

424713

P.- 57.116

-8 A



424713

PHN 6836
Spain
HK/MC

F.C. 29-12-75

Int. Cl. H05k

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

Por VEINTE años

A nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN
entidad holandesa

establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por "METODO DE RECUBRIR FOTOQUIMICAMENTE CON METAL,
UNIFORMEMENTE O DE ACUERDO CON UN DISEÑO, SUSTR
TOS DE RESINA POLIMERIZADA Y MOLDEADA, FLEXIBLES O
RIGIDOS"

(Clase Internacional H05k)

424713



5 El invento se refiere a un método de recubrir fotoquímicamente con metal un material sintético, ya sea uniformemente o de acuerdo con un diseño, y en particular a un método aditivo de fabricar fotográficamente diseños metálicos eléctricamente conductores sobre un sustrato aislante que consiste en una resina sintética específicamente circuitos impresos y a los productos obtenidos mediante el empleo del mismo.

10 La expresión "método aditivo de fabricación de circuitos impresos", se emplea en la presente Memoria descriptiva significando un método del tipo en el cual un diseño de metal se une directamente sobre la capa no recubierta de la resina sintética. Un método de este tipo se distingue de un método sustractivo que comienza con
15 una capa que consiste en una resina sintética que está recubierta con una capa de metal cuya parte superflua se elimina por ataque químico después de que las partes de metal que comprenden el diseño han sido recubiertas con una capa protectora.

20 La Memoria descriptiva de la patente británica nº 1.229.935 describe un método aditivo completo de metalizar fotoquímicamente resinas sintéticas. En este método se emplea una capa aislante fotosensible que o bien es auto-soportante o bien está recubierta sobre un sustrato
25 posiblemente aislante y comprende un aglutinante resinoso

424713

-8



hidrófobo predominantemente aislante en el cual están
homogéneamente distribuidas partículas sólidas finamente
dispersadas de un óxido semiconductor y fotosensible,
siendo el producto de la reacción de dicho óxido con la
5 luz capaz de depositar cobre y/o un metal más noble que
el cobre a partir de una solución de la sal metálica res-
pectiva, mientras que antes y/o después de la exposición
a la luz la capa se pone en contacto con dicha solución,
de modo que se producen núcleos metálicos que se intensi-
10 fican por medio de un revelador físico estabilizado o una
solución metalizante no electrolítica para formar un di-
seño conductor que, si se desea, puede intensificarse
por electrodeposición.

Con el fin de obtener una resistencia mecánica
15 satisfactoria de la capa aislante fotosensible obviamente
es necesario para cada partícula individual del óxido
metálico semiconductor que esté totalmente envuelta por
el aglutinante hidrófobo, y esto también es deseable pa-
ra impartir a la capa aislante fotosensible las propieda-
20 des eléctricas requeridas. Sin embargo, esto significa
que en la superficie de la capa aislante fotosensible las
partículas de óxido metálico están prácticamente protegi-
das de modo total de la solución de la sal metálica que
por reacción con partículas activadas por la luz es lo
25 que proporciona el metal del núcleo, y también de las

31-4-73

424713



soluciones de intensificación. Esto significa que estén grandemente inhibidas la formación de los núcleos de metal y la intensificación de la imagen de los nucleos de metal sobre la capa aislante fotosensible.

5 En los casos donde la capa aislante fotosensible está recubierta sobre una capa de base posible-
mente aislante, la protección de las partículas de óxido metálico semiconductor aseguibles en la superficie puede eliminarse de la manera descrita en la Memoria descriptiva de la patente británica 1.338.435. De acuerdo con
10 esta Memoria descriptiva una capa parcialmente endurecida de un aglutinante que consiste en constituyentes ter-
moendurecibles en los cuales están distribuidos unifor-
memente los constituyentes similares al caucho y en la
15 cual está dispersado el óxido metálico semiconductor y fotosensible se somete a un ataque superficial controlado por un agente químico líquido formador de rugosidades de modo que se ataque químicamente un espesor de la
capa comprendido entre 0,01 μm y 1 μm .

