(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 195 12 196 B4** 2004.07.15

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **195 12 196.1**
(22) Anmeldetag: **31.03.1995**
(43) Offenlegungstag: **19.10.1995**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **15.07.2004**

(51) Int Cl.[7]: **H05K 1/09**
C25D 3/56, C25D 5/48, C23C 22/07, H05K 3/38

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:
P 6-77158 15.04.1994 JP

(71) Patentinhaber:
Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd., Kyoto, JP

(74) Vertreter:
Säger, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 80331 München

(72) Erfinder:
Yano, Masami, Kyoto, JP; Takami, Masato, Uji, Kyoto, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
EP 05 51 112 A1
JP 54-29 187 B2
JP 5870-77 B2
JP 60-85 455 A
JP 51-40 765 A
JP 43-38 694 A

(54) Bezeichnung: **Kupferfolien für Basismaterial von gedruckten Schaltungen sowie Verfahren zur Oberflächenbehandlung der Kupferfolien**

(57) Hauptanspruch: Kupferfolie für Basismateriallen von gedruckten Schaltungen (Leiterplatten) bestehend aus
einer Elektrolyt-Kupferfolie, deren glänzenden Seiten
eine erste Schicht aus einer galvanischen Zink oder Zink-Legierung,
eine zweite Korrosions-Schutzschicht
und
darauf aufgebrachte Phosphorverbindungen und Siliziumverbindungen (Haftvermittler) aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Korrosions-Schutzschicht aus den Benzotriaxol-Derivaten Benzotriazol, Tolyltriazol (Methylbenzoltriazol), Hydroxy-Benzotriazol und/oder Carboxylbenzotriazol bestehen und
durch Tauchen in einer wässrigen Lösung von Benzotriazol-Derivaten in einer Konzentration von 0,01 bis 10 g/l hergestellt wird,
die Phosphorverbindungen aus Tri-Natriumphosphat;
Di-Natriumhydrogenphosphat, Natrium-Dihydrogenphosphat, Tri-Kali umphosphat, Di-Kaliumhydrogenphosphat, Kalium-Dihydrogenphosphat, Lithiumphosphat, Natriumpymphosphat, Kaliumpyrophosphat, Natrium-Tripolyphosphat, Phosphorsäure und/oder Natrium-Hypopsphit
bestehen und durch Tauchen in einer wässrigen Lösung mit einem Phosphorgehalt von 0,005 bis 5 g/l abgeschieden werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine. Kupferfolie für gedruckt Schaltungen und insbesondere auf die Oberflächenbearbeitung auf ihrer glänzenden Seite, sowie im speziellen auf ein Verfahren zur Oberflächenbearbeitung zur Erzielung einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen mit einer glänzenden Seite, die beim Verprassen mit einem Kunststoffsubstrat für gedruckte Schaltungen ein Aufschmelzen von Teilchen des aufgebrachten Kunststoffsubstrats auf die glänzende Seite der Kupferfolie kaum zuläßt, und dabei widerstandsfähig gegenüber einer Verfärbung unter Wärmeeinfluß ist, verlötbar ist, für Anhaftung des Fotolacks sorgt und einen Oxidationsschutz bildet.

Stand der Technik

[0002] Die Entwicklung von gedruckten Schaltungen läuft von Jahr zu Jahr schneller ab, während die Anforderungen an immer höhere Leistung und höhere Sicherheit steigen. Dementsprechend werden die Schaltkarten bei zunehmender Diversifizierung immer komplexer. Die Verwendung von Kupferfolien als leitfähige Werkstoffe für gedruckte Schaltungen ist weitverbreitet, weshalb an die Gifte, dieser Kupferfolien dementsprechend strenge Anforderungen gestellt werden.

[0003] Ein erster Schritt bei der Herstellung einer gedruckten Schaltung besteht darin, aus einer Kupferfolis und einem mit Kunstharz imprägnierten Material ein Laminat so zu bilden, daß die rauhe Seite der Kupferfolie gegen das mit Kunstharz imprägnierte Material anliegt, woraufhin in einer Maschinenpresse dieser Verbund erwärmt und verpreßt wird, wodurch man eine mit Kupfer beschichtete laminierte Platte erhält. Als Kupferfolie für gedruckte Schaltungen wird hauptsächlich eine Folie aus Elektrolytkupfer verwendet, und im allgemeinen wird die nichtglänzende Seite auf der Kupferfolie aufgerauht, und bei der gewalzten Kupferfolie sind beide Seiten rauh, um die Anhaftung am Kunstharz zu verbessern; zur Stabilisierung der Wärmebeständigkeit, der chemischen Beständigkeit, der Haftkraft, des Ätzverhaltens und anderer Merkmale wurden verschiedene Techniken entwickelt, um so die Anhaftung am Kunstharz zu gewährleisten und damit für eine hochfunktionelle Oberfläche zu sorgen.

[0004] Andererseits sind auf der gegenüberliegenden Seite, d.h. auf der glänzenden Seite, völlig andere Eigenschaften gefragt, beispielsweise Widerstandsfähigkeit gegenüber einer wärmebedingten Verfärbung, Verlötbarkeit und Haftfähigkeit des Fotolacks, weshalb für die rauhe Seite und die glänzende Seite jeweils unterschiedliche Verfahren zur Behandlung benötigt und untersucht werden. Die Kupferfolien für gedruckte Schaltungen erwiesen sich als Produkte, die hochentwickelte typische Techniken zu ihrer Behandlung voraussetzen.

