
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006113**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het electrolytisch bekleden van voorwerpen met gedrukte schakelingen en andere niet metallische substraten met een laag koper; werkwijze voor het bereiden van een bad voor electrolytische koperbekleding.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C25D3/38.
- ⑦1 Aanvrager: The Harshaw Chemical Company te Cleveland, Ohio, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8006113.
- ②2 Ingediend 7 november 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 9 november 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 93081 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Betr.: Werkwijze voor het electrolytisch bekleden van voorwerpen met gedrukte schakelingen en andere niet metallische substraten met een laag koper; werkwijze voor het bereiden van een bad voor electrolytische koperbekleding.

Voorwerpen met gedrukte schakelingen zoals platen met gedrukte schakelingen worden in grote aantallen in telecommunicaties, computers en andere elektronische toepassingen gebruikt. Van gedrukte schakelingen gebruik makende systemen passen gewoonlijk platen toe met schakelingen
5 aan beide zijden van een plaat, of in het geval van uit meerdere lagen bestaande platen, schakelingen aan elk grensvlak binnen een plaat. De platen worden geperforeerd met gaten en de wanden van de gaten worden geleidend gemaakt om schakelingen aan één zijde van de plaat elektrisch in verbinding te stellen met de schakelingen aan de andere zijde van
10 de plaat. De platen wordengewoonlijk gemaakt van papier-epoxy, papier-fenolhars of epoxy-glasdoek. De perforaties zijn aanvankelijk niet-geleidend. De platen worden echter typisch gekatalyseerd om ze ontvankelijk te maken voor een stroomloze afzetting van koper waarover heen een electrolytische koperbekleding wordt aangebracht. Dit leidt
15 tot het opbouwen van een laag van elektrisch geleidend koper in de gaten met een dikte van ongeveer 25-50 μm .

In het Amerikaanse octrooischrift 3.769.179 van aanvraagster wordt een zuur kopersulfaat electrolytisch bekledingsbad beschreven, waarmee koper kan worden afgezet in en door de gaten in platen met
20 gedrukte schakelingen, zelfs wanneer de gaten afmetingen van slechts een kwart van de dikte van de plaat bezitten. Deze afzetting "door de gaten" wordt verkregen uit een elektrisch bekledingsbad, dat 70-150 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 175-300 g/l H_2SO_4 bevat. Dit bad wordt typisch aangeduid als een zeer zuur, weinig koper bevattend of HA-LC-bad.
25 ("high acid, low copper"). Het bad bevat een kleine hoeveelheid van een korrel verfijnd middel. Een van de in het octrooi genoemde middelen is instant koffie. Zijn toepassing in een concentratie van 0,1-1,0 g/l draagt bij aan de produktie van een ductiele afzetting van koper in de perforaties op de plaat alsmede op de vlakke oppervlakken daarvan.
30 Het electrolytische bekledingsbad wordt gebruikt bij temperaturen tussen 20 en 30°C, bij voorkeur 22-27°C en een kathodestroomdichtheid in het gebied van ongeveer 161-646 en bij voorkeur 215-377 A/m^2 . Het bad bevat bij voorkeur tussen 1 en 10 cm^3/l van 85 vol.-%-ig fosfor-

zuur, dat dient om verbranding van de afzetting bij hoge stroomdichtheden te verminderen terwijl tegelijkertijd een uniforme anodecorrosie wordt bevorderd, zodat er door wordt bijgedragen aan de vorming van een gladde electrolytische afzetting. Bovendien bevat het bad tussen 10
5 en 250 delen per miljoen chlorideionen, die dienen om trapsgewijze bekleding, stroomsgewijze bekleding en de vorming van afvalslib te verhinderen.

Volgens het octrooi omvat instant koffie zowel gemalen gebrande en gevriesdroogde koffie als van cafeïne ontdane instant koffies.
10 Deze koffies worden onder verschillende merken in de handel gebracht, b.v. Maxim, Nescafe, Sunrise en Tasters Choice.

Omdat het gemakkelijk verkrijgbaar is, betrekkelijk weinig kost en gemakkelijk te bereiden is, is instant koffie commercieel aanvaard als korrelverfijnend middel in een HA-LC-bekledingsbad voor toepassingen
15 bij gedrukte schakelingen. Het gebruik van instant koffie als korrelverfijnend middel is echter niet geheel bevredigend, omdat het gebruik in het bekledingsbad leidt tot de vorming van een gelatineus materiaal dat de neiging heeft om samen met het koper op het substraat te worden afgezet, waardoor een verlaging in ductiliteit en een verhoging in de
20 treksterkte van de koperlaag resulteren. Het gelatineuze materiaal blijkt in verband te staan met het dispergeermiddel, dat bij de bereiding van de instant koffie wordt gebruikt. De gel kan moeilijk door filtreren van het bekledingsbad worden verwijderd, omdat hij neigt tot verstopping van het filtreermedium.

