



P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I Ó N

431257

a favor de Don Angel HERNÁNDEZ LÓPEZ, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Buenos Aires, 6-8, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LÁMINAS PARA CIRCUITOS IMPRESOS".

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales para circuitos impresos, consistentes en una delgada capa metálica sobre una placa aislante. Los circuitos impresos son empleados en amplios terrenos de la electrotecnia. Son obtenidos ordinariamente a partir de un laminado de resina sintética recubierto de cobre, sobre la cual se imprime o aplica por un proceso fotoquímico, una copia de la imagen de circuito deseada. La imagen aplicada, la llamada máscara de ataque, sirve como protección durante la subsiguiente eliminación del cobre
- 5.
  - 10.

23



- sobranante mediante corrosión. Luego se aplica los componentes electrónicos sobre el laminado obtenido de esta manera, de forma que los conductores eléctricos del circuito constituyen las conexiones eléctricas y el laminado proporciona el necesario soporte o base mecánico. Este procedimiento proporciona buenas posibilidades de ahorro de espacio y peso en la fabricación de unidades electrónicas y tiene la ventaja de una mayor fiabilidad y fabricación racional.
- 5.
  10. Las placas aislantes empleadas más corrientemente están formadas por laminados de resinas fenólicas, reforzadas con papel, las cuales son utilizadas para circuitos relativamente sencillos, o por laminados de resinas epoxi reforzadas con fibras de vidrio, que son empleadas cuando los requisitos técnicos son más elevados. También se utiliza laminados de resina sintética reforzados con fibras de otras clases, así como materiales de soporte de folios de resina sintética o placas metálicas recubiertas de resina sintética, en una especialidad determinada.
  - 15.
  20. Para la aplicación del recubrimiento o capa de cobre es corriente emplear folios o chapas de cobre que son aplicados sobre un material fibroso que constituye el soporte y está impregnado con una resina sintética parcialmente endurecida (el llamado material fibroso preimpregnado), después de lo cual el material complejo es prensado a alta presión y temperatura aumentada, de manera que se produce el endurecimiento final de la resina, con lo que el material fibroso se transforma en una placa que se encuentra
  - 25.



unida rígidamente con el folio de cobre. El folio de cobre tiene usualmente un espesor de 35 micrómetros, aunque también se puede emplear folios más gruesos o más delgados. De acuerdo con otro procedimiento conocido, los folios de cobre son unidos con folios de resina sintética bajo la acción de calor y presión.

Debido al rápido desarrollo dentro de la técnica de la electrónica, cada vez es mayor la demanda de circuitos impresos con buena exactitud dimensional, especialmente para circuitos con reducidos anchos de línea y pequeñas separaciones entre los conductores. Actualmente ya son necesarios, en muchos casos, circuitos impresos con anchos de línea de 0,2 mm y cada vez se emplea dimensiones más reducidas, de forma que las necesidades actuales crecerán en el futuro. Este desarrollo ha conducido a una necesidad de laminados con capa de cobre más delgada. Desde hace poco tiempo se viene empleando cada vez en forma más extensa, laminados con folio de cobre de 17 micrómetros de espesor, con lo que se obtiene algunas ventajas, por ejemplo una menor corrosión solapada, o sea, la eliminación de cobre de debajo de la máscara de ataque. La corrosión solapada o formación de conductores en visera es un serio problema, que tiene como consecuencia una precisión dimensional inaceptable, especialmente cuando se trata de circuitos impresos con finos conductores. De la influencia de la corrosión solapada sobre los diversos espesores de la capa de cobre, se tratará detalladamente más adelante.

Mediante una técnica de trabajo adecuada es po-



sible alcanzar un alto grado de precisión en la obtención de la máscara de ataque, pero a causa de la corrosión solapada se producen dificultades en el mantenimiento de la buena precisión dimensional, por ejemplo en el ancho de las líneas, que es posible obtener con el procedimiento que emplea la máscara de ataque.

Las capas de cobre delgadas no sólomente son ventajosas para pequeñas anchuras de línea. También en el caso de grandes distancias entre los conductores y de grandes anchuras de línea, las capas de cobre delgadas hacen posible una elevada precisión dimensional cuya ventaja ha de ser encontrada, por ejemplo, en los casos en que sea necesario tener en cuenta las influencias eléctricas entre los conductores en la construcción del circuito electrónico. Las especificaciones en este sentido resultan particularmente severas, en la práctica, entre otros en sistemas electrónicos que han de trabajar a frecuencias elevadas.

Las capas de cobre delgadas todavía hacen posibles otras ventajas. Por ejemplo, el tiempo de ataque es reducido considerablemente, al mismo tiempo que se disminuye la cantidad de solución de ataque empleada, y también es menor la cantidad de cobre necesaria para la formación de la capa de cobre, de modo que, en base de las razones que se acaba de exponer, dichas capas delgadas pueden continuar siendo ventajosas aunque las especificaciones respecto de la precisión dimensional no sean demasiado exigentes.

Cuando se desea un mayor espesor en los conduc-



- tores de cobre, el mismo puede ser aumentado mediante una deposición química o galvánica de cobre de acuerdo con procedimientos conocidos. Con esta técnica el cobre se deposita únicamente sobre las partes de la capa de cobre que
5. representan los conductores del circuito impreso final y que, ordinariamente, constituyen una parte menor de la superficie total del circuito impreso. Utilizando métodos de trabajo adecuado se puede producir el reforzamiento del espesor de las capas de cobre con una buena precisión di-
10. mensional, y en las placas aisladas que están provistas con imagen de conductores de cobre en sus dos caras, este reforzamiento puede tener lugar, ventajosamente, en relación con la llamada "metalización de orificios", que es un procedimiento muy empleado para la obtención de conexiones
15. eléctricas entre los circuitos impresos de ambos lados de la placa aislada y para formar orificios para el montaje de componentes eléctricos. De esta manera es innecesaria toda etapa adicional para la metalización a través de los orificios. El procedimiento proporciona, además, la ven-
20. taja de que la mayor parte de los conductores del circui-to y la capa de cobre de los orificios están formados por metal depositado hogénea y simultáneamente, lo cual es conveniente y ventajoso desde el punto de vista de la fia-bilidad.
25. Las precedentes indicaciones ilustran claramente las ventajas del empleo de placas aislantes provistas de capas delgadas de metal, tal como son corrientes, desde hace tiempo, para la obtención de circuitos impresos.

