticulada, sobre todo cuando han de añadirse en concentraciones elevadas. Las resinas epoxídicas fotoendurecibles utilizadas para el procedimiento de este invento prescinden en gran medida de estas materias aditivas, porque la concentración en grupos fotorreticulables puede mantenerse limitada y porque no se necesita la reticulación completa de las capas de laca por la fotopolimerización.

La reticulación de la resina que se presenta después de la exposición está entonces tan avanzada que la laca resultante no se ha vuelto todavía plenamente insoluble e infusible. Los grupos de epóxido que se hallan en la laca pueden, en el prensado que se realiza más tarde con otra capa más de hoja adhesiva o respectivamente de prepreg, experimentar una reticulación con la resina epoxídica utilizada para estructurar este material. En tal caso debe existir todavía en la resina epoxídica empleada para estructurar esta hoja de soporte un número suficiente de grupos reactivos para la reticulación de los grupos epoxídicos de la laca de resistencia, o bien, de preferencia, debe estar ya añadida previamente en la laca de resistencia la cantidad de endurecedor necesaria para la reticulación de los grupos epoxídicos de la laca de resistencia. En tal caso, el endurecedor que se halla en la laca de resistencia fotorreticulable debe ser compatible con el material endurecible que se haya empleado para el endurecimiento de la resina de la hoja adhesiva.

418164



5. Después de la exposición y el revelado de la laca fotosensibilizable de resina epoxídica, partes de la capa metálica quedan expuestas al proceso de corrosión, después de realizado el cual se origina sobre la hoja de soporte la imagen conductora.

10. Al prensar los diversos prepregs y capas conductoras para formar el circuito de varias capas (laminado multilayer), se origina entre las diversas capas conductoras una capa aislante homogénea, que carece de porciones volátiles y que no presenta detrimento alguno a causa del proceso de rectificación, ahora superfluo. Ciertamente es que se había propuesto ya antes emplear materias aislantes fotoendurecibles que quedaban asimismo en el circuito de varias capas. Pero en los procedimientos de este tipo se trataba solamente de una estructuración parcial de multicapas. Al mismo tiempo se citan resinas fotoendurecibles que se han preparado por esterificación de resinas epoxídicas (DOS 1.937.508). Estas resinas, sin embargo, se reticulan considerablemente durante la exposición. Los circuitos de varias capas preparados con ellas no tienen las altas propiedades térmicas y mecánicas que son necesarias en la técnica. Estas resinas son pues inutilizables para el procedimiento conforme al invento, dado que no pueden ser reendurecidas térmicamente y en consecuencia carecen de la estabilidad térmica necesaria. Además, estas resinas de éster epoxídico (normalmente se trata de policinamatos de resina epoxídica) deben estratificarse con mucho cuidado y requieren la adición de inhibidores de la polimerización para asegurar propiedades constantes después de la estratificación. Se ha demostrado

15.

20.

25.



que las lacas fotosensibles empleadas para el procedimiento conforme a este invento presentan, después del reendurecimiento térmico, excelente adherencia, aún al cobre no tratado previamente y a los materiales de base usuales. Por otra

5. parte, proporcionan las primerísimas cualidades de resistencia térmica y mecánica de las resinas epoxídicas de laminación empleadas para preparar los materiales de base, de modo que se las puede emplear también como lacas protectoras, pero especialmente como lacas de soldadura.

10. El lacado o respectivamente el recubrimiento se efectúa por los métodos ordinarios, como, por ejemplo, mediante centrifugación, inmersión, rociadura, etc.

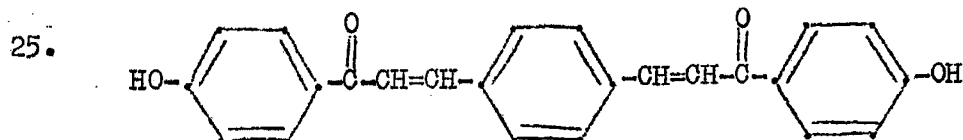
En los ejemplos A a F que siguen, se describe la preparación de algunas lacas fotosensibles. En estos ejemplos

15. las partes significan parte en peso.