[0005] Im Falle des weitverbreiteten Glasepoxidsubstrats läuft der Arbeitsgang der Erwärmung und Verpressung bei 160 bis 170°C eine oder zwei Stunden lang ab, während bei speziellen hoch wärmefesten Kunststoffen wie beispielsweise Substraten aus Glaspolyimid, die in jüngster Zeit immer beliebter werden, eine Erwärmung auf 200°C oder sogar darüber für die Dauer von 1 bis 2 Stunden oder noch länger erforderlich ist.

[0006] Darüberhinaus wird von Jahr zu Jahr immer häufiger eine hohe Wärmefestigkeit gefordert, beispielsweise ein Nachaushärten über eine lange Zeit bei hoher Temperatur im Anschluß an den Laminiervorgang, um die Maßgenauigkeit zu verbessern. Bei anderen Werkstoffen außer Glasepoxidsubstraten, z.B. flexiblen gedruckten Schaltungen, wird ebenfalls über eine lange Zeitspanne eine Wärmebehandlung durchgeführt Dementsprechend spielt unter den Merkmalen der glänzenden Seite der Kupferfolie die Widerstandsfähigkeit gegenüber wärmebedingter Entfärbung eine besonders wichtige Rolle.

[0007] Wird allerdings zum Zeitpunkt der Laminierung Kunststoffstaub erzeugt, der sich aus den Kunststoffgemischen für das Substrat auf der glänzenden Seite des Kupfers ablagert, wird der Fotolack durch den Kunststoff nach Erwärmung und Verpressung in einem bestimmten Bereich gebildet, der nicht abgeätzt wird, weshalb Kupfer übrig bleibt und verhängnisvolle Fehler verursacht, beispielsweise Kurzschlüsse, so daß die Laminate mit Kupferfolie nicht mehr weiter verarbeitet werden können.

[0008] Im industriellen Bereich versuchte man es mit verschiedenen Verbesserungen, beispielsweise mit einer Reinigung des Bereichs, in dem die Erwärmung und Verpressung abläuft, und mit Verhinderung eines Absetzens von Staub aus dem vorimprägnierten Material. Hat sich der Kunststoffstaub auf der glänzenden Seite der Kupferfolie jedoch bereits absetzt, bedarf die Kupferfolie in der Weise einer Oberflächenbehandlung, daß der Kunststoffstaub bei der Erwärmung und Verpressung nicht anhaftet und schmelzflüssig wird. Im folgenden wird die vorbeugende Wirkung der Verhinderung des Anhaftens solchen Kunststoffstaubs als Kunststoffstaubfestigkeit bezeichnet. Dieses Problem wird insbesondere durch Staub aus Epoxidkunststoffen wie FR-4, G-10 und CEM-3 verursacht, und bis heute wurde noch kein Verfahren zu dessen Lösung technisch entwickelt.

Stand der Technik

[0009] Nach dem Stand der Technik wurden bereits verschiedene Arbeitstechniken zur Entwicklung der Widerstandsfähigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung vorgeschlagen; beispielsweise wird in der veröf-

fentlichten JP 54 29187 B ein Verfahren zum Eintauchen von Kupfer in eine zinkhaltige alkalische wäßrige Lösung beschrieben, bei dar unter Verwendung des Kupfers als Anode elektrolytisch in der wäßrigen Lösung gearbeitet wird, während die veröffentlichte JP 58-7077 B Verfahren zur Bildung einer Beschichtung aus einem Gemisch aus Zink bzw. Zinkoxid und Chromoxid beschrieben wird. Darüberhinaus lehrt die offengelegte japanische Patentanmeldung 5-140765 A ein Verfahren zur Chromatbehandlung im Anschluß an die Bildung einer Schicht aus Zn-Ni-Legierung.

[0010] Diese herkömmlichen Verfahren weisen im allgemeinen den Nach teil auf, daß der aus dem Kunststoffsubstrat gebildete Kunststoffstaub, insbesondere Epoxiddharzstaub, zum Zeitpunkt der Laminierung auf der glänzenden Seite der Kupferfolie anhaftet, wodurch der Kunststoffstaub in diesem Bereich durch Erwärmung und Verpressung schmelzflüssig gemacht und geformt wird. Utes bedeutet, daß alle Verfahren hinsichtlich ihrer Kunststoffstaubfestigkeit äußerst dürftig sind. Andererseits besitzt eine Schicht aus Zink oder aus Zink bzw. Zinkoxid und Chromoxid oder dergleichen eine hervorragende Lötfähigkeit, doch ist sie hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung und ihres Korrosionsschutzes weniger gut; es ist auch ein verfahren zur Bildung einer chromatbehandelten Schicht im Anschluß an die Bildung einer Schicht aus Zn-Ni-Legierung bekannt, das allerdings hinsichtlich der Lötfähigkeit problematisch ist. Darüberhinaus wird die mit Chromoxid oder Chromat behandelte Schicht unter Einsatz von sechswertigem Chrom gebildet, dessen Verwendung vom Standpunkt des Umweltschutzes aus nicht vorzuziehen ist, wobei die Umweltschutzvorschriften heute immer strenger werden.

[0011] So beschreibt die JP 43 38 694 A und die gleichlautende US 5 338 619 eine Kupferfolie für gedruckte Schaltungen, bei der die glänzende Seite mit Zink und Chrom beschichtet ist. Dem Einsatz von Chrom stehen die eben genannten Umweltbedenken entgegen.

[0012] In der JP 60 85 455 A werden ebenfalls Chromverbindungen verwendet.

[0013] Die EP 0 551 112 A1 beschreibt das Aufbringen Senzimidazolen direkt auf Kupferfolien ohne vorheriges Aufbringen einer elektrolytisch abgeschiedenen Schicht. Benztriazolderivate werden nicht erwähnt.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0014] Die Erfinder dieser Anmeldung haben die Probleme beim Stand der Technik umfassend untersucht und insbesondere die Kunststoffstaubfestigkeit als wichtigen Aspekt erforscht.

