

421981



P.- 56.221

71122/AMR/ld

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: B32B; H05K

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MacDERMID INCORPORATED

entidad norteamericana

establecida en 50 Brookside Drive, Waterbury, Connecticut,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE MEJORAR LA ADHERENCIA ENTRE UN SUS-
TRATO DE PLASTICO Y UN DEPOSITO METALICO SITUADO
ENCIMA"

(Clase Internacional B32b, H05k)

30.1.74



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un método de
preparación de un sustrato de plástico para mejorar las
características de su superficie para la adherencia
a él de una película metálica aplicada subsiguiente-
mente; tal como una película metálica depositada no
electrolíticamente. La invención se refiere tanto
a un laminado mejorado que comprende un sustrato de plás-
10 tico y una película metálica, así como al sustrato
mismo, especialmente útil en la producción de cuadros
de circuitos "aditivos" para equipos eléctricos y
electrónicos.

15 El método aquí descrito es en general si-
milar al descrito en las Patentes de EE.UU. Nos.
3.820.933 y 3.666.549, y es una modificación del pro-
cedimiento descrito en la Solicitud de patente Ser.
No. 303.369 presentada el 3 de noviembre de 1972.
El procedimiento implica adherir inicialmente una hoja
20 metálica oxidada protectora mediante calor y presión
a una superficie del sustrato de polímero que ha de ser
finalmente chapado de metal o metalizado de otra ma-
nera. La hoja metálica protectora se desprende quí-
micamente o se disuelve de la superficie del sustra-
25 to, después de lo cual se deposita la película metá-



lica permanente mediante técnicas conocidas. La apli-
cación de la hoja oxidada protectora a, y el despren-
dimiento químico subsiguiente de ella de la superficie
de plástico produce una topografía microporosa en la
5 superficie del sustrato que proporciona característi-
cas de adherencia mejoradas para una película metáli-
ca de chapado no electrolítico.

Esta invención se dirige a la mejora de
los procedimientos anteriores obtenida sometiendo la
10 superficie del sustrato de plástico al contacto con una
solución que contiene un compuesto de silicio orgáni-
co en alguna etapa del procedimiento subsiguiente al
desprendimiento de la hoja protectora del sustrato.
La mejora obtenida mediante este paso se evidencia no
15 solamente en una mayor adherencia o resistencia al
desprendimiento entre el sustrato y la película metá-
lica final, sino más especialmente en una mayor reten-
ción de dicha fuerza adherente después de la exposi-
ción del laminado a temperaturas elevadas como, por
20 ejemplo, de soldadura.

Uno de los principales requisitos de los
circuitos impresos en general, y de los circuitos adi-
tivos en particular, es que deben presentar una fuer-
te adherencia del recubrimiento metálico final al sus-
25 trato de plástico. La industria ha adoptado un requi-



11

sito mínimo de aproximadamente 1,43 kg por centímetro lineal para la adherencia entre el metal conductor y el sustrato de plástico. Junto con esto está el importante requisito adicional en un circuito impreso satisfactorio, de que la adherencia del metal al polímero sea estable a temperaturas elevadas de hasta alrededor de 260° a 288°C. Desde luego, los cuadros de circuitos impresos tal como se producen en serie actualmente están sometidos a operaciones de soldadura a temperaturas de este orden, cuyas operaciones se usan para montar permanentemente los distintos componentes electrónicos del circuito eléctrico sobre el cuadro. Con bastante frecuencia, dicha operación de soldadura implica la inmersión parcial y el mantenimiento momentáneo del cuadro del circuito en un baño de soldadura fundido con el fin de efectuar las soldaduras de todas las uniones en una etapa. Esto produce un choque térmico sustancial al laminado. Es perentorio, por consiguiente, que dicha operación de soldadura no debilite la adherencia del metal al polímero por debajo de la especificación industrial en cuanto a una fuerza mínima de adherencia.

Se ha encontrado durante una extensa experimentación que surgen muchas ocasiones donde los cuadros de circuitos impresos muestran una excelente adhe

rencia del metal al polímero a la temperatura ambiente, pero que tiene lugar una dramática disminución o deterioro debido a la soldadura o a otra exposición a altas temperaturas. Es por consiguiente un objetivo de la presente invención proporcionar un método para producir consistentemente resistencias al desprendimiento más altas entre la película conductora, metálica final y su sustrato de plástico de soporte, para poder hacer esto sobre un intervalo más amplio de las condiciones de operación en la preparación de un circuito impreso, y así proporcionar una mayor tolerancia para las variables que inherente e inevitablemente surjan en las operaciones de producción comerciales. Es especialmente un objetivo de esta invención mejorar materialmente la resistencia al choque térmico del compuesto metal-plástico final.

