



439321

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de un Certificado de primera adición por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL Nº 405.371 SOBRE PROCE
DIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DISEÑOS,
ESPECIALMENTE DE DISEÑOS CONDUCTORES DE
CIRCUITOS IMPRESOS DE ACUERDO CON EL PRO
CEDIMIENTO DE ACUMULACION"; a nombre de:
KOLLMORGEN CORPORATION, de nacionalidad
estadounidense, domiciliada en Glen Cove,
Photocircuits Division, N.Y., USA.

Int. Cl. H05K

-----ooo000ooo-----

5

Este invento se refiere a nuevos y mejorados méto-
dos para metalizar selectivamente cuerpos y más particular -
mente a la imposición, por energía térmica o radiante, de imá
genes reales que comprenden zonas metálicas no conductoras,
sobre las superficies de dichos cuerpos. Luego dichas imáge-
nes son hechas más claras y se acumulan sobre ellas como re-
crecimiento unos depósitos de metal no electrolíticos.

Si bien pueden utilizarse cuando se desee aplicar -
un recubrimiento metálico sobre un substrato, por ejemplo con



5 fines decorativos o protectores, o para producir conductores eléctricos de una variedad de formas y configuraciones, los métodos de metalización del presente invento son particularmente útiles para producir imágenes reales sobre una variedad de materiales de base, por ejemplo bases estratificadas ais-
lantes resinosas o materiales no conductores porosos, por ejemplo tela, fibras de vidrio, papel, cartón, materiales cerámicos y similares.

10 Un objeto principal de este invento es crear un procedimiento para producir sobre substratos imágenes reales, que pueden ser recreadas por chapado no electrolítico y opcionalmente una subsiguiente deposición de metal aplicado electrolíticamente, así como proporcionar mejoras en procedimientos de metalización, en los cuales una base es sensibilizada selectivamente para metalización mediante aplicación no electrolítica.
15 ca.

Un objeto adicional de este invento es crear materiales de base y procedimientos para metalización selectiva no electrolítica en que se empleen sensibilizadores a base de metales nobles que sean mucho más económicos en cuanto a su costo; pero equivalentes en su rendimiento a los sensibilizadores que contienen metal noble que hasta ahora se están utilizando. Asimismo, con el presente invento se crean recubrimientos de metal no electrolíticos, adherentes, unidos en zonas seleccionadas a materiales de base.
20
25

La deseada selectividad puede obtenerse de acuerdo con este invento tratando zonas previamente determinadas del



5 substrato por técnicas bien conocidas tales como impresión, dibujo a mano alzada, litografía, serigrafía, repujado con rodillos textiles, y métodos similares, o tratando toda la superficie y exponiendo selectivamente zonas previamente determinadas a través de una máscara, a través de negativos, con troqueles calentados, y métodos similares, o tratando toda la superficie y exponiendo selectivamente zonas previamente determinadas a través de una máscara, a través de negativos. con troqueles - calentados, y similares.

10 Se ha descubierto ahora que un depósito de metal no - electrolítico puede ser aplicado de modo selectivo y adherente sobre un substrato. El método utiliza una imagen real en zonas seleccionadas situadas sobre la superficie, siendo la imagen catalítica para la acumulación de recrecimiento de una capa de metal sobre ella por una deposición de metal no electrolítico.

15 La imagen real comprende una capa no conductora de núcleos metálicos. Si bien el procedimiento puede producir imágenes reales o impresiones de cualquier tipo, su selectividad facilita la producción de líneas conductoras de corriente, placas o terminales, tal como en la fabricación de circuitos impresos y - contribuye a los procedimientos de decoración o de diseño y - proyecto, tal como en la fabricación de diales, de placas nominales y otros artículos de materiales plásticos metalizados. En todos los casos, cuando se siguen las enseñanzas del presente

20 invento, se obtienen sobresalientes resistencias de unión, inesperadamente altas, entre el metal aplicado no electrolíticamente y la base, así como una excelente resolución de la imagen -

25



formada.

El presente invento implica un método para metalizar selectivamente materiales aislantes con imágenes reales por -
operaciones que incluyen: depositar sobre dicho sustrato una
5 capa de una composición sensible a la radiación tratando el -
sustrato con una solución que tiene un pH entre aproximada -
mente 1,5 y 4,0 así como un contenido en peso secundario, de
al menos un ión halogenuro del grupo que consiste en iones cloruro, bromuro y yoduro, y comprende una sal susceptible de ser
10 reducida de un metal no noble, estando presentes los cationes
de dicho metal en una mayor proporción de equivalentes que la
de dichos iones halogenuro, un agente reductor sensible a la
radiación para dicha sal y un reductor secundario en un medio
acuoso; exponer dicha capa a energía radiante con el fin de -
15 reducir dicha sal metálica a la forma de núcleos metálicos de
la misma y en que al menos una de dichas operaciones de trata-
miento y exposición está restringida a un diseño seleccionado
sobre dicho sustrato para producir una imagen real no conduc-
tora de dichos núcleos metálicos en dicho diseño seleccionado
y capaz de catalizar directamente la deposición sobre ella de
20 un metal precedente de un baño de metal no electrolítico.

Otros aspectos de este invento se refieren a un procedimiento combinado en que el método anteriormente explicado es seguido por un tratamiento con metal no electrolítico del
25 sustrato portador de imagen para acumular como recrecimiento
una capa de metal no electrolítico sobre la imagen, así como
a ciertos artículos intermedios provistos de aberturas que -



han sido recubiertos con la composición sensible a la radiación pero no han sido expuestos a radiación activadora. Todavía otros aspectos conciernen a materiales, formulaciones y condiciones de procedimiento preferentes.

5

De acuerdo con el presente invento los substratos son metalizados:

10

(i) disponiendo zonas seleccionadas del substrato con una capa de una composición de sal metálica la cual, al ser expuesta a energía radiante, es convertida en núcleos metálicos, y exponiendo la capa a energía radiante para producir una imagen real, no conductora, de un diseño deseado; o

15

(ii) proveyendo al substrato con una capa de una sal metálica o una composición de sal metálica que, al ser expuesta selectivamente a energía radiante, es convertida en núcleos metálicos, y exponiendo la capa a energía radiante para producir una imagen real no conductora de un diseño deseado, y recreciendo el diseño poniendo en contacto los núcleos metálicos con una solución de deposición de metal no electrolítico.

20

Para llevar a cabo el presente invento, el substrato es limpiado, si es necesario, luego es provisto con una capa de la sal metálica o de la composición de sal metálica, por ejemplo imprimiendo o marcando de otros modos zonas seleccionadas del substrato, por ejemplo con una solución de la sal o de la composición de sal, o por utilización de un enmascaramiento apropiado para proteger las zonas que han de quedar libres del depósito de imagen, durante y también después, de las

25

operaciones de recubrimiento y de reducción. Por otra lado, todo



el substrato puede ser cubierto con una capa de la sal metálica o de la composición de sal metálica y solamente zonas seleccionadas de ella pueden ser reducidas por recursos tales como exposición a energía radiante a través de una máscara o por aplicación de un troquel calentado, y por métodos similares.

Entre los materiales que pueden ser utilizados como bases en este invento se encuentran substratos orgánicos e inorgánicos, tales como vidrio, material cerámico, procelana, resinas, papel, tela, y similares. Pueden ser utilizadas asimismo estructuras resinosas estratificadas no revestidas, resinas moldeadas y resinas estratificadas.

Entre los materiales que pueden utilizarse en calidad de las bases pueden mencionarse resinas termoendurecibles aislantes no revestidas, resinas termoplásticas y mezclas de las precedentes, incluyendo fibras, por ejemplo fibras de vidrio y formas de realización impregnadas de los materiales que anteceden.

Se encuentran incluidas en las resinas termoplásticas resinas de acetal: resinas acrílicas tales como de acrilato de metilo; resinas celulósicas, tales como de etilcelulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, nitrato de celulosa y similares; poliéteres; nylon; polietilenos; poliestirenos; mezclas con estireno, tales como copolímeros de acrilonitrilo y estireno así como copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno; policarbonetos; policlorotrifluoroetilenos; y polímeros y copolímeros vinílicos tales como de acetato de vinilo, alcohol vinílico, vinil-



butiral, cloruro de vinilo; copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y vinil-formal.