Aufgabenstellung

[0015] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Kupferfolie für gedruckte Schaltungen zu schaffen, die die Anhaftung von Kunststoffstaub aus dem Kunststoffsubstrat hervorragend verhindert (Kunststoffstaubfestigkeit), und gegenüber einer Verfärbung unter Wärmeeinfluß beständig ist, verlötbar ist, die Anhaftung von Fotolack sichert und Korrosionsschutz bietet, ohne Einsatz von sechswertigem Chrom aus Gründen des Umweltschutzes.

[0016] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Kupferfolie mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. sowie durch ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung der Kupferfolien gemäss dem Verfahrensanspruch 5, 8 und 9.

[0017] Dabei wird eine Kupferfolie als Grundschicht verwendet, eine aus Zink und Nickel und/oder Kobalt bestehende erste Schicht aus Zinklegierung auf der glänzenden Fläche der Kupferfolie gebildet und auf der ersten Schicht eine zweite Schicht gebildet, die aus einem Gemisch bzw. einer Verbindung aus Benzoderivat und einer Phosphorverbindung besteht.

[0018] Damit wird erfindungsgemäß eine erste Zinkschicht bzw. eine Filmbeschichtung aus Zinklegierung auf der glänzenden Seite der Kupferfolie gebildet, und darauf dann eine zweite Schicht zusätzlich auf gebracht, die aus Benzotriazolderivat und einer Phosphorverbindung besteht. Damit ist die Erfindung komplett dargsstellt.

[0019] Mit anderen Worten bezieht sich die Erfindung auf eine Kupferfolie für gedruckte Schaltungen, diesich dadurch gekennzeichnet, daß auf einer glänzenden Oberflächenseite einer Kupferfolie einer erste Schicht aus Zink und Nickel und/oder Kobalt gebildet wird, und darauf eine zweits Schicht aus einem Gemisch oder einer Verbindung aus Benzotriazolderivat und einer Phosphorverbindung gebildet wird, und nach Bedarf die zweite Schicht ein Gemisch oder eine Verbindung aus Benzotriazolderivat und einer Phosphorverbindung oder einer Siliumverbindung darstellt.

[0020] Des weiteren bezieht sich die Erfindung auch auf ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen, das die folgenden Schritte umfaßt: Bilden einer ersten Schicht aus Zink und Zinklegierung mit Nickel und/oder Kobalt auf einer glänzenden Seite der Kupferfolis durch Galvanisierung, und Ausbilden einer zweiten Schicht durch Eintauchen in eine wäßrige Lösung, die Benzotriazolderivat und eine Phosphorverbindung enthält. Darüberhinaus wird die zweite Schicht gegebenenfalls durch Eintauchen in eine wäßrige Lösung gebildet, die Benzotriazolderivat, eine Phosphorverbindung und eine Siliziumverbindung ent-

hält.

[0021] Nachfolgend wird nun die erste erfindungsgemäße Schicht beschrieben. Diese erste Schicht wird auf dem Kupfer auf der glänzenden Seite der Kupferfolis gebildet und besteht aus einer Legierung aus Zink und Nickel und/oder Kobalt und besitzt die Eigenschaften der Kunststoffstaubfestigkeit, des Korrosionsschutzes und der Widerstandsfähigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung durch die synergistischen Wirkungen in Verbindung mit der Schicht aus einem Gemisch bzw. einer Verbindung aus Benzotriazolderivat und einer Phosphorverbindung in der zweiten Schicht.

[0022] Unter den Zinklegierungen kann die Zinklegisrung mit Nickel und/oder Kobalt am besten empfohlen werden. Insbesondere wird eine Zinklegierung aus 0,5 bis 15 Gew.% Nickel und/oder Kobalt und aus Zink als Restanteil bevorzugt.

[0023] Liegt der Gehalt an Nickel und/oder Kobalt unter 0,5 Gew.%, liegt eine Einbuße an Kunststoffstaubfestigkeit und Korrosionsschutz vor, die durch synergistisches Zusammenspiel mit der zweiten Schicht erzielt werden; liegt der Gehalt allerdings über 15 Gew.%, nehmen die Lötfähigkeit und die Festigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung ab, wodurch der Wert für gedruckte Schaltungen verloren geht. Vorzugsweise beträgt die Stärke der Filmbeschichtung 15 bis 50 mg/m^2. Liegt sie unter 15 mg/m^2, nehmen die Kunststoffstaubfestigkeit und die Widerstandsfähigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung ab, liegt sie dagegen über 50 mg/m^2, wird die gelbliche Färbung dadurch noch verstärkt, daß durch Erwärmung beim Verpreßvorgang eine Legierung mit Kupfer gebildet wird; hierbei handelt es sich eher um ein mit dem Aussehen zusammenhängendes Verfärbungsproblem, und nicht um ein wirtschaftliches Problem.

[0024] Die Filmschicht kann auf unterschiedliche Art und Weise gebildet werden; im industriellen Bereich läßt sich das Beschichtungsverfahren mit Galvanisierung in wäßriger Lösung besonders einfach und kostengünstig durchführen. Als Bedingungen für das Bad und die Elektrolyse können folgende Werte empfohlen werden:

$ZnSO_4 \cdot 7H^2O$	0,02 bis 0,30 mol/l (5,8 – 86 g/l)
$NiSO_4 \cdot 6\ H_20$	0 bis 0,30 mol/l (0 – 79 g/l)
$CoSO_{41} \cdot_{7H2}O$	0 bis 0,30 mol/l (0 – 84 g/l)
$CH_3OOONa \cdot 3H_2O$	5 bis 50 g/l
pH-Wert	3,0 bis 5,0
Badtemperatur	25 bis 35°C
Stromdichte	0,1 bis 1,0 Å/dm^2
Strommenge	0,5 bis 2,0 Coulomb/dm^2.