#### EJEMPLO A

En un matraz de reacción provisto de termómetro, agitador y refrigerador se calientan 13,2 partes de una resina epoxídica a base de éter bis-glicidílico de bisfenol A (la cual tiene un contenido de grupos epoxídicos de 5,4 equivalentes/kg), 11,1 partes del compuesto fotosensible de la fórmula

#### Fórmula V



418164



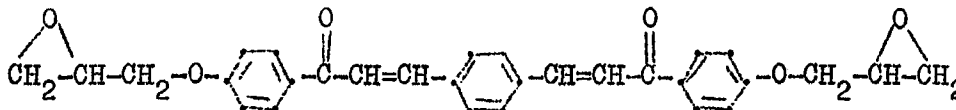
5. y 0,1 parte de bromuro de tetraetilamonio como catalizador, junto con 24,3 partes de 1-acetoxi-2-etoxi-etano. La mezcla, mantenida bajo nitrógeno, se calienta hasta 140°C y se deja a esta temperatura hasta que una muestra de ella presenta un contenido de grupos epoxídicos de 0,50 equivalentes por kg de resina (sin disolvente). Luego se enfría la mezcla hasta unos 100° C y se la diluye con 32,0 g de ciclohexanona.

10. El producto A resultante corresponde a un compuesto del tipo de la fórmula I.

EJEMPLO B

De la misma manera que se ha descrito en A, se dejan hervir en reflujo 3,80 partes de bisfenol A, 9,64 partes del bis-epóxido fotosensible de la fórmula

15. Fórmula VI



20.

y 0,1 parte de bromuro de tetraetilamonio junto con 100 partes de dimetilformamida, hasta que una muestra presenta un contenido de grupos epoxídicos de 0,39 equivalentes por kg. de resina.

25. Este producto B corresponde a un compuesto del tipo de la fórmula II.

EJEMPLO C

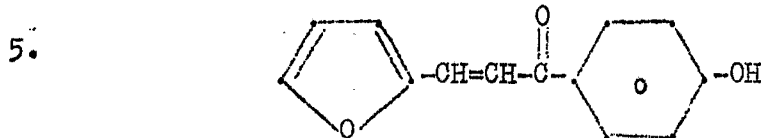
Se calientan a 110° C 54,8 partes de una novolaca de epóxido-fenol (de un contenido de grupos epoxídicos de

418164



5,6 equivalentes/kg) 42,8 partes del monofenol fotosensible de la fórmula

Fórmula VII



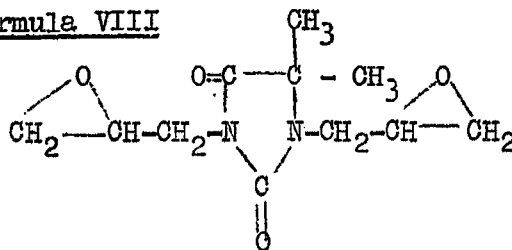
y 0,1 parte de bromuro de tetraetilamonio, hasta que una muestra del producto presenta un contenido de grupos epoxídicos de 1,10 equivalentes/kg.

10.

EJEMPLO D

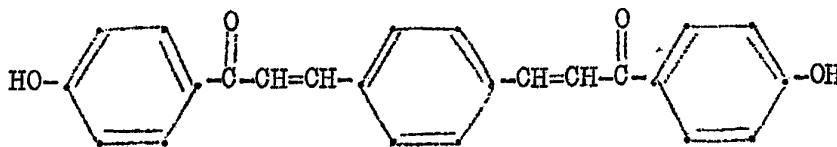
Se disuelven en 100 partes de dimetilformamida 6,24 partes de 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoina de la fórmula

15. Fórmula VIII



20. de un contenido de grupos epoxídicos de 8,30 equivalentes/kg, 7,4 partes del bisfenol fotosensible de la fórmula V

25.



y 0,01 parte de bromuro de tetrametilamonio y se mantiene la solución hirviendo en reflujo a 153°C hasta que una muestra (sin disolventes) presenta un contenido de grupos epoxídicos

418164

- 17 -



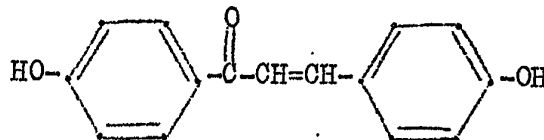
de 0,65 equivalentes por kg.

