

11442319

J. Singalewitch
W. Reinhardt I, I.
Hosk

3.<sup>a</sup> COPIA

20 DIC. 1976  
CONCEDIDA

MEMORIA DESCRIPTIVA PARA SOLICITAR PATENTE DE IN-  
VENCION EN ESPAÑA POR: "UN METODO PARA DESPRENDER  
DE UN SUBSTRATO UNA PELICULA RESISTENTE EXPUESTA DE  
FOTOPOLIMERO"; A NOMBRE DE STANDARD ELECTRICA,  
S.A., CON DOMICILIO EN MADRID, CALLE DE RAMIREZ  
DE PRADO, Nº 5.

5 Este invento se refiere a un método para desprender de un substrato una película de plástico y, más particularmente, para desprender de un panel de circuito impreso una película resistente expuesta de un fotopolímero.

10 En la fabricación de los circuitos impresos, un panel laminar de un tejido de epoxy y cristal, de un espesor uniforme, recibe una lámina de cobre o un depósito de este mismo metal. A continuación se perforan unos orificios, de acuerdo con un determinado diseño, para

acomodar en ellos los diversos componentes eléctricos, siendo a continuación depositada sobre la lámina una película fotorresistente de un plástico o parcialmente polimerizado. Estas películas fotorresistente se componen por lo común de resinas acrílicas, de cinamatos de polivinilo, de compuestos de diazo (teñido), de fenol-formaldehidos, de poliestireno o de otros materiales similares con formación de película. Posteriormente esta película es polimerizada o "crosslinked" por la acción de la luz ultravioleta, convirtiéndola en una película dura químicamente resistente.

Mediante el uso de una máscara apropiada de cristal o plástico de película resistente es endurecida selectivamente en unas zonas específicas predeterminadas, quedando el resto de la película inalterada. La parte inalterada de la película es disuelta a continuación en un "revelador" con un disolvente tal como tricloroetano 1.1.1, una solución de butoxietanol y carbonato sódico u otras soluciones similares. El cobre de las zonas que se han limpiado se puede desprender por ataque químico o bien se puede hacer encima otro depósito de cobre o de otros metales.

En cualquiera de los casos se hará necesario desprender del substrato laminar la película resistente endurecida expuesta.

Sabido es que estas películas resistentes pueden ser desprendidas por la acción de unos disolventes orgánicos fuertes, tales como el cloruro de metileno o el tricloretileno. Sin embargo, el uso de los disolventes orgánicos fuertes presenta problemas de importancia. Son

extremadamente inflamables e inhalados, o el contacto de ellos, muestran efectos tóxicos. La fotorresistencia se disuelve en los líquidos de desprendimiento orgánicos y llega a alcanzar un punto de saturación de la solubilidad, pasado el cual el líquido deja de ser útil y debe ser desechado. Como los disolventes no son fácilmente solubles en agua, se crean graves problemas para el vertido y, si bien es verdad que la solución saturada puede ser destilada para recuperar el disolvente, ello requiere un equipo y unos controles caros y sofisticados.

Finalmente, estos disolventes son de acción lenta a la temperatura ambiente, teniendo por lo general que ser calentados, para conseguir una adecuada acción, a temperaturas que oscilan entre los 54 y los 71 grados centígrados. Claro que, el aumentarse la temperatura, se aumenta también considerablemente la inflamabilidad y la toxicidad de los disolventes y de sus vapores.

También es conocido el uso de unas composiciones de desprendimiento hechas en forma acuosa y de uso únicamente para películas reveladas acuosas. No se las considera adecuadas para arrancar películas resistentes a base de disolventes. Estas soluciones están constituidas por mezclas de álcalis fuertes tales como el hidróxido de sodio y determinados disolventes orgánicos, tales como el éter de etilmonobutilo. Como en el caso de los disolventes orgánicos fuertes, el uso de estas soluciones de desprendimiento alcalinas acuosas presenta igualmente el problema de la toxicidad, de la necesidad del empleo de medidas especiales para el vertido y del aumento en el coste. Además se tiene, como en el caso de los disolventes orgá-

nicos fuertes, que el empleo de las soluciones de desprendimiento alcalinas acuosas requiere un calentamiento para que su uso sea afectivo. Con el uso de temperaturas más altas se aumentan los problemas de inflamabilidad y toxicidad, multiplicándose, además, el efecto corrosivo de los componentes alcalinos fuertes.

Los paneles de circuito impreso que son fabricados de acuerdo con cualquiera de los métodos anteriormente descritos requieren, por lo general, un posterior tratamiento para eliminar totalmente los residuos fotorresistentes y, uno y otro, puede dar como resultado una decoloración del cobre.