20 Cuando la capa aislante fotosensible es auto-soportante, dicho método tiene el inconveniente de que las capas de aglutinante que se emplean se endurecen sólo parcialmente, de modo que las capas tienen una rigidez mecánica excesivamente pequeña y una resistencia
25 demasiado baja. Es cierto que el endurecimiento térmico

424713

- 8 APR 1974

Un método de metalizar fotoquímicamente
sustratos de resina polimerizadas y moldeadas, flexibles
o rígidos bien sea uniformemente de acuerdo con un dise-
ño, conteniendo dichos sustratos, bien sea en una capa
5 superficial o en toda su masa, partículas dispersadas fi-
na y homogéneamente de un óxido metálico semiconductor
fotosensible cuyo producto de reacción con la luz es ca-
paz de depositar cobre y/o un metal más noble que el co-
bre de una solución de la sal metálica respectiva, método
10 en el cual antes y/o después de la exposición a la luz
la capa se pone en contacto con dicha solución de modo
que se formen núcleos metálicos que se intensifican para
formar una capa eléctricamente conductora por medio de
un revelador físico o una solución de recubrimiento no
15 electrolítico y si se desea se intensifican por electro-
deposición de acuerdo con el invento que está caracteri-
zado porque el sustrato se trata previamente por contac-
to sucesivo con un disolvente dipolar exento de protones
capaz de hinchar ligeramente el sustrato y con una solu-
20 ción de un agente químico formador de rugosidades.

El método de acuerdo con el invento que
realmente, de hecho es la combinación del método descrito
en la Memoria descriptiva de la patente británica nº
1.229.935 y el descrito en la Memoria descriptiva de la
25 patente de los EE.UU. nº 3.698.940 tiene la ventaja compa-



424713

rado con este último método de que se obtiene un método considerablemente menos laborioso de fabricación de circuitos impresos.

5 Otra ventaja importante, sin embargo, es que con respecto a la elección del material sustrato en el cual se dispersa el óxido metálico semiconductor finamente dividido existen ahora muchas posibilidades, aparte de las resinas a base de epoxi o a base de fenol reforzadas con tela de vidrio a las cuales están restringidos en la práctica los métodos conocidos, para la introducción del óxido metálico semiconductor fotosensible en la capa aislante autosoportante. Este método demuestra tener la ventaja que fabrica la composición del material heterogéneo de modo que durante el tratamiento con el agente químico líquido formador de rugosidades se obtienen de modo más sencillo anclajes para el metal que ha de depositarse. Así, se puede prescindir de la composición ligeramente heterogénea de la combinación aglutinante, que se requiere en el método conocido debido a la presencia de un óxido semiconductor fotosensible. Consecuentemente pueden fabricarse circuitos impresos por medio de dichas capas de sustrato que muestran muy buena adhesión.

10

15

20

En el método de acuerdo con el invento para fabricar circuitos impresos las operaciones de recu

25
30-3-74

424713

-8



5 brir agujeros pasantes pueden ser simplificadas. Comen-
zando con un material base en el cual está totalmente
dispersado el óxido metálico semiconductor y fotosensi-
ble las paredes de los agujeros pueden sensibilizarse
por exposición a la luz del óxido metálico sin recubrir
por la operación de perforación de agujero y por un con-
tacto subsiguiente con una solución de una sal de cobre
o una sal de un metal más noble que el cobre. La capa
resultante que consiste en núcleos puede ser intensifi-
10 cada por medio de un revelador físico estabilizado o por
un baño de recubrimiento metálico no electrolítico.

15 El método puede comenzar alternativamente
con un material que contiene el óxido metálico semicon-
ductor fotosensible en las capas superiores de ambas su-
perficiees principales, conteniendo además dichas capas
superficiales una sustancia que está dispersada en el
material sustrato y es capaz de producir una sensibili-
zación sin exposición a la luz. En la Memoria descripti-
va de la Patente británica antes mencionada nº 1.338.435,
20 se mencionan tales sustancias, tales como agentes reduc-
tores para los iones de metales nobles, polímeros redox
e intercambiadores iónicos cargados con iones reducto-
res.