El producto D resultante corresponde a un compuesto del tipo de la fórmula I.

EJEMPLO E

5. Se mezclan en 68,2 partes de 1-acetoxi-2-etoxi-etano 180 partes de una resina epoxídica líquida a base de bisfenol A, la cual tiene un contenido de grupos epoxídicos de 5,45 equivalentes por kg. 46,4 partes de la dihidroxichalcona de la fórmula

10. Fórmula IX



15. 71,6 partes de la dihidroxichalcona de la fórmula IV y 0,05 partes de cloruro de tetrametilamonio y se mantiene la mezcla a 140° C hasta que una muestra presenta un contenido de grupos epoxídicos de 0,7 equivalentes por kg. El producto corresponde a un compuesto del tipo de la fórmula I.

20. EJEMPLO F

De la misma manera que se ha descrito en A, se mantienen a 150° C durante 45 minutos, pero sin el catalizador, 98 partes de la misma resina epoxídica líquida con 74 partes del mismo compuesto fotosensible de la fórmula V y

25. 172 partes de dimetilformamida, hasta que una muestra presenta un contenido de grupos epoxídicos de 0,49 equivalentes por kg de resina sin disolventes.

EJEMPLO I

Construcción de un circuito de varias capas con 10 planos

418164

conductores.-

- Se tratan con una solución de 0,5 partes de 2,6-xilil-biguanida y 5 partes de éter monometilglucólico 100 partes en peso de una solución al 30% de la resina epoxídica fotosensible preparada en el Ejemplo A. Impregnándola por sumersión en esta solución, se recubre una hoja forrada de cobre por ambos lados, cortada al tamaño del formato y constituida por una capa de un tejido de vidrio recubierto de resina epoxídica y dos capas de lámina de cobre de 35 micras de espesor cada una. La velocidad de paso en la sumersión es de 5 cm por minuto. La hoja así recubierta se seca a continuación en una estufa de circulación de aire, a 90-100° C y durante 10 minutos, y después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente se obtiene sobre la hoja un barniz tenue de 10 micras de espesor, seco y resistente al rasguño, que presenta buena adhesión al cobre. El laminado así recubierto se cubre por ambos lados con una hoja transparente que contiene el negativo de los trazos conductores que se han de producir. La situación exacta de los trazos conductores se mantiene por fijación en un marco correspondiente. A continuación se trata la resina en un bastidor de vacío y se la irradia por ambos lados con una lámpara de mercurio de alta presión, de 1000 vatios, a distancia de 10 cm y durante 50 segundos. Después de retirarla de la fijación y de apartar el negativo, se disuelven, en una mezcla de 40 partes de ciclohexanona, 40 partes de trimetil ciclohexanona y 20 partes de tolueno, las partes de resina no expuestas. La imagen así revelada se enjuaga con agua. A continuación, por medio de una máquina mordentadora de pa-

418164

-- 19 --

24 A



- so, se mordenta a 40° C en solución de  $\text{FeCl}_3$  al 40%, durante 4  $\frac{1}{2}$  minutos. Se origina una imagen conductora de gran nitidez de perfiles. Por el mismo método se preparan todavía dos laminados más de capa delgada con los respectivos trazos conductores por ambos lados. Para preparar las capas cobertoras, se aplica la imagen conductora, respectiva únicamente en un lado; el forrado de cobre, que se aplica más tarde al lado exterior del laminado, se cubre, por medio de una hoja adhesiva, con una capa temporal que protege de la corrosión. Luego se prensan las 5 capas de hojas, cada una por medio de un prepreg de unión constituido por un tejido de vidrio recubierto de resina epoxídica (NORPLEX grado BG-4, producto comercial de la firma NORPLEX, de La Crosse, Wisconsin, Estados Unidos), a 160° C y con presión de 15  $\text{kg/cm}^2$ , durante 30 minutos.
- 5.
- 10.
- 15.

- A continuación se perfora el laminado y se metaliza de la manera ordinaria los agujeros correspondientes para la comunicación de los trazos conductores en las diferentes capas. Por último, se aplica el circuito a las capas de cobertura de la manera convencional, con empleo de una laca fotorresistente ordinaria o también de la laca epoxídica fotosensible utilizada para las capas internas. Esta laca, sin embargo, se vuelve a eliminar luego por rectificación mediante un disolvente apropiado.
- 20.