23 OCT 1947



En un procedimiento utilizable para la obtención de placas aislantes y recubiertas de metal para circuitos impresos, se utiliza como material de partida un folio metálico continuo, o lleno y exento de imagen, que es unido con la placa aislante mediante prensado a temperatura elevada o de otra manera. Los folios metálicos empleados más corrientemente son de cobre y han sido obtenidos electrolíticamente, de manera que presentan una elevada pureza. Se presentan, no obstante, importantes problemas cuando se trata de obtener de acuerdo con este procedimiento una placa aislante provista de un folio de cobre que tiene menos de 17 micrómetros de espesor, ya que se producen fuertes dificultades en el manejo práctico de hojas de cobre tan delgadas. Otra desventaja importante de este procedimiento conocido, en el caso de folios de cobre muy delgados y obtenidos electrolíticamente, se deriva de que el folio presenta cavidades y orificios pasantes, los llamados microporos que, por motivos fácilmente comprensibles, son más difíciles de evitar cuando más delgado es el folio. Durante el prensado del laminado, el material de resina sin endurecer puede pasar a través de los poros y acumularse en la superficies libres de dicho folio, lo cual puede conducir a fuertes dificultades, por ejemplo durante el ataque ulterior de la capa de cobre.

En otro procedimiento propuesto anteriormente se deposita una delgada capa de cobre por metalización directa sobre una placa aislante. Esta metalización ha de ser llevada a cabo, al menos parcialmente, de acuerdo con



23

- otro procedimiento distinto de la electrodeposición, ya que el material del soporte es aislante. Para ello es apropiada la metalización química que, no obstante, es relativamente cara y complicada. Por ejemplo, la superficie del laminado ha de ser preparada usualmente a fin de garantizar una buena adherencia del cobre depositado, y este tratamiento previo puede conducir a profundas cavidades y hoquedades en la capa de soporte, las cuales son llenadas con cobre en el procedimiento de metalización. Esto implica un tiempo relativamente importante a fin de asegurarse de que todo el cobre de las partes atacadas del laminado, ha sido eliminado. El mayor tiempo de ataque eleva los costes de fabricación y, además, conduce a una mayor corrosión solapada, incluso en los laminados con capas de cobre delgadas.

- Para completar la exposición del estado de la técnica relativo a la obtención de materiales para circuitos impresos, aún es necesario mencionar un procedimiento que se halla descrito, por ejemplo, en la patente norteamericana 2 692 190. De acuerdo con esta memoria de patente se aplica o forma una imagen de circuito final de cobre sobre un soporte provisional, después de lo cual este soporte es prensado contra una placa aislante final cuyo material de resina se encuentre todavía sin endurecer, con su imagen de conductores enfrente a la superficie de dicha placa. Con el prensado, la imagen de conductores penetra en la placa aislante final, y después del endurecimiento de esta última el soporte provisional es eliminado,



- por ejemplo mediante corrosión. Este modo de trabajo, que ha sido descrito en relación con capas de cobre de los es pesos usuales, es utilizado esencialmente para los fines de obtener circuitos impresos acabados y en los cuales la superficie de la imagen de conductores se encuentra en el mismo plano que la superficie circundante de la placa aislante. Esto hace posible el empleo de los llamados "contactos deslizantes" en la disposición de circuito y en la que han de ser empleados como conmutadores. Se ha observado,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- no obstante, que este procedimiento conocido tiene ofertas desventajas, las cuales pueden conducir a dificultades e interferencias en aplicaciones determinadas, por lo menos. Algunas de estas desventajas han sido discutidas en la patente inglesa 1 116 299, y en relación con la invención también es necesario indicar que se presentan dificultades prácticas y económicas cuando el procedimiento ha de ser utilizado para la obtención de circuitos impresos con un grado de precisión muy elevado y que, entre otros, es necesario para la obtención de circuitos con conductores muy estrechos y muy reducidas distancias entre ellos. Después del ataque, el soporte provisional con el circuito ha de ser manipulado y transportado para prensarlo sobre la placa aislanted final, y estas medidas desmejoran en general la precisión del procedimiento. También es necesario ha-
- cer notar que el procedimiento no es utilizable en la práctica cuando se trata de obtener laminados con imágenes de conductores en ambas caras de la placa aislante final y metalización a través de los orificios. También es necesario



hacer notar que el reforzamiento del espesor de los conductores de cobre sobre la placa aislante, va emparejado con grandes dificultades cuando se desea obtener un alto grado de precisión.

5. Las desventajas descritas anteriormente de los procedimientos conocidos, son eliminadas ampliamente de acuerdo con la invención.

10. El procedimiento de acuerdo con la invención, para obtener materiales adecuados para circuitos impresos, consistentes en una capa metálica sobre una placa aislante, se caracteriza por el hecho de aplicar por electrodeposición, una capa de metal delgada, continua y exenta de imagen, con un espesor de menos de 17 micrómetros, sobre un soporte provisional, ventajosamente destinado a ser ~~un~~
15. pleado una sola vez, en forma de un folio de aluminio, cinc o sus aleaciones, o bien de acero, encolando rígidamente la capa metálica aplicada sobre el soporte provisional, por la cara más alejada de éste, a una placa aislante final, y eliminando el soporte provisional, con lo que la imagen
20. de circuito deseada puede ser obtenida por ataque de la capa metálica unida rígidamente a la placa aislante.

25. El espesor de la capa metálica delgada puede ser, de acuerdo con la invención, de entre 1 y 15 micrómetros, ventajosamente entre 2 y 10 micrómetros y, por ejemplo, de 5 micrómetros.

No es imprescindible que las diversas etapas del procedimiento de acuerdo con la invención sean realizadas directamente en sucesión y en el mismo lugar. El procedi-



miento puede ser dividido varias veces tanto en tiempo como el lugar, de manera que se obtiene uno o varios productos intermedios separados, los cuales son sometidos en forma encadenada a tratamientos complementarios para la realización del procedimiento completo de acuerdo con la invención.

5. La capa metálica delgada que ha de constituir el circuito, puede estar formada por cobre, níquel o aleaciones de estos metales, y puede estar formada por una sola capa o por la combinación de dos o más capas de metales diferentes o de sus aleaciones. Aparte de ello los metales mencionados anteriormente pueden ser otros, y también se puede emplear combinaciones de metales distintas.