Entre las resinas termoendurecibles pueden mencionarse las de ftalato de alilo; furano, melamina-formaldehido; copolímeros de fenol-formaldehido y fenol-furfural, sólo
5 ros de fenol-formaldehido y fenol-furfural, sólo o en composición con copolímeros de butadieno y acrilonitrilo o con copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno; poli(ésteres acrílicos); siliconas; resinas de urea-formaldehido; resinas epoxídicas; resinas alílicas; ftalatos de glicerilo; poliésteres; y similares.
10

Materiales porosos, que comprenden papel, madera, fibras de vidrio, tela y fibras, tales como fibras naturales y sintéticas, por ejemplo fibras de algodón, fibras de poliéster, y similares, pueden ser también metalizados de acuerdo con las
15 presentes enseñanzas. El invento es particularmente aplicable a la metalización de estructuras fibrosas impregnadas con resina, por ejemplo con resina epoxídica, y de estructuras fibrosas impregnadas con resina y recubiertas con barniz, por ejemplo con barniz de resina epoxídica, del tipo descrito.

Los sustratos cubiertos selectivamente con una imagen real que comprende núcleos metálicos catalíticos incluirán genéricamente cualquier material aislante cubierto de este modo, independientemente de su forma y de su espesor, e incluyen delgadas películas y tiras así como gruesos sustratos.
20

Las bases aquí mencionadas son materiales orgánicos o inorgánicos del tipo descrito que tienen una imagen real en la forma de una capa superficial que comprende núcleos metálicos
25



que son catalíticos para la recepción de metales no electrolíticos, refiriéndose el término "catalítico" en el presente sentido a un agente que es capaz de reducir los iones metálicos - existentes en una solución de deposición de metal no electrolítico a la forma de metal.

Las imágenes reales aquí producidas comprenden núcleos metálicos en que los metales se seleccionan de los Grupos VIII y IB de la Tabla Periódica de los Elementos. Estos metales incluyen oro, plata, iridio, platino, paladio, rodio, cobre, níquel, cobalto y hierro. Los metales preferidos se seleccionan del Período 4 de los Grupos VIII y IB: hierro, cobalto, níquel y cobre. Se prefiere especialmente el cobre para la producción de la imagen real. Cuando se emplea una sal de hierro como sal metálica reducible, un rápido enjuagado en un agente reductor fuerte apropiado, tal como borohidruro de sodio, después de la operación de exposición, es deseable usualmente para producir una máxima densidad de la imagen.

Si se desea, el substrato puede ser recubierto con un adhesivo que sea convencional para este fin en el sector en cuestión, antes de ser recubierto con las composiciones de este invento.

Para producir la imagen real, el metal es reducido "in situ" a partir de su sal o de una composición de la sal, en zonas seleccionadas situadas sobre la superficie de la base por aplicación de energía radiante, por ejemplo calor o luz, tal como luz ultravioleta y luz visible, rayos X, rayos electrónicos y similares.



En una manera de proceder, una solución de una sal metálica reducible por calor, por ejemplo formiato cúprico, y opcionalmente de un revelador, por ejemplo glicerina, y de un agente tensioactivo en agua es aplicada como recubrimiento selectivos sobre la base, es secada y calentada, por ejemplo a 100 hasta 170°C, preferiblemente a 130 hasta 140°C, hasta que la capa superficial se haya oscurecido en cuanto a su color, indicando que la sal metálica ha sido reducida para formar una imagen real no conductora que comprende, por ejemplo, núcleos de cobre, níquel, cobalto o hierro. La base es ahora catalítica para la deposición de metal no electrolítico, por ejemplo cobre, níquel, cobalto, oro o plata, sobre la superficie de la base y sobre las paredes en cualesquiera orificios existentes en la base. Alternativamente, toda la base es provista con una capa de la sal y la imagen es formada calentando zonas seleccionadas, por ejemplo con un troquel caliente.

Con mayor detalle, de acuerdo con dicho procedimiento de activación por calor, la base, si es necesario, es limpiada y tratada previamente por uno de los métodos que se van a describir. La base limpia es impresa en zonas seleccionadas con una de las soluciones de sal metálica, que se van a describir con detalle seguidamente durante un corto tiempo, por ejemplo durante 1 a 3 minutos. La base y la capa situada sobre ella son colocadas luego en una zona calentada, por ejemplo un horno durante 10 a 20 minutos, o hasta que la sal metálica sea reducida para formar una imagen real que comprenda núcleos metálicos. La temperatura de calentamiento puede oscilar entre



100 y 170°C, pero el margen preferido es de 130 a 140°C. Se considera que la reducción está completada cuando el recubrimiento se ha oscurecido en cuanto a su color. La base con la imagen sobre ella es retirada luego de la zona calentada y es dejada enfriarse. La imagen es catalítica para la deposición de metal no electrolítico, y puede ser sometida a tratamiento de maneras conocidas, tal como se describirán seguidamente para la subsiguiente acumulación de un recrecimiento de chapado de metal no electrolítico y, opcionalmente, de una capa superior de chapado electrolítico. Alternativamente, toda la base puede ser provista con una capa de la sal metálica y la imagen puede ser producida calentando zonas seleccionadas.

En otra manera de proceder, una solución que tiene un pH dentro del margen de aproximadamente 1,5 a 4,0 con un contenido de ciertos iones halogenuro (por ejemplo iones bromuro, yoduro y/o cloruro) y que comprende una composición de sal metálica, por ejemplo formiato cúprico, y un agente reductor sensible a la luz, un segundo agente reductor, y opcionalmente (para superficies difíciles de humedecer) un agente tensioactivo, en agua, es aplicada por impresión selectiva sobre la base, es secada y expuesta a radiación de luz ultravioleta para formar una imagen real de núcleos metálicos. Agentes reductores sensibles a la luz, apropiados, son compuestos diazóticos aromáticos, sales de hierro, por ejemplo oxalato ferroso u oxalato férrico, sulfato férrico y amónico, dicromatos, por ejemplo dicromato de amonio, ácidos antraquinondisulfónicos o sales de los mismos, glicina . . (especialmente activa en condi-



ciones de superficie húmeda), ácido L-ascórbico, compuestos -
de azida y similares, así como aceleradores metálicos, por ejem-
plo compuestos de estaño, por ejemplo cloruro estannoso, o com-
puestos de plata, paladio, oro, mercurio, cobalto, níquel, -
5 zinc, hierro, etc., siendo añadido el último grupo opcional -
mente en cantidades muy pequeñas de 1 mg hasta 2 g por litro.
Entre los segundos reductores se encuentran alcoholes polihidro-
xílicos, tales como glicerina, etilén-glicol, pentaeritrita, me-
soeritrita, 1,3-propanodiol, sorbita, mannita, propilén-glicol,
10 1,2-butanodiol, pinacol, sacarosa, dextrina y compuestos tales
como trietanolamina, óxido de propileno, polietilenglicoles, -
lactosa, almidón, óxido de etileno y gelatina. Compuestos que
son también útiles como reductores secundarios son aldehidos,
tales como formaldehido, benzaldehido, acetaldehido, n-butiral-
15 dehido, poliamidas, tales como nylon, albúmina y gelatina; ley-
co-bases de colorantes de trifenilmetano, tales como 4-dimeti-
lamino-trifenilmetano, 4,4',4"-tris-dimetilamino-trifenilmeta-
no; leucobases de colorantes de xanteno, tales como 3,6-bis-
dimetilaminoxanteno y 3,6-bis-dimetilamino-9-(2-carboxietil)-
20 xanteno; poliéteres, tales como etilenglicol-dietiléter, dieti-
lenglicol-dietiléter, tetraetilenglicol-dimetiléter y compues-
tos similares. Entre los agentes tensioactivos apropiados se -
encuentran polietenoxi-éteres no iónicos tales como Triton X-100,
fabricado por Rohm and Haas Co., y agentes tensioactivos no -
25 iónicos basados en la reacción entre nonilfenol y glicidol, ta-
les como los Surfactants 6G y 10G fabricados por Olin Mathieson
Company.



Esta solución de tratamiento contiene un agente acidificante en la forma de un ácido o de una sal ácida para -
ajustar el pH de la solución acuosa usualmente a un valor -
entre 2,0 y 4,0 (preferiblemente entre 2,5 y 3,8) y una pequeña
5 cantidad de iones yoduro, bromuro o cloruro, ya que esta -
combinación de aditivos proporciona un efecto sorprendente de
intensificar sustancialmente la imagen que se forma subsiguientemente
por exposición de la superficie tratada a energía radiante. El ajuste de la acidez no requiere siempre introducir
10 un agente para este fin solamente, ya que el ajuste puede lograrse total o parcialmente por medio de una sustancia ácida
que tenga también otras funciones, tal como se ilustra por un
agente reductor sensible a la luz de una naturaleza ácida (por
ejemplo, ácido ascórbico, glicina, etc.) o por algunos aditivos
15 para introducir iones halogenuro (por ejemplo ácido clorhídrico). Similarmente, algunos de los iones halogenuro pueden
ser introducidos como componentes de la sal metálica reducible (por ejemplo, cloruro cúprico).

Entre las muchas sustancias ácidas apropiadas que se
20 pueden emplear para controlar o ajustar el pH de la solución
de sensibilización se encuentran ácido fluobórico, ácido cítrico,
ácido lático, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido acético,
ácido fórmico, ácido bórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico,
y similares.