25 En una realización preferida el material
contiene un cambiador aniónico sin carga dentro de las

30-3-74

424713

-8



capas superficiales que contienen el óxido semiconductor, mientras que después que los agujeros han sido perforados se efectúa la activación por medio de haluros de paladio y preferiblemente por medio de cloruro de paladio. Esto es debido al hecho de que la solución de activación contiene principalmente iones PdCl_4 .

Los materiales de base adecuados en los cuales se dispersa el óxido metálico semiconductor, son, además de las resinas epoxídicas reforzadas con fibras de vidrio, papel duro, láminas de polisulfona y similares. Cada material tiene sus agentes de hinchamiento específicos preferidos. Por ejemplo, el papel duro puede tratarse satisfactoriamente con N-metil-pirrolidona y dimetilformamida, el material epoxídico con dimetil-formamida o N-metil-pirrolidona, las poli-imidas con dimetilacetamida y las polisulfonas con tetracloroetano.

Con el fin de que el invento pueda ser llevado a la práctica fácilmente, se describirá ahora con detalle, a título de ilustración, con referencia a los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO 1

Hojas de papel se sumergen en un baño que consiste en una dispersión de PbO_2 en una resina de fenol-formaldehído. La dispersión contiene 35 g de TiO_2 a 32 g

424713

-8 ABR 1974



de fenol y 36 g de formalina. Las hojas se comprimen con una presión de 60 kg/cm^2 a una temperatura de 150°C . Se obtiene un papel duro de fenol relleno de TiO_2 .

5 El material base se trata con N-metil-pirrolidona durante 3 minutos y luego se enjuaga con metil-etil-cetona/metanol (1:1).

La superficie se hace rugosa por tratamiento del material durante 8 a 16 minutos en una mezcla de:

10 100 ml de H_2SO_4
100 ml de H_2O
50 ml de H_3PO_4
30 g de dicromato sódico

y a una temperatura de 50°C .

15 El material se enjuaga luego en agua del grifo y se neutraliza con una solución 0,1 N de NaOH. Las partículas de TiO_2 que puedan estar adheridas de modo no fuerte pueden eliminarse por vibración ultrasónica en agua.

20 El material se trata luego con una solución que contiene por litro:

1 g de PdCl_2
5 ml de HCl (37%)
4 g de Lissapol N
10 g de glicerina

25 (Lissapol N es un agente humectante no iónico que consis-

424713

-8



te en un producto de condensación de óxido de etileno con alcohol-fenol).

5 Subsiguientemente el material se seca y expone por debajo de un negativo por medio de una lámpara de vapor de mercurio de presión elevada de 125 vatios a una distancia de 30 cm durante 30 segundos. Se produce una imagen latente que consiste de núcleos de paladio en las zonas expuestas.

10 En las zonas no expuestas los iones de Pd^{++} se eliminan por lavado con agua.

La imagen latente se intensifica durante 2 minutos en un baño de recubrimiento químico de cobre que tiene la temperatura de 25°C y contiene por litro:

15 0,14 moles de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,30 moles de sal tetrasódica de ácido etilen-diamin-tetraacetico
0,65 moles de NaOH
2,0 moles de formaldehido.

20 El diseño conductor se intensifica luego hasta un espesor global de $25 \mu\text{m}$ por electrodeposición de cobre. Después de un tratamiento a temperatura elevada de 170°C durante 30 minutos la adhesión es 65 g/mm .

EJEMPLO 2

25 Se dispersa TiO_2 en una resina epoxídica en una cantidad de 50 g de TiO_2 por cada 100 g de resina

30-3-74

424713

- 8 ABR. 1974



moliendo la mezcla en un molino de bola durante 24 horas. Se impregna tela de vidrio con la resina pigmentada y se comprime a una temperatura de 170°C y una presión de 35 kg/cm².