Como se ha apuntado brevemente con anterioridad, no se ha encontrado que poniendo en contacto la superficie del sustrato de plástico, en alguna etapa subsiguiente al paso de desprender químicamente la hoja protectora, con una solución de un derivado de silicio orgánico, más específicamente uno de la clase que comprende los silanos amino-alcanoxi-sustituídos, dé por resultado una mejora sustancial en la adherencia del metal conductor al sustrato tanto antes como



después de las operaciones de soldadura. El silano se puede aplicar a partir de ya sea una solución acuosa o no acuosa y puede constituir una etapa totalmente separada en el procedimiento de efectuar un depósito metálico no electrolítico sobre el sustrato, o se puede incorporar en una de las operaciones de activado y/o chapado.

El mecanismo mediante el cual el derivado de silicio ejerce su reacción favorable no está bien entendido. Sin embargo parece que el efecto es el de aminorar la velocidad de deposición del metal no electrolítica, con lo cual hay más oportunidad para que el metal llene las grietas microscópicas reproducidas en la superficie del sustrato por la hoja metálica protectora. Se postula que el aminoramiento de la velocidad de deposición del metal no electrolítica ayuda a evitar que el metal pase por encima de las grietas antes de que se establezca una raíz o ancla firme en los intersticios por el metal que se deposita en el procedimiento de deposición no electrolítica. Cualquiera que sea la explicación, la presencia de cantidades en trazas de los compuestos de silicio en la superficie durante la deposición del metal proporciona una mejora definida.

Los derivados del silicio, y los silanos

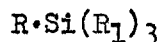


en particular, se han utilizado ampliamente en la industria para mejorar las propiedades físicas de los distintos polímeros "cargados". Los polímeros cargados se preparan mezclando con el polímero durante su operación de moldeo partículas de dióxido de titanio, asbestos, arena y otros sólidos. Los silanos se han utilizado para favorecer el remojado de las partículas sólidas con los polímeros durante la operación de moldeo, evitando con ello la repelencia o separación, del plástico, del material de carga durante los esfuerzos mecánicos. Hay numerosas referencias en la bibliografía que se refieren al uso de los derivados de silicio o silanos reactivos en distintas aplicaciones interfaciales. Una referencia excelente es la titulada "Reactive Silanes as Adhesion Promoters to Hydrophillic Surfaces", por Edmond P. Plueddenann, publicado por Dow Corning Corporation, Midland, Michigan. También, en la Solicitud de patente anteriormente mencionada, Ser. No. 303.369, se describe el uso de los silanos durante el contacto interfacial de la hoja metálica protectora y el sustrato plástico. Se ha propuesto también en la Patente de la técnica anterior, como por ejemplo en las Patentes Nos. 3.475.186, 3.615.733 y 3.615.735, incorporar compuestos de silicio directamente en la so



lución de chapado no electrolítico. Hasta donde se
conoce, sin embargo, no se ha sugerido previamente
usar materiales de silano en combinación con la técnica
de la hoja metálica protectora, donde el silano se
pone en contacto con la superficie del sustrato en cual
quier etapa subsiguiente al desprendimiento químico de
la hoja protectora. Este procedimiento parece que
proporciona ciertas ventajas y mejoras cuando se usa
en lugar de, o en unión con, el tratamiento de silano
mostrado en la Solicitud de patente anteriormente citada,
Ser. No. 303.369, o en las Patentes anteriores
arriba mencionadas.

Se encuentra disponible una amplia variedad de derivados de silicio orgánicos, pero aparentemente no todos son útiles en la práctica de la invención aquí descrita. Los mejores resultados se obtienen mediante el uso de materiales del tipo silano, y más particularmente se prefiere para la práctica comercial de la invención un tipo de silano bastante específico que tiene la fórmula general:



donde R es un radical alcohilo inferior (hasta 6 carbonos) sustituido con amino, y R_1 es un radical alcoxil-inferior (hasta 3 carbonos).