25 Pueden utilizarse una amplia variedad de sales de -
bromuro, cloruro o yoduro, y otros compuestos solubles en -
agua generadores de halogenuros, para proporcionar parte o la



totalidad del deseado contenido de ión halogenuro de la solución de tratamiento. Estos compuestos pueden incluir, entre otros, sales de metales en general y de estos halógenos, tal como se ilustran por bromuro cúprico, cloruro de níquel, cloruro de cobalto, cloruro cúprico, yoduro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de potasio, cloruro de litio, cloruro de magnesio, yoduro de magnesio, bromuro de potasio, bromuro de magnesio y similares. Se prefieren sales de bromuro, ya que producen un mayor grado de sensibilidad (es decir imágenes más oscuras y más densas) sobre el substrato que el correspondiente cloruro al menos en ciertos casos.

Los iones halogenuro constituyen sólo una proporción secundaria del soluto y pueden oscilar típicamente en una concentración de 0,045 a 1,6% (preferiblemente alrededor de 0,13 a 0,45%) basado en el peso total de sólidos disueltos. La cantidad de halógeno puede ser indicada de otro modo, por ejemplo como entre aproximadamente 0,9 y 25 miliequivalentes de halógeno por litro de la solución sensibilizadora, preferiblemente alrededor de 2,5 a 9 miliequivalentes, por ejemplo 0,3-1,0 g/l para el bromuro cúprico. El hecho de aumentar las proporciones de los iones halogenuro es usualmente indeseable, dado que tales aumentos resultan hacer disminuir gradualmente el efecto sensibilizador del tratamiento por debajo del efecto que puede obtenerse con la cantidad óptima. También, la proporción de estos iones halogenuro expresados como equivalentes es menor que la de los cationes cúpricos u otros cationes de metal no noble reducible, en la solución de tratamiento. Por ejemplo, -



la proporción de equivalentes de dichos iones metálicos a iones halogenuro está usualmente en el margen de aproximadamente al menos alrededor de 2:1 y preferiblemente alrededor de 4:1 a 100:1.

5 El reemplazamiento de un compuesto que proporciona iones fluoruro, por una proporción substancial pero no total, de los iones yoduro bromuro o cloruro en algunas formulaciones sensibilizadoras, resulta aumentar algo el efecto sensibilizador.

10 Después de exposición a radiación de luz ultravioleta durante un corto tiempo, está generalmente completa la reducción a la forma de núcleos metálicos. Algunas veces, la reducción puede ser acrecentada aún más calentando a una temperatura de hasta aproximadamente 130°C durante unos pocos minutos más.

15 Alternativamente, en lugar de imprimir selectivamente, si la base es cubierta por toda su superficie con la composición de sal metálica y es expuesta a través de un positivo o negativo de un diseño original o fotografía, se formará una imagen real sobre porciones seleccionadas de la superficie a partir de la cual se puede eliminar el fondo lavando la porción no expuesta (no reducida) de la capa metálica, por ejemplo haciendo circular agua durante aproximadamente 5 a 10 minutos. La imagen real de la base es reforzada o recrecida por
20 deposición de metal no electrolítico desde una solución sobre la imagen para acumular metal sobre la base y, en casos apropiados, sobre las paredes en cualesquiera orificios existentes
25



en la base, en que se han formado núcleos metálicos por exposición a luz ultravioleta.

En todos los casos el recubrimiento de sales metálicas deberá estar seco antes de ser expuesto selectivamente a energía radiante. De otro modo, las imágenes pueden invertirse. En todas dichas formas de realización, los aceleradores metálicos antes descritos proporcionarán velocidades acrecentadas de formación de imagen. Para una máxima densidad de imagen, es preferible generalmente revelar y enjuagar el sustrato y llevar a cabo el tratamiento con metal no electrolítico que seguidamente se describe, en el espacio de unas pocas horas después de tal exposición, especialmente en el caso de cortas exposiciones a energía radiante.

Típicamente, las soluciones de deposición de metal - autocatalíticas o no electrolíticas para utilizarse en la deposición de metal no electrolítico sobre los cuerpos que tienen una imagen real compuesta por núcleos metálicos catalíticos preparados tal como se ha descrito aquí, comprenden una solución acuosa de una sal soluble en agua del metal o de los metales que han de ser depositados, un agente reductor para los cationes metálicos, y un agente formador de complejos o secuestrante para los cationes metálicos. La función del agente formador de complejos o secuestrante es la de formar un complejo soluble en agua con los cationes metálicos disueltos, de modo que se mantenga en solución al metal. La función del agente reductor es reducir el catión metálico a metal en el momento apropiado.



Típicas de dichas soluciones son soluciones de cobre no electrolítico, de níquel no electrolítico, de cobalto no electrolítico, de plata no electrolítica y de oro no electrolítico. Dichas soluciones son bien conocidas en la técnica y son capaces de depositar autocatalíticamente los metales identificados sin la utilización de electricidad.

Típicas de las soluciones de cobre no electrolítico que pueden utilizarse son las que comprenden, convencionalmente, un manantial de iones cúpricos, por ejemplo sulfato de cobre, un agente reductor para iones cúpricos, por ejemplo formaldehído, un agente formador de complejos para iones cúpricos, por ejemplo etilendiamino-tetraacetato tetrasódico, y un ajustador del pH, por ejemplo hidróxido de sodio.

Baños de níquel no electrolítico típicos que pueden utilizarse se describen en Brenner, Metal Finishing, Noviembre 1954, páginas 68-76, que se incorpora aquí como referencia. Estos baños comprenden soluciones acuosas de una sal de níquel, tal como cloruro de níquel, un agente reductor químico activo para la sal de níquel, tal como el ión hidrofosfito, y un agente formador de complejos, tal como ácidos carboxílicos y sales de los mismos.

Baños de chapado con oro no electrolítico que pueden utilizarse contienen una sal de oro ligeramente soluble en agua, tal como cianuro de oro, un agente reductor para la sal de oro, tal como el ión hipofosfito, y un agente formador de quelatos o de complejos, tal como cianuro de sodio o de potasio. El ión hipofosfito puede ser introducido en la forma del



ácido o de sales del mismo, tales como las sales de sodio, calcio y amonio. La finalidad del agente formador de complejos es la de mantener a una porción relativamente pequeña del oro en solución en forma de un complejo de oro soluble en agua, permitiendo que una porción relativamente grande del oro permanezca fuera de disolución como reserva de oro. El pH del baño será de aproximadamente 13,5 o estará entre aproximadamente 13 y 14, y la proporción iónica de radical hipofosfito a sal de oro insoluble puede encontrarse entre aproximadamente 0,33 y 10:1.

Un baño de cobalto no electrolítico, típico, está descrito en los ejemplos, igual que lo está un baño de plata no electrolítica, útil.

Un ejemplo específico de un baño de deposición de cobre no electrolítico, apropiado para la utilización, es el siguiente:

	<u>Moles/litro</u>
Sulfato de cobre	0,03
Hidróxido de sodio	0,125
Cianuro de sodio	0,0004
Formaldehido	0,08
Etilendiamino-tetraacetato tetrasódico	0,036
Agua	el resto

Este baño es hecho trabajar preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 55°C y depositará un recubrimiento de cobre no electrolítico y dúctil de aproximadamente 0,025 mm de espesor en el espacio de aproximadamente 51 horas.

Utilizando los baños de metal no electrolítico del tipo



descrito, se dispondrán películas o capas de metal conductor muy delgadas sobre la imagen que comprende núcleos metálicos. Ordinariamente, las películas metálicas impuestas sobre la imagen de núcleos metálicos por deposición de metal no electrolítico oscilarán en su espesor entre 0,0025 y 0,175 mm, siendo - una posibilidad distinta películas de metales que tienen un espesor incluso menor de 0,0025 mm.

Entre sus formas de realización, el presente invento considera substratos metalizados en que el metal no electrolítico, por ejemplo cobre, níquel, cobalto, plata, oro o metal similar, ha sido acumulado adicionalmente fijando un electrodo a la superficie de metal no electrolítico y depositando electrolíticamente, por ejemplo por vía galvánica, sobre la misma, más cantidad del mismo metal o de un metal diferente, por ejemplo cobre, níquel, cobalto, plata, oro, rodio, estaño, aleaciones de los mismos y similares. Los procedimientos de chapado electrolítico son convencionales y bien conocidos para los expertos en la materia.

