

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 448.212	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 25.5.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO 409.646	32 FECHA 25.10.73	33 PAIS EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL H05K	60 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 431.310
64 TITULO DE LA INVENCION "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN ESTRUCTURAS COMPUESTAS DE FOTORRESERVA PREVISTAS EN PARTICULAR PARA CUADROS DE CIRCUITOS IMPRESOS Y SIMILARES"		
71 SOLICITANTE (S) SHIPLEY COMPANY INC. (File:30920)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2300 Washington Street, Newton, Massachusetts 02162, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES) Michael Gulla, Carl W. Christensen y Michael J. Oddi		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 62.865)		

Antecedentes de la invención

1. Introducción

5 Esta invención se refiere a fotorreservas y, más particularmente, a revestimientos fotosensibles para substratos tales como materiales de base para cuadros de circuitos utilizados en la producción de cuadros de circuitos impresos, y análogos.

2. Descripción de la técnica anterior

10 Las reservas fotosensibles o sensibles a la luz son revestimientos que, cuando se exponen a la radiación actínica, se modifican químicamente en sus características de solubilidad frente a ciertos disolventes o sustancias reveladoras. Son asequibles dos tipos, las reservas de acción negativa y las reservas de acción positiva.
15 Antes de la exposición, las reservas de acción negativa son solubles en la sustancia reveladora, pero con la exposición a la luz, aquéllas experimentan alteraciones químicas y se vuelven insolubles en dicha sustancia reveladora. La exposición se hace a través de un patrón de imagen de película y la fotorreserva no expuesta se disuelve, se reblandece o se elimina por lavado selectivamente, dejando el patrón de imagen de reserva deseado sobre un substrato. Las reservas de acción positiva actúan
20 de la manera opuesta, de tal modo que la exposición a la
25

luz hace a la reserva soluble en la sustancia reveladora. El patrón de imagen de la reserva que queda después del revelado (y del secado posterior en estufa en algunos casos) es insoluble y químicamente resistente a las soluciones de limpieza, de chapado y de ataque químico utilizadas en procedimientos de esta naturaleza.

Se conocen procedimientos que llevan consigo la formación de un revestimiento de fotorreserva, tales como la formación de cuadros para circuitos impresos, fotolitografías, placas de identificación, y análogos. En un procedimiento para la formación de un cuadro para circuito impreso, una hoja base chapada con metal se recubre con una composición de fotorreserva y la fotorreserva se expone a través de un positivo o negativo de la imagen deseada. Las áreas expuestas a la luz de la reserva se vuelven solubles por la exposición y se lavan después con una sustancia reveladora para dejar al descubierto la capa de metal subyacente. Puede utilizarse un producto de ataque químico por el cual es inatacable la reserva para eliminar por ataque químico el metal que ha quedado al descubierto, o bien pueden llevarse a cabo un chapado selectivo u otros procedimientos para producir una capa que tenga el patrón de imagen deseado. La reserva restante puede eliminarse o no, según se desee.

Un procedimiento relacionado con la fabricación de cuadros para circuitos impresos es la provisión y el chapado de agujeros pasantes. Estos agujeros se extienden entre superficies opuestas de la hoja base y se utilizan para establecer una conexión eléctrica entre dichas superficies. Típicamente, dichos agujeros pueden catalizarse y chaparse con una solución de chapado no electrolítico.

El revestimiento superficial de la reserva necesario para el procedimiento arriba indicado se ha aplicado en el pasado a un material base para superficies en forma líquida por medio de escobillas de restregado, rodillos o mechas, por inmersión, pulverización o frotado, o métodos análogos, para formar una capa de reserva líquida sobre el material base. Este líquido se solidifica por secado para producir la capa deseada. Cierta número de inconvenientes son inherentes a estos métodos de aplicación de líquidos. Por ejemplo, la reserva en forma líquida se ve forzada con frecuencia a pasar al interior de los agujeros pasantes, donde aquélla (a) puede no resultar expuesta suficientemente para llegar a volverse soluble, o (b) puede no disolverse en un tiempo razonable. En cualquier caso, la presencia de un residuo de reserva en los agujeros pasantes impide que se deposite un chapado de cobre en los mismos.