10. La placa aislante final está formada convenientemente por una resina sintética plana y rígida, que puede estar reforzada con fibras, por ejemplo una placa de resina epoxi reforzada con fibras de vidrio, aunque también puede estar formada por un folio de resina sintética, que asimismo puede ser reforzado con fibras.

15. De acuerdo con una forma de realización ulterior de la invención, que entra en cuenta particularmente cuando se emplea un folio de aluminio o de aleación de aluminio como soporte provisional, se puede aplicar una capa relativamente delgada de cinc, estaño o aleación de estos metales sobre la cara de dicho soporte que se halla vuelta hacia la capa metálica, antes de efectuar la deposición galvánica de esta última.

20. A continuación la invención es descrita detalladamente.



damente en combinación con las ilustraciones.

Las figuras 1 a 3 representan la influencia del espesor de la capa de cobre la llamada corrosión solapada o en forma de visera; las figuras 4 a 10 ilustran una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención; la figura 11 muestra un procedimiento modificado; las figuras 12 a 14 muestran un procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el espesor de la parte que forma la imagen de conductores está reforzado, por metalización, mediante una delgada capa de metal, y en el que las otras partes de la capa metálica son eliminadas por ataque; la figura 15 muestra el resultado después de una metalización a través de los orificios; la figura 16 indica esquemáticamente un dispositivo para obtener de acuerdo con la invención materiales para circuitos impresos, y la figura 17 muestra esquemáticamente otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

Las figuras 1 a 3 muestran en sección transversal una capa metálica -2I--2II- y -2III- de un circuito impreso en el que está unida a una placa aislante -1- y cubierta por una máscara de ataque -3-. En la figura 1 la referencia -4- indica el espacio vacío que se forma a causa del ataque en el material de la capa metálica, debajo de la máscara, y cuya dimensión está indicada en -UI-. En las figuras 2 y 3 esta corrosión solapada o en visera está indicada con -UII- y -UIII- respectivamente. La capa metálica -2I- de la figura 1 es relativamente gruesa, por ejemplo de 35 micrómetros, y hace necesario un largo tiempo de



- ataque; en este caso la corrosión en visera es importante. El espesor de la capa metálica -2II- de la figura 2 es más reducido, de unos 17 micrómetros, y la corrosión en visera es notablemente menor (UII) que la -UI- de la figura 1. La
5. capa metálica -2III- es muy delgada, de por ejemplo 5 micrómetros y sólo necesita un corto tiempo de ataque. En este caso la corrosión en visera es despreciable, incluso para anchuras muy reducidas de los conductores formados por la capa metálica.
10. Las figuras 4 a 10 ilustran un procedimiento de acuerdo con la invención. Sobre un soporte provisional -5- (figura 4) de aluminio, se deposita galvánicamente una delgada capa de cobre -6- (figura 5) con un espesor de menos de 17 micrómetros. El material representado en la figura 5
15. es laminado o prensado a continuación sobre una placa aislante final -7-, por ejemplo de resina epoxi reforzada con fibra de vidrio, con la capa de cobre vuelta hacia la placa (figura 6), después de lo cual es eliminado el soporte provisional -5-, por ejemplo por pelado o mediante ataque.
20. Sobre el producto obtenido de esta manera (figura 7) se aplica una máscara de ataque -8- (figura 8) que corresponde a la imagen de circuito deseada, después de lo cual se elimina las partes descubiertas de la capa de cobre delgada mediante ataque (figura 9). Después de disolver la máscara de ataque -8- se obtiene el circuito impreso final
25. según la figura 10.

El material representado en la figura 7 puede ser utilizado como tal según se representa en las figuras 8 y 9.



5. Esto tiene la ventaja de que la corrosión en visera que se produce durante el proceso de ataque es despreciable, pero esta ventaja también puede ser mantenida cuando se trata de obtener circuitos con espesor reforzado en los conductores. Las figuras 12 a 14 muestran como se puede alcanzar este efecto.

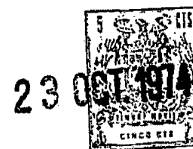
10. Sobre una placa aislante -11- se aplica una capa de cobre -12-, con un espesor de, por ejemplo 5 micrómetros, de acuerdo con el procedimiento de la invención. Para reforzar el espesor de los conductores se aplica primeramente sobre la capa de cobre -12- una máscara -13- que corresponde al negativo de la imagen de conductores deseada, tal como se ha representado en la figura 12. Luego se deposita galvánicamente más cobre -16- sobre la capa -12- hasta que se alcanza el espesor deseado de los conductores, de por ejemplo 35 micrómetros, sobre la cual se aplica un segundo metal distinto -17-, que actúa como máscara de ataque, tal como se ha representado en la figura 13. Finalmente la máscara -13- es disuelta y la delgada capa de cobre anteriormente cubierta por ella es eliminada mediante un ataque para el que se necesita tan sólo un corto tiempo. El resultado está representado en la figura 14, donde se aprecia que se ha obtenido un conductor de espesor importante, por ejemplo de 35 micrómetros, y con dimensiones muy exactas y que pueden ser llevadas más allá del error producido por una corrosión en visera nominal.

15.

20.

25.

La figura 15 muestra un procedimiento para la metalización a través de orificios, el cual es llevado a cabo,



- convenientemente, al mismo tiempo que la metalización para reforzar el espesor de los conductores, representada en las figuras 12 a 14. Una placa aislante -21- es provista en sus dos caras y de acuerdo con un procedimiento según la invención, con sendas capas de cobre muy delgadas -22a- y -22b-.
5. En el material de base se ha formado previamente orificios, por ejemplo mediante taladrado, indicados en en -24-. Después del recubrimiento con una máscara en la forma conocida se lleva a cabo la metalización, de modo que el cobre depositado se aplica sobre las partes no cubiertas de la
10. capa de cobre delgada y en las superficies internas de los orificios, hasta obtener el espesor deseado. Después de la retirada de la máscara y del ataque de las partes de la capa de cobre que se encontraban debajo de ella, se obtiene
15. el producto final, representado en la figura 15. La ilustración muestra que los recubrimientos de cobre -23a- depositados sobre las capas de cobre delgadas, y los recubrimientos -23b- depositados sobre las paredes de los orificios -24-, tienen espesores aproximadamente iguales y presentan una buena unión mutua, lo cual es muy importante
20. desde el punto de vista de la fiabilidad.