Por ejemplo, un baño de pirofosfato de cobre se encuentra asequible comercialmente para trabajar a un pH de 8,1 a 8,4 a una temperatura de 50°C, y con una densidad de corriente de 5,35 amperios/dm². Además, un baño de fluoborato de cobre apropiado es hecho trabajar a un pH de 0,6 a 1,2, a una temperatura de 25 a 50°C, y con una densidad de corriente de 2,675 hasta - 8,025 amperios/dm², y está compuesto de:

fluoborato de cobre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ - 225 a 450 g/l;

ácido fluobórico, HBF_4 - 2 a 15 g/l;

ácido bórico, H_3BO_3 - 12 a 15 g/l.



Para la aplicación en circuitos impresos, los depósitos de cobre para utilizarse como material conductor básico son usualmente de un espesor de 0,025 a 0,075 mm.

5 La plata puede ser depositada electrolíticamente a -
partir de un baño de cianuro que es hecho trabajar a un pH de
11,5 a 12, una temperatura de 25 a 35°C, y una densidad de co-
rriente de 0,535 a 1,605 amperios/dm². Un baño de plata electro-
lítica ilustrativo está compuesto de:

- 10 cianuro de plata, AgCN - 50 g/l;
- cianuro de potasio, KCN - 110 g/l;
- carbonato de potasio K₂CO₃ - 45 g/l;
- abrillantadores, contenido variable.

15 El oro puede ser depositado electrolíticamente a partir
de un baño de citrato ácido de oro a pH 5-7, una temperatura de
45-60°C y una densidad de corriente de 0,535 a 1,605 amperios/
dm². Un baño de oro electrolítico ilustrativo comprende:

- cianuro de oro y sodio, NaAu(CN)₂ - 20 a 30 g/l;
- 17 citrato de amonio dibásico (NH₄)₂C₆H₅O₇ - 25 a 100 g/l.

20 El níquel puede ser depositado electrolíticamente a pH
4,5 hasta 5,5, una temperatura de 45°C y una densidad de corrien-
te de 2,14 a 6,955 amperios/dm², conteniendo el baño:

- sulfato de níquel NiSO₄·6H₂O - 240 g/l;
- cloruro de níquel NiCl₂·6H₂O - 45 g/l;
- ácido bórico H₃BO₃ - 30 g/l.

25 El estaño y el rodio así como las aleaciones se pueden
depositar electrolíticamente por métodos descritos en Schlabach
y otros, Printed and Integrated Circuitry, McGraw-Hill, Nueva



York, 1963, páginas 146 a 148.

5 Para llevar a cabo el procedimiento de este invento es esencial utilizar un substrato limpio - en otro caso será inexistente la adherencia, medida por el trabajo necesario para desprender el metal no electrolítico a partir del substrato. Las bases resinosas se beneficiarán de la limpieza y/o polarización por vía química de la superficie. Con substratos adsorbentes, por ejemplo tela de fibra de vidrio, papel de tejido y similares, no se requiere ningún tratamiento previo especial, pero -
10 la superficie deberá estar limpia.

Si la base es un estratificado resinoso, que tiene por ejemplo, orificios perforados a su través o punzonados en él, se utilizan métodos de limpieza convencionales para eliminar todos los contaminantes y partículas sueltas. La superficie deberá estar "químicamente limpia", es decir libre de grasa y de películas superficiales. Un ensayo sencillo consiste en rociar la superficie con agua destilada. Si la superficie está químicamente limpia, el agua formará una película lisa. Si no está
15 limpia, el agua se desintegrará en gotitas.

20 Una base puede ser dejada limpia barriendo con piedra pómez y material similar para eliminar porciones de suciedad gruesas: enjuagando con agua y subsiguientemente eliminando la suciedad debida a sustancias orgánicas con una composición limpiadora alcalina apropiada, por ejemplo:

25 isopropilneftalenosulfonato de sodio 3 g/l;
sulfato de sodio 1g/l;
tripolifosfato de sodio 14 g/l;



metasilicato de sodio 5 g/l;

pirofosfato tetrasódico 27 g/l.

Esta operación se lleva a cabo deseablemente a 71-82°C.

Las superficies son expuestas al baño durante 5 a 30 minutos.

5 Pueden utilizarse otras composiciones limpiadoras alcalinas -
apropiadas, así como detergentes y jabones, teniendo cuidado
en la selección de que la superficie no sea atacada por el -
agente limpiador. Si están presentes, los óxidos superficia-
les pueden ser eliminados desde superficies metálicas con -
10 agentes corrosivos ligeros, tales como persulfato amónico al
25% en agua, o el agente corrosivo a base de cloruro cúprico
de la patente de los Estados Unidos número 2.908.557. Por otro
lado, si lo permite la forma de la base, puede utilizarse tam-
bién una operación de tratamiento con chorro de un abresivo fi
15 no, con el fin de eliminar óxidos.

Algunos substratos resinosos, por ejemplo estructuras
fibrosas impregnadas con resina epoxídica y estructuras fibro-
sas impregnadas con resina y recubiertas con barniz de resina
epoxídica, se benefician de un tratamiento adicional de la su-
20 perficie, por ejemplo el procedimiento de tratamiento previo
de unión directa de la solicitud de patente de los Estados Uni-
dos, también pendiente, Serial número 72.582, presentada el 16
de Septiembre de 1970, incorporada como referencia. Esto ayuda
a lograr una fuerte adherencia de depósitos de metales no elec-
25 trolíticos a dichas bases.

Este tratamiento comprende en general tratar a la base
con un ácido orgánico o inorgánico apropiado, por ejemplo áci-
do crómico y/o ácido sulfúrico o una solución básica, con el



fin de hacerla porosa. En muchos casos, es deseable también tratar la superficie con un agente, por ejemplo dimetilformamida o dimetilsulfóxido, antes del proceso de corrosión o durante el mismo. El efecto de dichos tratamientos es hacer momentáneamente polar a la superficie.

5

Dependiendo de las bases aislantes particulares implicadas, pueden utilizarse otros materiales que comunican intercambio de iones con el fin de efectuar la reacción de polarización antes mencionada. Por ejemplo, se ha encontrado que - fluoruro de sodio acidificado, los ácidos clorhídrico y fluorhídrico, ácido crómico, boratos, fluoroboratos y sosa cáustica, así como sus mezclas, son eficaces para polarizar los diversos materiales aislantes de resina plástica sintética que se han descrito aquí.

10

15

En un método típico, después de tratamiento con los - agentes de polarización, dichos cuerpos aislantes resinosos son enjuagados de manera que se eliminen cualesquiera agentes residuales, después de lo cual son sumergidos en una solución - que contiene un agente humectante, cuyos iones son intercambiados de base con la superficie de la base aislante para proporcionar de este modo a dicha base aislante iones de cadena relativamente larga que son capaces también de enlazarse químicamente con iones de metal noble o con complejos iónicos que contienen iones de metal noble. Después de tratamiento con el - agente humectante, los cuerpos aislantes son enjuagados de nuevo con el fin de eliminar la solución de agente humectante residual.

20

25



cianuro de sodio - 0,0004 moles/l;
formaldehido - 0,08 moles/l
etilendiaminotetraacetato tetrasódico 0,036 moles/l ;
agua, el resto.

5 Zonas seleccionadas de la base, que corresponden a
la imagen real, y las paredes de los orificios en la base son
cubiertas con una capa firmemente adherente de cobre brillan-
te y dúctil, depositado por vía no electrolítica.

10 El procedimiento es repetido, excepto en que toda la
base es recubierta por inmersión con la solución de sal metá-
lica y luego es secada en aire. La imagen real es formada apli-
cando un troquel calentado a la superficie, en que las porcio-
nes resaltadas del troquel en contacto con la superficie ca-
lientan zonas seleccionadas de la misma. Se obtiene un artí-
15 culo sustancialmente similar.

PROCEDIMIENTO B

20 Se repite el método del procedimiento A reemplazando
la base estratificada por un estratificado de fibra de vidrio
impregnado con resina epoxídica, no recubierto (Westinghouse
M-6528). La base es activada del siguiente modo:

25 a) Se trata la superficie de la base por inmersión -
durante 1 minuto en una mezcla de 1:1 en volumen de 1,1,1-tri-
cloroetano y dimetilformamida (DMF), que también contiene 1
g/l de Surfactant 6G (Olin Corp.), y se desagua durante 10 se-
gundos.

b) Se coloca la pieza de trabajo en una "cámara de eva-



cuación de aire" durante 2 minutos para evaporar selectivamente el tricloroetano dejando atrás un recubrimiento húmedo uniforme de DMF.

5 c) Se sumerge la pieza de trabajo en una solución activadora a 45°C durante 10 minutos, comprendiendo la solución:

CrO_3 - 100 g/l;

H_2SO_4 concentrado - 300 ml/l;

agua, hasta formar 1 litro;

10 (se calienta a 100°C durante 1 hora y se enfría a 45°C antes del uso) y se desagua durante al menos 30 segundos.

d) Se colocan piezas de trabajo en un primer neutralizador durante 5 minutos a temperatura ambiente, comprendiendo el primer baño neutralizador:

20 g/l de bisulfito de sodio;

15 1 g/l de Surfactant 66;

H_2SO_4 hasta pH 4,0;

agua, hasta volumen final.