Es un objeto del presente invento la obtención de un método para desprender de los substratos laminares de circuito impreso la película resistente de fotopolímero expuesto, sin que para ello se requieran las acciones adicionales del calentamiento, antes de su uso, de la solución de desprendimiento así como del subsiguiente tratamiento del substrato laminar para eliminar los residuos fotorresistentes.

Es también un objeto del invento que la solución de desprendimiento sea menos tóxica y menos inflamable.

Otro objeto más del invento es que con él se evite la necesidad del uso de técnicas y medios especiales para hacer el vertido.

De acuerdo con un amplio aspecto del invento se provee un método para el desprendimiento de un substrato de unas zonas selectivas de una película resistente expuesta de un fotopolímero, comprendiendo el hecho de

contactar a dicho substrato con unos ácidos elegidos del grupo de los tres primeros ácidos carboxílicos y de sus derivados halogenados.

De acuerdo con otro aspecto más del invento se provee una solución para desprender de un substrato unas zonas selectivas de una película resistente de un fotopolímero expuesto, componiéndose dicha solución de, por lo menos, un 20% en peso de unos ácidos elegidos del grupo de los tres primeros ácidos carboxílicos y de sus derivados halogenados, y no más de un 55% en peso de agua y el alcohol restante elegido del grupo conteniendo de uno a cuatro átomos de carbono por molécula y sus derivados halogenados.

Los objetos que ha sido mencionados y otros más serán más claramente comprendidos con la descripción detallada que sigue.

Las películas fotorresistentes han venido considerándose por lo general inmunes al ataque por los ácidos débiles, por los alcoholes y por el agua. No obstante, se ha descubierto que ciertos ácidos considerados como ácidos "débiles", las soluciones de los ácidos "débiles" en agua, las soluciones de los ácidos "débiles" y de los alcoholes simples, así como las soluciones de los ácidos "débiles" y de los alcoholes simples en agua, hacen desprenderse ciertas películas resistentes tanto del tipo acuoso como del disolvente.

Los ácidos que dan unos resultados favorables son los tres primeros ácidos carboxílicos ( el fórmico, el acético y el propiónico) y sus derivados halogenados tales como el bromoacético, el monocloroacético y el tricloroacético.

tricloroacético, sin limitarse únicamente a estos.

Los alcoholes usados en combinación con los ácidos que han sido mencionados son los alcoholes simples que contienen de uno a cuatro átomos de carbono por molécula (metanol, etanol, propanol, butanol) y sus derivados halogenados tales como el cloroetanol 2, sin limitarlo a éstos.

Como fue indicado anteriormente, puede ser o no ser añadida agua a la solución.

Una película resistente de un espesor nominal de 2,0 milésimas, de composición similar o equivalente al E.I. del Pont's Riston II 218R, es adosada en lámina a un substrato de acuerdo con las recomendaciones hechas por el fabricante, manteniéndose así de 30 a 40 minutos en una atmósfera que impida la exposición de la película fotorresistente.

La lámina es puesta a continuación en contacto con una "fotoayuda". La "fotoayuda" es una película clara que por una de sus caras está recubierta con una emulsión que se fabrica por grados de opacidad o de densidad óptica. La cara de la emulsión de la "fotoayuda" es colocada directamente sobre la película fotorresistente y es expuesta a una fuente de luz apropiada, del modo y con el tiempo que haya sido recomendado por el fabricante de la película fotorresistente.

La lámina expuesta es a continuación "revelado" de acuerdo con las recomendaciones del fabricante de la película. El "revelado" consiste en disolver o, en otro caso, desprender aquellas partes de la película fotorresistencia que no han sido expuestas o polimerizadas.

El resultado de ello será una lámina de prueba en la que alguno de los grados aparecerán aún completos, habiendo sido suficientemente polarizados o endurecidos por la exposición para impedir el ataque por el revelador líquido, algunos de estos grados habrán desaparecido por completo, quedando los suficientemente inalterados para ser susceptibles del ataque por el líquido revelador, y habrá sido parcialmente disuelto o desprendido un pequeño número de grados.

El "paso retenido" (step held, en lengua inglesa) es definido en la industria del circuito impreso como aquel paso en el que, con un ataque o disolución parcial, aún queda película resistente en cantidad superior a, por lo menos, un 75% de su superficie original.

Nosotros definimos otro paso como paso de prueba de la lámina de prueba. El paso de prueba de la lámina de prueba es un segundo paso a continuación del "paso retenido", en el sentido de una mayor polimerización y resistencia al ataque.

