



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

61425

C Patentti myönnetty 10.08.1982

(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ B 32 B 15/04, C 25 D 1/04

(21) Patentihakemus — Patentansöknings 2978/74

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 14.10.74

(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 14.10.74

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 04.06.75

(44) Nähtävölkälpänon ja kuul.julkalsun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.04.82

(32)(33)(31) Pyydetty etuolkäus — Begärd prioritet 03.12.73

USA(US) 421236

(71) Yates Industries, Inc., 23 Amboy Road, Bordentown, New Jersey, USA(US)

(72) Charles B. Yates, Edgewater Park, New Jersey, Adam M. Wolski, Edgewater Park, New Jersey, USA(US)

(74) Ruska & Co

(54) Yhdistetty metallifolio ja tapa sen valmistamiseksi - Sammansatt metallfolie och sätt för dess framställning

Tämän keksinnön kohteena on yhdistetty metallifolio, joka käsittää paksuudeltaan itsekantamattoman, elektrolyyttisesti saostetun kuparikerroksen ja metallia olevan kantavan kerroksen. Keksinnön kohteena on myös tapa valmistaa yhdistettyä metallifoliota siten, että saostetaan elektrolyyttisesti paksuudeltaan itsekantamaton kuparikerros sähköä johtavan metallifolioalustan päälle yhdistetyn metallifolion muodostamiseksi, jolloin alustan pinnalla, jonka päälle kupari saostetaan, on sellaista ainetta oleva päällyste, joka tulee sallimaan kuparin irtoamisen alustasta repeämättä. Termiä "ultraohut" ja "itsekantamaton" käytetään tässä ilmaisemaan kuparikerroksia, joiden paksuus on korkeintaan 12 mikronia. Näin ohuet kalvot joutuvat alttiiksi vaurioitumiselle oman painonsa johdosta, elleivät ne ole kannatettuja.

Elementtejä painettuja piirejä varten valmistetaan yleisesti kuparipäällystyslaminaateista syövytysmenetelmällä. Painettujen piirien valmistuksessa käytetyt kuparipäällystyslaminaatit tehdään yleisesti kuparikalvosta ja eristysainesubstraattista käyttämällä lämpöä ja puristusta laminointipuristimessa. Tavallisessa syövytysmenetelmässä kuparipäällystyslaminaatin pinta päällystetään valosähköisellä aineella ja peitetään halutun virtapiirin määräväl-

lä peitteellä. Sitten valosähköistä ainetta valotetaan, jolloin halutun virtapiirin viivat kehittyvät ja kovettuvat. Kehittymätön valosähköinen aine pestään sitten pois. Sen jälkeen peitettyä pintaa käsitellään syövytysliuoksella tarpeettomien kupariosien poistamiseksi.

Tällaisissa menetelmissä yleisesti esiintyvää pulmaa nimitetään "altaleikkaukseksi", jossa syövytysliuos tarpeettoman kuparin poistamisen aikana syövyttää peitteellä suojattuja kupariviivoja sivulta peitteen alta. Tämä pulma on erittäin huomattava, kun halutaan valmistaa virtapiiri, jossa on hyvin ohuet viivat.

Tämän pulman eräs ratkaisu on käyttää hyvin ohutta kuparipäälystyskerrosta. Kun kuparipäälysteen paksuutta pienennetään, saadaan lisäetuja, esimerkiksi tarvittava syövytysaika lyhenee ja hukkakuparia sisältävän syövytysliuoksen sijoittamiseen liittyvät pulmat vähenevät.

Niinpä on olemassa puute menetelmästä, joka soveltuu ultraohuiden kalvojen taloudelliseen valmistukseen suurissa määrissä. Valmistettaessa ultraohuita kalvoja esiintyy ainutlaatuisia ongelmia, joita ei esiinny paksumpia kalvoja valmistettaessa. Nämä ongelmat voidaan luokitella seuraavasti:

- 1) vaikeudet, jotka liittyvät galvanoimisinnan laatuun ja rajoi-
tuksiin, ja
- 2) vaikeudet, jotka esiintyvät käsiteltäessä ja muokattaessa it-
sekantamatonta ultraohutta kalvotuotetta.

Viimeksimainittujen vaikeuksien poistamiseksi on aikaisemmin ehdotettu useita ratkaisuja. US-patenttijulkaisussa 2.105.440, joka on myönnetty vuonna 1938 Millerille, mainitaan, että tällaisten ultraohuiden kalvojen ohuus ja mekaanisen lujuuden puuttuminen sulkee pois tavalliset kalvojen valmistusmenetelmät, joissa kalvo mekaanisesti vedetään pois katodirummulta tai -levyltä. Miller ehdottaa ultraohuiden kalvojen mekaanisen lujuuden lisäämistä kiinnittämällä huokoinen tuki tai paperituki kalvon esillä olevalle pinnalle ennen kalvon poistamista pyörivältä katodilta. Millerin menetelmä muistuttaa läheisesti aikaisempaa US-patenttia 454.381, myönnetty Reinfeldille vuonna 1891. Kuitenkin paperin liimaaminen elektrolyyttiseen saostumaan liikkeessä olevan rummun pinnalla aikaansaa muita ongelmia. Niinpä esimerkiksi Miller käyt-

tää nopeasti kovettuvaa muoviliimaa siksi, että käytettävissä on lyhyt aika liiman kovettumiselle ennen poistamista katodilta, jonka täytyy liikkua taloudellisella nopeudella. Tällaisten hartsi-liimojen poistamisen vaikeus muodostaa huomattavan ongelman, jos tällaista Millerin mukaan valmistettua kalvoa olisi käytettävä painettujen piirien elementtien valmistukseen. Millerin mukaan valmistetulla ohuella kuparikerroksella, kun se laminoidaan vaapaalta pinnaltaan toiseen hartsimaiseen substraattiin, tulisi olemaan vähäinen tarttuvuus toiseen tai toiseen substraattiin. Myös jos voitaisiin aikaansaada menetelmä paperin ja ensimmäisen hartsin poistamiseksi valikoivasti ohuen kuparikalvon repeämättä, pitäisi ohuen kuparikalvon pinta puhdistaa ensimmäisen hartsin jäännösten poistamiseksi.