20 e) Se sumerge la pieza de trabajo durante 10 minutos en un segundo baño neutralizador de la misma composición que en d).

f) Se enjuaga la pieza de trabajo haciendo circular en frío agua corriente durante 10 minutos.

25 g) Se colocan piezas de trabajo en un baño de enjuagado alcalino caliente a 93°C durante al menos 15 minutos, comprendiendo el baño de enjuagado alcalino 75 g/l de NaOH y 0,5 g/l de Surfactant 66 en agua corriente.

h) Se somete a la pieza de trabajo a un enjuagado final haciendo circular en frío agua corriente.



i) Se seca en aire en condiciones ambientes normales.

Las zonas seleccionadas de la base activada son cubiertas con una imagen real y una capa de cobre no electrolítico es depositada sobre la imagen por el método del procedimiento A.

5

PROCEDIMIENTO C

Se repite el método del procedimiento A, sustituyendo por un estratificado activado de resina epoxídica y vidrio como base (Procedimiento B) y las imágenes son formadas a partir de un baño de sal metálica con la siguiente composición:

10

formiato cúprico - 10 g;

agua - 100 ml;

glicerina - 6 g;

agente tensioactivo (Rohm & Haas, Triton X -100) - 1 g.

15

Se obtienen substratos metalizados no electrolíticamente de acuerdo con este invento.

PROCEDIMIENTO D

Un estratificado limpio y polarizado de resina epoxídica y vidrio (procedimiento B) es recubierto por inmersión con una solución de sal metálica de la fórmula:

20

formiato cúprico - 10 g;

sal disódica de ácido antraquinon-2,6-disulfónico - 2 g;

agua - 1.000 ml;

25

glicerina - 10 g

y se deja secar a 50-60°C durante 5 minutos.



El substrato es expuesto, a través de un negativo
fotográfico, a luz ultravioleta durante 1 a 2 minutos, forman-
do una imagen real de cobre. Con el fin de recrear la imagen
real y acrecentar el contraste, el substrato es calentado lue-
go durante 3 a 5 minutos a 130 hasta 140°C.

EJEMPLO 1

No se necesita de ninguna operación de calentamiento
con la siguiente formulación alternativa:

acetato cúprico - 8 g;
10 pentaeritrita - 50 g;
ácido cítrico - 40 g;
sal disódica de ácido antraquinon-2,6-disulfónico 16 g;
cloruro estannoso - 0,5 g;
Surfactant 6G (Olin Corp.) - 1 g;
15 agua, hasta formar - 1000 ml.

La porción no expuesta de la capa superficial es re-
tirada de la superficie enjugando en agua. La imagen metálica
es recreada depositando cobre no electrolíticamente sobre el
substrato a partir de un baño tal como se describe en el pro-
cedimiento A.

En lugar de exposición selectiva, se cubre selectiva-
mente papel mediante impresión por dibujo a mano alzada con un
diseño utilizando la misma solución de acetato cúprico como -
una tinta. Después de exposición a la luz se forma una imagen
25 real de cobre que corresponde al diseño. Esta se recrea con un
depósito de cobre no electrolítico. En lugar de estratificados



de resina epoxídica y vidrio se pueden utilizar, en calidad de substratos, papel, telas tejidas en telar, cartón, materiales cerámicos y vidrio.

5 Circuitos impresos flexibles son producidos por este método del siguiente modo:

- a. Se trata un substrato de papel absorbente o de película de plástico flexible con la solución de sal metálica;
- b. Se seca durante 5 a 10 minutos a 60°C;
- c. Se expone el recubrimiento seco a través de un negativo a un manantial de luz ultravioleta;
- d. Se revela eliminando las sales metálicas no expuestas bajo un enjuagado con agua moderadamente caliente;
- e. Se sumerge el papel tratado o película de plástico en una solución de cobre no electrolítico y se somete a chapado hasta llegar al espesor deseado de metal;
- f. Se neutralizan el papel o la película tratados, se lava y se seca; y
- g. Se recubren el papel o la película tratados con una resina polimerizable y se polimeriza la resina.

20 En otra variante del procedimiento, el substrato es impreso con la solución para formar un diseño de circuito, luego es expuesto a luz ultravioleta sin ningún diseño para formar una imagen real que corresponda al dibujo o diseño. El metal es depositado de modo no electrolítico hasta que se haya acumulado como recrecimiento una cantidad suficiente de metal para servir como cátodo común para chapado electrolítico. Alternativamente, la base es cubierta por toda su superficie con

25



5 el recubrimiento de sal metálica y es expuesta a luz ultravioleta sin ningún diseño y se deposita una placa delgada de metal no electrolítico para servir como cátodo común. Luego, se aplica una impresión negativa o máscara y el metal es acumulado como recrecimiento por chapado electrolítico. El metal no electrolítico de fondo puede ser eliminado luego mediante una rápida corrosión.

EJEMPLOS 2 A 5

10 Se repite el método del Ejemplo 1 (sin calentamiento) reemplazando por las siguientes soluciones de sales reducibles:

EJEMPLO 2

15 formiato cúprico - 10 g;
sal disódica de ácido entraquinon-2,6-disulfónico - 3 g
agua - 450 ml;
glicerina - 30 ml;
ácido cítrico - 30 g;
cloruro estannoso - 1 g;
agente humectante fluorocarbonado (3-M Co., FC-170) - 0,25 g.

EJEMPLO 3

20 Se prepara la parte A:
gluconato cúprico -15 g;
agua - 200 g.

Se prepara la parte B:



1976

- agente humectante fluorocarbonado (FC-170) - 0,1 g;
- glicerina - 30 g;
- ácido cítrico - 30 g;
- sal disódica de ácido antraquinon-2,6-disulfónico - 2 g
- 5 cloruro estannoso - 1 g;
- agua - 250 g.

Se mezclan A y B.

EJEMPLOS 4 y 5

Se prepara la parte A:

- | | | | |
|----|-----------------|-------|-------|
| 10 | acetato cúprico | 15 g | |
| | nitrato cúprico | | 15 g |
| | agua | 200 g | 200 g |

Se prepara la parte B:

- | | | | |
|----|---|--------|--------|
| | agente humectante (FC-170) | 0,25 g | 0,25 g |
| 15 | glicerina | 30 g | 30 g |
| | ácido cítrico | 30 g | 30 g |
| | sal disódica de ácido antraquinon-2,6-disulfónico | 3 g | 3 g |
| | agua | 250 g | 25 g |
| 20 | cloruro estannoso | 1 g | 1 g |

Se mezclan luego A y B.

EJEMPLO 6

Se repite el método del procedimiento D, reemplazando la solución de formiato cúprico por la siguiente solución:

- 25 acetato cúprico - 4 g
- ácido L-ascórbico - 5 g



1970

- pentaeritrita - 25 g;
- sorbita - 30 g;
- ácido cítrico - 20 g;
- cloruro estannoso - 0,5 g;
- 5 Surfactant 6G - 0,5 g;
- agua (hasta formar) - 1000 ml.

En todos los casos, se obtienen substratos metalizados en zonas seleccionadas de acuerdo con este invento.

EJEMPLO 7

10 Se repite el método del Ejemplo 1, reemplazando la solución de cobre no electrolítico por una solución de níquel no electrolítico:

- cloruro de níquel - 30 g
- hipofosfito de sodio - 10 g;
- 15 ácido glicólico - 25 g;
- hidróxido de sodio - 12,5 g;
- agua (hasta formar) - 1.000 ml.

EJEMPLO 8

20 Se repite el método del Ejemplo 1, reemplazando la solución de cobre no electrolítico por una solución de cobalto no electrolítico;

- cloruro de cobalto - 30 g;
- hipofosfito de sodio - 20 g;
- citrato sódico dehidratado - 29 g;
- 25 cloruro amónico 50 g;
- agua (hasta formar) - 1000 ml.



El pH es ajustado a 9,5 y la temperatura del baño es mantenida a 90°C. Se acumula como recrecimiento una capa de cobalto sobre la imagen de cobre.

EJEMPLO 9

5 Se repite el método del Ejemplo 1 reemplazando la solución de cobre no electrolítico por una solución de oro no electrolítico:

clorhidrato de cloruro de oro trihidratado - 0,01 moles/l;
tartrato de sodio y potasio - 0,014 moles/l;
10 dimetilamino-borano - 0,013 moles/l;
cianuro de sodio - 0,4 g/l;
agua - c.s.a.d.

El pH es ajustado a 13 y la temperatura del baño es mantenida a 60°C. Se acumula como recrecimiento una capa
15 de oro sobre la imagen de cobre.