La obstrucción de los agujeros pasantes se evita por el procedimiento de la Patente de los EE.UU. Núm. 3.469.982 que se incorpora aquí como referencia, en el cual se aplica en primer lugar una reserva en forma de una película sobre una hoja de refuerzo y se seca. Mientras que se encuentra todavía sobre la hoja de refuerzo, la película se adhiere por medio de calor y/o presión a un sustrato. La hoja de refuerzo puede ser transparente y la película puede exponerse a través de la hoja. Antes de revelar la fotorreserva, la hoja de refuerzo se corta al tamaño adecuado y se elimina separándola de la capa de fotorreserva. Aun cuando esta técnica resuelve algunos de los problemas mencionados hasta aquí, tales como la obstrucción de los agujeros pasantes, la misma constituye una solución extremadamente cara para el problema debido al coste de fabricación de la película.

Exposición de la Invención

La presente invención proporciona un medio poco costoso para vencer las dificultades arriba indicadas, proporcionando para ello una capa de reserva no fotosensible bajo una capa de fotorreserva, entre la capa de fotorreserva y un sustrato. Por reserva no fotosensible se entiende una capa intermedia entre el sustrato y una capa de fotorreserva, capa que constituye una capa de pro-

tección bien sea sola o en combinación con dicha capa de fotorreserva y que no es por sí misma suficientemente sensible a la luz para poder ser revelada después de su exposición a la luz. La reserva no fotosensible depende del revelado de la capa de fotorreserva bajo la cual se extiende para la definición del patrón de imagen deseado, más que de una reacción fotoquímica bajo la capa. La exposición de la capa de fotorreserva seguida por el revelado de dicha capa de fotorreserva y de la capa de reserva no fotosensible crea de hecho un estarcido protector sobre el substrato. Preferiblemente, la capa de reserva no fotosensible es susceptible de revelado por el revelador utilizado para la capa de fotorreserva.

Si bien podría esperarse que el empleo de una capa soluble en el revelador bajo la capa de fotorreserva pudiera dar como resultado el despegado de la capa de fotorreserva, o al menos un rebaje severo durante el revelado, se ha encontrado sorprendentemente que las propiedades de la capa de reserva no fotosensible pueden controlarse de tal modo que se produzca un rebaje mínimo, incluso con capas de reserva no fotosensibles que tengan espesores de 25,4 micras o mayores. De hecho, se ha obtenido una resolución extremadamente fina utilizando capas muy delgadas de fotorreserva sobre capas de reserva no fotosensibles que tienen un espesor mayor de 25,4 micras. Tal resolución se puede optimizar por una selección apro-

piada de los materiales utilizados en la capa de fotorreserva y en la capa de reserva no fotosensible.

5 Puede utilizarse también para la capa de reserva no fotosensible un material que no pueda ser separado por el revelador de la fotorreserva, en cuyo caso hay dos etapas de revelado, una para revelar la fotorreserva y otra para revelar la reserva no fotosensible.

10 La presente invención proporciona numerosas ventajas sobre los sistemas de fotorreservas previamente conocidos con inclusión de los de la Patente de los EE.UU. Núm. 3.469.982, antes citada. La capa de reserva no fotosensible puede ser prácticamente tan gruesa como se quiera, pero solamente se requieren capas de fotorreserva muy delgadas. Como la capa de fotorreserva por sí misma no necesita poseer la rigidez y la tenacidad previamente requeridas, sólo es necesario utilizar una cantidad muy pequeña del costoso material sensible a la luz. De este modo se reduce sustancialmente el coste de la película.

15 El empleo de capas de fotorreserva delgadas da como resultado velocidades de exposición mucho más rápidas, ya que el tiempo de exposición es función del espesor de la reserva. Además, a causa de la relativa delgadez de la capa de reserva, el revelado del elemento expuesto es más completo, dejando una superficie mucho más limpia sobre el sustrato, dado que la separación de la fotorreserva del sustrato por la capa de reserva no fotosensible impi-

de que pueda tener lugar cualquier reacción entre el metal del substrato, en caso de haber alguno, y la fotorreserva.

5 En el pasado, se han añadido tintes a las capas de fotorreserva para facilitar la inspección de las capas reveladas. Esta adición de tintes ha hecho mucho más lenta la velocidad de exposición de la fotorreserva. Con la presente invención, el tinte se puede añadir a la capa de reserva no fotosensible en lugar de añadirlo a la fotorreserva, proporcionando así velocidades de exposición mayores. Son adecuados los tintes o pigmentos previamente utilizados en esta técnica. De hecho, se puede utilizar cualquier tinte o pigmento, dado que éste ya no necesita ser compatible con el material sensible a la luz en la capa de fotorreserva. De acuerdo con esta invención pueden emplearse concentraciones mucho mayores de tinte o pigmento que las que eran útiles con anterioridad.