[0025] Das Molverhältnis zwischen Zinkionen und Nickelionen und/oder Kobaltionen liegt vorzugsweise in einem Bereich von Zn/(Co+Ni) = 0,5 bis 5,0. Ist der Zinkanteil klein (unter ca. 0,5), so neigt der Nickel- und/oder Kobaltanteil zum Überschreiten der Grenze von 15 Gew.% in der Zinklegierungsschicht, wodurch sich Probleme hinsichtlich der Lötfähigkeit und der Festigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung ergeben; übersteigt er dagegen den Wert von 5,0, so sinkt der Nickel- und/oder Kobaltanteil unter ca. 0,5 Gew.% in der Zinklegierungsschicht, mit der Folge, daß die durch synergistisches Zusammenwirken mit der zweiten Schicht erzielte Kunststoffstaubfestigkeit abnimmt, und darüberhinaus auch der Korrosionsschutz und die Beständigkeit gegenüber Verfärbung unter Wärmeeinfluß beeinträchtigt werden.

[0026] Als Lieferant für die Metallionen wird jeweils das Sulfat, das Acetat oder Zitrat jedes Elements eingesetzt.

[0027] Vorzugsweise liegt Natriumacetat in einer Menge von 5 bis 50 g/Liter vor; es übernimmt hier die Rolle eines pH-Puffers. Vorzugsweise beträgt der pH-Wert 3 bis 5; bei einem pH-Wert unter 3 löst sich das abgeschiedene Zink wilder leicht, und bei einem pH-Wert über 5 bildet sich leicht eine Ablagerung aus Zink- oder Nickelhydroxid, was deswegen nicht empfehlenswert ist, da sich das Gleichgewicht der abgeschiedenen Legierung aus Zn, Ni und/oder Co kaum erzielen läßt Neben dem vorgenannten Natriumacetat kann auch Kaliumacetat oder Essigsäure verwendet werden.

[0028] Nachfolgend wird nun die zweite Schicht beschrieben. Nach Bildung der ersten erfindungsgemäßen Schicht wird diese zweite Schicht gebildet, die ein Gemisch oder eine Verbindung aus Benzotriazolderivat und einer Phosphorverbindung darstellt. Bei Bedarf kann auch eine Siliziumverbindung zugesetzt werden. Die zweite Schicht trägt zu einer hervorragenden Kunststoffstaubfestigkeit bei und erzeugt im Zusammenwirken mit der ersten Schicht hinsichtlich einer hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung und Korrosionsschutz einen synergistischen Effekt Darüberhinaus werden Lötfähigkeit und Haftfähigkeit der Fotolackschicht nicht beeinträchtigt.

[0029] Als Beispiele für ein Benzotriazolderivat lassen sich u.a. Benzotriazal, Tolytriazol-(Methylbenzotriazol), Hydroxybenzotriazol und Carboxylbenzotriazol nennen. Vorzugsweise erfolgt die Behandlung in einer wäßrigen Lösung mit einer Konzentration von 0,01 bis 10 g/Liter, noch günstiger von 0,2 bis 3 g/Liter. Diese Stufe lassen sich zwar in einem organischen Lösungsmittel leichter als in Wasser lösen, doch kann eine wäßrige Lösung bei der Fertigung leichter aufgebracht weiden.

[0030] Als Beispiele für die Phosphorverbindung lassen sich Tri-Natriumphosphat, Di-Natruimhydrogenphosphat, Natrium-Dihydrogenphosphat, Tri-Kaliumphosphat, Di-Kaliumhydrogenphosphat, Kalium-Dihydrogenphosphat, Lithiumphosphat, Natriumpyrophosphat, Kaliumpyrophosphat, Natrium-Tripolyphosphat, Phosphorsäure, Natrium-Hypophosphit usw. nennen. Der Phosphorgehalt beträgt dabei vorzugsweise 0,005 bis 5 g/Liter.

[0031] Ist der Anteil sowohl an Benzotriazolderivat als auch der Phosphorverbindung niedrig, ist die Kunst Kunststoffstaubfestigkeit eher schlecht; bei niedrigem Anteil an Benzotriazolderivat sinkt der Korrosionsschutz, und bei niedrigem Anteil der Phosphorverbindung sinkt die Festigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung. Vorzugsweise liegt der pH-Wert des Bades zur Behandlung der zweiten Schicht zwischen 5 und 11; ein pH-Wert, der diese Grenzen über- bzw. unterschreitet ist nicht zu empfehlen, da sich dann die Zinklegierung in der ersten Schicht auflöst.

[0032] Die Siliziumverbindung umfaßt einen Silan-Haftvermittler, Kieselsäure, Metakieselsäure und ein alkalisches Metallsalz aus der Kieselsäure, wobei als Beispiel für einen Silan-Haftvermittler-Aminopropyl-Trieethoxysilan, N-β-Aminoethyl-γ-Aminopropyl-Trimethoxysilan, γ-Glycidoxypropyl-Trimethoxysilan, γ-Glycidoxypropyl-Methyldiethoxy-Silan, γ-Ureidopropyl-Trimethoxysilan und dergleichen zu nennen sind. Der Si-Gehalt liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 1 g/Liter in wäßriger Lösung.

[0033] Die erste und die zweite erfindungsgemäße Schicht erbringen die erfindungsgemäßen Wirkungen; fehlt die erste oder die zweite Schicht, werden diese Wirkungen nicht erzielt.