- Al final se reviste, mediante estañado por inmersión a 260° C, el cobre que ha quedado libre y se elimina por tratamiento con poliglicoles el estaño sobrante.
- 25.

Mientras que los circuitos de varias capas preparados por el procedimiento ordinario se deslaminan ya tras

418164



breve tratamiento en el baño de estafiación y/o al ser rocia dos con poliglicol, 6 circuitos de 10 capas preparados por este procedimiento no mostraron ningún defecto. La materia multiestratificada que se originó resultó extraordinaria-

5. mente sólida a la soldadura ( $> 1$  minuto a  $260^{\circ}$  C) y no mostró ninguna deslaminación aun en lugares de trazos conductores de cobre más anchos. El circuito de 10 capas que se origina muestra buenísima adherencia de las capas intermedias y gran resistencia mecánica.

10. De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, con empleo de una laca según el Ejemplo C, cuadro formulístico IV, se preparan multicapas.

15. Para ello se disuelven 50 partes de la resina en 75 partes de éter monometilglicólico y se añaden 1,9 partes de 2,6-xilil-biguanida como endurecedor. En calidad de sensibilizador se emplea 1% de cetona Michlers (respecto al contenido de materia seca).

20. El recubrimiento de los laminados de capa delgada forrados de cobre se efectúa como en el Ejemplo 1, valiéndose de un aparato para el recubrimiento por inmersión. La exposición de la película de laca, la cual está cubierta con los negativos correspondientes en un bastidor de vacío, se efectúa con una lámpara de mercurio de alta presión de 400 vatios, a 10 cm de distancia y durante 6 minutos. Para disolver con éter monoetilglicólico las porciones de resina no expuestas se necesitan alrededor de 60 segundos.

25. Las ulteriores etapas de la elaboración para formar la multicapa, como mordentado, prensado, soldadura, etc., se realizan en las condiciones que se han indicado en el

418164



Ejemplo 1; las recargas térmicas que así se presentan son bien resistidas.

EJEMPLO 3

Preparación de una laca protectora para circuitos de varias capas.-

5. Valiéndose de un recubridor de rodillos con rodillos gomados y estriados, se recubre un circuito de varias capas, que presenta ya las necesarias perforaciones y que tiene establecidos los contactos, con la solución de una laca constituida por 400 partes de una resina al 50% correspondiente al Ejemplo E, de un peso de equivalentes de epóxido de 0,6 (respecto a la resina seca), y 5,0 partes de 2,6-xilil-biguanida, disueltas en 50 partes de éter monometilglicólico. Los circuitos de varias capas ya recubiertos se pasan luego a una cámara secadora de vacío y se evapora el disolvente durante 30 minutos a lo menos a 50° C y unos 50 Torr. Para eliminar el disolvente residual, a continuación se seca todavía el laminado a 100° C durante 10 minutos, con lo cual la resina al mismo tiempo pasa a un estado de prepolymerización. La película de laca así aplicada está seca, tiene buena adherencia, incluso al material de base, y presenta un espesor de unas 40 micras. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente del circuito de varias capas, se deposita éste, junto con la máscara respectiva, en un marco fijador, se le coloca en un bastidor de vacío y se le irradia allí durante 40 segundos y a 60 cm de distancia con una lámpara de haluro metálico de 5000 vatios. Las porciones de resina no expuestas se disuelven a continuación con una mezcla de ciclohexanona/trimetilciclohexanona en la
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

418164



- relación de 72 : 30, durante lo cual hay que cuidar especial-  
mente de que la resina salida de las perforaciones transcon-  
tactadas se disuelva por completo. El tiempo necesario para  
esto es de 3 ½ a 4 minutos. Luego se enjuaga con agua el la-  
minado y se le sopla con aire caliente para secarlo. El en-  
durecimiento térmico de la resina se realiza en dos etapas;  
5. primeramente se endurece preliminarmente la película a 120°C  
durante 30 minutos y a continuación se la endurece por com-  
pleto mediante un tratamiento de temperatura a 160°C duran-  
te 60 minutos.  
10.