10

15

La capa de reserva no fotosensible puede seleccionarse o modificarse para obtener un gran número de propiedades que no han podido conseguirse en las fotorreservas. La capa puede exhibir una mayor resistencia a los reactivos de ataque químico, a las soluciones de limpieza y a otras sustancias utilizadas para tratar la superficie del substrato revelada, que la fotorreserva. Por ejemplo, un reactivo de ataque químico deseable para uso en la industria de los circuitos impresos es el pirofosfato de co-

20

25

bre. Sin embargo, el pirofosfato de cobre ataca y disuelve a la mayoría de los materiales de las fotorreservas de tipo diazoico. El empleo de una capa de reserva no fotosensible con mejor resistencia al pirofosfato de cobre protege el área de la superficie deseada del sustrato aun cuando la capa de fotorreserva exterior se disuelva. Otras propiedades de la capa de reserva no fotosensible pueden mejorarse por la adición de activadores de adhesión, plastificantes, cargas, etc.

10

Descripción de las Realizaciones Preferidas

La capa de reserva no fotosensible, junto con la capa de fotorreserva, proporciona un producto estratificado fotosensible que es fuerte, tenaz y flexible, y que puede manipularse y almacenarse fácilmente antes de ser unido directamente a los sustratos. Como este producto estratificado es lo bastante fuerte para no precisar de capas soporte adicionales, se consigue una economía importante en trabajo y en gastos, no sólo en costes de materiales, producidos en caso contrario por el empleo de la capa de soporte, sino debido también a la velocidad y comodidad proporcionadas por la aplicación directa de la reserva sin necesidad de desprender la capa o capas eliminadas. Así pues, esta invención se puede utilizar como material estratificado que no posee capas adicionales, para

soporte o con cualquier otro fin, pero aun cuando se utilicen tales capas, esta invención proporciona ventajas en comparación con lo que se conocía hasta ahora. Por ejemplo, en algunos productos estratificados de fotorreserva de "película seca" previamente conocidos, debe tener lugar un período de fijación entre el momento de adherencia del producto estratificado al substrato y el momento en que la capa de separación se desprende del producto estratificado. En la presente invención, la hoja de separación puede eliminarse convenientemente de un modo prácticamente inmediato después de la aplicación del producto estratificado al substrato, y mientras que el producto estratificado está todavía caliente.

Si bien la presente memoria descriptiva se refiere en gran parte a la fabricación de cuadros para circuitos, dicha aplicación de la invención es sólo ilustrativa. La invención encuentra también aplicación en las artes gráficas, la imprenta, la fabricación de etiquetas, calcomanías y placas de identificación, el fresado químico, el ataque químico, y en cualquier campo en el que una fotorreserva esté combinada con un substrato de cualquier composición.

La capa de reserva no fotosensible puede emplearse tanto con materiales de fotorreserva de acción positiva como con los de acción negativa. Puede utilizarse cual-

quiera de los materiales de fotorreserva conocidos en la técnica. Ejemplos de materiales de fotorreserva adecuados se describen en las Patentes de los EE.UU. Núms. 3.046.110; 3.046.118; 3.102.804; 3.130.049; 3.174.860; 5 3.230.089; 3.264.837; 3.149.983; 3.264.104; 3.288.608; y 3.427.162, y en Kosar, Light Sensitive Systems (1965), todos los cuales se incorporan aquí como referencia. Materiales preferidos sensibles a la luz son los materiales de tipo diazoico, siendo adecuados tanto los materia- 10 les diazoicos de acción positiva como los de acción negativa. Otros materiales adecuados sensibles a la luz incluyen ácido cinámico, polímeros de vinilcinomalacetofenole- no tales como los descritos en la Patente de los EE.UU. Núm. 2.176.102; vinil benzal acetofenonas como las que se 15 describen en la patente de los EE.UU. Núm. 2.864.388; polímeros de azidofalato de vinilo de la patente de los EE.UU. Núm. 2.870.011; materiales de tipo dicromato; y materiales de tipo radical libre tales como los descritos en el número mensual de agosto de 1972 del Institute of 20 Graphic Communications, en las págs. 4 a 19.