25 Men heeft nu gevonden dat betere eigenschappen en bekledingsresultaten mogelijk zijn wanneer regelmatige koffie in plaats van instant koffie als korrelverfijnend middel wordt gebruikt in een HA-LC-electrolytisch bekledingsbad.

Een van de doeleinden van de uitvinding is een beter, weinig
30 onderhoud vragend electrolytisch koperbekledingsbad te verschaffen, dat gebruikt kan worden voor het electrolytisch afzetten van een dunne koperlaag op geperforeerde platen met gedrukte schakelingen.

Een ander doel is om het gebruik van een bekledingsbad mogelijk te maken dat niet het gebruik van een efficiënt en kostbaar filtratiesysteem in samenhang daarmee vereist of vraagt.
35

8006113

Weer een ander doel van de uitvinding is om op platen met gedrukte schakelingen een electrolytisch afgezette laag van koper met betere ductiliteit (d.w.z. rek) treksterkte en thermische spanningseigenschappen te produceren dan verkregen wordt met een bad van het type volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.769.179, waarbij het bad wordt gemodificeerd door een extract van regelmatige koffie in de plaats van dat van instant koffie te gebruiken.

Deze doeleinden en andere doeleinden en voordelen zullen aan de hand van de volgende beschrijving duidelijk worden.

Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een verbeterd HA-LC-electrolytisch bekledingsbad en op een werkwijze voor het electrolytisch bekleden van platen met gedrukte schakelingen en andere niet metallische substraten met een laag van ductiel koper. Het bad wordt bereid door 70-150 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 175-300 g/l H_2SO_4 te mengen, waaraan 0,1-1,0 g/l regelmatig gebrouwde koffie wordt toegevoegd. Desgewenst bevat het bad tussen 1 en 10 cm^3/l fosforzuur en tussen 10 en 250 delen per millioen chlorideionen.

De electrolytische bekleding wordt uitgevoerd door een geleidend substraat, b.v. een plaat met een gedrukte schakeling, die tevoren met een laag van stroomloos afgezet koper is bedekt, onder te dompelen in het bad dat op een temperatuur tussen 20 en 40°C wordt gehouden en waar- doorheen een stroom wordt geleid met een stroomdichtheid tussen 161 en 646 A/m^2 .

In deze aanvraag wordt met de term "regelmatige koffie" koffie bedoeld, die bereid wordt door waterige extractie van koffiebonen, waarbij typisch heet water wordt gebruikt. De koffie omvat een mengsel van koffiebonen die in verschillende gebieden van koffieteelt zijn gegroeid. De koffiebonen worden fijn gemalen voor gebruik in een variëteit van koffiefabrikanten, maar het zal duidelijk zijn, dat de methode voor het extraheren van de koffie uit de koffieboon geen deel van de uitvinding uitmaakt. De extractie wordt typisch uitgevoerd met water dat een temperatuur tussen 80 en 95°C bezit, en wel gedurende 1 tot 1,5 uur onder agitatie. De geëxtraheerde koffie wordt vervolgens van de koffiebonen afgescheiden door filtratie, afschenken of andere geschikte manieren. De koffiebonen worden bij voorkeur zo fijn mogelijk gemalen, omdat de

8006113

mate van extractie o.a. afhangt van de deeltjesgrootte van het gemalen produkt.

Na extractie en afscheiding ligt de pH van het koffieëxtract tussen ongeveer 4 en 5. Om schimmelvorming te verhinderen wordt de pH ingesteld op een waarde van ongeveer 9,5 onder toepassing van natriumhydroxyde of natriumcarbonaat. Verder wordt bij voorkeur ongeveer 1 cm³/l formaldehyde toegevoegd om het koffieëxtract te stabiliseren.

De concentratie aan koffie in het extract hangt af van de voor het extraheren van de koffie uit de boon toegepaste methode, alsook van de temperatuur, de extractieduur en de mate van agitatie. Gewoonlijk zal de concentratie van het extract tussen 15 en 20 g/l bedragen. Natuurlijk is verdere concentratie of verdunning mogelijk. Het extract wordt aan het bekledingsbad toegevoegd in een hoeveelheid die voldoende is om een koffieconcentratie tussen 0,1 en 1,0 g/l, bij voorkeur ongeveer 0,5 g-l of lager te verkrijgen. Hoewel grotere hoeveelheden in het bekledingsbad kunnen worden gebruikt, wordt geen opmerkelijk voordeel verkregen wanneer de concentratie meer dan 1 g/l bedraagt. Bekledingseconomische overwegingen dicteren derhalve het gebruik van minder dan deze hoeveelheid.