El soporte provisional utilizado en el procedimiento de la invención ha de tener sóloamente el espesor necesario para formar y sostener la capa de cobre delgada,

25. de manera que el material complejo formado por dichos soporte y capa delgada pueda ser manipulado cómodamente durante los trabajos posteriores. Ventajosamente, el soporte provisional puede ser desechable, de manera que puede



ser destruído después de su empleo. El espesor de este soporte depende de la rigidez del material empleado, con todo, no ha de tener más de 0,2 mm, ventajosamente no más de 0,1 mm, por ejemplo 0,03 mm.

5. La invención tiene la ventaja ulterior de que el soporte provisional puede servir como protección contra la oxidación, corrosión y otros daños de la capa metálica delgada durante el transporte, almacenamiento y manipulaciones mecánicas del laminado. Este soporte es eliminado en el
10. transcurso de la fabricación de los circuitos impresos.

- Una ventaja ulterior está relacionada con la presencia, descrita antes, de agujeros pasantes, los llamados microporos, en la capa de cobre. Estos microporos son muy difíciles de evitar durante la deposición galvánica y, tal
15. como se ha descrito, conducen a dificultades, ya que una parte de la resina se corre a través de los microporos hasta la superficie del cobre, durante el prensado a alta presión que se realiza para obtener, por ejemplo, laminados de resina epoxi reforzados con fibra de vidrio. Las manchas
20. de resina epoxi sobre la superficie del cobre son extremadamente desventajosas en la fabricación de los circuitos impresos, durante el ataque, la metalización y la soldadura, y este problema es tanto más difícil de evitar cuanto más delgada es la capa de cobre. Mediante la invención se
25. resuelve este inconveniente, ya que el soporte provisional forma una eficaz capa de barrera durante el proceso de presado y evita completamente que la resina corra hasta la superficie de la capa de cobre.



Es conveniente someter la capa de cobre, antes del prensado del soporte provisional que la lleva con la placa aislante, a un tratamiento superficial para mejorar la adherencia entre el cobre y la resina de dicha placa y que tiene por objeto volver irregular la superficie del metal. El espesor de la capa de cobre depositada es calculado como espesor de la sección transversal, y en este sentido un espesor de 10 micrómetros corresponde a un peso superficial o gramaje de aproximadamente 87 g/m<sup>2</sup>.

10. El procedimiento de acuerdo con la invención es ilustrado ulteriormente a través de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1.

Un folio de aluminio de 50 micrómetros de espesor es lavado con una solución de limpieza formada por carbonato y fosfato sódicos en agua. Luego es enjuagado con agua y a continuación galvanizado durante 2 minutos, a 45°C y con una densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup>, en una solución acuosa que contiene los siguientes componentes:

|     |                                 |        |
|-----|---------------------------------|--------|
| 20. | Cu(CN) <sub>2</sub>             | 25 g/l |
|     | NaCN                            | 20 g/l |
|     | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 30 g/l |
|     | NaOH                            | 3 g/l  |
|     | Sal Rochelle                    | 70 g/l |

Después de lavado, el folio es metalizado durante 2 minutos, con una densidad de corriente de 50 mA/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 42°C, en un baño acuoso que contiene los siguientes componentes:

|  |                                |         |
|--|--------------------------------|---------|
|  | CuSO <sub>4</sub>              | 170 g/l |
|  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50 g/l  |

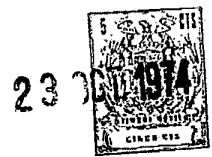


Luego se continúa la electrodeposición en el mismo baño pero con una densidad de corriente de  $200 \text{ mA/cm}^2$  durante un tiempo de 2 minutos, a fin de obtener una superficie de mayor cristalinidad y mejor adherencia a la resina epoxi. De esta manera queda formada una capa de cobre con un espesor de 5 micrómetros.

Después de la electrodeposición el folio de aluminio es enjuagado y secado, y luego superpuesto a una pieza de tejido de vidrio impregnada con una resina epoxi, de manera que la capa recubierta de cobre queda vuelta al tejido. El laminado es prensado y el folio de aluminio puede ser pelado a continuación. La capa de cobre unida al laminado final tiene, respecto al soporte de capa, una fuerza de adherencia (Resistencia al levantamiento) de  $1,52 \text{ kg/cm}$ , medida de acuerdo con el método ASTM D/1867 después de haber reforzado el espesor de la capa de cobre por metalización hasta 35 micrómetros. El espesor de la capa metálica depositada galvánicamente puede ser variado con facilidad modificando el tiempo de galvanización y la densidad de corriente. Sobre el laminado obtenido de esta manera se aplica subsiguientemente una imagen de conductores de acuerdo con el circuito impreso deseado, mediante ataque en forma conocida.

EJEMPLO 2.

De la manera descrita en el ejemplo 1 se obtiene un laminado, en el que el folio de aluminio es eliminado por ataque con ácido clorhídrico en lugar de hacerlo mecánicamente por arranque. La fuerza de separación resulta ser



de 1,61 kg/cm.

EJEMPLO 3.

5. Un folio de cinc de 80 micrómetros de espesor es galvanizado durante 2 minutos a 20°C y con una densidad de corriente de 100 mA/cm<sup>2</sup>, en un baño que contiene los siguientes componentes:

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 220 g/l |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | 100 g/l |

10. Después del enjuagado, el folio es galvanizado durante 20 segundos a la temperatura ambiente, en el mismo baño de metalización y con una densidad de corriente de 500 mA/cm<sup>2</sup>. Luego la galvanización es continuada en el mismo baño durante 30 segundos con una densidad de corriente de 50 mA/cm<sup>2</sup>, de manera que se forma una capa de cobre de 6 micrómetros. Después del prensado, de la manera descrita en el ejemplo 1, el folio de cinc es eliminado por ataque con ácido clorhídrico. En el laminado terminado la capa de cobre tiene una fuerza de adherencia, expresada como resistencia al arranque, de 2,14 kg/cm.