En una realización preferida de la invención, la reserva no fotosensible es soluble al menos en un re- velador de la fotorreserva. Así, en los casos en que la capa de fotorreserva es un material fotosensible en combi- 25 nación con una resina soluble en revelador, tal como una

resina fenol-formaldehído de tipo Novolaca soluble en álcalis, la capa de reserva no fotosensible puede hacerse de la misma resina soluble en el revelador. Materiales adecuados son bien conocidos en la técnica. Si bien la capa de fotorreserva puede contener también materiales que por sí mismos no serían solubles en el revelador, es más preferido el caso en que la reserva no fotosensible es algo menos soluble en el revelador de lo que lo es la fotorreserva. Esto puede lograrse, por ejemplo, fabricando la capa de reserva no fotosensible con materiales que difieran químicamente de la resina contenida en el material de la fotorreserva, o por mezclado de dicha resina con otros materiales que sean menos solubles o incluso normalmente insolubles en el revelador. De acuerdo con ello, se puede controlar la velocidad de disolución de la capa de reserva no fotosensible, y por tanto el grado de rebaje de la capa de fotorreserva. Puede obtenerse un resultado similar seleccionando cuidadosamente el revelador para la fotorreserva, por ejemplo por adición a dicho revelador de un material que afecte desfavorablemente a la solubilidad de la capa de reserva no fotosensible más de lo que afecte a la solubilidad de la capa de fotorreserva.

En una realización adicional, se utiliza un sistema de dos reveladores para las dos capas de reser-

va. El primer revelador puede ser el revelador normal
utilizado para la capa de fotorreserva de que se trate,
y la capa de reserva no fotosensible puede elegirse de
tal modo que sea o modificarse para que sea esencial-
5 mente insoluble o sólo muy ligeramente soluble en el
primer revelador. Una vez que las áreas deseadas de la
capa de fotorreserva han sido disueltas por el primer re-
velador, las áreas expuestas de la capa de reserva no
fotosensible se separan por medio del segundo revelador,
10 el cual se ha elegido o formulado de tal manera que ejer-
za la solubilidad deseada sobre la capa de reserva no
fotosensible. Esta realización es particularmente útil
cuando se desea que la capa de reserva no fotosensible
tenga ciertas propiedades, tales como resistencia a los
15 agentes de ataque químico, rigidez, etc., que sean radi-
calmente distintas de o incompatibles con las de la capa
de fotorreserva. Por ejemplo, se pueden utilizar capas
de fotorreserva susceptibles de ser reveladas por álca-
lis, aun cuando después de ello se utilice un agente de
20 ataque químico alcalino, utilizando una capa de reserva
no fotosensible que sea sólo soluble en soluciones áci-
das o en disolventes orgánicos y que por tanto no sea
afectada por el revelador alcalino de la capa de fotorre-
serva. La capa de reserva no fotosensible puede poseer
25 originalmente dicha propiedad, o bien puede modificarse

para conseguir tal propiedad, por ejemplo por calentamiento en estufa bien sea antes o después del revelado de la capa de fotorreserva. Otros usos y propiedades deseables de esta realización de la invención serán claramente evidentes para los expertos en la técnica.

Los materiales adecuados para uso como capa de reserva no fotosensible y como reveladores adecuados para dichos materiales son bien conocidos en la técnica. Si se desea que la capa de reserva no fotosensible sea soluble en reveladores acuosos, por ejemplo, dicha capa puede comprender dextrina, goma arábiga, goma de mezquite, sales solubles en agua del grupo constituido por copolímeros de poli(éter vinílico)-anhídrido maleico, ácido péctico y ácido alginico, éter de celulosa soluble en agua, sales solubles en agua de carboxi-alcohol-celulosa, sales solubles en agua de carboxi-alcohol-almidón, cola, albúmina, peptina, caseinato soluble en agua, poli(alcohol vinílico), poli(vinil pirrolidona), poli(acrilamida), sales solubles en agua de poli(ácido acrílico), gelatina, almidones, polímeros de óxido de etileno o sacáridos de peso molecular elevado. En los casos en que se desee utilizar disolventes orgánicos conocidos, p.ej., metil etil cetona, isopropanol, tolueno, etc., para el revelado, bien sea de ambas capas de reserva o sólo de la capa de reserva no fotosensible, los materiales adecuados incluyen poliestireno y sus copolímeros tales como copolímeros de

acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acetato de celu-
losa, propionato de celulosa, etilcelulosa, poli(metacri-
lato de metilo), policarbonatos, poliamidas, poli(éster-
-tereftalatos), poli(alcohol vinílico), celofán regenera-
do, polímeros de óxido de etileno, poli(vinil-pirrolido-
na), y análogos. Los aditivos adecuados para impartir pro-
piedades deseadas a la capa de reserva no fotosensible
son también bien conocidos en la técnica. Si se desea, di-
cha capa puede hacerse permeable, por ejemplo mediante la
inclusión de sales inorgánicas, como se ha descrito en la
Patente de los EE. UU. Núm. 3.649.283.