Vele van de in de handel verkrijgbare merken van regelmatig koffie kunnen worden gebruikt voor het bereiden van het korrelverfijnende middel volgens de uitvinding. Typische voorbeelden zijn Maxwell House, Hills Brothers, Fifth Avenue, Folgers en van cafeïne ontdane merken zoals Sanka. Het koffieëxtract wordt na zijn bereiding direct toegevoegd aan het waterige bad samen met de electrolyt en andere toevoegingen op het moment dat het bad voor het eerst wordt bereid. Omdat het koffie-extract een electrochemisch verbruikte toevoeging is, zal door periodieke analyse van het bad of visueel onderzoek van de beklede onderdelen blijken of de afzetting grofkorrelig wordt, waardoor de behoefte wordt duidelijk gemaakt aan de toevoeging van meer koffieëxtract om een extra korrelverfijning te verkrijgen. Een eenvoudige proef is om een hoeveelheid van het bekledingsbad te brengen in een Hüllcél, een proefpaneel te bekleden, en de afzetting in het gebied van hoge stroomdichtheid waar het verlies aan korrelverfijning gemakkelijk kan worden vastgesteld, te inspecteren.

8006113

De volgende onverwachte resultaten werden verkregen door een extract van regelmatige koffie te gebruiken i.p.v. instant koffie als korrelverfijner.

5 a) De afzetting was meer ductiel tenzij het bekledingsbad dat de instant koffie bevatte, volledig door een filtreermiddel met afmetingen van 5 μ m of kleiner werd gefiltreerd met een snelheid van tenminste 1,5 keer per uur gedurende de bekleding teneinde niet opgeloste verontreinigingen die samen met de instant koffie in het bad werden geïntroduceerd, te verwijderen. Zoals eerder vermeld is het buitengewoon lastig om deze
10 onoplosbare verontreinigingen volledig te verwijderen vanwege hun gelatineuze aard.

b) De bestandheid van de electrolytische koperafzetting tegen het optreden van scheuren als gevolg van thermische spanningen is beter. Dit kan worden gedemonstreerd door een klein bekleed gedeelte van de plaat
15 met gedrukte schakeling te laten drijven op gesmolten soldeer gedurende 10 seconden bij ongeveer 288°C. Het paneel wordt vervolgens afgekoeld, een gedeelte gemonteerd, gepolijst en onderzocht met een metallograaf. Van een onvoldoende gefiltreerd bekledingsbad dat instant koffie bevat, wordt ernstige vorming van scheuren aan de hoeken van de gaten waar-
20 genomen, terwijl de in het bad dat een extract van regelmatige koffie bevat, beklede platen een dergelijke vorming van scheuren niet vertonen.

c) De treksterkte en rekeigenschappen van de koperafzetting worden verbeterd. Dit kan worden gedemonstreerd door koperfoelie op een in de handel verkrijgbare trektesten te trekken. De rek van het koper kan
25 worden verhoogd met een factor 50% of meer, terwijl een gunstige verlaging van 20% of meer in treksterkte een gevolg is van het gebruik van regelmatige koffie i.p.v. instant koffie in een koperbekledingsbad met onvoldoende filtratie.

d) Dunne koperfoelies, onderzocht om structurele oriëntatie vast te
30 stellen, blijken een sterke isotrope oriëntatie in het (220)vlak te bezitten wanneer ze zijn afgezet uit een bekledingsbad dat een extract van regelmatige koffie bevat, terwijl foelies die bekleed zijn met een niet gefiltreerd bad dat instant koffie bevat, een willekeurige, gro-
tendeels anisotrope oriëntatie in de (111) (200), (220) en (311) vlakken
35 bezitten. De anisotrope structuur draagt bij aan slechte fysische eigen-

8006113

schappen-treksterkte en rek- en heeft eveneens een nadelige invloed op de thermische spanningseigenschappen van de afzetting.

De uitvinding wordt aan de hand van de voorbeelden nader toegelicht.