- Una laca preparada por este procedimiento resulta  
extraordinariamente resistente al rasguño y a los disolven-  
tes y muestra sobre todo buena estabilidad térmica. Así, por  
ejemplo, se depositan muestras de laca de este tipo por 48  
15. horas en disolventes como acetona, alcohol etílico, tolueno,  
tricloroetano, etc., a la temperatura del ambiente. Al cabo  
de dicho tiempo se enjuagan con agua las muestras y se las  
seca a 50°C durante 30 minutos. En todas las muestras la  
laca está indemne. Para comparación, se expone igualmente  
20. por 48 horas a los disolventes anteriores un laminado normal  
según la norma G-10 de la NEMA. El laminado muestra con los  
disolventes más agresivos, como el tricloroetano, hinchazo-  
nes manifiestas o fenómenos de deslaminación. Para comprobar  
la recarga térmica de la laca, se sumergen en un baño de sol-  
25. dadura caliente a 270°C muestras que se han preparado por  
el procedimiento descrito antes. Después de 10 minutos de  
sumersión, puede observarse ciertamente un ligero obscureci-  
miento, pero no se advierte ningún deterioro de la laca.

Otras propiedades de las lacas fotosensibles en -



418164

pleadas en los Ejemplos 1 a 3 se manifiestan más detalladamente por medio de las pruebas siguientes :

I. Disolución óptica:

- Para comprobar la disolución óptica, se reviste con
5. la solución de laca empleada en el Ejemplo 1, por el procedimiento de centrifugación, un laminado forrado de cobre por un solo lado y luego se evapora el disolvente de la muestra durante 10 minutos y a 100° C en una cámara secadora. La capa de resina que queda tiene alrededor de 10 micras. Después de enfriar hasta la temperatura del ambiente, se coloca sobre la capa de resina, como máscara, la llamada "cuña Stouffer" y se la irradia en un bastidor de vacío a 60 cm de distancia, con una lámpara de haluro metálico de 5000 vatios. A continuación se disuelven con la mezcla de disolventes que se ha descrito en el Ejemplo 1 las porciones de resina no expuestas y se enjuaga todo con agua. En la operación que sigue, de mordentado con solución al 40% de  $FeCl_3$ , se elimina el cobre desnudado mordentándolo a la temperatura del ambiente durante 6 minutos. Después de otra operación más de lavado y secado, se someten las muestras al microscopio. Las cuñas obtenidas están prácticamente bien disueltas hasta la punta y presentan todavía buena nitidez de perfiles aún en la división 1 de la escala. Asimismo pueden revelarse y mordentarse perfectamente las tramas de puntos y los finos retículos a la derecha y a la izquierda de las cuñas.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

II. Propiedades eléctricas y generales del laminado.

De acuerdo con el procedimiento del invento, no se excluye de la hoja de soporte la capa de resina epoxídica.



ca que queda después de la exposición y el revelado (la llamada "fotorresistencia"). Dado que los compuestos epoxídicos irradiados por la luz vuelven a reblandecerse en el prensado consecutivo y entonces se mezclan con la resina y el endurecedor de la hoja adhesiva, se forma una zona limitante entre la hoja adhesiva y la fotorresistencia, cuyas propiedades se investigan y se comparan con las de la resina de laminación usual (pura).

5.

En detalle, los ensayos se realizan de la manera siguiente :

10.

Se mezclan 200 partes de una resina epoxídica I (equivalentes de grupos epoxídicos por kg = 2 a 2,2; punto de fusión =68-78; hecha a base de una resina epoxídica de bisfenol preprolongada con bisfenol A) con

15.

400 partes de la solución de resina preparada según el Ejemplo A.

20.

Por separado se prepara, mediante ligero calentamiento, una solución de 9 g de dicianidamina (cianoguanidina) en 150 g de éter monometilgllicólico. Después del enfriamiento, se mezclan a la temperatura del ambiente las dos soluciones, lo que origina una solución de impregnación con una viscosidad de 150 centipoises aproximadamente a 25° C. Por simple impregnación en inmersión, se recubre un tejido de vidrio con peso superficial de 200 g/m<sup>2</sup> y con ligadura de lino, apres-

25.

tado con un acabado complejo de metacrilato de cromo ("Vollan A", marca registrada). En una cámara secadora se evapora luego el disolvente a 150° C durante 20 minutos. El prepreg seco resultante se corta al tamaño del formato y se estratifican varias de estas capas formando un haz para prensa.