EJEMPLO 10

Se repite el método del Ejemplo 1 reemplazando la solución de cobre no electrolítico por una solución de plata no electrolítica:

20 nitrato de plata - 1,7 g;
tartrato de sodio y potasio - 4,0 g;
cianuro de sodio - 1,8 g;
dimetilamino-borano - 0,8 g;
agua (hasta formar) - 1000 ml.

25 El pH es ajustado a 13 y la temperatura del baño es



mantenida a 80°C. Se acumula como recrecimiento una capa de plata sobre la imagen de cobre.

EJEMPLO 11

5 Comenzando con aproximadamente 800 ml de agua, se prepara otra formulación sensibilizadora de sal metálica añadiendo los otros constituyentes de una sola vez en el orden enumerado seguidamente y mezclando a fondo la solución bajo luz amarilla.

- 10 sorbita - 120 g;
- sal disódica de ácido 2,6-antraquinon-disulfónico-16 g;
- bromuro cúprico -0,5 g;
- acetato cúprico - 8 g;
- Surfactant 6G - 1,5 g;
- 15 agua -suficiente para 1 litro;
- ácido fluobórico al 40% -suficiente para ajustar un pH a 3,5.

20 Después de haber preparado a la temperatura ambiente, esta solución es empleada para tratar los diversos substratos descritos en el Ejemplo 1, mientras se sigue en general el método de dicho ejemplo tanto en las operaciones de sensibilización como en las subsiguientes operaciones de tratamiento, incluyendo la deposición no electrolítica.

25 En el caso de un estratificado limpio y polarizado de resina epoxídica y vidrio con perforaciones en él, el panel es sumergido durante 3 a 5 minutos en un baño de la antedicha solución mantenido a 40°C, es desaguado con eliminación cuidadosa de solución en exceso a partir de los orificios, es



5 secado, es normalizado a la temperatura ambiente y con una -
 humedad relativa de 30-60% es expuesto a radiación ultravio-
 leta a través de una máscara y es revelado por inmersión du-
 rante 2 minutos en un depósito que contiene agua corriente cir-
10 culante fría; todas dichas etapas se realizan bajo luz amari-
 lla. La exposición a luz ultravioleta se lleva a cabo en un
 Scanex II Printer de dos lados provisto con una lámpara de
 vapor de mercurio refrigerada con aire de 4.800 waticos a ca-
 da lado y situada a 200 mm del bastidor de vacío con la expo-
15 sición ajustada a una velocidad de 1,35 a 1,5 metros por mi-
 nuto a través de una máscara de diseño en que las zonas con-
 ductoras deseadas son expuestas a la luz.

 Al repetir el tratamiento con otro panel en las mis-
 mas condiciones excepto en que se omiten el bromuro cúprico y
15 el ácido fluobórico en la solución sensibilizadora de sal -
 metálica, se observa que se forma una imagen de núcleos me-
 tálicos sobre el estratificado de resina epoxídica y vidrio
 muchísimo más intensa con la formulación tabulada de este -
 ejemplo que con la formulación desprovista de halogenuro y
20 de ácido fluobórico.

 Se ha observado que la solución sensibilizadora de
 este invento es bastante estable y puede ser empleada duran-
 te períodos mayores de seis meses con sólo poca atención, tal
 como filtración de la solución en cada día de trabajo y com-
25 probación de su densidad relativa junto con una comprobación
 semanal y un ajuste en lo que sea necesario para mantener un
 pH de 3,5 a 20°C, un contenido de sal metálica equivalente a



7,8 hasta 8,5 gramos por litro de acetato cúprico y un contenido de sal de antraquinona de 15 a 16 gramos por litro.

PROCEDIMIENTO E

5 Numerosas muestras de estratificados limpios y polarizados de resina epoxídica y vidrio ((FR-4)) son sometidos a operaciones de sensibilización mediante exposición y revelado de imágenes similares a las del Ejemplo 11 excepto en que se emplean diferentes baños de sensibilización y una exposición
10 durante 2 minutos a un manantial de luz ultravioleta de 1500 waticos a través de una tableta o cuña óptica Stouffer de 21 escalones.

La composición del baño de sensibilización testigo es:

sorbita - 120 g;

sal disódica de ácido antraquinon-2,6-disulfónico -16,2g;

15 bromuro de potasio - 1,0 g;

acetato cúprico - 9,0 g;

Surfactant 6G - 1,1 g;

agua, suficiente para 1 litro;

pH, 4,62.

20 La tableta Stouffer es una máscara que tiene 21 pequeños cuadrados de densidad óptica graduada para efectuar la transmisión graduada de luz a través de diferentes cuadrados de la serie. Estos cuadrados varían en su densidad desde un cuadrado completamente transparente designado como número 0
25 y que permite un 100% de transmisión de luz ultravioleta, hasta un cuadrado opaco número 20 que no transmite luz. Después

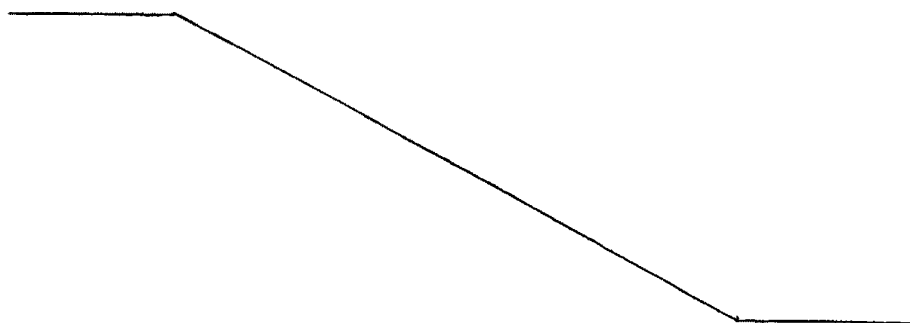


de revelado y secado de las superficies de estratificado expuestas, estas son examinadas para observar el número de imágenes de cuadrados visibles sobre los estratificados como una medida de la eficacia del tratamiento de sensibilización. Es deseable un producto con una calificación de sensibilidad de al menos 5 imágenes, y se prefieren calificaciones de 7 o mayores.

EJEMPLOS 12 a 29

Cantidades variables de un cierto número de diferentes ácidos son mezcladas a fondo con baños separados de la formulación sensibilizadora del procedimiento E para ajustar las mezclas a diversos niveles de pH con el fin de ilustrar el importante efecto de la acidez en las soluciones de tratamiento empleadas en el presente procedimiento. Con fines comparativos, se incluyen los experimentos I y II y sus datos.

En cada uno de los siguientes ejemplos, una o más muestras de las bases de resina epoxídica y vidrio son tratadas a cada valor de pH especificado, transformadas y evaluadas de acuerdo con el procedimiento E; y los datos especificados así como los resultados se indican en la Tabla I que se da seguidamente.





1970

Tabla I

Ejemplo	Aditivo ácido	pH	Calificaciones de sensibilidad de muestra individual			Calificación de sensibilidad - promedia
Testigo	ninguno	4,62	6	5	7	6,0
I*	cítrico	1,4	3	5	5	4,3
12	cítrico	2,05	6	6	7	6,3
13	cítrico 45 g/litro	2,1	7	-	-	7,0
14	cítrico 22,5 g/litro	2,4	8	-	-	8,0
15	cítrico	2,5	10	10	11	10,3
16	cítrico 10,0 g/litro	2,6	10	-	-	10,0
17	cítrico	2,92	8	9	11	9,3
18	cítrico	3,5	8	8	9	8,3
19	cítrico	3,96	8	8	10	8,6
II*	fluobórico acuoso al 40%	1,06	0	0	0	0
20	fluobórico	2,0	8	10	9	9,0
21	fluobórico	2,5	8	10	9	9,0
22	fluobórico	2,90	-	10	9	10,5
23	fluobórico	2,96	8	10	11	9,6
24	fluobórico	3,5	-	10	10	10,0
25	fluobórico	3,7	7	7	7	7,0
26	fluobórico	4,0	7	8	8	7,7
27	fosfórico acuoso al 80% 200 gotas/litro	2,05	8	-	-	8,0
28	fosfórico 140 gotas/litro	2,15	10	-	-	10,0
29	sulfúrico	2,0	7	-	-	7,0

* Experimentos - para comparación de resultados.



5 Para preparar las soluciones de tratamiento de la Tabla I, se encuentra algunas veces turbiedad en el baño testigo y en otros baños que tienen un pH del orden de 3,5 o mayor, - mientras que las mezclas más ácidas son transparentes. No obstante, esto no plantea ningún problema grave, ya que la turbiedad es usualmente bastante ligera y no interfiere con la sensibilización; además, la materia sólida suspendida puede ser separada fácilmente por filtración con respecto del líquido.