20. EJEMPLO 4.

Un folio de acero de 100 micrómetros de espesor es galvanizado durante 2 minutos a 35°C y una densidad de corriente de 24 mA/cm<sup>2</sup>, en un baño que contiene los siguientes componentes:

|  |         |
|--|---------|
| 25. CuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>          | 50 g/l  |
| K <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 250 g/l |

Después de lavado, el folio galvanizado durante 3 minutos a 35°C y una densidad de corriente de 100 mA/cm<sup>2</sup>, en un



baño que contiene los siguientes componentes:

|   |         |
|---|---------|
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 225 g/l |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 100 g/l |

5. El folio es galvanizado a continuación en el mismo baño, durante 20 segundos a  $35^\circ\text{C}$  y con una densidad de corriente de  $500 \text{ mA/cm}^2$ . Luego es galvanizado de nuevo en el mismo baño durante 20 segundos a  $35^\circ\text{C}$  y una densidad de corriente de  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

10. Se obtiene una capa de cobre de 10 micrómetros de espesor. Después del prensado, de la manera descrita en el ejemplo 1, el folio de acero puede ser arrancado. La capa de cobre del laminado final tiene una fuerza de adherencia, expresada como resistencia al arranque, de  $1,88 \text{ kg/cm}$ .

EJEMPLO 5.

15. Sobre un folio de aluminio se aplica, por galvanización del modo descrito en el ejemplo 1, una capa de 5 micrómetros de espesor. Luego el folio es prensado, bajo la acción de calor y presión, sobre un folio de tereftalato de polietileno de 75 micrómetros de espesor, con la cara cubierta de cobre vuelta hacia dicho folio. Como medio de unión se emplea una resina de poliuretano termoendurecible. Después de pegado el folio metálico al folio de resina sintética, se puede arrancar el folio de aluminio.
20. Se obtiene un laminado flexible, formado por folio de resina sintética y la capa de cobre de 5 micrómetros de espesor.
- 25.

EJEMPLO 6.

Sobre un folio de aluminio se galvaniza, de la



- manera descrita en el ejemplo 1, una capa de cobre de 10 micrómetros de espesor y luego el folio es superpuesto sobre un velo de fibras de poliéster impregnado con una resina epoxi parcialmente endurecida, con la cara cubierta de cobre vuelta hacia el mismo. Después del prensado a temperatura elevada se puede arrancar el folio de aluminio, y el laminado metalizado de cobre tiene una buena flexibilidad.

EJEMPLO 7.

10. Sobre un folio de aluminio se deposita galvánicamente de la manera descrita en el ejemplo 1, una capa de cobre de 3 micrómetros de espesor. Luego la superficie cobreada del folio es cubierta con una capa de 75 micrómetros de espesor, de una resina epoxi termoestable y parcialmente endurecida. Se cubre al mismo tiempo una placa de cobre de 1 mm de espesor, con una capa de 75 micrómetros de grueso de la misma resina epoxi parcialmente endurecida. La placa de cobre ha recibido, mediante un tratamiento electrolítico, una superficie que se adhiere bien a la resina epoxi.
15. El folio y la placa de cobre son prensados juntos bajo la acción de calor y presión, con las dos caras cubiertas de resina epoxi vueltas la una hacia la otra, después de lo cual se elimina por ataque con ácido clorhídrico el folio de aluminio. El laminado final está formado por una placa de cobre y una capa de cobre de 3 micrómetros de espesor, entre las cuales se encuentra interpuesta una capa electroaislante de resina epoxi. La placa de cobre proporciona un eficaz radiador de calor para un componente que ha



de trabajar caliente y es soldado a la capa de cobre.

- Desde el punto de vista de la economía, los folios de aluminio son los soportes provisionales más ventajosos para el procedimiento de la invención, ya que son baratos y fáciles de atacar, y, desde el punto de vista de la protección ambiental, producen pocos productos secundarios peligrosos. No obstante, el empleo de tales folios no está exento de problemas. Es difícil alcanzar una buena fuerza de adherencia en la deposición galvánica de una capa metálica sobre folios de aluminio, y esto es lo que ocurre, entre otros casos, cuando se trata de aplicar una capa de cobre sobre el folio. En esta incidencia es usualmente necesario utilizar un baño de galvanización que contiene cianuros y en el que se generan productos residuales que son peligrosos para el ambiente.
- 5.
- 10.
- 15.

- De acuerdo con una forma de realización de la invención se emplea como soportes provisionales folios de aluminio recubiertos con una delgada capa de cinc o estaño, ventajosamente con un espesor de hasta 2 micrómetros, y la capa metálica delgada es depositada entonces por galvanización sobre este recubrimiento de cinc o de estaño. La fuerza de adherencia entre el metal, por ejemplo cobre, y la capa de cinc o de estaño, es muy buena. En caso deseado también se puede evitar el empleo de baños que contienen cianuros. La figura 11 muestra un soporte provisional -5- sobre el que se ha aplicado un a delgada capa de cinc -9- sobre la que se deposita luego, por galvanización, una capa de cobre -6-.
- 20.
- 25.



EJEMPLO 8.

Un folio de aluminio laminado es tratado durante 1 minuto en una solución de cincado que contiene 95 g de ZnO y 520 g de NaOH por litro, después de lo cual se aprecia que el folio ha quedado cubierto con una capa de cinc, la cual es disuelta posteriormente por inmersión en HNO<sub>3</sub> al 50% para obtener una limpia superficie de aluminio. El folio de aluminio es tratado a continuación, nuevamente durante 1 minuto a temperatura ambiente, en la anterior solución de cincado, con lo que se forma una delgada capa de cinc con buena fuerza de adherencia sobre el folio de aluminio. El folio de aluminio manipulado de esta manera, es metalizado durante 3 minutos a 50°C y con una densidad de corriente de 50 mA/cm<sup>2</sup>, con níquel, en una solución Watts que contiene los siguientes componentes:

|     |                   |         |
|-----|-------------------|---------|
| 5.  | Sulfato de níquel | 300 g/l |
| 10. | Cloruro de níquel | 45 g/l  |
| 15. | Ácido bórico      | 180 g/l |

Luego se continúa la galvanización durante 1 minuto en el mismo baño, a 50°C y con una densidad de corriente de 150 mA/cm<sup>2</sup>.

El folio de aluminio metalizado es superpuesto por su cara cubierta de níquel sobre una pieza de tejido de vidrio impregnado con resina epoxi. El laminado es prensado y el folio de aluminio con la capa de cinc puede ser disuelto con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Así se obtiene un laminado que está recubierto con níquel en un espesor de 5 micrómetros. La fuerza de adherencia entre la capa de níquel y el tejido



de vidrio impregnado con resina, expresada en términos de resistencia al arranque, es de 2,14 g/cm, medida en un folio de 35 micrómetros de espesor.

EJEMPLO 9.