La capa de fotorreserva y la capa de reserva no
fotosensible pueden aplicarse cada una de ellas al substrato
en forma líquida, por revestimiento en rotación, reve-
stimiento a rodillo u otros métodos conocidos en la técni-
ca. Preferiblemente, sin embargo, las dos capas se con-
vierten en un solo elemento, y dicho elemento se adhiere
luego al substrato con la capa de reserva no fotosensible
vuelta hacia el substrato. Como se ha indicado arriba, la
capa de reserva no fotosensible puede hacerse suficiente-
mente fuerte mediante el empleo de un material resisten-
te o empleando una capa relativamente gruesa, de tal modo
que no se requieran hojas o capas soporte adicionales. Sin
embargo, se pueden emplear hojas o capas adicionales si
se considera deseable para circunstancias particulares. Por

ejemplo, se puede aplicar una hoja de separación, tal como una hoja de separación de noli(tereftalato de etileno) a la capa de fotorreserva a fin de que el material fotosensible esté protegido en una de sus caras por la hoja de separación y en la otra cara por la reserva no fotosensible. Otras hojas de separación adecuadas son bien conocidas, con inclusión de polietileno, polipropileno, resinas vinílicas, materiales celulósicos, hojas de separación de papel tratado, etc. Es particularmente adecuada una hoja de separación que puede adquirirse bajo la marca Kimdura de Kimberly-Clark.

Los métodos de formación del elemento que tiene las capas de fotorreserva y de reserva no fotosensible son también bien conocidos en la técnica. Usualmente, uno de los materiales se elabora para darle la forma de una película, la cual se recubre después con una capa del otro material.

El espesor de la capa de reserva no fotosensible depende de las propiedades deseadas para el mismo y del uso a que haya de destinarse. Por lo general, dicha capa puede tener un espesor comprendido entre aproximadamente 1,27 micras y 127 micras. Se prefiere que aquélla tenga un espesor comprendido entre aproximadamente 5,08 micras y aproximadamente 50,8 micras. Análogamente, el espesor de la capa de fotorreserva depende de las propiedades deseadas de dicha capa. Como se ha indicado arriba,

se economiza el costoso material de fotorreserva y se aumenta la velocidad de exposición, utilizando una capa resistente relativamente gruesa de reserva no fotosensible, para la resistencia mecánica necesaria, y utilizando una capa relativamente delgada de fotorreserva. De acuerdo con ello, una proporción preferida del espesor de la reserva fotosensible al espesor de la capa de reserva no fotosensible es de aproximadamente 1:1 a 1:20, y más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:5. Debe observarse que se puede lograr cierta ganancia en resolución por el uso de capas de fotorreserva más gruesas, y por lo general la anterior proporción de espesores puede estar comprendida entre aproximadamente 1:20 y 20:1, preferiblemente entre aproximadamente 1:5 y 5:1, quedando bien entendido, sin embargo, que la ventaja del coste reducido se pierde cuando el espesor de la capa fotosensible excede del espesor de la capa de reserva no fotosensible. La capa de fotorreserva no debería ser tan delgada que cuando sea expuesta deje de ser impermeable al revelador utilizado para la reserva no fotosensible. Si la capa de reserva fotosensible revelada no protege a la capa de reserva no fotosensible que se encuentra bajo ella, no se formará el estarcido protector para el sustrato.

25 Puede haber solamente una única capa de reserva

no fotosensible entre el substrato y la capa de foto
rreserva, o puede haber una pluralidad de tales capas,
que tengan las mismas propiedades, o propiedades dife-
rentes. Para algunas aplicaciones, puede ser deseable
5 tener una o más capas no separables bajo las capas de
reserva no fotosensibles, p.ej., puede ser conveniente
unir la capa de reserva no fotosensible al substrato
con una capa de adhesivo.