Adam M. Wolskin US-patenttihakemuksessa 354.196, joka on jätetty 25.4.1973 ja jonka nimitys on "Thin Foil", esitettyssä menetelmässä käytetään aivan eri tapaa Millerin ja Reinfeldin esittämän pulman ratkaisemista varten. Hakemuksen mukaisessa menetelmässä käsitellään ohuen kalvon katodista erottamispulmaa käyttämällä kertakäyttökatodia tai tilapäistä alustaa ja jättämällä ohut kalvo alustaan kiinni laminointivaiheen ajaksi, jossa ohut kalvo laminoidaan hartsisubstraatille ja on sen kannattama ennen alkuperäisen alustan poistamista. Tämän aikaisemman keksinnön mukaisessa kalvossa on ultraohut kerros alumiinin kannattamana ja erotettuna siitä välissä olevalla anodisoidulla alumiinioksidikerroksella. Tällaisella yhdistetyllä kalvolla on hyvin toivottuja etuja laminoinnissa sen johdosta, että alumiini ja alumiinioksidi erottuvat puhtaasti laminaatista jättämättä jäännöksiä kuparipinnalle. Lisäksi paksu anodisoitu irrotuskerros mahdollistaa verraten helpon erottamisen, tehden siten ultraohuen kalvon repeytymisvaaran mahdollisimman pieneksi.

Tämän aikaisemman hakemuksen mukainen menetelmä poistaa onnistuneesti ohuen kalvon ohuuteen ja mekaanisen lujuuden puuttumiseen liittyvät pulmat. Kuitenkin kuparin galvanointi alumiinille on rajoitettu kuparigalvanointiliuosten käyttöön, jotka eivät syövytä tai vaikuta haitallisesti alumiinia tai alumiinioksidia olevaan galvanointipintaan. Tilapäinen alumiinialusta on verraten immuuni syöpymiselle kuparifluoboraatti- ja kuparipyrofosfaattigalvanointikylvyissä, mutta ei sovellu käytettäväksi happo/kuparigalvanointi-

kylvyissä tai syanidigalvanoinnissa, sillä happamet tai emäksiset elektrolyytit liuottavat suojaavan alumiinioksidin. Tämän menetelmän kaupallisia näkymiä haittaakin se, että happamet kuparigalvanointikylvyt ovat eniten käytettyjä ja taloudellisesti edullisina pidettyjä useista syistä. Haplo/kuparikylpy mahdollistaa suurempien katodivirran tiheyksien käytön kuin on tavallista syanidi- ja pyrofosfaattigalvanointikylpyjen yhteydessä. Fluoboraattikylvyt vaativat puhdistettua kuparia olevien liukenevien anodien käyttöä ja herkemmän sekä monimutkaisemman galvanointimenetelmän. Kuparin galvanointi happokylvystä antaa kiderakenteen, jota pidetään edullisena käytettäväksi painettuja piirejä varten tarkoitetuissa laminaateissa, sillä se on hartsisubstraattiin paremmin tarttuvaa. Toinen tärkeä etu on se, että happamalla kuparigalvanointikylvyllä saadaan sopiva keino kupariromun talteenottoa ja uudelleen käyttöä varten. Tällaisessa järjestelmässä kupariromu ainoastaan lisätään happokylpyyn. Sitävastoin muissa järjestelmissä kupari on ensin muutettava toiseen suolamuotoon jollakin menetelmällä ennen kuin se voidaan käyttää uudelleen kuparigalvanointikylvyssä. Vaikka jätteiden poisto muodostaa pulman happamissa kuparigalvanointikylvyissä, niin näitä poistopulmia ei pidetä yhtä vakavina kuin muihin yleisesti käytettyihin kuparigalvanointijärjestelmiin liittyviä pulmia.

Niinpä on olemassa puute tällä alalla yhdistetystä kalvosta, jolla on yhdistettyjen alumiini-kuparikalvojen edut, ts. virheetön erotus ohuesta kuparigalvanoimislaminaatista ja joka voidaan valmistaa käyttäen hapanta kuparigalvanoimiskylpyä.

On yleisesti tunnettua, että kuparisulfaatti/rikkihappoelektrolyyttiä ei voida käyttää kuparin galvanointiin sellaisten metallien pinnoille, jotka tulevat syrjäyttämään kuparia liuoksesta. Niinpä alumiini ja sinkki eivät ole tarpeeksi immuuneja toimimaan syöpmistä vastaan sopivina galvanointipintoina happamassa elektrolyytissä ilman erikoiskäsittelyjä. Metallit, kuten kromi, teräs, nikkeli ja lyijy, joita tavallisesti käytetään kuparin galvanointipintoina happamissa systeemeissä, ovat joko liian kalliita käytettäväksi kertakäyttöalustoina tavalla, joka on esitetty edellä mainitussa US-patenttihakemuksessa 354.196, tai ne ovat muuten epäkäytännöllisiä.

DE-kuulutusjulkaisussa 1 100 741 on kuvattu menetelmä, jossa painettujen piirien malleja valmistetaan käyttäen 2-10 μ kuparikerrosta. Ohut kuparikerros muodostetaan irrotusaineella päällystetylle ruostumatonta terästä olevalle kantavalle kerrokselle.

SE-kuulutusjulkaisusta 364 166 tunnetaan menetelmä, missä kantamaton kerros liitetään eristysainekerrokseen painettujen piirien muodostamiseksi. Kantava kerros on alumiinia.

DE-kuulutusjulkaisu 1 106 822 kuvaa menetelmää, missä piirin malli muodostetaan metallia olevalle kantoainekerrokselle. Sen jälkeen, kun piirin malli on liitetty eristysainealustaan, piiriä peittävä metalli poistetaan syövyttämällä.