Para efectuar la prueba de algunas formulaciones de desprendimiento se colocan éstas en un recipiente de cristal a unos 20 a 25°C. La lámina de prueba se sumerge en posición vertical en la formulación de desprendimiento con el paso de prueba totalmente sumergido. El tiempo de desprendimiento será el tiempo requerido por la película fotorresistente, para ser eliminada de la superficie del substrato o para ser desprendida fácilmente de dicha superficie con una espátula de madera.

- Ejemplo 1º -

Los ácidos y alcoholes que han sido menciona-

dos en relación con diversas combinaciones, fueron mezclados en soluciones que venían a ser de un 20% en peso de ácido y un 80% en peso de alcohol. Las láminas de revestimiento de cobre que tenían sobre ellas una película fotorresistente expuesta, de un espesor de 2 milésimas, se colocaron en un baño de solución. El tiempo que fue requerido para desprender la película fotorresistente a una temperatura de unos 22°C fue tomado con los resultados que se dan a continuación en la Tabla I.

10

TABLA I

ACIDO (20%)	ALCOHOL (80%)	TIEMPO (MINUTOS)
Fórmico	Etanol	1 - 2
Fórmico	Propanol 2	2 - 3
Fórmico	Butanol 1	4 - 5
Acético	Etanol	2 - 3
Acético	Propanol 2	8 - 9
Propiónico	Etanol	3 - 4
Propiónico	Propanol 2	10 - 11
Bromoacético	Etanol	2 - 3
Bromoacético	Propanol 2	4 - 5
Tricloroacético	Etanol	2 - 3
Tricloroacético	Propanol 2	2 - 3

También se probó una solución de un 11% en peso de ácido y un 89% en peso de alcohol, con los resultados que se muestran en la Tabla II.

25

TABLA II

ACIDO (11%)	ALCOHOL (89%)	TIEMPO (MINUTOS)
Acético	Etanol	4 - 5
Tricloroacético	Propanol 2	6 - 7

30

Seguidamente, una solución de un 3% en peso de ácido fórmico y un 97% en peso de metanol tuvo un tiempo de desprendimiento de 5 a 6 minutos, que fue el mismo resultado obtenido con una solución de un 3% en peso de ácido fórmico y un 97% en peso de etanol.

- Ejemplo 2 -

Se probaron soluciones formadas principalmente por un 20% en peso de ácido, un 40% en peso de alcohol y un 40% de agua, empleando, como en el Ejemplo 19, una película fotorresistente de 2 milésimas. Los resultados fueron los que se dan en la tabla III.

TABLA III

	ACIDO (20%)	ALCOHOL (40%)	TIEMPO (MINUTOS)
15	Fórmico	Metanol	9 - 10
	Fórmico	Etanol	4 - 5
	Fórmico	Propanol 2	4 - 6
	Acético	Etanol	11 - 12
	Acético	Butanol 1	5 - 6
	Propiónico	Metanol	15 - 16
20	Propiónico	Etanol	7 - 8
	Propiónico	Propanol 2	6 - 7
	Bromoacético	Etanol	4 - 5
	Bromoacético	Propanol 2	4 - 5
	Tricloroacético	Etanol 2	7 - 8
	Tricloroacético	Propanol 2	7 - 8

A continuación, una solución de un 20% en peso de ácido acético, un 40% en peso de cloroetanol 2 y un 40% en peso de agua desprendió una película fotorresistente de 2 milésimas en 5 a 6 minutos.

- Ejemplo 3 -

Unas láminas con revestimiento de cobre que

tenían sobre ellas una película fotorresistente expuesta de 1 milésima, se pusieron en contacto con soluciones formadas esencialmente por diversos porcentajes en peso de ácido acético, monocloroacético, propanol 2 y agua. Los tiempos de desprendimiento son los que se dan a continuación en la Tabla IV.

TABLA IV

	Acido acético (%)	Acido monocloroacético (%)	Propanol 2 (%)	H <sub>2</sub> O (%)	Tiempo (min.)
10	15	13	20	52	2 - 3
	0	13	51	36	0 - 2
	20	9	25	46	3 - 4
	38	5	38	19	0 - 2
15	100	0	0	0	0 - 2
	75	0	0	25	0 - 2
	50	0	50	0	3 - 4
	0	50	0	50	2 - 3
	30	0	30	40	4 - 5
	0	5	75	20	4 - 5
	0	5	30	65	8 - 9
20	50	0	0	50	4 - 5
	70	0	15	15	1 - 2

El empleo de las soluciones de desprendimiento que se dan en los ejemplos 1, 2 y 3 da lugar a una superficie del cobre brillante y totalmente limpia, con el simple contacto seguido de un enjuagado por rociado con agua. Con el uso de la técnica y soluciones anteriores eran requeridas otras etapas adicionales para poder desprender totalmente los residuos resistentes y, como se dijo

anteriormente, produciéndose a menudo una decoloración del cobre.