5. Un folio de aluminio laminado es sumergido durante 3 minutos en una solución de NaOH al 50%, y luego en una solución de cincado, asimismo durante 1 minuto, que contiene los siguientes componentes:

|     |                                      |        |
|-----|--------------------------------------|--------|
|     | NaOH                                 | 60 g/l |
| 10. | ZnO                                  | 6 g/l  |
|     | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 2 g/l  |
|     | Sal Rochelle                         | 55 g/l |
|     | NaNO <sub>3</sub>                    | 1 g/l  |

15. El folio de aluminio tratado con cinc es metalizado de latón durante 6 minutos a 60°C con una densidad de corriente de 40 mA/cm<sup>2</sup>, en un baño que contiene los siguientes componentes:

|     |                                 |        |
|-----|---------------------------------|--------|
|     | CuCN                            | 55 g/l |
|     | Zn(CN) <sub>2</sub>             | 31 g/l |
| 20. | NaCN                            | 95 g/l |
|     | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 35 g/l |
|     | NH <sub>4</sub> OH              | 10 g/l |

25. Se prepara un laminado de la manera descrita en el ejemplo 8 y el soporte provisional puede ser disuelto con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> después del prensado. Se obtiene un laminado con una capa de latón de 4 micrómetros de espesor, en el que la relación del cobre al cinc es de 70;30. La resistencia al arranque es de 1,07 kg/cm.

23 OCT 1974

EJEMPLO 10

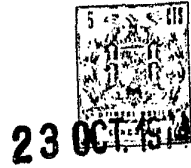
Un folio de aluminio laminado es tratado con cinc de la manera descrita en el ejemplo 8. A continuación el folio es metalizado con latón, durante 5 minutos a temperatura ambiente y con una densidad de corriente de 50 mA/cm<sup>2</sup> en un baño que comprende los siguientes componentes:

|     |                                 |        |
|-----|---------------------------------|--------|
|     | CuCN                            | 20 g/l |
|     | Zn(CN) <sub>2</sub>             | 45 g/l |
|     | NaCN                            | 50 g/l |
| 10. | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 32 g/l |
|     | NaOH                            | 30 g/l |
|     | Sal Rochelle                    | 5 g/l  |

Se obtiene un laminado de la manera descrita en el ejemplo 8, en el que el soporte provisional puede ser disuelto con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> después del prensado. Se obtiene un laminado con una capa de latón en el que esta última tiene un espesor de 5 micrómetros y la relación de cobre a cinc es de 40:60. La resistencia al arranque es de 1,07 kg/cm.

EJEMPLO 11.

20. Un folio de aluminio que ha sido tratado con cinc de la manera descrita en el ejemplo 8, es metalizado a temperatura ambiente, durante un tiempo de 1, 2, 5 y 10 minutos y con una densidad de corriente de 60 mA/cm<sup>2</sup>, en una solución ácida de cobre que contiene 200 g de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O y 70 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por litro. A continuación el folio es metalizado en la misma solución durante 20 segundos con una densidad de corriente de 200 mA/cm<sup>2</sup> y luego otros 20 segundos con una densidad de corriente de 50 mA/cm<sup>2</sup>.



Se obtiene un laminado de la manera descrita en el ejemplo 8, del que se puede arrancar el soporte provisional después del prensado. El laminado queda recubierto con cobre, con espesores de 4, 5, 8 y 13 micrómetros. La fuerza de adherencia a la placa aislante es de 1,96 kg/cm.

El espesor de la capa metálica depositada galvánicamente puede ser variado fácilmente por modificación del tiempo de galvanización o de la densidad de corriente mencionados en el ejemplo 10.

La figura 16 muestra esquemáticamente un procedimiento continuo de acuerdo con la invención, para obtener un material apropiado para circuitos impresos, consistente en un folio de aluminio con una capa de cobre muy delgada, depositada sobre el mismo. El folio de aluminio -32- es estirado de una bobina de reserva -31- y conducido luego a través de un baño de limpieza -33- y de un baño de enjuague -34-, que contiene  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  o  $\text{NaOH}$ . Después el folio es tratado con una solución de cincado o de estañado -35- de manera que se deposita una delgada capa de cinc o de estaño sobre el mismo. Después de un nuevo enjuague en un fluido -36-, apropiado, el folio es introducido hacia abajo a través de una solución -37- que se encuentra en un dispositivo para la metalización electrolítica de la superficie del folio recubierto con cinc o estaño, de manera que se deposita una delgada capa de cobre sobre dicho folio. El medio -37- puede ser, por ejemplo, una solución de sulfato de cobre, de pirofosfato de cobre o de cianuro de cobre. Durante el proceso de galvanización,

23 OCT 1974



el folio que pasa bajo el cilindro -40- es conectado como cátodo y la placa -41- como ánodo. Después de la metalización el producto es enjuagado en un baño -43- y secado con ayuda de un secador -38-, después de lo cual el folio de aluminio metalizado de cobre obtenido, es enrollado en la bobina -39-. Este procedimiento se ha descrito en lo que antecede, únicamente a título ilustrativo. Determinadas etapas del procedimiento pueden ser suprimidas, en tanto que otras pueden ser añadidas. Por ejemplo, en determinados casos puede ser necesario utilizar otras etapas de galvanización.

La invención abarca asimismo un procedimiento modificado que es, técnica y económicamente, especialmente ventajoso para la obtención de determinadas clases de películas de resina sintética recubiertas de metal. En este procedimiento la capa metálica delgada es depositada sobre el soporte provisional con una solución de resina, un prepolímero o la solución de un prepolímero. También es posible emplear dispersiones de resinas, fusiones u otras fases fluidas de las resinas o de los prepolímeros. La capa aplicada es transformada, por ejemplo mediante la evaporación del medio disolvente y la polimerización del prepolímero, en la fase sólida. Luego el soporte provisional puede ser retirado, con lo que se obtiene un folio de resina sintética cubierto con una capa metálica muy delgada. Como ejemplos de folios de resina sintética metalizados que pueden ser obtenidos ventajosamente por este procedimiento se puede mencionar los folios de resinas de benzoxazol, polibencimidazol, poliimida y polibutadieno. Estas resinas sin



téticas tienen buenas propiedades dieléctricas y una buena estabilidad térmica, lo cual es ventajoso para los circuitos impresos. Estos folios de resina sintética recubiertos de metal pueden ser empleados, por ejemplo, para

5. la obtención de circuitos impresos flexibles.