[0034] Als zweite Schicht erbringt die Phosphorverbindung in Kombination mit dem Benzotriazolderivat ausreichend gute Wirkungen hinsichtlich der Kunststoffstaubfestigkeit und der Widerstandsfähigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung; bei Zusatz der Siliziumverbindung werden die erzielten Wirkungen noch weiter verbessert, insbesondere im Hinblick auf die Kunststoffstaubfestigkeit.

Ausführungsbeispiel

[0035] Nachstehend werden verschiedene Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben.

Beispiel 1

[0036] Die glänzende Seite einer 35 um starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 3 Sekunden lang bei 0,4 Å/dm^2 in ein Bad mit folgenden Bedingungen:

Bad (A)

$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	25 g/l
$NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$	25 g/l
$CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$	10 g/l
pH-Wert	3,5
Temperatur	30 °C

zur Vornahme einer katodischen Elektrolyse getaucht, dann mit Wasser gespült und zur Schichtbehandlung 6 Sekunden lang bei Raumtemperatur in ein zweites Bad mit der Zusammensetzung Nr. 1 gemäß Tabelle 1 getaucht, dann mit Wasser abgespült und getrocknet. Zu diesem Zeitpunkt war der pH-Wert der zweiten Badzusammensetzung zur Schichtbehandlung unter Verwendung von Natriumhydroxid oder Schwefelsäure gemäß Tabelle 1 eingestellt. Derselbe Vorgang wurde auch bei den nachfolgenden Ausführungsbeispielen und bei den Vergleichsbeispielen ausgeführt

[0037] Nun wurden die Wärmebeständigkeit, die Lötfähigkeit und die Korrosionsschutzfähigkeit der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 2 ausgewiesen. Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verpressen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche der so erhaltenen kupferbeschichteten Laminatplatte (Kunststoffstaubfestigkeit, Haftkraft, Haftkraft der Fotolackschicht) sind in Tabelle 2 aufgeführt

Beispiel 2 bis 5

[0038] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde zur Vornahme einer katodischen Elektrolyse 3 Sekunden lang bei 0,4 Å/dm^2 in dasselbe Bad wie Bad (A) bei Ausführungsbeispiel 1 getaucht, mit Wasser gespült, und 6 Sekunden lang bei Raumtemperatur in ein zweites Bad zur Oberflächenbehandlung mit einer der Zusammensetzungen 2 bis 5 gemäß Tabelle 1 getaucht, mit Wasser abgespült und ge-

trocknet Danach wurden die Wärmebeständigkeit, die Lötfähigkeit und die Korrosionsschutzfähigkeit der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 2 angegeben. Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und 60 Minuten lang bei 170°C und unter einem Druck von 40 kgf/cm^2 erwärmt und verpreßt Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats (Kunststoffstaubfestigkeit, Haftkraft, Haftkraft der Fotolackschicht) sind in Tabelle 2 aufgeführt. Als Lithiumsilikat nach Nr. 4 in Tabelle 1 wurde eine wäßrige Lösung mit 19,5 SiO_2 und 2,4% LiO_2 eingesetzt.

Beispiel 6

[0039] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 5 Sekunden lang bei 0,3 Å/dm^2 in ein Bad mit folgenden Bedingungen:

Bad (B)

$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	30 g/l
$NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$	10 g/l
$CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$	5 g/l
pH-Wert	4,0
Temperatur	30 °C

zur Vornahme einer katodische Elektrolyse getaucht, dann mit Wasser gespült und zur Schichtbehandlung bei Raumtemperatur in ein zweites Bad mit der Zusammensetzung Nr. 6 gemäß Tabelle 1 getaucht, mit Wasser abgespült und getrocknet. Es wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verpressen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 7

[0040] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 5 Sekunden lang bei 0,3 Å/dm^2 in ein Bad mit folgenden Bedingungen:

Bad (C)

$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	20 g/l
$NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$	22 g/l
$CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$	15 g/l
pH-Wert	4,5
Temperatur	30°C

zur Vornahme einer katodische Elektrolyse getaucht, dann mit Wasser gespült und zur Schichtbehandlung bei Raumtemperatur in ein zweites Bad mit der Zusammensetzung Nr. 7 gemäß Tabelle 1 getaucht, mit Wasser abgespült und getrocknet Es wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verpressen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiele 8, 9

[0041] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 3 Sekunden lang bei 0,4 Å/dm^2 in ein Bad mit folgenden Bedingungen:

Bad (D)

$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	30 g/l
$CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$	20 g/l
$CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$	10 g/l
pH-Wert	4,0
Temperatur	30°C

zur Vornahme einer katodische Elektrolyse getaucht, dann mit Wasser gespült und zur Schichtbehandlung bei Raumtemperatur in ein zweites Bad mit der Zusammensetzung Nr. 8 bzw. 9 gemäß Tabelle 1 getaucht, mit Wasser abgespült und getrocknet Es wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepaxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verpressen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabelle 2 ausgewiesen.

Beispiele 10, 11

[0042] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 3 Sekunden lang bei 0,4 Å/dm^2 in ein Bad mit folgenden Bedingungen:

Bad (E)

$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	30 g/l
$NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$	18 g/l
$CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$	10 g/l
$CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$	10 g/l
pH-Wert	4,5
Temperatur	30 °C

zur Vornahme einer katodische Elektrolyse getaucht, dann mit Wasser gespült und zur Schichtbehandlung bei Raumtemperatur in ein zweites Bad mit der Zusammensetzung Nr. 10 bzw. 11 gemäß Tabelle 1 getaucht, mit Wasser abgespült und getrocknet Es wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verpressen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabelle 2 angegeben.