DE-hakemusjulkaisusta 2 242 132 tunnetaan yhdistetty metallikalvo, jossa itsekantamatonta kuparikerrosta kannattaa alumiini-, sinkki-, sinkkilejeerinki- tai teräskerros.

Tämän keksinnön mukaiselle yhdistetylle metallifoliolle on tunnusomaista se, että kantava kerros on kuparia, joka on sinänsä tunnetulla tavalla päällystetty irrotusainekerroksella, joka jää kuparikerrosten väliin. Tämän keksinnön mukaiselle tavalle yhdistetyn metallifolion valmistamiseksi on tunnusomaista se, että kantavana metallialustana käytetään kuparia ja että irrotusaineena käytetään kromia.

Tämän keksinnön mukaan on aikaansaatu uusi yhdistetty kalvo, jonka muodostaa kuparikalvo tai -alusta, joka on muodostettu elektrolyytisesti saostamalla, toinen kuparikerros, jonka paksuus on itsekantamaton, ja irrotusainetta oleva päällys, joka on sovitettu kuparialustan ja toisen kuparikerroksen väliin. Irrotusalusta tai -kerros on tehty aineesta, joka on suhteellisen kestävä kuparisulfaatti/rikkihappogalvanoimiselektrolyyttiä vastaan ja joka sallii itsekantamattoman kuparikerroksen virheettömän ja helpon erottamisen.

Alusta ohutta kalvoa varten, jonka alustan muodostaa kuparikerros ja sille kerrostettu irrotusainepäällys, mahdollistaa tavan valmistaa ultraohut kerros käyttäen yhtä galvanoimiskylpyä, joka sisältää kuparisulfaatti/rikkihappoelektrolyyttiä.

Eräässä edullisessa sovellutusmuodossa irrotuskerros on kromia ja kromin pinta on "vetypesty" katodisella käsittelyllä vesipitoisessa happoa sisältävässä elektrolyytissä.

Kupari ja irrotusainepääällys muodostavat ultraohuelle kalvolle alustan, joka kannattaa ohutta kalvoa laminoimisprosessin aikana, jota kalvoa käytetään painettujen piirien elementtien muodostamiseksi ja joka antaa irrotuspinnan, joka sallii virheettömän sekä helpon erotuksen mahdollisimman vähin repeämisvaaroin laminaatin muodostamisen jälkeen. Laminaatit valmistetaan kerrostamalla kalvo eristysaineen päälle siten, että ultraohut kerros koskettaa eristysainetta tai substraattia, ja laminoimalla kokonaisuus. Laminoitaessa yhdistetyn kalvon kuparikerros toimii alustana estäen substraatin muovin tunkeutumisen ultraohuen kerroksen läpi.

Niinpä keksinnön eräänä tarkoituksena on aikaansaada kannatettu ultraohut kuparikalvo, joka voidaan kääriä rullaksi.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on aikaansaada yhdistetty kalvo, jonka muodostaa ultraohut kuparikerros ja sen alusta ja joka voidaan laminoida muovisubstraatin päälle ilman muovin läpivuotamista.

Keksinnön vielä eräänä tarkoituksena on aikaansaada yhdistetty kalvo, joka käsittää ultraohuen kuparikerroksen ja sen alustan, jolloin alusta on varustettu irrotuspinnalla, joka on kestävä happoa vastaan ja joka sallii ultraohuen kerroksen helpon poistamisen repeämättä muovisubstraatille laminoimisen jälkeen.

Keksinnön nämä ja muut tarkoitukset sekä edut käyvät lähemmin selville seuraavasta selityksestä ja oheisista patenttivaatimuksista.

Kuten edellä on mainittu, tämän keksinnön mukaan on aikaansaatu yhdistetty kalvo, joka käsittää ultraohuen kuparikerroksen ja sen alustan, joka on varustettu irrotuspinnalla, joka aikaansaa ultraohuen kuparikerroksen virheettömän erottamisen laminoinnin jälkeen. Elektrolyyttisesti muodostettu kuparikalvo tai -alusta, joka muodostaa tämän keksinnön mukaisten yhdistettyjen kalvojen tukikerroksen, aikaansaa korkea-asteisen herkän galvanoismisspinnan ja on hyvin kestävä kupari/happoelektrolyyttejä vastaan. Kupari on myös haluttu aine käytettäväksi tukikerroksena, koska se aikaansaa tarvittavan mekaanisen lujuuden yhdistettyä kalvoa valmistettaessa ja sitä seuraavassa laminoinnissa lopullisia käyttötarkoituksia varten.

Kuparin käyttö alusta- tai tukikerroksena tarjoaa lisäksi huomattavan taloudellisen edun siinä, että se voidaan kierrättää ja käyttää

välittömästi uudelleen kupari/happogalvanoimissysteemissä muuttamatta sitä ensin suolaksi erillisessä prosessissa. Siinä tapauksessa, että kalvoissa kupari on ultraohuena kerroksena, saavutetaan lisäetu siinä, että romu ja leikkuujätteet voidaan kierrättää happogalvanoimiskylpyyn yhdessä poistetun kuparialustan kanssa. Tässä viimeksi mainitussa tapauksessa jäte sisältää pääasiallisesti ainoastaan yhtä metallia, jolloin metallinen irrotuspäällisyys edustaa mitättömän vähäistä epäpuhtautta. Lisäksi kuparin käyttö sekä alustaa että ultraohuita kalvoja varten vähentää kemiallisia ongelmia, joita muuten esiintyy "sekoitetuissa" yhdistetyissä aineissa, kuten on laita, jos alustakerros olisi kuparia ja ultraohut kerros olisi esimerkiksi nikkeliä, kultaa, hopeaa tai sentapaista metallia.

Edelleen ja ehkä kaikkein tärkein etu, joka kuparikalvoalustalla saavutetaan, on se, että sitä on kaupallisesti saatavissa elektrolyyttisesti saostettuna kalvona. On todettu, että metallikalvot, jotka on valmistettu valssaamalla, sisältävät onteloita, aukkoja tai epäyhtenäisyyksiä, jotka muodostavat huomattavan pulman valmistettaessa ultraohuita kalvoja. Epäyhtenäisyydet valssatuissa metallikalvoissa johtuvat hyvin pienistä kaasukuplista metallirakenteissa, joista kalvot valmistetaan. Metallivalanteissa olevat hyvin pienet ontelot pitenevät valssausvaiheessa ja aikaansaavat epäyhtenäisyyksiä, jotka ovat luonteenomaisia tällaisille kalvoille. Valsatut metallipinnat ovat tyydyttäviä valmistettaessa paksuudeltaan tavallisia kalvoja, koska metalli, joka saostetaan elektrolyyttisesti, pyrkii hitsautumaan yhteen valssatun metallisubstraatin katkoksien tai epäyhtenäisyyksien kohdalla. Kuitenkin on havaittu, että valmistettaessa ultraohuita kalvoja elektrolyyttisesti saostetun metallin määrä on riittämätön sallimaan "hitsautumisen" substratissa tällaisten pintaepäyhtenäisyyksien kohdalla. Päinvastoin tähän nähden, elektrolyyttisellä saostuksella valmistetuissa kalvoissa on erittäin tasainen jatkuva pinta ultraohuiden metallikerrosten muodostamista varten.

Elektrolyyttisesti saostettu kuparikalvo alustakerroksena mahdollistaa myöskin suuremman joustavuuden ultraohuen kuparikalvokerroksen pintaominaisuuksissa. Tavallisella elektrolyyttitekniikalla valmistetussa alustakerroksessa on kiiltävä tai mattapinta. Kun ultraohuen kuparikalvon pinta mukautuu alustakerroksen pintaan, ensin mainittua voidaan vaihdella mielen mukaan käyttämällä alusta-

kerroksen kiiltävää tai mattapintaa. Lisäksi mattapinnan laatua voidaan muuttaa mielen mukaan, niin että saadaan himmeydeltään vaihteleva ultraohut kalvo.

Kun kuparia käytetään sekä kantavana kerroksena että ohuena päällystyskerroksena, ei esiinny mitään kemiallisia ongelmia, joita saattaisi syntyä erilaisia aineita käytettäessä. Sen lisäksi sama valmistaja voi valmistaa sekä kantavan kerroksen että ohuen päällyskalvon. Tämä on erityisen merkittävä etu, sillä elektrolyyttinen päällystys on tekniikaltaan vaikea ja vaativa toimenpide. Kun päällystäjä valmistaa itse myös kantavan kerroksen, voidaan kantavan kerroksen laatua valvoa helpommin siten, että se täyttää päällystysvaiheen asettamat vaatimukset.

Kuparisen alustakerroksen sopiva paksuus on noin 30-150 mikronia 30 mikronin vastatessa 28 g:n kuparikalvoa ja 150 mikronin vastatessa 142 g:n kuparikalvoa.

Tämän keksinnön mukainen ultraohut kuparikerros saostetaan elektrolyttisesti ja on itsekantamaton, ts. sen paksuus on korkeintaan noin 12 mikronia. Noin 2-12 mikronia paksuja ultraohuita kuparikerroksia voidaan valmistaa tämän keksinnön mukaan.

Irrotuskerros, joka on sovitettu alustakerroksen ja ultraohuen kerroksen väliin, voi olla mitä tahansa ainetta, joka 1) on riittävän johtavaa ja jonka pinta on riittävän tasaista, jotta ultraohut kuparikerros voitaisiin jatkuvana saostaa sille elektrolyttisesti ja 2) sallii alustakerroksen mekaanisen poistamisen laminaatista ultraohuen kerroksen repeämättä. Sopiviin irrotuskerroksiin kuuluu oksideja ja suoloja, kuten sulfideja, kromaatteja ja sentapaisia. Tällaisista yhdisteistä voidaan tehdä päällysteitä alustan pinnalle joko elektrolyttisesti saostamalla tai yksinkertaisesti upottamalla sopivaan liuokseen. Metallit, kuten kromi, lyijy, nikkeli ja hopea ovat edullisia irrotuskerroksia.

Sulfidi-irrotuskerros voidaan tehdä joko yksinkertaisesti upottamalla alustakalvo vesipitoiseen sulfidiliuokseen tai käsittelemällä sitä elektrolyttisesti sulfidia sisältävässä elektrolyytissä. Erilaisia kuparisulfidin kiteisiä tai amorfisia allotrooppisia muotoja voidaan valmistaa kuparikalvon tai -alustan pinnalle upottamalla se sopivan sulfidin, kuten natriumsulfidin, kaliumsulfidin,

ammoniumsulfidin tai polysulfidien, kuten ammoniumpolysulfidin, jolla on kaava $[\text{NH}_4]_2\text{S}]_n$, vesiliuokseen. Kuparisulfidia voidaan muodostaa kuparisubstraatin pinnalle elektrolyyttisesti saostamalla samanlaisista liuoksista. Vaikka sulfidi-irrotuskerroksia voidaan käyttää tämän keksinnön mukaan, niin tällaisten irrotuskerrosten haittana on se, että sulfidi-irrotuskerroksen kiinnittyminen ei ole valikoivaa substraattiin eikä ohueen metalliin nähden, ja sen tähden irrotuskerroksen irrottaminen aikaansaa peitepinnan, joka on puhdistettava ennen menetelmän seuraavia vaiheita. Tyypillisen sulfidiupotuskylvyn toimintaparametrit on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

Taulukko 1.- Vesipitoinen sulfidiupotuskylpy

	<u>Toiminta-alue</u>	<u>Sopivin</u>
Katodi	28 - 142 g:n Cu-kalvo	57 g:n (60 mikronia) elektrolyyttinen Cu- kalvo
Vesipitoinen kylpykoostumus:		
Natriumsulfidi	0,25-50 g/l	1 g/l
Kylvyn lämpötila	huoneen lämpötila-121°C	huoneen lämpötila
Upotusaika	3 sek. - 3 min.	30 sek.

Upotuskylvyn edellä esitettyjä toimintaparametrejä, koostumusta, lämpötilaa ja upotusaikaa voidaan vaihdella laajoissa rajoissa. Esimerkiksi tietyn paksuinen sulfidipäällisyys voidaan saada upottamalla lyhyeksi ajaksi väkevään kylpyyn tai upottamalla pidemmäksi ajaksi laimeampaan kylpyyn.

Kromaatti-irrotuskerroksia voidaan muodostaa elektrolyyttisesti vesipitoisissa elektrolyyteissä, jotka sisältävät heksavalenttisia kromi-ioneja tai yksinkertaisesti upottamalla samanlaisiin liuoksiin. Sopivia elektrolyyttisiä liuoksia voidaan tehdä liuottamalla veteen kromisuoloja, kuten kromitrioksidia, kaliumdikromaattia, natriumdikromaattia, ammoniumdikromaattia ja kaliumkromaattia. Yleisimmin käytetty yhdiste on kromitrioksidi, joka myöskin tunnetaan nimellä "vedetön kromihappo" ja jota on saatavana kaupallisesti hiutaleina. Lisäaineita, kuten rikkihappoa tai sulfaatteja,

kloorivetyhappoa tai klorideja, typpihappoa tai nitraatteja tai asetaatteja voidaan edullisesti lisätä elektrolyyttiin. Tyypillisen vesipitoisen kromaattikäsittelykylvyn toimintaparametrit on esitetty seuraavassa taulukossa 2.

Taulukko 2 - Tyypillinen kromaattikylpy

	<u>Toiminta-alue</u>	<u>Sopivin</u>
Katodi	28 - 142 g:n Cu-kalvo	57 g:n (60 mikronia) elektrolyyttinen Cu- kalvo
Vesipitoinen elektrolyytti:		
Kromihappo g/l (lask. CrO_3 :na)	3-50	10
Elektrolyytin lämpötila	huoneen lämpö- tila-kiehumis- lämpötila	60°C
Katodivirran tiheys (A/dm^2)	0,11-5,4	2,7
Upotusaika	5 sek.- 5 min.	30 sek.
Anodi	pB levy	Pb/Sb seos

Edellä esitetyllä tavalla muodostetut kromaatti-irrotuspäällysteet ovat vähemmän edullisia kuin metalliset irrotuspäällysteet sen johdosta, että on vaikeata tehdä kromaattipäällyys, joka on riittävän vastaanottava kuparipäällysteeseen nähden mahdollistaakseen ultraohuiden kalvojen muodostamisen ja aikaansaadakseen halutun erottamisen. Hyvin ohuet kromaattikerrokset voivat tehdä ultraohuen kerroksen irrottamisen repeytymättä vaikeammaksi. Toisaalta, mitä paksumpi kromaattipäällyste on, sitä vähemmän kuparipäällystettä vastaanottavaksi kerros tulee.

Kuten aikaisemmin on mainittu, metalliset irrotusaineet, kuten kromi, lyijy, hopea ja nikkeli ovat edullisia käytettäväksi tämän keksinnön mukaisia irrotuskerroksia valmistettaessa. Nämä metallit ovat edullisia irrotusaineita, koska ne kestävät paremmin kalvon käsittelylaitteen hankausta ja niillä saadaan hyvin vastaanottavia galvanointipintoja myöskin galvanoidaessa alustalle äärimmäisen ohuita, esimerkiksi 0,2 mikronia olevia päällysteitä.

Jos on tarkoituksena käyttää happokuparigalvanoimiskylpyä, metallisen irrotuskerroksen on oltava hapon kestävä ja aikaansaatava irrotuspinta, joka tekee mahdolliseksi virheettömän ja helpon erottami-

sen ohuesta kuparikerroksesta laminoinnin jälkeen. Nikkeli, kupari ja lyijy kestävät riittävästi rikkihapon ja kuparigalvanointikylpyjen vaikutuksia, kuten ilmenee niiden verraten alhaisista sijainneista elektromotoorisessa sarjassa. Kromi kestää myöskin happoelektrolyyttien vaikutuksen, koska se tulee passiiviseksi ohuen liukenemattoman kromioksidikerroksen muodostuessa sen pinnalle.

Kromi on edullinen aine irrotuskerroksia varten, koska se erottuu puhtaasti kuparista jättäen likaantumattoman kuparipinnan ja vaatii vähän tai ei lainkaan lisäirrotusainetta. Kromilla on täysin selektiivinen kiinnittyminen kuparisubstraattiin, sillä kuparille elektrolyyttisesti saostettu kromi muodostaa paljon vahvemman sidoksen kuin elektrolyyttisesti saostettu kupari. Sitävastoin, kuten Reinfeldin US-patentissa 454.381 on esitetty, nikkeligalvanointispinta vaatii lisäirrotusaineen, kuten kromaatin käyttöä. Lyijy pyrkii jättämään jälkiä ohuelle metallipinnalle erottamisen jälkeen. Kuparin galvanointiin lyijypinnoille liittyvät ongelmat on esitetty Yatesin US-patentissa 1.978.037.

Kromi-irrotuskerros antaa tyydyttävän erottamisen ohuesta kuparikalvosta myöskin metallialustakerroksella päällysteenä, jonka paksuus on alle 1 mikronia. Paksummatkin kromipäällysteet ovat tyydyttäviä, mutta ovat vähemmän taloudellisia ja niistä aiheutuu haittaa käytettäessä jätettä uudelleen kuparihappokylvyssä.

Ohut tai "leimahdus" -kromipäällyys voidaan muodostaa elektrolyyttisesti saostetun kuparialustan joko kiiltävälle tai mattapinnalle. Saostaminen mattapinnalle antaa ohuen kuparipäällystyslaminaatin, jolla on satiinipinta. Saostaminen elektrolyyttisesti saostetun metallialustan kiiltävälle puolelle antaa ohuen kuparipäällystyslaminaatin, jolla on peilimäinen pinta.

"Leimahdus" -kromipäällyys muodostetaan metallikalvolle tai -alustalle viemällä metallikalvo serpentiinimäisesti minkä tahansa tavallisen kromigalvanointiskylvyn läpi. Kromigalvanointiskylpyjä, jotka sisältävät sekä kromihappoa että rikkihappoa suhteessa kromihappo (laskettuna CrO_3 :na) / rikkihappo 125:1 - 75:1, ovat edullisia, mutta muitakin suhteita ja muitakin elektrolyyttejä voidaan myös käyttää. Kromihapon suuret väkevyydet ja korkeat lämpötilat

pyrkivät vähentämään kylvyn tehokkuutta, mikä on korvattava käyttämällä pidempiä elektrolyytissä oloaikoja ja suurempia katodivirran tiheyksiä. Tyypillisen kromigalvanoimiskylvyn toimintaparametrit on esitetty seuraavassa taulukossa 3.

Taulukko 3 - Tyypillinen kromihappogalvanoimiskylpy

	<u>Toiminta-alue</u>	<u>Sopivin</u>
Katodi	28 - 142 g:n Cu-kalvo	57 g:n (60 mikronia) elektrolyyttinen Cu- kalvo
Vesipitoinen elektrolyytti:		
Kromihappo (g/l) (lask. CrO_3 :na)	150-400	350
H_2SO_4 (g/l)	1,5-4,0	3,5
Elektrolyytin lämpötila	Huoneen lämpö- tila-60°C	27°C
Katodivirran tiheys (A/dm ²)	10,8 - 43,0	13,5
Upotusaika	15 sek.-3 min.	30 sek.
Anodi	Pb	Pb/Sb seos

Pulma, joka voi esiintyä galvanoidessa kuparia kromipinnalle riippuen kylvyn olosuhteista jne, on se, että kromipinta voi hapettua siinä määrin, että tasaisen ultraohuen kuparikerroksen galvanointi sille tulee vaikeaksi. Kromioksidipintapäällisyys, joka antaa kromille tyydyttävän lujuuden happamaan elektrolyyttiin nähden, voi myöskin haitata galvanointia. Tämän johdosta keksinnön mukaan kromipinta voidaan edullisesti puhdistaa ja stabiloida hapettumista vastaan käsittelyllä, jota nimitetään "vetypesuksi", "katodisoinniksi" tai "depassivoimiseksi", jotka ovat eri sanoja kuvaamaan käsittelyä, millä saadaan poistetuksi ainakin osa kromipinnalle itsestään muodostuvasta oksidipäälllysteestä.

Kromipinta voidaan "vetypestä" viemällä kromilla galvanoitu alustakalvo vesipitoisen natriumkloridi-, natriumhydroksidi-, sitruunahappo-, rikkihappo- tai fosforihappoliuoksen läpi. Vesipitoisten fosforihappoliuosten on havaittu olevan erittäin tehokkaita. Vesipitoisessa fosforihappoliuoksessa tapahtuneen elektrolyyttisen käsittelyn jälkeen kromipinnan on havaittu olevan erittäin vastaanotettava kupari/happokylvyissä tapahtuvaan kuparigalvanointiin nähden. Fosforihappo-"vetypesu" -kylvyn toimintaparametrit on esitetty tau-

lukossa 4. Kalvon ja anodin välistä potentiaalia säädetään näkyvän vedyn erottumisen saamiseksi kromipinnassa.

Taulukko 4 - Tyypillinen katodisoimiskylvy

	<u>Toiminta-alue</u>	<u>Sopivin</u>
Katodi	Kromigalvanoitu Cu-kalvo	
Vesipitoinen elektrolyytti:		
H ₃ PO ₄ (g/l)	1-20	5
Elektrolyytin lämpötila	Huoneen lämpötila - kiehumislämpötila	27°C
Kalvo-negatiivinen potentiaali anodiin nähden	2-20 V	7 V
Upotusaika	5 sek.- 3 min.	30 sek.
Anodi	Pb	Pb/Sb seos

Kromilla galvanoitu alustakalvo pestään vedellä ja tehdään sitten katodiseksi ja viedään elektrolyyttisen kuparigalvanointikylvyn läpi, jolloin "kromileimahdus" -kerroksella varustettu puoli galvanoidaan kuparikerroksella, jonka paksuus on noin 2-12 mikronia.

Tämän käsittelyn mukaiset kupari/happoelektrolyytit sisältävät noin 40-100 g/l metallista kuparia, noin 40-130 g/l rikkihappoa ja mahdollisesti pienen määrän luuliimaa. Alan ammattimiehet tietävät, että suuremmat kuparipitoisuudet vaativat korkeampia kylvyn lämpötiloja kuparisulfaatin pitämiseksi liuenneena. Happo/kuparigalvanointikylvyn toimintaparametrit on esitetty seuraavassa taulukossa 5.

Taulukko 5 - Kuparigalvanointiskylvy

	<u>Toiminta-alue</u>	<u>Sopivin</u>
Cu (laskettuna metallisena kuparina)	40-110	100 g/l
H ₂ SO ₄ (g/l)	40-130	70
Luuliima (mg/l)	0-10	4
Lämpötila (C°)	Huoneen lämpötila - 71°C	60
Katodivirran tiheys (A/dm ²)	5,4 - 32,3	13,5
Upotusaika (sek.)	40-250	105
Anodi	Pb	Pb/Sb

Yhdistetyn kalvon kuparipinta voidaan käsitellä elektrolyyttisesti sen tarttumisen parantamiseksi erilaisiin laiminointiaineisiin, joita yleisesti käytetään painettujen piirien suikaleiden tai elementtien valmistuksessa, ja kalvon yhtenäisyyden säilyttämiseksi, mutta käytetty erikoiskäsittely ei kuulu tämän keksinnön puitteisiin ja voidaan käyttää mitä tahansa käsittelyä, joka antaa nodulaarisen tai dendriittisen kuparisen elektrolyyttisen saostuskerroksen kuparin pinnalle.

Tämän keksinnön mukaisessa edullisessa laminoinnissa yhdistetty kalvo pannaan eristävälle hartsisubstraatille siten, että ultraohut kuparipinta on kosketuksessa hartsiaineen kanssa. Kalvon ja substraatin yhdistelmä asetetaan sitten tavalliseen laminointipuristimeen ja saatetaan lämmön ja puristuksen vaikutuksen alaiseksi laminaatin muodostamista varten. Jäähdyttämisen jälkeen kromilla päällystetty alustakerros voidaan kuoria pois, jolloin jää ultraohuella kuparikerroksella päällystetty laminaatti, joka on sopiva painettujen piirien elementtien valmistusta varten.

Käytetään tavallisia laminointipuristimia. Näissä puristimissa on tavallisesti kaksi vastakkaista onttoa laattaa, joiden läpi kierrätetään kuumennus- tai jäähdytysväliainetta. Kuumennusjakson aikana höyryä, esimerkiksi lämpötilassa noin $150-205^{\circ}\text{C}$ olevaa tulistettua höyryä, johdetaan onttojen laattojen läpi käyttäen noin $14-35 \text{ kp/cm}^2$ puristusta, riippuen käytetyn hartsin laadusta ja lasikuidun hartsipitoisuudesta.

Kuten alan ammattimiehille on ilmeistä, tässä laminaatissa käytetty erityinen substraatti vaihtelee riippuen siitä käytöstä, johon laminaatti on tarkoitettu, ja käyttöolosuhteista, joiden alaisena laminaattia tullaan käyttämään. Erityisen sopiviin substraatteihin, jotka soveltuvat käytettäväksi muodostettaessa painettuja piirejä, kuuluvat taipumattomat alustat, kuten teflonilla kyllästetty lasikuitu ("Teflon" on polytetrafluorieteenin tavaramerkki), "Kel-F":llä kyllästetty lasikuitu ("Kel-F" on tiettyjen fluorohiilituotteiden, joihin kuuluvat trifluorokloorieteeni ja tietyt kopolymeerit, tavaramerkki), epoksikyllästetty lasikuitu ja sentapaiset. Taipuisiin substraatteihin kuuluvat polyimidit, kuten sellaiset, jotka tunnetaan kauppanimellä "Kapton" ja "H-Film" (molempia valmistaa DuPont ja ne ovat polyimidihartseja, jotka on valmistettu kondensoimalla pyromelliittistä anhydridiä aromaattisen diamiinin kanssa).

Tämän keksinnön mukaisten laminaattien ultraohut kuparikerros voi olla jonkin verran huokoinen, mutta yhdistetyn tuotteen metallialusta eli kannatinkerros estää hartsin vuotamisen läpi laminoimisvaiheen aikana. Kuten edellä on mainittu, hartsin läpivuotamisesta voisi muuten olla seurauksena hartsia laminaatin kuparipinnalla, mikä vaatisi poistamista ennen muuttamista piiriksi syövyttämällä.

Esimerkki

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän eräässä erityisessä sovellutus-esimerkissä 57 g:n elektrolyyttisesti muodostettu kuparikalvo, jonka paksuus on noin 60 mikronia, johdetaan peräkkäin serpentiinin muodossa neljän elektrolyyttisen kylvyn läpi. Ensimmäisenä kylpynä on kromigalvanoimiskylpy, jossa on lyijy/antimonilevyanodit ja jonka vesipitoinen elektrolyytti sisältää noin 350 g/l kromihappoa ja noin 3,5 g/l rikkihappoa ja joka pidetään lämpötilassa noin 27°C. Kalvon nopeutta sen liikkuesssa kromigalvanoimiskylvyn läpi säädetään siten, että käsittelyn kesto aika kalvon mitä tahansa pintayksikköä kohti on noin 30 sek. Kulkiessaan kylvyn läpi kuparikalvo aikaansaadaan katodiseksi katodivirran tiheyden ollessa noin 13,4 A/dm². Tämä käsittely aikaansaa kuparikalvon toiselle pinnalle noin 0,2 mikronin paksuisen kromiverhouksen muodostumisen.

Kromigalvanoimiskylvyn jätettyään kalvo johdetaan pesuaseman läpi, jossa sitä suihkutetaan vedellä kiinnittyneen elektrolyytin poistamiseksi ja se johdetaan sitten serpentiinin muodossa mahdollisesti toisen elektrolyyttikylvyn läpi, joka sisältää fosforihapon vesiliuosta, lyijy/antimonilevyjen ollessa anodeina. Fosforihapon väkevyys on noin 5 g/l ja elektrolyytin lämpötila on noin 27°C. Noin 7 V:n negatiivinen potentiaali lyijyanodiin nähden johdetaan kalvoon, ja elektrolyyttiin upotuksen kesto aika on noin 30 sek. kalvon jokaista pintayksikköä kohti.

Fosforihappoon tai "vetypestyyn" kylpyyn upottamisen jälkeen kalvo pestään uudelleen ja johdetaan sen jälkeen happo/kuparigalvanoimiskylvyn läpi. Kuparigalvanoimiskylvyn vesipitoinen elektrolyytti sisältää noin 100 g/l metallista kuparia, noin 70 g/l rikkihappoa ja noin 4 mg/l luuliimaa ja kylpy pidetään lämpötilassa noin 60°C. Jälleen kalvo aikaansaadaan katodiseksi lyijy/antimonilevyanodien suhteen, virran tiheyden ollessa noin 13,4 A/dm². Käsittelyaika 105 sek. kalvon pintayksikköä kohti aikaansaa noin 5 mikronin paksuisen ultraohuen kuparikalvon muodostumisen.

Neljäs elektrolyyttikäsittely on valinnainen käsittely, jossa dendriittinen kupari saostetaan elektrolyyttisesti kalvon kuparipinnalle sen tarttuvuuden ja sidoksen parantamiseksi painettujen piirien valmistuksessa käytettyihin substraattiaineisiin nähden. Haluttaessa kalvo voidaan tehdä syöpymisen kestäväksi tavallisella tekniikalla tämän käsittelyvaiheen jälkeen.

Laminaatti muodostetaan saattamalla valmistettu yhdistetty kalvo epoksi-kyllästetylle lasikuidulle ultraohuen kuparipinnan ollessa kosketuksessa epoksi-lasisubstraatin kanssa. Sitten kokonaisuus sijoitetaan tavalliseen laminointipuristimeen ja saatetaan kuumentavan puristusjakson alaiseksi, jossa tulistettua höyryä lämpötilassa 170°C johdetaan laminointipuristimen onttojen levyjen läpi ja käytetään painetta 32 kp/cm^2 . Laminaatin ollessa vielä kuuma vettä johdetaan huoneen lämpötilassa onttojen laminointilevyjen sisään laminaatin jäähdyttämiseksi. Laminaatti poistetaan puristimesta 20 minuutin jäähdyttämisen jälkeen, minkä jälkeen kromigalvanoitu kuparialusta kuoritaan pois ohuen kuparipäällysteisen laminaatin valmistamiseksi syövytystä jne. varten painettujen piirielementtien valmistamiseksi.

Tämä keksintö voi vaihdella yksityiskohdiltaan poikkeamatta keksinnön suojapiiristä. Niinpä esitetyt sovellutusmuodot on tarkoitettu kaikissa suhteissa havainnollistamaan keksintöä patenttivaatimusten puitteissa, mutta ei sitä rajoittamaan.

Patenttivaatimukset

1. Yhdistetty metallifolio, joka käsittää paksuudeltaan itsekantamattoman, elektrolyyttisesti saostetun kuparikerroksen ja metallia olevan kantavan kerroksen, t u n n e t t u siitä, että kantava kerros on kuparia, joka on sinänsä tunnetulla tavalla päällystetty irrotusaineekerroksella, joka jää kuparikerrosten väliin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistetty metallifolio, t u n n e t t u siitä, että irrotusaine on kromia.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen yhdistetty metallifolio, t u n n e t t u siitä, että irrotusaine on depassivoitua kromia.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen yhdistetty metallifolio, t u n n e t t u siitä, että irrotusaine on saatettu vetypesun alaiseksi kromin pinnalla olevan oksidipäällysteen poistamiseksi ainakin osittain.
5. Tapa valmistaa jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaista yhdistettyä metallifoliota siten, että saostetaan elektrolyyttisesti paksuudeltaan itsekantamaton kuparikerros sähköä johtavan metallifolioalustan päälle yhdistetyn metallifolion muodostamiseksi, jolloin alustan pinnalla, jonka päälle kupari saostetaan, on sellaista ainetta oleva päällyste, joka tulee sallimaan kuparin irtoamisen alustasta repeämättä, t u n n e t t u siitä, että kantavana metallialustana käytetään kuparia ja että irrotusaineena käytetään kromia.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että ennen kuin kuparikerros saostetaan elektrolyyttisesti kromi-irrotusaineen päälle, kromi ainakin osittain depassivoidaan.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että depassivoiminen suoritetaan saattamalla irrotusaineella päällystetty kuparifolioalusta vesipitoisen happaman liuoksen läpi ja että kuparifolioalusta tehdään riittävän katodiseksi vedyn kehittämiseksi sen pinnassa.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että happamana liuoksena on fosforihappoliuos.

Patentkrav

1. Sammansatt metallfolie innehållande ett elektroutfällt kopparskikt av en tjocklek som ej är självbärande och ett bärande skikt av metall, k ä n n e t e c k n a d därav, att det bärande skiktet är koppar, som på i och för sig känt sätt är belagt med ett släppmedelsskikt, som förblir mellan kopparskikten.
2. Sammansatt metallfolie enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att släppmedlet är krom.
3. Sammansatt metallfolie enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a d av att släppmedlet är depassiverad krom.
4. Sammansatt metallfolie enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a d av att släppmedlet har underkastats vätvättning för att avlägsna åtminstone en del av oxidbeläggningen på ytan hos kromen.
5. Sätt att framställa en sammansatt metallfolie enligt något av patentkraven 1-4 sålunda, att man elektroutfäller ett kopparskikt i en icke-självbärande tjocklek över ett elektriskt ledande metallfolieunderlag för att bilda en sammansatt metallfolie, varvid ytan hos underlaget över vilket kopparn utfälles har en beläggning av ett ämne som kommer att tillåta släppning av kopparn från underlaget utan sönderslitning, k ä n n e t e c k n a t därav, att som bärande metallunderlag användes koppar och att som släppmedel användes krom.
6. Sätt enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a t av att före elektroutfällning av kopparskiktet på kromsläppmedlet, kromen åtminstone delvis depassiveras.
7. Sätt enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t av att depassiveringen genomföres genom att man bringar kopparfolieunderlaget belagt med släppmedlet genom en vattenhaltig sur lösning och att folieunderlaget göres tillräckligt katodiskt för att föranleda väte att utvecklas vid dess yta.
8. Sätt enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a t av att den sura lösningen är en fosforsyralösning.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 242 132 (H 01 B 5/14).

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 364 166 (H 05 k 3/02).

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 100 741 (H 01 b),
1 106 822 (H 01 b).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 293 109 (161-166), 2 433 441 (204-13).