La invención se ilustrará adicionalmente en y
10 por las realizaciones ilustrativas siguientes:

EJEMPLO 1

Se aplica por rotación un revestimiento de una
solución al 25% de goma laca en etanol desnaturalizado,
15 sobre un material base para cuadros de circuito chapado
de cobre, a 78 revs. por min. durante cinco minutos. El
substrato recubierto se seca después de ello en estufa
durante veinte minutos a 80°C. Se obtiene una capa seca-
da de aproximadamente 25,4 micras de espesor. La capa de
20 fotorreserva se aplica en forma de una solución con 20
por ciento en peso de sólidos de AZ-110 Photoresist
(Fotorreserva AZ-110) de Shipley Company Inc. Este mate-
rial comprende una proporción principal de una resina de
Novolaca de fenol-formaldehido soluble en álcali y un
25 fotosensibilizador de O-quinona-diazida (que comprende

aproximadamente 1/3 de los sólidos) disueltos en un disolvente constituido predominantemente por acetato de Cellosolve. La capa de fotorreserva se aplica por el procedimiento de recubrimiento por rotación durante cinco minutos. El substrato recubierto se seca de nuevo en estufa durante aproximadamente 20 minutos a 80°C. El espesor de película seca de la capa de fotorreserva es aproximadamente de 6,35 micras. Después de ello, el substrato recubierto se expone a través de una diapositiva, utilizando un arco de carbono de aproximadamente 21.528 lux de intensidad a una distancia de aproximadamente 30,5 cm durante aproximadamente 6 minutos. El substrato se revela luego por inmersión o frotamiento con escobilla con un revelador tal como el AZ-303 Developer, fabricado por Shipley Co., Inc, que comprende una solución de hidróxido acuoso. Si se emplea la inmersión, ésta se efectúa a una temperatura de aproximadamente 21°C durante unos pocos minutos. La resolución de la imagen revelada es excelente.

20

EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utiliza una capa de reserva no fotosensible de fenol-formaldehído, producida por mezcla de 25 gramos de una solución al 50% de resina de fenol-formal

25

dehido de tipo Novolaca en tolueno, y 25 gramos del di
solvente acetato de Cellosolve, y recubrimiento por ro
tación como en el ejemplo anterior. También en este ca
so, la resolución de la imagen revelada es excelente.

5

EJEMPLO 3

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, ex-
cepto que la capa de reserva no fotosensible se produce
por mezcla de 25 gramos de la solución de resina de fenol-
10 -formaldehído, 25 gramos de Gantrez M555, que es una so-
lución al 50% de poli(éter vinil-metílico) que puede ad-
quirirse de GAF Corp, y 50 gramos del disolvente acetato
de Cellosolve, y recubrimiento por rotación como en los
casos anteriores. Una vez más, la resolución de la imagen
15 revelada es excelente.

EJEMPLO 4

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, excep-
to que la capa de reserva no fotosensible se produce por
20 mezcla de 36 gramos de la solución de resina de fenol-for-
maldehído, 17 gramos de Gantrez M555, 0,026 gramos de
Modoflow, que es un agente humectante que puede adquirise
de Monsanto, 3,2 gramos de Lustrasol, que es una solución
al 50% de una resina acrílica que puede adquirirse de
25 Reichhold Chemicals, Inc., y 50 gramos del disolvente ace

tato de Cellosolve, y recubrimiento por rotación como en los casos anteriores. La resolución de la imagen revelada es excelente.

5

EJEMPLO 5

Igual que el Ejemplo 1, excepto que la capa de reserva no fotosensible se produce por mezcla de 36 gramos de solución de resina de fenol-formaldehído, 17,6 gramos de Gantrez K555, 0,023 gramos de Modoflow, 4,8
10 gramos de Parlon, que es una solución al 33% de una resina de clorocaucho que puede adquirirse de Hercules, Inc., y 72 gramos del disolvente acetato de Cellosolve, y recubrimiento por rotación como en los casos anteriores. La resolución de la imagen revelada es excelente.

15

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra el uso de la realización de la invención con dos reveladores. Se produce una reserva no fotosensible por mezcla de 10 gramos de Gelvatol
20 1-90, que es un poli(alcohol vinílico) que puede adquirirse de Monsanto, 190 cm³ de agua desionizada, 10 gramos de Resloom M-75, que es una solución al 60% de una resina de tipo metanol metilada que puede adquirirse también de Monsanto, 0,1 gramos de Catalizador AC, que es
25 un catalizador de clorhidrato de amina que puede adquirirse

se asimismo de Monsanto, y 0,1 gramos de Tritón DN-65, que es un agente humectable fabricado por Rohm and Haas Co. La mezcla se aplica como recubrimiento por el método de rotación durante cinco minutos a 78 r.p.m., y se seca a la estufa a 80°C durante veinte minutos. Durante el secado, la mezcla reacciona volviéndose insoluble en las soluciones alcalinas, e insensible al agua. Se aplica a rodillo AZ-119 Photoresist ("Fotorreserva AZ-119") como revestimiento sobre esta capa, y se seca a la estufa durante veinte minutos a 80°C. El producto estratificado se expone luego a través de una diapositiva como en el Ejemplo 1, y se revela con el revelador alcalino AZ-303. Llegado este momento, se ha eliminado la fotorreserva en las áreas expuestas, pero permanece la capa de reserva no fotosensible. El producto estratificado se enjuaga con agua y se revela por segunda vez con ácido sulfúrico al 25%. Se elimina así la capa de reserva no fotosensible, y la resolución del patrón de imagen sobre el substrato es excelente.

EJEMPLO 7

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 6, excepto que la capa de reserva no fotosensible se produce por mezcla de 200 gramos de Resloom M 75, 25 gramos de catalizador AC y 0,5 gramos de Tritón DN-65 y recubrimiento por rotación como en los casos anteriores. La resolución de imagen es excelente.

EJEMPLO 8

Igual que el Ejemplo 1, excepto que se utiliza una fotorreserva de acción negativa, aplicada en forma de película. La fotorreserva puede adquirirse de Du-Pont bajo la denominación comercial de Kiston. Se cree que está constituida por una capa de polietileno, una capa de material de fotorreserva, que se cree es un compuesto etilénicamente insaturado y fotopolimerizable como el descrito en la Patente Británica Núm. 1.128.850, y una capa de poli(tereftalato de etileno (Mylar)). El polietileno se separa del elemento de fotorreserva, el cual se estratifica después al sustrato recubierto de goma laca, por medio de rodillos de presión calentados que operan a aproximadamente 120°C con una presión de aproximadamente 1,79 a 2,14 kg por centímetro lineal en la línea de contacto, a una velocidad de aproximadamente 61 cm por minuto. El producto estratificado resultante se expone después de ello a través de una diapositiva y se revela con tricloroetileno, el cual elimina tanto el material de fotorreserva no expuesto como las porciones de la capa de goma laca situadas bajo dicho material. La resolución de la imagen revelada es excelente.

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra el uso de las capas de re

serva no fotosensible y de fotorreserva en una aplicación de película seca. Una hoja de película de poli(tereftalato de etileno) ópticamente transparente se recubre por rotación con una solución al 20% de Fotorreser

5 va AZ-119 en el disolvente acetato de cellosolve durante 5 minutos a 78 revs. por min. El revestimiento se seca luego durante 20 minutos a 80°C. Una solución de reserva no fotosensible, como en el Ejemplo 4, constituida por 36 gramos de resina de fenol-formaldehído, 17

10 gramos de Gantrez K55, 0,026 gramos de Modoflow, 3,2 gramos de Lustrasol y 50 gramos del disolvente acetato de Cellosolve, se aplica como recubrimiento por rotación sobre la capa de fotorreserva, también durante cinco minutos a 78 revs. por min., y se seca a aproximadamente 80°C durante veinte minutos. El elemento resultante se estratifica a un material base para cuadros de circuitos chapado de cobre, utilizando rodillos cubiertos de caucho que operan a aproximadamente 120°C con una

15 presión de aproximadamente 1,79 a 2,14 kg por centímetro lineal en la línea de contacto, a una velocidad de aproximadamente 61 cm por minuto. La capa de fotorreserva se expone durante aproximadamente 6 minutos a través de una diapositiva, utilizando un arco de carbono de

20 aproximadamente 21.523 lux de intensidad a una distancia de aproximadamente 30,5 cm. La película de poli(terefta

25

lato de etileno) se separa de la capa de fotorreserva y el revestimiento se revela con Revelador AZ-303. El revelador elimina el revestimiento justamente hasta el metal base, y la resolución de la imagen es excelente. La película superior puede separarse antes o después de la exposición. Si se ha de separar antes de la exposición, no necesita ser ópticamente transparente, y pueden utilizarse hojas de separación conocidas, tales como hojas de separación de base papel.