Ausführungsbeispiel 12

[0043] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 3 Sekunden lang bei 0,4 Å/dm^2 in ein Bad mit folgenden Bedingungen:

Bad (F)

$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	25 g/l
$NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$	10 g/l
$CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$	10 g/l
$CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$	10 g/l
pH-Wert	4,0
Temperatur	30 °C

zur Vornahme einer katadische Elektrolyse getaucht, dann mit Wasser gespült und zur Schichtbehandlung bei Raumtemperatur in ein zweites Bad mit der Zusammensetzung Nr. 12 gemäß Tabelle 1 getaucht, mit Wasser abgespült und getrocknet Es wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verpressen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der

Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

[0044] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 3 Sekunden lang bei 0,4 Å/dm^2 in ein Elsktrolytbad der Zusammensetzung (A) wie bei Beispiel 1 zur Vornahme einer katodische Elektrolyse getaucht, dann mit Wasser gespült und getrocknet. Nun wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse sind in Tabells 2 aufgeführt Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verpressen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabells 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

[0045] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 6 Sekunden lang in eine wäßrige Lösung aus 1 g/Liter Tolyltriazol 3 g/Liter Di-Natriumhydrogenphosphat und 1 ml/Liter -Aminopropyl-Triethoxysilan getaucht Danach wurde mit mit Wasser gespült und getrocknet. Nun wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse sind in Tabells 2 angegeben. Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verpressen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

[0046] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 3 Sekunden lang bei 0,4 Å/dm^2 in dasselbe Elektrolytbad (A) wie bei Ausführungsbeispiel 1 zur Vornahme einer katodischen Elektrolyse getaucht, dann mit Wasser gespült, und 6 Sekunden lang in eine wäßrige Lösung aus 0,5 g/Liter Tolyltriazol (pH-Wert 6,0) getaucht. Anschließend wurde mit Wasser gespült und getrocknet. Nun wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verpressen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 4

[0047] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 3 Sekunden lang bei 0,4 Å/dm^2 in ein Bad mit folgenden Bedingungen:

	Bad (G)
$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	20 g/l
$NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$	10 g/l
pH-Wert	3,0
Temperatur	40°C

zur Vornahme einer katodische Elektrolyse getaucht, dann mit Wasser gespült, und 5 Sekunden lang bei 40°C in eine wäßrige Lösung aus 1 g/Liter K_2Cr_2O (pH-Wert 2,0) getaucht Anschließend wurde mit Wasser gespült und getrocknet. Dann wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verprassen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 5

[0048] Die glänzende Seite einer 35 µm starken Folie aus Elektrolytkupfer wurde 5 Sekunden lang bei 0,3 Å/dm^2 in ein Bad mit folgenden Bedingungen:

	Bad (H)
$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	20 g/l
$NaCr_2O \cdot 2\ H_2O$	10 g/l
NaOH	50 g/l
Temperatur	25 ° C

zur Vornahme einer katodische Elektrolyse getaucht, mit Wasser gespült und getrocknet Danach wurden Dann wurden die Eigenschaften der glänzenden Seite der Kupferfolie untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Diese Kupferfolie wurde dann auf ein mit Glasepoxidharz imprägniertes Substrat der Klasse FR-4 auflaminiert und durch Erwärmen und Verprassen geformt, wobei bei einem Druck von 40 kgf/cm^2 und einer Temperatur von 170°C 60 Minuten lang gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ermittlung der Eigenschaften der glänzenden Fläche des so erhaltenen kupferbeschichteten Laminats sind in Tabelle 2 ausgewiesen.

Tabelle 1

	Nr.	Bad/1. Schicht	Bad - 2. Schicht
Ausführungsbeispiel	1	A	Tolyltriazol 0,5 g/l Di-Kaliumhydrogenphosphat 5 g/l pH-Wert 8,2
	2	A	Tolyltriazol 0,5 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 1,0 g/l γ-Aminopropyl-Triethoxysilan 1,0 ml/l pH-Wert 9,0
	3	A	Tolyltriazol 1,0 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 2,0 g/l γ-Aminopropyl-Triethoxysilan 0,5 ml/l pH-Wert 7,9
	4	A	Tolyltriazol 1,0 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 3,0 g/l Lithiumsilikat 1,0 ml/l pH-Wert 9,0
	5	A	Benzotriazol 0,3 g/l Di-Kaliumhydrogenphosphat 2,0 g/l γ-Aminopropyl-Triethoxysilan 0,5 ml/l pH-Wert 8,7
	6	B	Tolyltriazol 0,5 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 0,1 g/l γ-Aminopropyl-Triethoxysilan 0,5 ml/l pH-Wert 8,3
	7	C	Tolyltriazol 0,5 g/l Di-Kaliumhydrogenphosphat 0,2 g/l N-β-Aminoethyl-γ-Aminopropyl-Trimethoxysilan 1,0 ml/l pH-Wert 8,9
	8	D	Tolyltriazol 0,5 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 1,0 g/l pH-Wert 9,0
	9	D	Tolyltriazol 1,0 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 3,0 g/l γ-Aminopropyl-Triethoxysilan 1,0 ml/l pH-Wert 8,7
	10	E	Tolyltriazol 1,0 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 1,0 g/l γ-Glycidoxypropyl-Trimethoxysilan 1,0 ml/l pH-Wert 9,0
	11	E	Tolyltriazol 1,0 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 1,0 g/l γ-Aminopropyl-Triethoxysilan 1,0 ml/l pH-Wert 9,5
	12	F	Tolyltriazol 1,0 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 1,0 g/l γ-Glycidoxypropyl-Trimethoxysilan 1,0 ml/l pH-Wert 9,0
Vergleichsbeispiel	1	A	keines
	2	keins	Tolyltriazol 1,9 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat 3,0 g/l γ-Aminopropyl-Triethoxysilan 1,0 ml/l pH-Wert 8,7
	3	A	Tolyltriazol 0,5 g/l
	4	G	Kaliumbichromat 1 g/l, pH-Wert 2,0, 5 Sek. bei 40°C eingetaucht
	5	H	keines