Los siguientes ejemplos ilustran la invención



ción pero se sobreentiende que estos no deben considerarse como que comprenden todos los derivados de silicio útiles en la práctica de la invención.

Ejemplo I

5

10

15

20

25

Un laminado de vidrio epoxidado con hoja de aluminio se prepara primero mediante un método similar al descrito en la patente de EE.UU. No. 3.602.933, Ejemplo I. Esto comprende tomar una lámina de hoja de aluminio de aproximadamente $50,8 \mu$ de espesor y sumergirla en un baño limpiador de remojo alcalino durante 5 minutos a una temperatura de alrededor de $87,8^{\circ}\text{C}$ para eliminar la suciedad y la grasa de la superficie. La hoja de aluminio limpia se ataca luego preferiblemente de modo ligero en una solución de bifluoruro de amonio a temperatura ambiente durante 3 minutos con anterioridad al tratamiento anódico en un baño electrolítico que contiene ácido fosfórico (10 % en volumen) a $46,1-48,9^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 3 minutos a una densidad de corriente de $2,69-3,23$ amperios por decímetro cuadrado.

La hoja es luego enjuagada, secada durante aproximadamente 2 minutos a 149°C y laminada a un sustrato de plástico. El sustrato consiste de capas su



11 FEB 1974

perpuestas (por ejemplo en número de 8) de fibra de vidrio reforzada con resina epoxidada en el estado B (por ejemplo Precision No. 1528) y el compuesto de resina y hoja se coloca en una prensa de laminación usando una cinta de separación, tal como una cinta de celofán, entre la hoja de aluminio y la platina con el fin de evitar que se pegue durante la operación de curado. La prensa de laminación se calienta previamente a una temperatura de aproximadamente 177°C, se cierra luego y los componentes del laminado se calientan previamente a una presión de aproximadamente 0,35 kg/cm² durante 30 segundos, después de lo cual la presión se aumenta a 17,6 kg/cm² y se continúa el curado a la misma temperatura y presión durante aproximadamente 60 minutos. El laminado resultante es un sustrato de resina dura, infusible que tiene la hoja de aluminio firmemente adherida a su superficie.

Este laminado recubierto de aluminio se limpia opcionalmente de cualquier suciedad en su superficie y se sumerge, se rocía o se pone en contacto de otra manera con una solución de ataque capaz de disolver todas las trazas visibles de la hoja de aluminio. Como se describe en el Ejemplo VII de la anteriormente mencionada Patente de EE.UU. No. 3.620.933, cualquiera de las soluciones de ataque para el alumi



5 nio usualmente empleadas, tal como ácido clorhídrico
(10-40 % en volumen), o hidróxido de metales alcali-
nos (5%-20% en peso), es efectiva. Las condiciones
de tratamiento típicas comprenden una temperatura de
la solución de desde 26,6°C a aproximadamente 82,2°C,
preferiblemente alrededor de 37,8-54,5°C, durante un
periodo de 2 a 30 minutos, pero normalmente alrededor
de 5 minutos a la temperatura preferida. Cuando el
10 sustrato está libre de la hoja de aluminio, se sumer-
ge en un baño de ácido fosfórico acuoso que contiene
50% en volumen de ácido fosfórico, durante aproxima-
damente 7 minutos a 71-77°C, después de lo cual es otra
vez enjuagado a fondo con agua.

15 El sustrato es colocado a continuación en
una solución acuosa de N-beta-(amino etil)-gamma-ami-
no-propil-trimetoxi-silano en isopropanol durante apro-
ximadamente 3 minutos a la temperatura ambiente. La
concentración del silano es de 4 ml/l en esta solución.