5 Con el uso de un proceso de desprendimiento de una sola etapa se obtiene una reducción tanto del coste como del tiempo del ciclo.

10 Las soluciones de desprendimiento del invento se pueden ir regenerando fácilmente a medida de que la solución se va deteriorando. Se ha visto que con la adición de agua se precipita la resina disuelta, la cual debe ser extraída por filtrado. El agua añadida puede entonces ser sacada de la solución por medio de unas materias absor-  
15 bentes adecuadas, o bien puede hacerse la adición de los ácidos y alcoholes originales para restaurar la solución a las proporciones iniciales de sus compuestos y a su primitiva efectividad. La regeneración del colorante presente en la resistencia se puede evitar mediante la adición de agentes absorbentes durante el filtrado.

20 Por último, el vertido de las nuevas soluciones de desprendimiento puede hacerse por disolución y descarga en una alcantarilla sin faltar a las reglamentaciones legales.

25 A todos los introducidos en la técnica de los circuitos impresos les resultará natural que, a las formulaciones que se indican en este invento, se les puedan añadir otros diversos ingredientes como pueden ser agentes humidificadores, estabilizadores, odorizantes, antioxidantes, colorantes, agentes de preservación, etc., así como otras materias con finalidades secundarias, sin apartarse con  
30 ello de la intención y alcance de este invento.

Asimismo los métodos y las condiciones en que

se pone en contacto la película fotorresistente de un líquido de desprendimiento pueden ser diversos como, p.e., por inmersión, rociado, agitación, producción de espuma, etc., sin tampoco salirse de la intención y alcance del invento.

Este invento corresponde a un solicitud de patente formulada en Estados Unidos el día 4 de Noviembre de 1974, señalada con el número 520.590 y se acoge, por tanto, a los beneficios que otorgan los convenios internacionales vigentes.

-----NOTA-----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de veinte años son los siguientes:

1.- Un método para desprender de un substrato una película resistente expuesta de fotopolímero, comprendiendo el poner en contacto dicho substrato con un ácido elegido del grupo de los tres primeros ácidos carboxílicos y de sus derivados halógenos.

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, incluyéndose además el enjuagado con agua de dicho substrato una vez desprendida dicha película.

3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, con el que dicha puesta en contacto se lleva a cabo a la temperatura ambiente.

4.- Un método para desprender de un substrato una película resistente expuesta de fotopolímero, el cual comprende la puesta en contacto de dicho substrato con una solución de, por lo menos, un 20% en peso de ácido elegido

del grupo de los tres primeros ácidos carboxílicos y de sus derivados halogenados, no más de un 55% en peso de agua y siendo el resto alcohol elegido del grupo de los alcoholes simples con contenido de uno a cuatro átomos de carbono por molécula y de sus derivados halogenados.

5. - Un método para desprender de un substrato una película resistente expuesta de fotopolímero, el cual comprende la puesta en contacto de dicho substrato con una solución que se compone esencialmente de, por lo menos, un 11% en peso de ácido elegido del grupo de los tres primeros ácidos carboxílicos y de sus derivados halogenados y no más de un 89% en peso de alcohol elegido del grupo de los alcoholes simples con contenido de uno a cuatro átomos de carbono por molécula y de sus derivados halogenados.

6. - Un método para desprender de un substrato una película resistente expuesta de fotopolímero, el cual comprende la puesta en contacto de dicho substrato con una solución que se compone esencialmente de, por lo menos, un 20% en peso de ácido elegido del grupo de los tres primeros ácidos carboxílicos y de sus derivados halogenados, no más de un 40% en peso de agua y entre un 40 y un 80% en peso de alcohol elegido del grupo de los alcoholes simples con contenido de uno o cuatro átomos de carbono por molécula y de sus derivados halogenados.

7. - Un método para desprender de un substrato una película resistente expuesta de fotopolímero, el cual comprende la puesta en contacto de dicho substrato con una solución que se compone esencialmente de, por lo menos, un 5% en peso de ácido monocloroacético, de un 5 a un 47% en peso de un ácido elegido del grupo de los tres primeros

ácidos carboxílicos y de sus derivados halogenados, de un 5 a un 65% en peso de agua y siendo el resto un alcohol elegido del grupo formado por los alcoholes simples con un contenido de uno a cuatro átomos de carbono por molécula y de sus derivados halogenados.

8.- Un método para desprender de un sustrato una película resistente expuesta en fotopolímero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y a los fines especificados.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 4 NOV. 1975

M. G. SANTAMARIA  
VICE-SECRETARIO GENERAL