Tabelle 2

	Nr.	Kunststoffstaubfestigkeit	Oberflächenhaftung (kgf/cm)	Wärmebeständigkeit 240°C 1 Std.	Wärmebeständigkeit 270°C 1 Std.	Lötbarkeit	Haftkraft des Fotolacks	Korrosionsschutzfähigkeit	abgeschiedene Menge (mg/m²) Zn	Ni	Co
Ausführungsbeispiel	1	∎	0,16	▒	▒	▒	▒	▒	25	2,0	0
	2	▒	0,14	▒	▒	▒	▒	▒	24	2,0	0
	3	▒	0,10	▒	▒	▒	▒	▒	26	2,0	0
	4	▒	0,08	▒	▒	▒	▒	▒	25	1,9	0
	5	∎	0,21	▒	▒	▒	▒	▒	22	2,3	0
	6	∎	0,08	▒	▒	▒	▒	▒	39	2,1	0
	7	▒	0,14	▒	▒	▒	▒	▒	27	1,9	0
	8	∎	0,13	▒	▒	▒	▒	▒	28	0	0,9
	9	▒	0,09	▒	▒	▒	▒	▒	29	0	0,9
	10	∎	0,12	▒	∎	▒	▒	▒	28	1,2	0,5
	11	▒	0,15	▒	▒	▒	▒	▒	30	1,4	0,5
	12	▒	0,10	▒	▒	▒	▒	▒	29	1,0	0,6
Vergleichsbeispiel	1	X	0,19	▒	∎	▒	▒	∩	23	2,0	0
	2	∩	0,37	XX	XX	▒	▒	▒	0	0	0
	3	X	0,19	▒	∩	▒	▒	▒	22	2,0	0
	4	X	0,38	▒	X	X	▒	▒	25	4,2	0
	5	X	0,30	XX	XX	▒	▒	X	12	0	0

[0049] Bei Tabelle 2 wurde die Kunststoffstaubfestigkeit nach den verstreuten Kunststoffteilchen auf der glänzenden Seite beurteilt, wobei auf das Kunststoffsubstrat der Klasse FR-4 Druck ausgeübt wurde und die glänzende Seite der Kupferfolie oben lag; dabei wurde der Schmelzzustand der Teilchen nach dem Verpressen durch Sichtprüfung beobachtet Das Vergleichsbeispiel 1 wurde mit X bewertet; dort zeigte sich ein üblicher Schmelzzustand der Kupferfolie bei normaler Verteilung verstreuter Kunststoffteilchen. Die Bewertung mit dem Zeichen gibt den Zustand an, in dem die verstreuten Kunststofffteilchen kaum verteilt sind. Damit wurde je nach Grad des Schmelzzustands und der Ausbreitung des Kunststoffs das Ergebnis mit #, ∎, ∩, X bewertet.

[0050] Die Haftkraft der Oberfläche bezieht sich auf die Festigkeit gegenüber einer Ablösung vom Substrat gemäß dem unter 5.7 in der japanischen Norm JIS C 6481 (1986) beschriebenen Verfahren. Je kleiner der Wert der Ablösefestigkeit ist, desto geringer ist die Neigung der Kunststoffpartikel zum Anhaften. Wenn jedoch diese Haftkraft relativ hoch ist, bleiben in bestimmten Fällen die Kunststoffteilchen eventuell nur schwer kleben.

[0051] Zur Bewertung der Wärmebeständigkeit wurde die Kupferfolie in einem Luftumwälzofen eingebracht, wonach die wärmebedingte Verfärbung der glänzenden Seite beobachtet wurde. Das Ergebnis wurde nach folgender Bewertungsskala beurteilt:

keine Verfärbung
∎ geringfügige Verfärbung
∩ kleine Verfärbung
X Verfärbung insgesamt
XX starke Verfärbung insgesamt

[0052] Der Prüfung der Lötbarkeit lag ungefähr Punkt 4.5.12 der Norm IPC MF-150F zugrunde, wobei die Kupferfolie 10 Sekunden lang eine wäßrige Lösung aus 1/10N-Salzsäure bei 25°C eingetaucht, mit Wasser abgespült, getrocknet, mit Kolophonium-Flußmittel WWG beschichtet, und dann in ein Lötbad von 235°C eingetaucht wurde, woraufhin durch Sichtprüfung die Benetzbarkeit beurteilt wurde. Die Bewertung reicht von vollständiger Benetzung, gekennzeichnet durch #, bis zu nahezu unbenetzt, markiert mit X.

[0053] Zur Untersuchung der Anhaftung des Fotolacks wurde nach Verpressung zu einem Kunststoffsubstrat

der Klasse FR-4 ein UV-Ätz-Fotolack im Siebdruckverfahren bedruckt und in einer Vorrichtung zur Belichtung mit UV-Licht nachbehandelt, woraufhin die Härte des Beschichtungsfilms nach dem Bleistifthärteverfahren bestimmt wurde. Die Kennzeichnung gibt an, daß die Härte mindestens 4H betrug.

[0054] Bei dem Versuch zur Bestimmung der Korrosionsschutzfähigkeit wurde die Kupferfolie 72 Stunden lang in einem Thermohygrostaten bei 60° unter einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 o gehalten, woraufhin der Grad der oxidationsbedingten Verfärbung durch Sichtprüfung beobachtet wurde. Das Ergebnis wurde der Reihe nach mit ⋕, ∩ und X beurteilt. Im übrigen sind die Ablagerungen von Zink, Nickel und Kobalt der ersten Schicht in Tabells 2 angegeben. Bei dem Verfahren zur Analyse wurde die Kupferfolie in Salpetersäure aufgelöst, und dann wurden die Metallionen mit Hilfe der ICP-Emissions-Spektralanalyse untersucht.