20 El sustrato se enjuaga y está entonces lis-
to para la activación. En este Ejemplo, el procedi-
miento empleado es el llamado técnica de activación
de una etapa descrito en la Patente de EE.UU. No.
3.523.518, Ejemplo I. Esto comprende sumergir el sus-
trato en una solución activadora de hidrosol de cloru-
25 ro de paladio-estannoso, preparada de acuerdo con lo



que enseña la antedicha Patente, durante aproximada-
mente 3 minutos a la temperatura ambiente; enjuagar
cuidadosamente y sumergir luego el sustrato en una
solución aceleradora de ácido fluorobórico; enjuagar
5 de nuevo y colocar el sustrato en una solución de cha-
pado de cobre no electrolítico comercial (por ejem-
plo, "Metex 9030", MacDermid Incorporated) durante
un periodo de aproximadamente 20 minutos a la tempe-
ratura ambiente; y finalmente enjuagar y electrocha-
10 par un depósito de cobre adicional hasta un espesor
de aproximadamente 25,4 micras. El sustrato chapado
se seca, y luego se somete a un cocido en horno a 149°C
durante aproximadamente 1 hora. La adherencia del
depósito metálico chapado en el sustrato de plástico de
15 esta muestra se verificó mediante la técnica tipo de
medir la tracción de una tira de metal de 2,54 cm de
ancho desprendida de la superficie y arrancada a 90°
de la superficie. El valor de adherencia promedio
se encontró que es de 1,43 a 1,79 kg por cm.

20 Una pequeña muestra del mismo cuadro cha-
pado se hizo flotar durante 10 segundos en la super-
ficie de una cuba de soldar llena con soldadura a una
temperatura de 260-265,5°C. Después de enfriar, el en-
sayo de adherencia dio un valor de 1,52 a 1,88 kg por
25 cm.



5 Para fines de comparación, se prepara un
segundo cuadro enchapado usando idénticamente el mis-
mo procedimiento descrito anteriormente excepto que
se omite la etapa de inmersión del sustrato en el ba-
ño de silano. La adherencia de esta muestra se en-
cuentra que es de aproximadamente 0,72 a 1,07 kg por
cm antes del ensayo del choque térmico, y solamente
de 0,54 a 0,72 kg después de dicho ensayo.

10

Ejemplo II

Se duplicó el anterior procedimiento ex-
cepto que en este caso la inmersión del sustrato de plás-
tico en la solución de silano se hizo después de la
15 etapa de activación, en lugar de anteriormente. To-
das las otras condiciones permanecieron igual.

20

Los resultados en este caso muestran valo-
res de adherencia promedios para el cobre depositado
no electrolíticamente de 1,61 a 1,79 kg por cm.

Ejemplo III

25

De nuevo se siguió el procedimiento del
Ejemplo I con la excepción de que en lugar de someter
al sustrato al contacto con el material de silano en



una operación separada, el silano se incorporó a la solución de cobre no electrolítico. La concentración del silano en esa solución se mantuvo a 4 ml/l, como anteriormente.

5 En este caso, la resistencia al desprendimiento del sustrato chapado no electrolíticamente resultante se encontró que era del orden de 1,71 kg antes del choque de soldadura, y 1,79 kg después de un choque de 10 segundos en soldadura a 262,7°C.

10

Ejemplo IV

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que en lugar de emplear una inmersión separada del laminado atacado en una solución de silano, el silano se incorporó en la solución aceleradora de ácido fluorobórico con anterioridad al chapado no electrolítico. En este caso, se añaden aproximadamente 10 ml/l del silano al ácido fluorobórico, y el sustrato se sumerge en esta solución durante aproximadamente 4 minutos. El resto de las operaciones de chapado no se cambia. La adherencia del metal al polímero usando este procedimiento es de aproximadamente 1,79 kg por cm después de un choque térmico de 10 segundos por inmersión en soldadura fundida

20

25



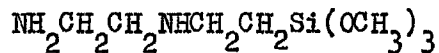
a 265,5°C.

Ejemplo V

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo I hasta la etapa de inmersión del laminado en la solución de silano después de atacar la hoja protectora de su superficie. En lugar de entonces depositar no electroquímicamente una película metálica, los lamina-
10 dos se someten a un proceso de metalización al vacío convencional. Se obtiene una excelente adherencia entre el metal y el plástico.

Ejemplo VI

15 El procedimiento de cualquiera de los Ejemplos anteriores es el mismo excepto que en lugar de chapar con cobre el sustrato, es chapado con níquel no electroquímicamente. Se puede usar cualquier níquel no electroquímicamente comercial, tal como "Macuplex 9340" producido por MacDermid Incorporated. Alternativamente se puede emplear un depósito de cobalto no electroquímicamente comercial. En cada caso, la adherencia mejora consistentemente sobre laminados no sometidos al tratamiento previo de silano.
20
25



5 En todos los casos, una concentración óptima del silano (o mezcla de silanos) parece ser aproximadamente 4 ml por litro de solución. Sin embargo es evidente alguna mejora en la adherencia con tan poco como 0,5 ml/l de silano, mientras que no se nota en general una mejora sustancial a niveles por encima de aproximadamente 5,0 ml/l.