Si bien se han presentado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse cambios y modificaciones sin apartarse de esta invención en sus aspectos más generales. Por esta razón, debe considerarse que la memoria descriptiva ha de interpretarse solamente como ilustrativa, y no en ningún sentido limitante.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-

tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Perfeccionamientos introducidos en estructuras compuestas de fotorreserva previstas en particular para cuadros de circuitos impresos y similares y que comprenden un substrato, al menos un revestimiento inferior de reserva no fotosensible, y un revestimiento superior de reserva fotosensible.

10 2ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicho revestimiento superior de reserva fotosensible comprende un material de fotorreserva de acción positiva que se ha expuesto selectivamente en áreas deseadas, y dicho revestimiento inferior puede ser
15 eliminado por un revelador que no elimina las áreas no expuestas de dicho revestimiento superior de reserva fotosensible.

20 3ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2ª, según los cuales dichas áreas del revestimiento superior de fotorreserva expuestas selectivamente son eliminadas por un revelador que no elimina el revestimiento inferior.

25 4ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2ª, según los cuales dichas áreas del revestimiento superior de fotorreserva expuestas selectivamente son eliminadas por un revelador que elimina simultáneamente el re-

vestimiento inferior.

5 5^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicho revestimiento superior de reserva fotosensible comprende un material de fotorreserva que actúa como negativo que ha sido expuesto selectivamente en áreas deseadas, y dicho revestimiento inferior puede ser eliminado por un revelador que no elimina las áreas expuestas de dicho revestimiento superior de reserva fotosensible.

10 6^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 5^a, según los cuales las áreas no expuestas de dicha fotorreserva expuesta selectivamente son eliminadas por un revelador que no elimina el revestimiento inferior.

15 7^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales las áreas no expuestas de dicha fotorreserva expuesta selectivamente son eliminadas por un revelador que elimina al mismo tiempo el revestimiento inferior.

20 8^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicho revestimiento inferior tiene un espesor comprendido entre aproximadamente 1,27 micras y aproximadamente 127 micras.

25 9^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicho revestimiento inferior tiene un espesor comprendido entre aproximadamente 5,08 mi

cras y aproximadamente 50,8 micras.

5 10^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales la proporción del espesor del revestimiento superior de reserva fotosensible al espesor del revestimiento inferior de reserva no fotosensible está comprendida entre aproximadamente 1:20 y 20:1.

10 11^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales la proporción del espesor del revestimiento superior fotosensible al espesor del revestimiento inferior de reserva no fotosensible está comprendida entre aproximadamente 1:5 y 5:1.

15 12^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales la proporción del espesor del revestimiento superior fotosensible al revestimiento inferior de reserva no fotosensible está comprendida entre aproximadamente 1:1 y 1:20.

20 13^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales el revestimiento inferior de reserva no fotosensible está coloreado para facilidad en la observación de la imagen.

25 14^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2^a, según los cuales dicho revestimiento superior de reserva fotosensible comprende un material fotosensible y un material resinoso.

15^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin

dicación 14^a, según los cuales dicho material resinoso comprende una resina de novolaca soluble en álcali.

5 16^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 14^a, según los cuales dicho revestimiento inferior comprende el mismo material resinoso contenido en dicha capa de revestimiento superior de reserva fotosensible.

10 17^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 14^a, según los cuales dicho revestimiento inferior comprende una mezcla de materiales resinosos, uno de los cuales es el mismo material resinoso contenido en dicha capa de revestimiento superior de reserva fotosensible.

 18^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 14^a, según los cuales dicho material fotosensible comprende un material diazoico.

15 19^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 18^a, según los cuales dicho material resinoso comprende una resina de novolaca soluble en álcali.

20 20^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales el sustrato comprende un elemento seleccionado del grupo constituido por sustratos no conductores y sustratos no conductores chapados de metal.

 21^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales la estructura compuesta comprende adicionalmente al menos una hoja de soporte.

25 22^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-

dicación 21ª, según los cuales dicha hoja de soporte comprende una hoja de separación situada encima de la capa de fotorreserva.

5 23ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 22, según los cuales dicha hoja de separación es poli(tereftalato de etileno).

10 24ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2ª, según los cuales dicho revestimiento inferior comprende dos capas de material no fotosensible, de las cuales la capa superior puede ser eliminada por el mismo disolvente que revela el revestimiento superior de fotorreserva.

15 25ª.- Perfeccionamientos introducidos en estructuras compuestas de fotorreserva previstas en particular para cuadros de circuitos impresos y similares.

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

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

Madrid, 16. JUL. 1977

P. A. Alberto de Elizaburu
Por Poder