5 Voorbeeld I:

Men bereidde 189 l van elk van de volgende oplossingen:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	120 g/l	120 g/l	120 g/l
H_2SO_4	210 g/l	210 g/l	210 g/l
10 chloride	40 mg/l	40 mg/l	40 mg/l
H_3PO_4 (85 vol.%)	8 g/l	8 g/l	8 g/l
instant koffie	0,5 g/l	---	0,5 g/-
extract van reg.gemalen koffie	---	0,5 g/l	---

Deze baden werden gebruikt voor het bekleden van 1,6 mm dikke, 15 stroomloos met koper beklede platen met gedrukte schakelingen, die gaten met een diameter van 0,8 mm bevatten, onder de volgende omstandigheden:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
agitatie	lucht	lucht	lucht
20 filtratie van de oplossing	niet	niet	2 omkeringen van het vat per uur door 5 μm media
temperatuur ($^{\circ}\text{C}$)	26	26	26
stroomdichtheid (A/m^2)	377	377	377
tijdsduur (min)	45	45	45

25 Na de bekleding werden delen van 12,7 x 25,4 mm van de gaten bevattende, beklede platen uitgeponst en werd thermische spanning onderzocht door elk gedurende 10 seconden te laten drijven op gesmolten solder met een temperatuur van 288°C . Na afkoelen werd elk proefdeel gemonteerd, gepolijst en onderzocht met een metallograaf. De in oplossing A 30 beklede monsters vertoonden ernstige vorming van barsten in de hoeken terwijl die welke bekleed waren in oplossingen B en C, geen barstvorming vertoonden.

Voorbeeld II:

Dezelfde oplossingen als in voorbeeld I werden gebruikt voor het 35 bekleden van 0,05 mm dikke koperfoelies op roestvrij stalen assen van

8006113

10 x 15 cm om de fysische eigenschappen te bepalen. Na de bekleding werden de foelies van het substraat verwijderd en werden proefmonsters met een breedte van 12,7 mm en een lengte van 152 mm uitgesneden en in de bek van een Instron Pull Tester geplaatst. Onder toepassing van kruiskopsnelheid van 5 mm/min en een meetlengte van 5 cm werden de monsters getrokken tot dat ze braken. Uit de stress/strain-krommen werden de rek en de treksterkte berekend.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
rek (%)	12 - 15	20 - 25	20 - 23
10 treksterkte (bar)	3310-3516	2620-2827	2689-2896

Voorbeeld III:

Dezelfde oplossingen als gebruikt in voorbeeld I werden gebruikt voor het bekleden van koperfoelies voor het vaststellen van hun structuur. Onder toepassing van een Norelco goniometer met een gebied als diffractometer met een röntgenbuis met een door nikkel gefiltreerd koperdoel, werden verschillende oriëntatiepieken afgetast. De uit oplossing A beklede foelie vertoonde een oriëntatie met willekeurige distributie over de (111), (200), (220) en (311) vlakken. De uit de oplossingen B en C beklede foelies vertoonden een zeer sterke oriëntatie in het voorkeurs- (220) vlak.

De badsamenstelling van voorbeeld IB, alsmede de badtemperatuur, stroomdichtheid en bekledingsduur vertegenwoordigen een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding. Het is echter duidelijk dat de hoeveelheid ingrediënten in het bad, de temperatuur, de stroomdichtheid en de tijd binnen de eerder beschreven grenzen kunnen worden gevarieerd zonder dat daarmee de uitvinding wordt verlaten.

8006113

CONCLUSIES:

1. Werkwijze voor het electrolytisch bekleden van voorwerpen met gedrukte schakelingen, in het bijzonder platen met gedrukte schakelingen, en andere niet metallische substraten met een laag koper, dat gewenste rek- en treksterkteëigenschappen bezit, met het kenmerk, dat men
 - 5 a) een bad bereidt dat tussen 70 en 150 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 175-300 g/l H_2SO_4 bevat, waaraan tussen 0,1 en 1,0 g/l van een extract van regelmatige koffie wordt toegevoegd, en
 - b) een laag koper electrolytisch afzet op het substraat uit het bad bij een stroomdichtheid tussen 161 en 646 A/m^2 en een badtemperatuur
 - 10 tussen 20 en 40°C.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het bekledingsbad tevens tussen 1 en 10 cm^3/l H_3PO_4 en tussen 10 en 250 delen per miljoen chlorideionen bevat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de koffie
 - 15 als een waterig concentraat van 15-20 g extract per liter wordt toegevoegd.
4. Werkwijze voor het verbeteren van de korrelverfijning van een electrolytisch bekledingsbad, dat 70-150 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 175-300 g/l H_2SO_4 bevat, met het kenmerk, dat men daaraan tussen 0,1 en 1,0 g/l
 - 20 van een extract van regelmatige koffie toevoegt.

8006113