5 El material base se trata con dimetil-formamida durante 3 minutos y se enjuaga con metil-etil-cetona. Luego se forman rugosidades químicamente, se forman núcleos y se recubren químicamente con cobre y finalmente se recubre con cobre por electrodeposición, similarmente como se describe en el Ejemplo 1. Después de un tratamiento a temperatura elevada a 170°C durante 30 minutos la adhesión es 160 g/mm.

EJEMPLO 3

15 Se obtiene una dispersión homogénea de TiO₂ moliendo partículas finamente dispersadas de TiO₂ junto con un ácido poliamídico (Pyre ML de Du Pont) y N-metilpirrolidona en una cantidad de:

20 34 g de TiO₂ (ALO de Tiofine)
200 g de ácido poliamídico
30 g de N-metilpirrolidona.

Esta dispersión se aplica a un sustrato que consiste en poli-imida (Kapton de Du Pont). La capa adhesiva se seca a 350°C durante 1 hora. La capa adhesiva fotosensible tiene finalmente de 12 a 15 µm de espe-

30-3-74

4247 13



50r.

El material se trata con dimetil-acetamida durante 1 minuto y se enjuaga con una solución de metil-etil-cetona/metanol (1:1) durante 2 minutos. Luego se forman rugosidades en la superficie por un tratamiento con una mezcla que consiste en:

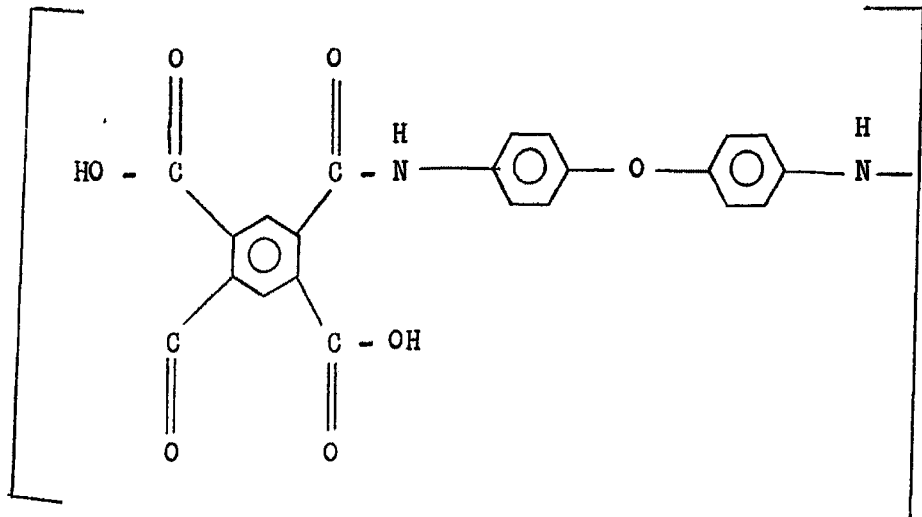
1% en peso de CrO_3

84% en peso de H_2SO_4

15% en peso de H_2O

a una temperatura de 50°C durante 1 minuto. Subsiguientemente la superficie se nuclea, se recubre químicamente y por electrodeposición con cobre, similarmente al Ejemplo 1. Después de un tratamiento en caliente a 230°C durante 30 minutos la adhesión del diseño de cobre es 120 g/mm.

Los ácidos poliamídicos tienen la siguiente estructura:



424713

-8 ABR



véase por ejemplo las Memorias descriptivas de las patentes de los EE.UU. nº 3.179.614; 3.179.631; 3.179.633 y 3.179.634.