La figura 17 muestra esquemáticamente un procedimiento continuo que puede ser llevado a la práctica de esta manera. De una bobina de reserva -51- se estira un folio -52-, formado eventualmente por el producto final

10. -42- que se obtiene de acuerdo con el procedimiento representado en la figura 16, transversalmente sobre una sufridera -53-. Se acepta en ello que la cara inferior del folio horizontal está formado por un soporte provisional en forma de un folio metálico -52a-, y la cara superior por

15. una capa de metal que ha sido aplicada galvánicamente sobre el soporte provisional y está formado por una delgada capa -52b-, de cobre por ejemplo. La capa metálica es recubierta con el prepolímero a partir de un depósito -54- que contiene un prepolímero fluido -55- de una resina apta para constituir una placa aislante final para los circuitos impresos que se trata de obtener. El prepolímero es

20. acabado de polimerizar a continuación con ayuda de un dispositivo apropiado -57-, de manera que se obtiene un folio -56-, flexible y resistente. Después de la eliminación del folio metálico -52a-, que es enrollado en una bobina -59-, el folio -56-, con la capa metálica fuertemente adherida al mismo, es enrollado sobre una bobina -58-. Con miras a la sencillez, no se ha representado en la figura 17 otras

25.



- etapas de procedimiento eventualmente necesarias, por ejemplo los tratamientos previos de los materiales que constituyen el folio. A partir de la bobina -59- el folio metálico puede ser conducido eventualmente a una nueva metalización. El soporte provisional, en lugar de ser eliminado por pelado, puede ser separado de cualquier otra manera, por ejemplo mediante un ataque que puede ser previsto ventajosamente en relación inmediata con la obtención de los circuitos impresos.
- 5.
10. EJEMPLO 12.
- Se obtiene de la manera descrita en el ejemplo 11 un folio de aluminio recubierto con un espesor de 5 micrómetros de cobre. La superficie de cobre libre es recubierta con una solución formada por 15 partes en peso de prepolímero de polibenzoxazol y 85 partes en peso de dimetilacetamida. La dimetilacetamida es evaporada en un armario calefactor, aumentando la temperatura interior dentro de 60 minutos y gradualmente, de 60 a 160°C; luego la temperatura es elevada hasta 300°C y mantenida durante 45 minutos a este nivel. Durante este último tratamiento, que es llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, el prepolímero sufre una reacción química por la que se forma un polibenzoxazol aromático.
- 15.
- 20.
25. Luego se elimina el folio de aluminio mediante ataque con ácido clorhídrico, de manera que se obtiene un folio de polibenzoxazol de 25 micrómetros de espesor, cubierto con una capa de cobre de 5 micrómetros de espesor, de grueso. El folio de resina sintética es muy flexible y



tiene muy buena estabilidad térmica hasta los 250°C. La resistencia a la tracción es de 1050 kg/cm<sup>2</sup> a 20°C.

- . -

#### N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

5.                   1. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos, formados por una capa metálica sobre una placa aislante, caracterizado esencialmente por el hecho de depositar por galvanización una capa metálica delgada, continua y exenta de imagen, con un espesor de
10.                   menos de 17 micrómetros, sobre un soporte provisional en forma de un folio o película de aluminio, cinc, aleaciones de estos metales o acero, pegando rígidamente la capa metálica que se encuentra sobre el soporte provisional a una
15.                   placa aislante definitiva y eliminando posteriormente dicho soporte provisional.
2. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado esencialmente por el hecho de utilizar
20.                   como soporte provisional un material desechable después de su empleo.
3. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de llevar a cabo la



galvanización en condiciones tales que se deposita un recubrimiento metálico hasta un espesor de 5 micrómetros.

5. 4. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que como capa metálica delgada se aplica sobre o una aleación de cobre.

10. 5. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que como capa metálica delgada se aplica níquel o una aleación de níquel.

15. 6. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de emplear placas aislantes de resina sintética, ventajosamente reforzadas con fibras.

20. 7. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que las placas aislantes son placas de resina epoxi reforzadas con fibras de vidrio.

25. 8. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que la superficie de la capa metálica delgada, aplicada sobre el soporte provisional, es recubierta con un material fluido de una resina o que contiene el prepolímero de la misma, después de lo cual dicho material fluido es llevado a su estado rígido, por ejemplo mediante endurecimiento, constituyendo de

23 OCT. 1974



esta manera la resina sintética superficial.

5. 9. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la cara del soporte provisional vuelta hacia la capa metálica delgada, es sometida a un tratamiento previo a la galvanización, por el que se garantiza una buena adherencia a la capa de metal depositada, estando dicho tratamiento constituido por un revestimiento de cinc, estaño o aleaciones de estos metales.

10. 10. Procedimiento para la obtención de láminas para circuitos impresos.

La presente memoria descriptiva consta de treinta y una hojas foliadas escritas a máquina por una sola de sus caras.