10 El silano es empleado preferiblemente en solución acuosa ya que este medio se usa principalmente en la práctica convencional de chapado no electrolítico. Sin embargo se pueden sustituir los disolventes orgánicos para el silano, especialmente si se emplea una etapa de inmersión separada, como en los Ejemplos I y II anteriores.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 23 de Marzo de 1973, bajo el número 344.279, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre
20 Propiedad Industrial.

25

30.1.74



- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solici-
10 tud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un método de mejorar la adherencia entre un sustrato de plástico y un depósito metálico situado encima, que comprende las etapas de formar primero un laminado del sustrato de plástico y una lámina metálica protectora uniendo dicha lámina a dicho su-
20 trato, desprendiendo químicamente dicha lámina del laminado así formado, activando dicho sustrato por una deposición metálica no electrolítica, y depositando un metal no electrolíticamente sobre él, en el que di-
25 cho sustrato se pone en contacto con una solución que contiene un compuesto de silicio orgánico en alguna etapa subsiguiente a dicha operación de desprendimien-
to químico.

30.1.74

- 18 -



2ª.- El método según se define en la rei
vindicación 1ª, en el que dicho sustrato se pone en
contacto con dicho compuesto de silicio orgánico en
solución después de desprender dicha lámina protec-
5 tora y antes de la activación de dicho sustrato.

3ª.- El método según se define en la rei
vindicación 1ª, en el que dicho sustrato se pone en
contacto con dicho compuesto de silicio orgánico en
solución después de la activación de la superficie
10 de dicho sustrato y antes de la deposición no electro-
lítica de un metal sobre él.

4ª.- El método según se define en la rei
vindicación 1ª, en el que dicho sustrato se pone en
contacto con dicho compuesto de silicio orgánico en
solución con dicho metal que ha de ser depositado nic-
15 electrolíticamente.

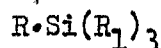
5ª.- El método según se define en la rei
vindicación 1ª, en el que dicho compuesto de silicio
orgánico es un silano.

6ª.- El método según se define en la rei
vindicación 5ª, en el que el sustrato de plástico se for
20 ma de una resina epoxídica.

7ª.- El método según se define en la rei
vindicación 1ª, en el que el sustrato de plástico se for
25 ma de una resina epoxídica.

11 FEB 1974

8ª.- El método según se define en la reivindicación 5ª, en el que dicho silano tiene la fórmula general:



5 donde R es un radical alcohilo inferior sustituido con amino y R₁ es un radical alcanoxi inferior.

9ª.- El método según se define en la reivindicación 8ª, en el que dicha hoja metálica protectora es aluminio anodizado en una solución de ácido fosfórico o sulfúrico.

10

10ª.- El método según se define en la reivindicación 8ª, en el que dicho sustrato de plástico se forma de una resina epoxídica.

11ª.- El método según se define en la reivindicación 8ª, en el que dicho silano es un miembro del grupo que consiste en amino-propil-trimetoxi-silano y amino-etil-amino-propil-trimetoxi-silano.

15

12ª.- El método según se define en la reivindicación 8ª, en el que dicho silano está en solución acuosa y contiene desde aproximadamente 0,5 ml a 5 ml por litro de dicho silano.

20

13ª.- El método según se define en la reivindicación 12ª, en el que dicho sustrato se sumerge en dicha solución de silano durante desde 30 segundos a 5 minutos a la temperatura ambiente.

25

14ª.- Un método de mejorar la adherencia

11 FEB



5 entre un sustrato de plástico moldeado y una película metálica adherida sobre él, que comprende la etapa de someter dicho sustrato al contacto con una solución de un compuesto de silicio orgánico antes de la aplicación de la película metálica a él.

15ª.- El método según se define en la reivindicación 14ª, donde la película metálica se aplica mediante deposición metálica al vacío.


10 16ª.- Un método de mejorar la adherencia entre un sustrato de plástico y un depósito metálico situado encima.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,
P.A.

11 FEB. 1976

Alberto de Elzaburu
Por Poder




6.6.74
MCC.