[0055] Wie anhand der Ausführungsbeispiele erkennbar, lassen sich Kupferfolien mit hervorragender Kunststoffstaubfestigkeit erzielen. Nicht immer fällt eine gute Oberflächenhaftung mit guter Kunststoffstaubfestigkeit zusammen, doch ist festzustellen, daß die Kunststoffstaubfestigkeit eher höher liegt, je geringer die Haftkraft ist Darüberhinaus ergeben sich erfindungsgemäß eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit bei 240°C über eine Stunde oder länger, sowie eine hervorragende Korrosionsschutzfähigkeit, ohne Beeinträchtigung der Lötfähigkeit und der Anhaftung des Fotolacks.

[0056] Damit lassen sich erfindungsgemäß die Probleme des Anklebens von Kunststoffteilchen aus dem Substrat (Kunststoffstaub) und insbesondere die Probleme, die mit dem Schmelzflüssig werden des Epoxidharzes zusammenhängen, lösen, während eine Kupferfolis für gedruckte Schaltungen vorgeschlagen wird, die sehr deutlich verbesserte Eigenschaften auf ihrer glänzenden Fläche aufweist, bei hervorragender Widerstandsfähigkeit gegenüber wärmebedingter Verfärbung, hinsiehtlich des Korrosionsschutzes, der Lötfähigkeit und der Haftkraft der Fotolackschicht. Somit ist die Erfindung als erheblicher Beitrag zur Verbesserung der Ausbeute bei der Herstellung kupferbeschichteter Laminate und gedruckter Schaltungen anzusehen. Darüberhinaus ist dieses Verfahren zur Oberflächenbehandlung einfach und zur Massenproduktion geeignet Erfindungsgemäß wird sechswertiges Chrom nicht verwendet, weshalb das Verfahren auch unter dem Aspekt des Umweltschutzes sehr vorteilhaft ist.

Patentansprüche

1. Kupferfolie für Basismateriallen von gedruckten Schaltungen (Leiterplatten) bestehend aus
einer Elektrolyt-Kupferfolie, deren glänzenden Seiten
eine erste Schicht aus einer galvanischen Zink oder Zink-Legierung,
eine zweite Korrosions-Schutzschicht
und
darauf aufgebrachte Phosphorverbindungen und Siliziumverbindungen (Haftvermittler) aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Korrosions-Schutzschicht aus den Benzotriaxol-Derivaten Benzotriazol, Tolyltriazol (Methylbenzoltriazol), Hydroxy-Benzotriazol und/oder Carboxylbenzotriazol bestehen und
durch Tauchen in einer wässrigen Lösung von Benzotriazol-Derivaten in einer Konzentration von 0,01 bis 10 g/l hergestellt wird,
die Phosphorverbindungen aus Tri-Natriumphosphat;
Di-Natriumhydrogenphosphat, Natrium-Dihydrogenphosphat, Tri-Kali umphosphat, Di-Kaliumhydrogenphosphat, Kalium-Dihydrogenphosphat, Lithiumphosphat, Natriumpymphosphat, Kaliumpyrophosphat, Natrium-Tripolyphosphat, Phosphorsäure und/oder Natrium-Hypopsphit
bestehen und durch Tauchen in einer wässrigen Lösung mit einem Phosphorgehalt von 0,005 bis 5 g/l abgeschieden werden.

2. Kupferfolie für gedruckte Schaltungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinklegierung eine aus Zink, Nickel, und/oder Kobalt bestehende Legierung ist.

3. Kupferfolie für gedruckte Schaltungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinklegierung aus 0,5 bis 15 Gew.% Nikkel, und/oder Kobalt besteht, während der Rest Zink ist.

4. Kupferfolie für gedruckte Schaltungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß di die Stärke der Filmbeschichtung aus Zinklegierung 15 bis 50 g/m^2 beträgt.

5. Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinklegierung unter Elektrolyse in folgendem Elektrolytbad gebildet wird:

$ZnSO_4 \cdot 7H^2O$	0,02 bis 0,30 mol/l (5,8 – 86 g/l)
$NiSO_4 \cdot 6\ HrO$	0 bis 0,30 mol/l (0 – 79 g/l)
$CoSO_{41} \cdot_{7H2} O$	0 bis 0,30 mol/l (0 – 84 g/l)
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	5 bis 50 g/l
pH-Wert	3,0 bis 5,0
Badtemperatur	25 bis 35°C
Stromdichte	0,1 bis 1,0 Å/dm^2
Strommenge	0,5 bis 2,0 Coulomb/dm^2.

6. Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis zwischen den Zinkionen und Nickelionen und/oder Kobaltionen vorzugsweise im Bereich von Zn/(Co+Ni) = 0,5 bis 5,0 liegt.

7. Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Elektrolytbades 3 bis 5 beträgt.

8. Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen, nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Benzotriazolderivat und eine Phosphorverbindung enthaltenden Bades zur Behandlung der zweiten Schicht 5 bis 11 beträgt.

9. Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliziumverbindung ein Silan-Haftvermittler, Kieselsäure, Metakieselsäure und ein alkalisches Metallsalz aus der Kieselsäure ist.

10. Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Silan-Haftvermittler zumindest γ-Aminopropyl-Triethoxysilan, N-β-Aminoethyl-γ-Aminopropyl-Trimethoxysilan, γ-Gly cidoxypropyl-Trimethoxysilan, γ-Glycidoxypropyl-Methyldiethoxy-Silan, und/oder γ-Ureidopropyl-Trimethoxysilan ist.

11. Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen, nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeinet, daß der Siliziumverbindung als wäßrige Lösung mit einem Si-Gehalt von 0,01 bis 1 g/Liter vorliegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen