

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **112 145 B1**

4(51) **C 25 D 3/38**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 25 d / 177 364 7	(22)	22.03.74	(45)	29.10.86
				(44)	20.03.75

(71)	siehe (72)
(72)	Schmidt, Cordt, Dr.-Ing., 6300 Ilmenau, Geschwister-Scholl-Straße 9d; Fink, Heinz, Dipl.-Ing.; Liebscher, Heinz, Prof. Dr. rer. nat.; Kähnert, Günter; Wiezorek, Günter, DD

(54)	Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von wischfesten Haftbelägen auf Metallfolien, insbesondere auf Kupferfolien
------	--

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung wischfester Haftbeläge auf Metallfolien, insbesondere Kupferfolien, **gekennzeichnet dadurch**, daß während eines in bekannter Weise stationär bei üblichen Arbeitsstromdichten ablaufenden elektrochemischen Beschichtungsvorgangs durch mehrfaches Aufprägen von Stromimpulsen hoher Dichte der Folie gezielt ein gestörtes Schichtwachstum aufgezwungen wird, wobei die Impulse vor Erreichen des Zustandes völliger Verarmung an entladungsfähigen Metallionen an der Katodenoberfläche abgeschaltet und damit die Bildung pulverartiger Beläge vermieden wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem stationären Beschichtungsvorgang 2 bis 10 Impulse aufgeprägt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Metallionengehalten von 0,1 bis 1 mol/l, Temperaturen von 15 bis 40°C und Elektrolytumlauf von 0,1 bis 10 m³/h die Impulsstromdichten das 3- bis 10fache der Stationärstromdichte betragen und Impulslängen von 0,1 bis 10 Sek. erforderlich sind.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Periode der stationären Stromdichte zweckmäßigerweise 1 bis 100 Sek. und Stationärstromdichte das 0,2- bis 0,8fache der Diffusionsgrenzstromdichte beträgt.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem Elektrolysebehälter, durch den Metallfolie als Katode geführt wird, den großflächigen Anoden schmale, vorzugsweise 10...100 mm breite Zusatzanoden, welche nur einen geringen, vorzugsweise 5...30 mm breiten Abstand zur Metallfolie haben, vorgelagert und bei den großflächigen Anoden gegenüber den Zusatzanoden eine vorzugsweise 5- bis 10fach größere Anodenfläche und ein 3- bis 10fach größerer Katoden-Anoden-Abstand vorhanden sind.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß den großflächigen Anoden vorgelagert Blenden angebracht sind.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine beliebige Zahl von Impulsanoden in einer Prozeßstufe realisiert sind.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung, welche die kontinuierliche Erzeugung von wischfesten Haftbelägen auf Metallfolien, insbesondere auf Kupferfolien gestattet.

Es ist bekannt, Metallfolien in einem kontinuierlichen Verfahren durch elektrochemische Behandlung mit Haftbelägen zu versehen. Das Problem der Erzeugung solcher Haftbeläge besteht vor allem bei der Herstellung gedruckter Schaltungen, um die erforderliche Haftfestigkeit zwischen Folie und Basismaterial zu gewährleisten. Durch katodische oder anodische Behandlung wird die Oberfläche der Metallfolie aufgeraut und vergrößert und dadurch beim Verbinden mit dem Basismaterial eine formschlüssige Haftung erreicht. Die veränderte Oberflächenstruktur soll gleichzeitig eine verbesserte chemische Bindung bedingen. Die katodische Behandlung der Metallfolien wird bevorzugt angewendet. Nach dieser Verfahrenstechnik wird bei überkritischen Stromdichten ein detritenartiger Niederschlag erzeugt, der eine für ein haftfestes Verbinden mit dem Basismaterial günstige Oberflächenrauheit schafft. Deshalb wurden auf diesem Prinzip beruhend, mehrere Verfahrensvarianten entwickelt und geschützt. Die beim Arbeiten im überkritischen Stromdichtebereich entstehenden detritenartigen Auswüchse besitzen jedoch nur eine geringe Festigkeit. Sie lassen sich bereits bei geringer Beanspruchung von der Metallfolie entfernen. Des weiteren besteht die Gefahr, daß pulverförmige Beläge entstehen. Solche Beläge verringern das Haftvermögen und führen zu Rückständen beim Ätzen der kaschierten Halbzeuge. Aus diesem Grunde wurde bereits vorgeschlagen, die lockeren Beläge in einem nachfolgenden zweiten Verfahrensschritt zu fixieren, in dem auf die lockeren Beläge in gut streuenden Elektrolyten bei niedriger Stromdichte eine zweite Schicht abgeschieden wird, welche die erste Schicht vollständig einhüllen und verfestigen soll. Damit wird die Verfahrenstechnik jedoch um eine zweite Prozeßstufe erweitert und verlangt demzufolge einen höheren technischen Aufwand. Außerdem wird durch den zweiten Verfahrensschritt die Ursache für die Entstehung lockerer nicht wischfester Beläge nicht beseitigt, und insbesondere bei dickeren Haftbelägen stellt die lockere, nicht wischfeste Schicht bzw. Zwischenschicht den die Haftfestigkeit bestimmenden Faktor dar. Des weiteren wird die Haftfreudigkeit des Belags beim zweiten Verfahrensschritt zumindest teilweise reduziert, weil (beim zweiten Verfahrensschritt) die raue Oberfläche zumindest teilweise wieder eingeebnet wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die genannten Nachteile zu beseitigen und ein Verfahren zu schaffen, mit dessen Hilfe wischfeste Haftbeläge, die aus isolierten fest auf der Oberfläche aufgewachsenen Gebilden bestehen, kontinuierlich auf Metallfolien abzuschneiden. Dadurch soll auf einer relativ glatten Metallfolie eine Topographie entstehen, die ideale Voraussetzungen für eine stabile formschlüssige Verbindung ergibt.

Erfindungsgemäß basiert das Verfahren zur Herstellung solcher Haftbeläge darauf, daß einem elektrochemischen Beschichtungsvorgang, der stationär bei üblichen Arbeitsstromdichten abläuft, durch mehrfaches Aufprägen von Stromimpulsen hoher Dichte, gezielt ein gestörtes Schichtwachstum aufgezwungen wird, das zu isoliert wachsenden aber festhaftenden knötchenartigen Wachstumsformen führt, indem während des Stromimpulsablaufes kurzzeitig ein Zustand höchster Übersättigung hergestellt wird, der spontan auf der gesamten Oberfläche zur Bildung isoliert wachsender Kristallkeime führt, wobei die Impulse vor Erreichen des Zustandes völliger Verarmung an entladungsfähigen Metallionen an der Katodenoberfläche abgeschaltet und damit die Abscheidung pulverartiger Beläge vermieden wird. Das wiederholte Aufprägen von Impulsen gewährleistet, daß auf den bereits isoliert wachsenden Wachstumsformen neue Keime erzeugt werden. Die zwischen den Impulsen stationär verlaufende Abscheidungsperiode bewirkt, daß diese Keime weiterwachsen und eine die mechanischen Eigenschaften begünstigende Gestalt annehmen. Dadurch entstehen fest aufeinander gereimte mechanisch stabile, knötchenartige Gebilde. Diese Gebilde stellen Rauigkeiten dar, die beim Verbinden mit entsprechendem Basismaterial eine formschlüssige Haftung, einen sogenannten Druckknopfeffekt hoher Schälfestigkeit garantieren. Impulsstromhöhe und -länge sind dabei durch die Zeit bis zur völligen Verarmung an entladungsfähigen Metallionen miteinander verknüpft. Eine hohe Impulsstromdichte führt sehr schnell zu einer entsprechenden Verarmung, eine geringere Stromdichte benötigt dafür eine längere Zeit. Deshalb hängen Impulshöhe und -länge auch von weiteren Elektrolyseparametern, die Einfluß auf den Transport der zu entladenden Ionen haben, wie der Konzentration, der Temperatur und der Bewegung der Elektrolyten, ab. Bei -

Metallionengehalten von 0,1 bis 1 mol/l, Temperaturen von 15°C bis 40°C und Elektrolytumlauf von 0,1 bis 10 m³/h sind Impulsstromdichten, die das 3- bis 10fache der Stationärstromdichte betragen und Impulslängen von 0,1 bis 10 Sek. erforderlich. Die Periode der stationären Stromdichte beträgt dabei zweckmäßigerweise 1 bis 100 Sek., wobei die Stationärstromdichte das 0,2- bis 0,8fache der Diffusionsgrenzstromdichte beträgt.

Die Erfindung beinhaltet auch eine Vorrichtung zur Realisierung des beschriebenen Verfahrens. Danach ist die Durchführung dieses Verfahrens ohne Anwendung aufwendiger Impulsgeneratoren großer Leistung, wie thyristorgesteuerte Schalteinrichtungen oder ähnliche Anlagen möglich.

Die Vorrichtung basiert darauf, daß die mit wischfestem Haftbelag zu bedeckende Metallfolie, insbesondere Kupferfolie, katodisch geschaltet kontinuierlich durch den Elektrolysebehälter geführt wird, wobei den großflächigen Anoden schmale, vorzugsweise 10 bis 100 mm breite Zusatzanoden vorgelagert sind, welche nur einen geringen vorzugsweise 5 bis 30 mm Abstand zur Metallfolie haben, so daß die Metallfolie abwechselnd dem Einflußbereich der Zusatzanoden oder der großflächigen Anoden ausgesetzt ist, wobei im Einflußbereich der Zusatzanoden mit hohen Stromdichten gearbeitet wird und die Einwirkungsdauer auf Grund der konstruktiven Anordnung nur kurzzeitig bzw. impulsartig ist, während im Einflußbereich der großflächigen Anoden eine Metallabscheidung bei allgemein üblichen konstanten Stromdichten erfolgt, wobei gegenüber den Zusatzanoden vorzugsweise eine 5- bis 10fach größere Anodenfläche und 3- bis 10fach größerer Katoden-Anoden-Abstand vorhanden ist. Die impulsartige Beschichtung wird durch das Anbringen von Blenden, die eine Bündelung der Feldlinien bewirken, verstärkt. Durch Verwendung mehrerer als Impulsanode wirkender Gegenelektroden läßt sich die Zahl der wirksamen Impulse beliebig erhöhen. Dadurch wird die kontinuierliche Beschichtung von Metallfolien, insbesondere von Kupferfolien, mit wischfesten Haftbelägen in einer Prozeßstufe bei einem mit simulierten Impulsen überlagerten üblichen Elektrolyseprozeß nach der oben beschriebenen Erfindung realisiert. Impulsstromdichte und -länge sowie die Stationärstromdichte und -länge lassen sich durch Abstand, Abmessungen und Anordnung der Anoden und durch die Durchzugsgeschwindigkeit auch mit einer Stromversorgungsquelle einstellen. Um aber Impuls- und Stationärstromdichte voneinander unabhängig einstellen zu können, sind zweckmäßig zwei oder mehrere Stromversorgungsquellen vorzusehen. Zur Verwirklichung des beschriebenen Verfahrens ist die Vorrichtung hinsichtlich Abstand, Anordnung und Abmessung der Gegenelektroden sowie Durchzugsgeschwindigkeiten, Elektrolytdurchflußmenge und Stromversorgung so zu dimensionieren, daß die das Verfahren kennzeichnenden Parameter wie Impulszahl, Impulshöhe und -länge sowie Dauer und Größe der Stationärstromdichte realisiert werden. Als Anoden werden in dieser Vorrichtung zur Verwirklichung der hohen Impulsstromdichten platiniierte Titananoden oder Bleianoden und für die Verwirklichung der niedrigen Stromdichten lösliche Anoden oder auch unlösliche Anoden aus platiniiertem Titan oder Blei verwendet.

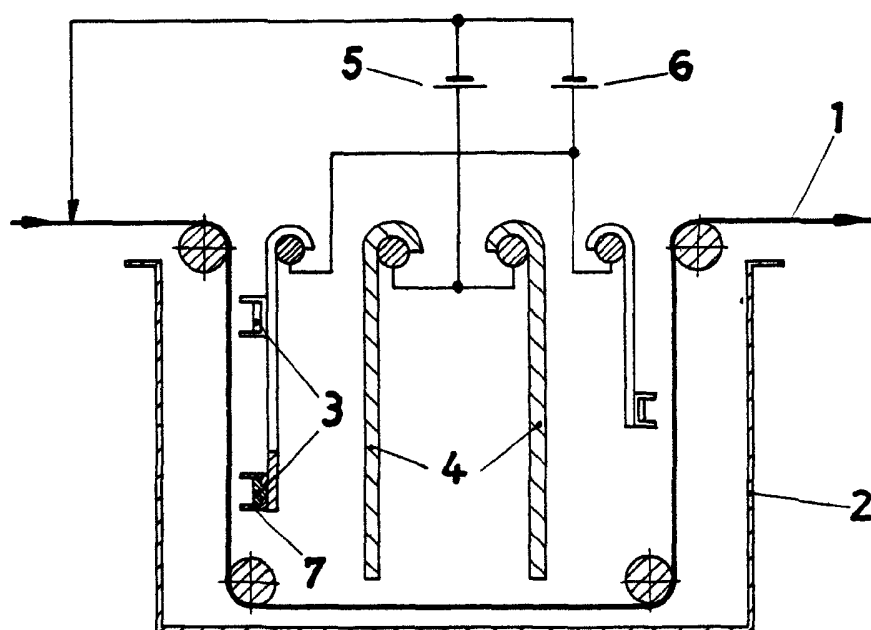
Das neue Verfahren und die Vorrichtung gestatten, Metallfolien mit einem Haftbelag zu versehen, der beim Verbinden der Folien mit Basismaterialien zur Herstellung von gedruckten Schaltungen zu einer formschlüssigen Haftung, einem sogenannten Druckknopfeffekt hoher Schälfestigkeit führt.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel und der in den Zeichnungen dargestellten Fig. 1 und 2 näher erläutert werden.

Die als Katode geschaltete Metallfolie 1 wird zur kontinuierlichen Beschichtung mit Haftbelag durch den Elektrolysebehälter 2 an den als Anoden geschalteten Gegenelektroden 3; 4 vorbeigeführt. Der Abstand der Impulsanoden 3 von der vorbeilaufenden Folie beträgt 5 bis 20 mm, ihre Breite 20 bis 50 mm. Die Rückseite und die Stirnflächen der Impulsanoden 3 sind durch die Blenden 7 elektrisch isoliert. Die Blenden 7 bewirken gleichzeitig die erforderliche Bündelung der Feldlinien. Der Abstand der Anoden 4 von der Folie beträgt das 3- bis 10fache, ihre Fläche das 5- bis 10fache der Anoden 3.

In Fig. 1 wird die Stromversorgung zur Einstellung der erforderlichen Impuls- und Stationärstromdichten getrennt über die Stromversorgungsgeräte 5; 6 vorgenommen. Nach Fig. 2 ist ein Stromversorgungsgerät vorgesehen und Impuls- und Stationärstromdichte werden allein durch die Größe und Abstand der Anoden festgelegt. In beiden Anordnungen durchläuft die Metallfolie dreimal kurzzeitig Bereiche hoher Stromdichte. Außerhalb dieser Bereiche erfolgt die Abscheidung nur bei stationärer Stromdichte. Durch diese Anordnung wird ein impulsähnlicher Betrieb simuliert, der die Abscheidung eines wischfesten Haftbelages garantiert. Wird Kupferfolie zur Beschichtung mit einem kupferhaltigen Belag aus schwefelsauren Elektrolyten der Zusammensetzung von 80 bis 150 g/l CuSO₄ · 5H₂O und 40 bis 100 g/l H₂SO₄ gewählt, sind bei einer Durchzugsgeschwindigkeit von 0,5 bis 2 m/min und einem Elektrolytumlauf von 0,5 bis 5 m³/h zweckmäßigerweise folgende Parameter für die Impulsstromdichte und die Stationärstromdichte einzustellen: $j_{\text{imp.}} = 30$ bis 50 A/dm² und $j_{\text{stat.}} = 2$ bis 5 A/dm². Die Temperatur soll dabei 20°C bis 35°C, jedoch stabilisiert auf $\pm 1^\circ\text{C}$, betragen. Die Stromversorgungseinrichtungen sollten für einen Konstantstrombetrieb ausgelegt sein. 35 µm dicke Kupferfolie, die nach dieser Verfahrenstechnik behandelt wurde, ergab nach dem Verbinden mit glasfaserverstärkten Epoxidharzen Schälfestigkeiten von 1,8 bis 2,2 kp/cm.

Fig.1



9414
112 145
4

Fig.2