418164



- Como capa recubridora se deposita cada vez una hoja de cobre de 35 micras de espesor (tipo G 2, de la firma CLEVITE), de modo que el lado previamente tratado de la hoja mire hacia dentro. Luego se junta el haz de prensa con una hoja preparadora de fluoruro de polivinilo (marca registrada "Tedlar" de la firma Du Pont) y se le introduce en la prensa, calentada a 170-175° C. Se aplica la prensa a presión de contacto y al cabo de unos 2 minutos de contacto se aumenta la presión de la prensa hasta 15 kp/cm<sup>2</sup> y se endurece a continuación la resina durante una hora a 170-175° C. Resulta la probeta P.

- Paralelamente a esto, se preparan haces para prensa de laminados a base de resina de laminación L pura. Después del enfriamiento, se determinan en los laminados P y L las propiedades que se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

	Probeta P	Laminado de comparación L
20. Resistencia al atravesamiento perpendicular a la capa (kV/cm)	260	270
Factor de pérdida dieléctrica tang, a 23°C/10 <sup>6</sup> Hz (%)		
- Valor inicial	1,73	2,03
25. - Al cabo de 24 horas de almacenamiento en H <sub>2</sub> O	1,80	2,23
- Al cabo de 48 horas de almacenamiento en H <sub>2</sub> O a 50°C	2,09	3,71

418164

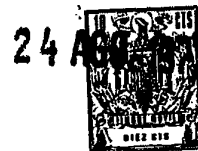
24 AGO 1973



TABLA 1 (cont.)

		Probeta P	Laminado de comparación L
5.	Constante de dielectricidad $\epsilon$ a 23°C, 10 <sup>6</sup> Herz (%)		
	- Valor inicial	5,6	5,4
	- Al cabo de 24 horas en H <sub>2</sub> O en 23°C	5,6	5,4
	- Al cabo de 48 horas en H <sub>2</sub> O a 50°C	5,5	5,8
10.	Resistencia específica al paso ( $\Omega$ cm)		
	- Valor inicial	5,5.10 <sup>15</sup>	2,7.10 <sup>15</sup>
	- Al cabo de 24 horas de almacenamiento en H <sub>2</sub> O a 23°C	1,3.10 <sup>15</sup>	1,1.10 <sup>15</sup>
15.	- Al cabo de 90 horas de almacenamiento a 40°C y con 92% de humedad relativa del aire	3,3.10 <sup>14</sup>	1,2.10 <sup>15</sup>
	Resistencia superficial ( $\Omega$ )		
	- Valor inicial	4,4.10 <sup>12</sup>	2,4.10 <sup>13</sup>
20.	- Al cabo de 90 horas de almacenamiento a 40°C y con 92% de humedad relativa del aire	3,2.10 <sup>12</sup>	3,0.10 <sup>12</sup>
	Temperatura de conversión (módulo de torsión) (°C)	100-105	90
	Adherencia del cobre (kp/pulg.)		
25.	- A la temperatura ambiente	4,3-4,6	4,6-4,8
	- A 120°C	2,3-2,4	2,3-2,6
	Absorción de H <sub>2</sub> O (%)		
	- Al cabo de 24 horas a 23°C	0,1	0,1
	- Al cabo de 1 hora a 100°C	0,5	0,7

418164



III.- Prueba de la adherencia del cobre:

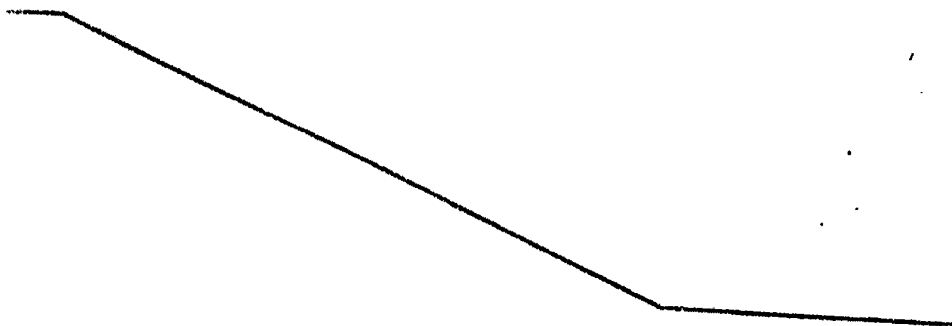
La adherencia del cobre a la fotorresistencia se averigua con la prueba siguiente:

- Sobre una hoja de cobre de 35 micras de espesor,
5. del tipo G 2 de la firma CLEVITE, se aplica por el procedimiento de centrifugación una película de resina de 10 a 15 micras de espesor sobre la cara brillante. La laca empleada corresponde al material utilizado en el Ejemplo 1. Se superponen 14 capas de un prepreg de tejido de vidrio con resina
  10. epoxídica que corresponde a la norma FR-4 de la NEMA. La hoja de cobre se coloca como capa terminal de modo que el lado revestido mire hacia dentro. El prensado para formar una materia estratificada se efectúa en las condiciones que se han descrito antes. Después del enfriamiento del laminado,
  15. se determina en un Cu-peel-tester la adherencia del cobre según las normas indicadas en MIL-P-13949-E, en probetas de 10 cm de longitud y 1,27 cm de anchura.

Se obtienen así los resultados siguientes:

- |     |                                |                         |
|-----|--------------------------------|-------------------------|
|     | A la temperatura del ambiente: | 3,6 a 4,2 kp/pulgada    |
| 20. | A 120°C:                       | 2,0                   " |

Una fotorresistencia de las usuales en el mercado no presenta en general ninguna adherencia al cobre.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas num. 12658/72 del 25.8.72 y 10103/73 del 11.7.73.

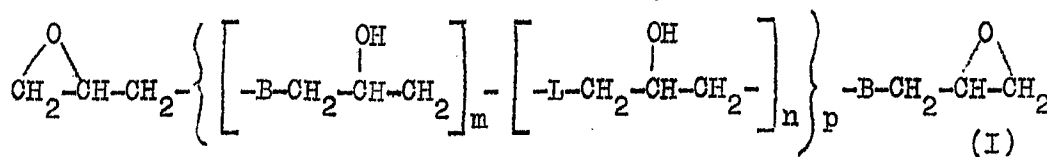
5. 1.- Procedimiento para la preparación de circuitos impresos de varias capas por recubrimiento con un material fotosensible de hojas de soporte que presentan capas metálicas mordentables, exposición del material fotosensible a través de una imagen negativa de las hojas transparentes que presentan los trazos conductores que se han de crear, revelado con un disolvente orgánico, lo que hace que se disuelvan las partes no expuestas del material fotosensible, tratamiento de las capas metálicas con un líquido cáustico y prensado de la estructura para formar un circuito de varias capas, caracterizado por emplearse como material fotosensible un material orgánico que contiene un compuesto con grupos epoxídicos y grupos endurecibles por medio de rayos electromagnéticos, por someterse las partes de la capa fotosensible endurecidas previamente por la exposición a un tratamiento térmico ulterior con empleo de un endurecedor que actúe en caliente, lo que hace que estas partes se acaben de endurecer y por disponerlas sobre las hojas de soporte.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto con grupos epoxídicos termoendurecibles y con grupos endurecibles por medio de rayos electromagnéticos, un compuesto con 0,1 a 3,0 equivalentes de grupo epoxídico por kg.
- 15.
- 20.
- 25.



418164



- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse una resina epoxídica en la que el equivalente de grupos epoxídicos por kg de resina se halla entre 0,4 y 1,0.
- 5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de material que contiene grupos fotosensibles y grupos epoxídicos, una resina epoxídica que presenta por molécula alrededor de 2 grupos epoxídicos.
- 10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el material fotosensible contiene un endurecedor para las resinas epoxídicas.
- 15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prensarse con acción de calor las diversas capas revestidas, expuestas, reveladas y mordentadas, junto con hojas de unión intercaladas, lo que hace que se produzca simultáneamente el endurecimiento de los compuestos provistos de grupos epoxídicos.
- 20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en calidad de hoja de unión, un tejido de vidrio impregnado con una resina epoxídica y un endurecedor para compuestos epoxídicos.
- 25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un material fotosensible que contiene a lo menos un compuesto de la fórmula I



418164



donde

m significa 0, 1, 2 ó 3,

mientras que

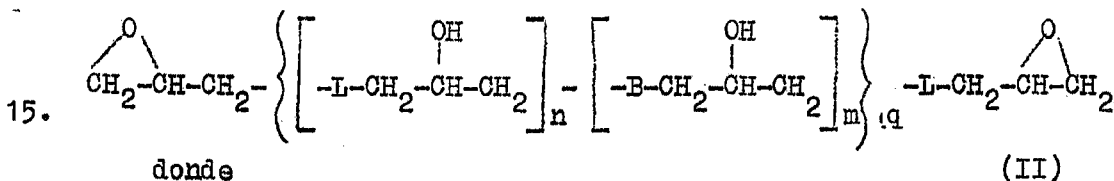
n y p, independientemente uno de otro, significan 1, 2

5. ó 3;

B significa un radical alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico; y

L significa un grupo fotosensible, que preferentemente contiene un grupo chalcónico.

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un material fotosensible que contiene a lo menos un compuesto de la fórmula II



m significa 0, 1, 2 ó 3,

mientras que

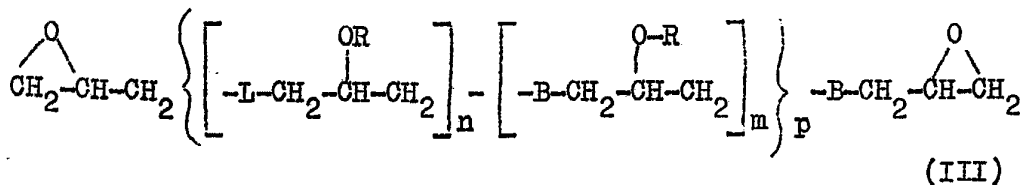
n y q, independientemente uno de otro, significan 1, 2

20. ó 3;

B significa un radical alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico; y

L significa un grupo fotosensible, que de preferencia contiene un grupo chalcónico.

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un material fotosensible que contiene a lo menos un compuesto de la fórmula III



418164



donde

m significa 0, 1, 2 ó 3,  
mientras que

n y p, independientemente uno de otro significan 1, 2 ó 3;

5.

B significa un radical alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico;

L significa un grupo fotosensible, que de preferencia contiene un grupo chalcónico;

10.

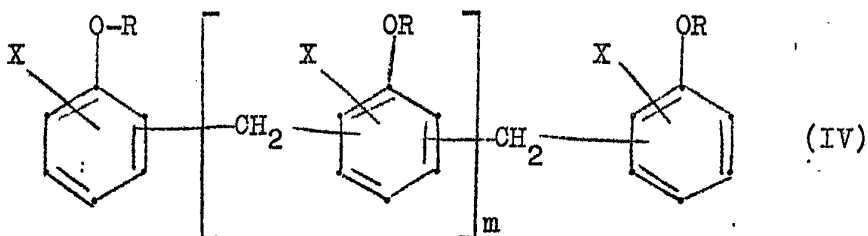
y los radicales

R representan átomos de hidrógeno, que en parte pueden estar reemplazados por radicales que presentan un grupo fotosensible.

15.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un material fotosensible que contiene a lo menos un compuesto de la fórmula IV

20.



donde

m es igual a 0 ó a un número entero (de preferencia, por valor de 1 a 10);

25.

X significa hidrógeno o un grupo alifático; y

R representa un grupo glicidílico o un radical provisto de un grupo fotosensible,

además de que un radical R, a lo menos, representa el grupo glicidílico y un radical R, a lo menos, representa el radi-



418164

24 AGO 1973

cal L'.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado en que X en la fórmula IV significa hidrógeno o el grupo metílico.

5. 13. Procedimiento para la preparación de circuitos de impresos de varias caras.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 Agosto 1973

p.a.

JAIME ISERN.  
p.p.

~~Firmado: JOSÉ F. NIETO~~

MIA