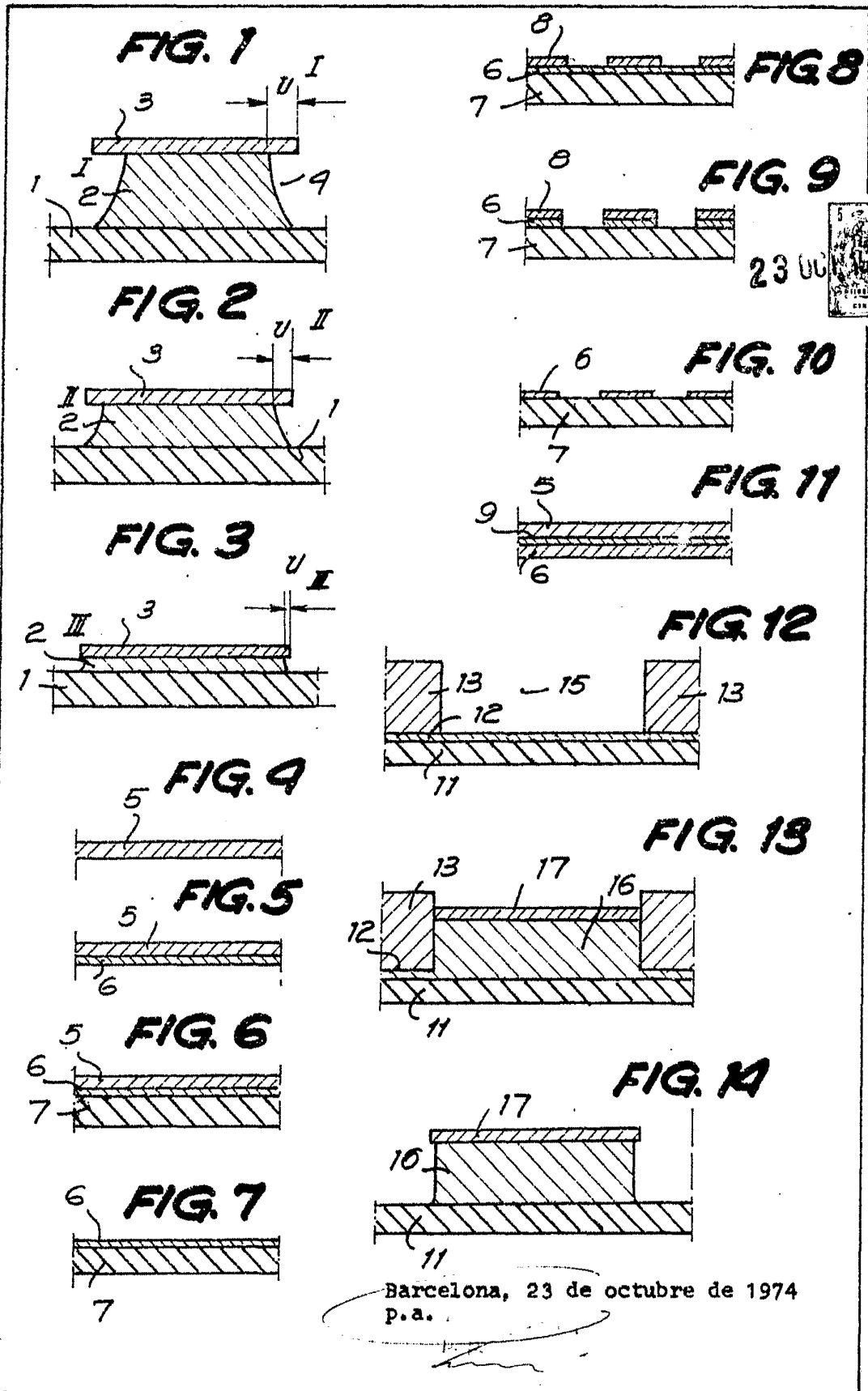
Barcelona, 23 de octubre de 1974

Angel HERNÁNDEZ LÓPEZ

P. a. I. PONTI

P. D.

25137/2



Barcelona, 23 de octubre de 1974  
p.a.

25137/2

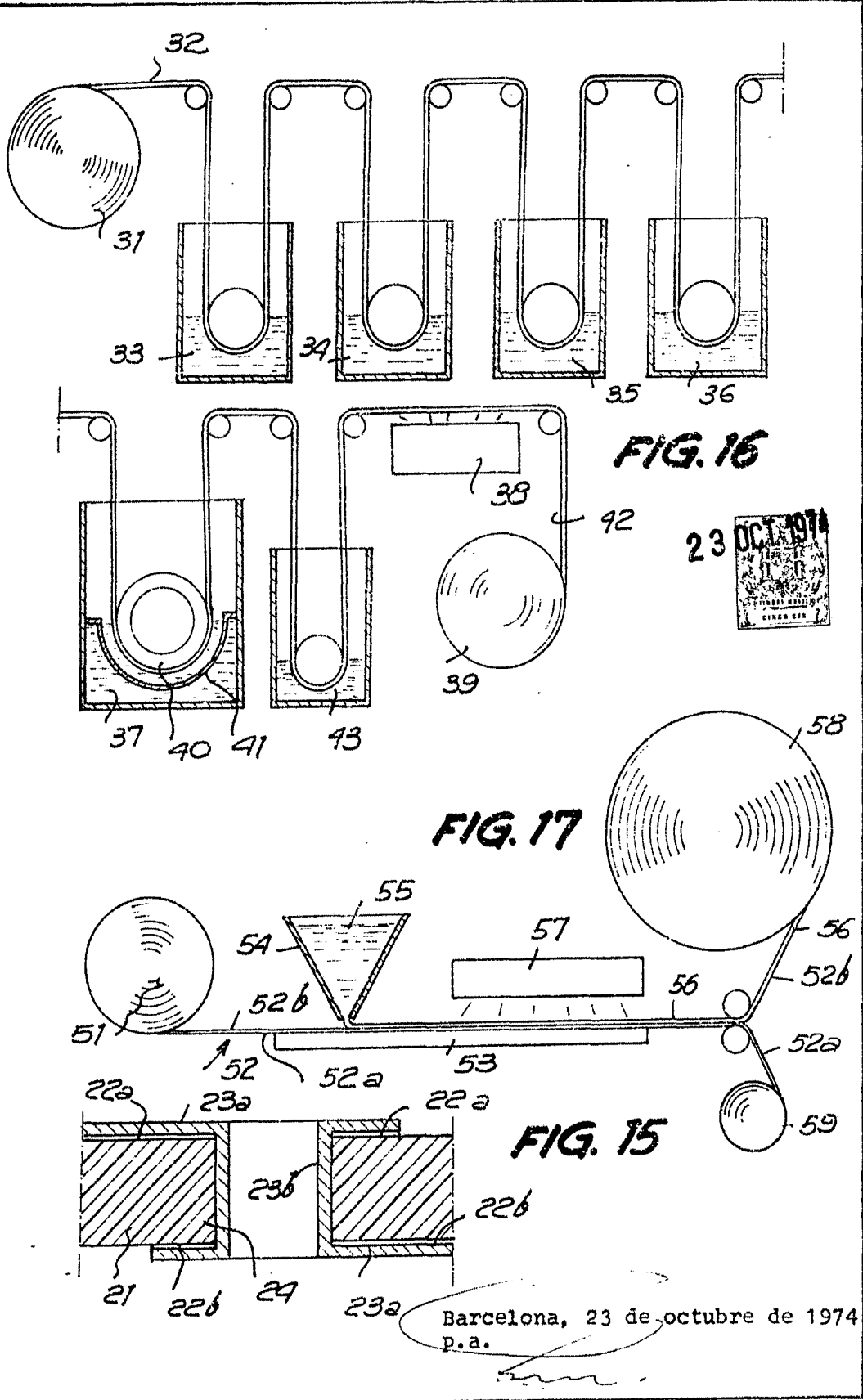


FIG. 17

FIG. 16

FIG. 15

Barcelona, 23 de octubre de 1974  
p.a.