EJEMPLO 4

5 El material de base consiste en una película de poliamida (Kapton de Du Pont) que se recubre con una capa que tiene un espesor de 15 μm que consiste de polisulfona (de Unión Carbide) y TiO_2 en una relación en peso de :

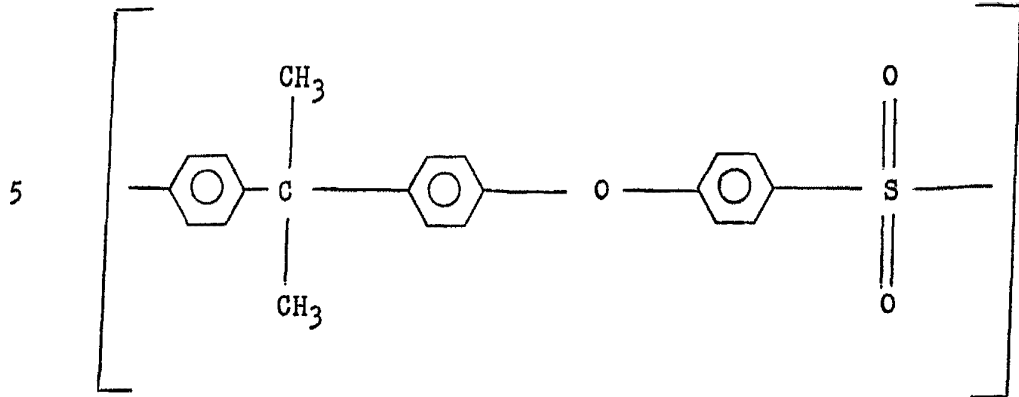
10 10 g de TiO_2 (Degussa P 25)
60 g de polisulfona (solución al 15%)
100 g de tricloroetano

15 Esta se obtiene aplicando una dispersión de TiO_2 en una polisulfona y calentándola a una temperatura de 200°C durante 30 minutos. La superficie se lava luego con tetracloroetano durante 30 minutos y se enjuaga con metil-etil-cetona/metanol (1:1). El material se trata para formar rugosidades en su superficie con una solución saturada de ácido crómico durante 4 minutos. El tratamiento
20 adicional es similar al descrito en el Ejemplo 1. Después de un tratamiento en caliente a 230°C durante 30 minutos la adhesión es 60 g/mm.

Las polisulfonas tienen aproximadamente la estructura siguiente:

424713

-8 AB



10 Esta solicitud que corresponde a la presenta-
 da en Holanda, el día 30 de Marzo de 1973, bajo el nº
 7304429 se acoge a los beneficios del artículo 51 del
 vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

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

1ª.- Método de recubrir fotoquímicamente con
 metal, uniformemente o de acuerdo con un diseño, sustra-
 tos de resina polimerizada y moldeada, flexibles o rí-
 gidos, que contienen bien en una capa superficial o en
 25 toda su masa, partículas dispersadas finamente divididas

30-3-74

- 15 -

Res

-8 ABR 1974

424713

de un óxido metálico semiconductor y fotosensible cuyo producto de reacción con la luz es capaz de depositar cobre y/o un metal más noble que el cobre de una solución de la sal metálica respectiva, siendo la capa puesta en contacto, antes y/o después de la exposición a la luz con tal solución de modo que los núcleos de metal que se forman son intensificados por medio de un revelador físico estabilizado o de una solución de recubrimiento con metal no electrolítica para formar una capa electricamente conductora, y, si se requiere, se intensifican por electrodeposición, caracterizado porque como tratamiento previo el sustrato se pone en contacto sucesivamente con un disolvente exento de protones bipolar capaz de hinchar ligeramente al sustrato y con una solución de un agente químico formador de rugosidades.

2ª.- METODO DE RECUBRIR FOTOQUIMICAMENTE CON METAL, UNIFORMEMENTE O DE ACUERDO CON UN DISEÑO, SUSTRATOS DE RESINA POLIMERIZADA Y MOLDEADA, FLEXIBLES O RIGIDOS.

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

Rey

424713



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

Madrid,

P.A.

-8 ABR. 1974

OSCAR DE LA ROSA
Por Poder
[Handwritten signature]

30-3-74

- 17 -

fb.

[Handwritten signature]