10 Otra observación es que se obtienen imágenes más oscuras (es decir depósitos más densos) con soluciones sensibilizadoras que contienen ácido fluobórico o ácido cítrico en lugar de ácido fosfórico o ácido sulfúrico.

15 Por medio de experimentos adicionales, en los que se someten a tratamiento platinas de vidrio limpias en lugar de - estratificados de acuerdo con el procedimiento E con varias de las soluciones que aparecen en la Tabla de ejemplos y luego se someten al mismo ensayo de abrasión, puede demostrarse que soluciones que contienen ácido fluobórico o ácido fosfórico como el aditivo ácido producen imágenes con adherencia más intensa
20 al substrato de vidrio que agentes de tratamiento que contienen ácido cítrico o ácido sulfúrico. En algunos casos, puede ser - deseable emplear una combinación de dos o más ácidos (por ejemplo los ácidos cítrico y fosfórico) con el fin de ajustar el pH de la solución sensibilizadora para obtener un producto que tenga
25 una combinación de propiedades deseadas, tales como una imagen densa que exhibe superior adherencia a la base.

Otros ejemplos ilustrativos de los procedimientos y



5 productos de este invento se dan en los ejemplos que se tabu-
lan seguidamente para hacer variar el tratamiento en condicio-
nes controladas y comparables, particularmente en lo que se -
refiere a demostrar los efectos de variaciones de agentes áci-
dos y de halogenuros y de las concentraciones de los mismos -
por adición de las sustancias especificadas a las soluciones
sensibilizadoras de partida. Aunque se emplea generalmente la
técnica del procedimiento E a menos que se indique otra co -
sa, los siguientes ejemplos difieren de los de la Tabla I en
10 el hecho de que incluyen una operación de deposición de cobre
no electrolítico en un "baño favorecedor de la adherencia de
cobre" con una subsiguiente observación de calificación de sen-
sibilidad del artículo secado como una mejor evaluación.

15 PROCEDIMIENTO F

Para más comparaciones de acidez, se prepara una so-
lución de sensibilizador de partida como anteriormente, pero
sin la adición de nada de ácido. El pH es de 4,78, y su compo-
sición en gramos por litro de solución acuosa es:

20 sorbita - 120
sal disódica de ácido 2,6-entraquinon-disulfónico - 16
acetato cúprico - 8
bromuro cúprico - 0,5
Surfactant 6G - 2,0

25 El pH de muestras de esta solución de partida es -
ajustado luego a valores específicos con cantidades apropiadas
de los ácidos cítrico, láctico y fluobórico. Adicionalmente, se



prepararon varias muestras de elevado pH, utilizando hidróxido sódico para ajustar el pH.

5 Paneles de ensayo de estratificados limpios y polarizados de resina epoxídica y vidrio son sensibilizados en estas soluciones, secados, expuestos, revelados y sumergidos en un baño de cobre no electrolítico. El ciclo de secado dura tres minutos y la exposición a luz ultravioleta consiste en dos pasadas sobre un fotoimpresor Scanex II, uno con un ajuste de 1,38 metros por minuto y el otro con 3,9 metros por minuto. Se
10 revelan paneles en agua circulante fría durante 60 segundos, y luego se sumergen inmediatamente en un baño favorecedor de la adherencia de cobre, a la temperatura ambiente durante 20 minutos. Se determina la fotosensibilidad por exposición a través de la cufia de densidad óptica Stouffer de 21 escalones,
15 con los siguientes resultados:

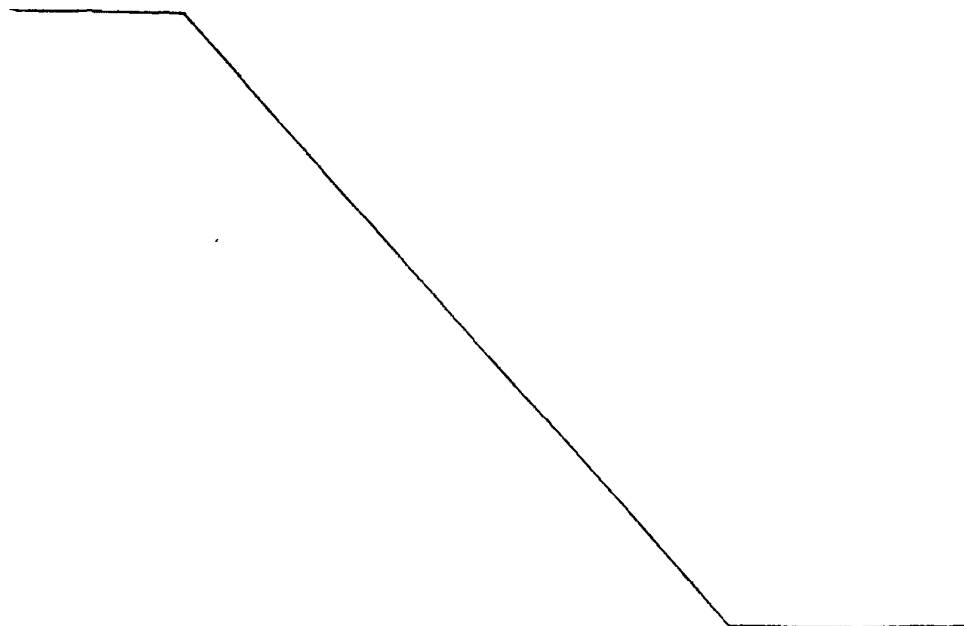




Tabla II

Ejemplo	Acido	pH	Calificaciones de sensibilidad	
			Antes de favo recer la adhe rencia de Cu	Después de favo recer la adhe rencia de Cu.
Testigo	ninguno	4,78	3	4
30	fluobórico	4,00	7	7
31	fluobórico	3,75	8	8
32	fluobórico	3,50	9	8,5
33	fluobórico	3,00	8	8
34	fluobórico	2,50	7	7
35	fluobórico	2,00	6	6
36	fluobórico	1,50	6	6
Experi- mento III	fluobórico	0,82	4	3
37	láctico	4,00	6	7
38	láctico	3,75	8	8
39	láctico	3,50	8	8
40	láctico	3,00	7	7
41	láctico	2,50	7	7
42	láctico	2,00	6	6
43	láctico	1,60	3	3
44	cítrico	4,10	7	7
45	cítrico	3,70	10	8
46	cítrico	3,48	11	9
47	cítrico	3,00	8	7
48	cítrico	2,50	7	7
49	cítrico 20 g/l	1,90	7	6
50	cítrico 30 g/l	1,68	6	5
51	cítrico 40 g/l	1,62	6	4
Experi- mento IV	(NaOH)	6,40	2	1
Experi- mento V	(NaOH)	11,50*	0	0



Nota.- * A un pH de 6,4 se forma un precipitado; éste se vuelve a disolver al pH más elevado.

De una consideración de los ejemplos de las Tablas I y II, resulta evidente que soluciones de tratamiento que -
5 contienen los iones halogenuro antedichos y material ácido mejoran a los substratos aislantes sensibilizadores a niveles de pH en el margen de aproximadamente 1,5 a 4,0, y que se logra -
un grado de sensibilización significativamente más elevado con un pH de 2,0 a 4,0 (particularmente entre 2,5 y 3,8) que el que
10 se puede obtener con soluciones más ácidas o menos ácidas en condiciones comparables.

EJEMPLOS 52 a 63

Para demostrar los resultados que pueden obtenerse con el procedimiento F utilizando mezclas o halogenuros diferentes de bromuro cúprico, se prepara otra solución de partida acuosa sin la adición de bromuro cúprico ni de ácido. La -
15 composición en gramos por litro de solución es:

sorbita - 120

sal disódica de ácido 2,6-antraquinondisulfónico- 16

acetato cúprico - 8

Surfactant 6G - 2

Se añaden luego diferentes compuestos de halogenuro a muestras de esta solución de partida en cantidad tal que proporcione una concentración de ión halogenuro de 4,5 miliequivalentes, que es igual a 0,5 g/l de bromuro cúprico. Luego el pH
25 de cada muestra es ajustado a 3,50, si es necesario, utilizan-



do ácido fluobórico. En el Ejemplo 53 se emplean más de 4,5 miliequivalentes de ácido clorhídrico para lograr la doble función de proporcionar iones halogenuro y ajustar la acidez del baño sensibilizador; por lo tanto, no se incorpora en esta solución ácido fluobórico. Las mezclas de halogenuros de los Ejemplos 62 y 63 contienen 2,25 miliequivalentes de cada una de las sales bromuro cúprico y fluoruro sódico o yoduro sódico por litro de solución sensibilizadora.

Tabla III

	<u>Ejemplo</u>	<u>Halogenuro</u>	<u>pH</u>	<u>Calificación de sensibilidad</u>
10	Testigo	ninguno	3,50	3
	52	HCl	3,50	4
	53	HCl*	3,50	4
	54	CuCl ₂	3,50	6
15	55	HI*	3,40	4
	56	NaI	3,50	7
	57	NaI**	3,50	6
	Experimento VI	NaI	6,00	2
	Experimento VII	NaI	11,5	2
20	58	KI	3,30	6
	59	KI	1,50	0
	60	bromo-agua	3,50	7
	61	CuBr ₂	3,50	8
	62	CuBr ₂ +NaF	3,50	9
25	63	CuBr ₂ +NaI	3,50	7

* HCl o HI en cantidades mayores que el ácido sólo.

No parece que ensayos con soluciones sensibilizadoras empleando iones fluoruro como el único halogenuro acrecientan la



5 sensibilización con respecto al ejemplo testigo. Si bien los yoduros sólo tienden a precipitar parte del contenido de cobre del sensibilizador como yoduro cuproso, esto no interfiere en la mayor parte de los casos con la producción de buenas imágenes; además, el precipitado puede ser eliminado por filtración.

EJEMPLOS 64 a 72

10 Para evaluar el efecto de la concentración de halogenuro en soluciones de sensibilizador, se prepara una carga grande en la solución de partida de los Ejemplos 52 a 63 y se añade ácido fluobórico acuoso al 40% para disminuir el pH a 3,50. Luego esta carga es dividida en 10 baños y se disuelve bromuro cúprico con mezclado a fondo en las proporciones que se especifican en la Tabla IV. Luego se tratan estratificados de resina epoxídica y vidrio y se evalúan como en el procedimiento F, con los siguientes resultados:

Tabla IV

Ejemplo	CuBr ₂ g/l	pH	Calificación de sensibilidad después de favorecer la adherencia de Cu	
20	Testigo	0	3,50	2
	64	0,5	3,50	8
	65	1,0	3,50	7
	66	1,5	3,50	6
	67	1,75	3,50	6
	68	2,0	3,50	6
25	69	2,5	3,50	6
	70	3,0	3,50	4
	71	4,0	3,50	3
	72	5,0	3,50	0



A partir de los datos de la Tabla IV resulta evidente que la concentración de ión halogenuro es importante para mejorar el rendimiento de baños sensibilizadores. Cantidades de iones halogenuro por encima de aproximadamente 25 miliequivalentes por litro reducen marcadamente la sensibilización. Correspondientemente, es deseable mantener la concentración de bromuro cúprico entre aproximadamente 0,1 y 2,5 gramos por litro y preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y 1,0 g/l. Proporciones similarmente deseables para otros agentes de bromuro o halogenuro pueden ser calculadas, a partir de los márgenes dados para el bromuro cúprico, sobre una base de equivalentes químicos.

Asimismo, se obtienen resultados insatisfactorios cuando se efectúan intentos de repetir los Ejemplos 64-72 omitiendo del sensibilizador el acetato cúprico. Esto se interpreta como una indicación de que el número de equivalentes de cobre o de otro catión de la sal metálica no noble reducible deberá estar en exceso con respecto al número de equivalentes de ión halogenuro en la solución sensibilizadora. En general, se prefiere un exceso sustancial, tal como se ilustra por una proporción de 5:1 o mayor de pesos equivalentes de metal:halogenuro.

Es evidente además a partir de los datos precedentes que tanto el nivel de acidez como la concentración de ión halogenuro deben estar dentro de los márgenes limitados antedichos para obtener los plenos beneficios del presente invento. Se implica aquí un efecto combinado, ya que ninguno de los factores por sí solos puede proporcionar estas ventajas. Los



5 datos de las Tablas I y II demuestran que se producen pérdidas
sustanciales en el efecto sensibilizador cuando el pH del sen-
sibilizador está por debajo de 1,5 o por encima de 4,0 incluso
con una cantidad preferida de halogenuro en solución. En la Ta
bla IV se observan marcadas reducciones en la sensibilización
incluso con el pH en el nivel preferido de 3,5, para solucio-
nes que no contienen bromuro cúprico o una cantidad en exceso
del mismo, por ejemplo de 3 o más gramos por litro.

N O T A

10 Se reivindica como nuevo y de propia invención.

15 1.- Mejoras en el objeto de la patente principal nú-
mero 405.371 sobre procedimiento para la producción de diseños,
especialmente de diseños conductores de circuitos impresos de
acuerdo con el procedimiento de acumulación, caracterizadas
por las operaciones que comprenden depositar sobre dicho sub_
trato una capa de una composición sensible a la radiación tra_
tando el substrato con una solución que tiene un pH entre apr_
ximadamente 1,5 y 4,0 así como un contenido en peso secundario
de al menos un ión halogenuro, del grupo que consiste en iones
20 cloruro, bromuro y yoduro, y comprende una sal reducible de -
un metal no noble estando presentes los cationes de dicho me-
tal en una proporción de equivalentes mayor que la de dichos
iones halogenuro, un agente reductor sensible a la radiación
para dicha sal y un reductor secundario en un medio acuoso, -
exponer dicha capa a energía radiante para reducir dicha sal

25



5 metálica a la forma de núcleos metálicos de dicho metal y en que al menos una de dicha operaciones de tratamiento y exposición es restringida a un diseño seleccionado sobre dicho - substrato para producir una imagen real no conductora de dichos núcleos metálicos en dicho diseño seleccionado, y capaz de catalizar directamente la deposición sobre ella de un metal a partir de un baño de metal no electrolítico.

10 2.- Mejoras, según reivindicación anterior, caracterizadas porque dicha energía radiante comprende calor, luz, - radiación de rayos X o rayos electrónicos.

3.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicha base es una base resinosa no metálica, cuya superficie está polarizada.

15 4.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicha sal es del grupo que consiste en sales reducibles de cobre, níquel, cobalto y hierro.

5.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicha sal metálica es reducida a la forma de núcleos metálicos por exposición selectiva a la luz.

20 6.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicha sal metálica es reducida a la forma de núcleos metálicos por exposición selectiva a radiación ultravioleta.

7.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicho substrato es expuesto después de - ello a un baño metálico no electrolítico para acumular como crecimiento una capa de metal no electrolítico sobre dicha -

25



imagen.

8.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizadas porque dicho metal no electrolítico es del grupo
que consiste en cobre, níquel, cobalto, oro y plata.

5 9.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizadas porque el substrato tratado es secado antes de -
la exposición a energía radiante, y dicho substrato es enjua-
gado después de dicha exposición a energía radiante y antes de
la exposición a dicho baño de metal no electrolítico.

10 10.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizadas porque dicha sal es del grupo que consiste en sa-
les reducibles de cobre, níquel, cobalto y hierro, y dicho me-
tal no electrolítico es del grupo que consiste en cobre, níquel,
cobalto, oro y plata.

15 11.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizadas porque dicha sal es una sal reducible de cobre y
dicho metal no electrolítico es cobre.

20 12.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizadas porque dicho substrato es un substrato resinoso
no metálico con una superficie polarizada.

13.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizadas porque dicho substrato es un material poroso.

25 14.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizadas porque dicho agente reductor es un compuesto re-
ductor sensible a la luz del grupo que consiste en sales de -
hierro, dicromatos, ácidos antraquinon-disulfónicos y sales -
de los mismos, glicina y ácido L-ascórbico.




15.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicho reductor secundario es un alcohol polihidroxfílico.

5 16.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicho agente reductor sensible a la radiación comprende sal disódica de ácido entraquinon-2,6-disulfónico.

10 17.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicho medio líquido contiene también ácido cítrico y dicho reductor secundario es un alcohol polihidroxfílico del grupo que consiste en glicerina, sorbita, pentaeritrita y mesoeritrita.

15 18.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque un substrato que tiene al menos un orificio es sometido al procedimiento para producir dicha imagen sobre al menos una zona seleccionada de la superficie de la pared de dicho orificio.

20 19.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicho substrato es expuesto después de ello a un baño de metal no electrolítico para acumular como recubrimiento una capa de metal no electrolítico sobre dicha imagen presente sobre dicha superficie de pared para producir un conductor metálico que se extiende a través de dicho orificio.

25  20.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicha solución contiene entre aproximadamente 0,9 y 25 miliequivalentes de dichos iones halogenuros, basado en el peso total de dicha solución.



21.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicha solución contiene iones bromuro.

22.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicha solución contiene bromuro cúprico.

5 23.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicha solución contiene un agente humectante.

10 24.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicho reductor secundario comprende sorbita.

25.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el pH de dicha solución está entre aproximadamente 2,5 y 3,8.

15 26.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 405.371 SOBRE PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DISEÑOS, ESPECIALMENTE DE DISEÑOS CONDUCTORES DE CIRCUITOS IMPRESOS DE ACUERDO CON EL PROCEDIMIENTO DE ACUMULACION".

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

Madrid, 11 JUL. 1975

Juan
[Signature]

R99