



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 669 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 25 D 5/56
C 08 J 7/12
C 08 J 5/24
H 05 K 3/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 25 D / 343 977 8
(31) P3931003.5
P3940565.6

(22) 12.09.90
(32) 14.09.89
05.12.89

(44) 16.01.92
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) Bressel, Burkhard, Dr.; Meyer, Heinrich, Dr. Dr.; Meyer, Walter; Gedrat, Klaus, DE
(73) SCHERING AKTIENGESellschaft, W - 1000 Berlin 65, DE
(74) Schering AG, Gewerblicher Rechtsschutz, Müllerstraße 170-178, PF 65 03 11, W - 1000 Berlin 65, DE

(54) Verfahren zur direkten Metallisierung von Leiterplatten

(55) Verfahren, direkt; Metallisierung; Leiterplatten, horizontal; Durchlaufanlage; Elektrolyte; Oxidationsmittel;
Polymerer

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Metallisierung von Leiterplatten, vorzugsweise in einer horizontal arbeitenden Durchlaufanlage, unter Auslassung außerstromloser Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß eine multifunktionelle Adsorptionsschicht selektiv auf den nichtleitenden Stellen der Leiterplatten erzeugt wird, welche ein Oxidationsmittel zu adsorbieren und/oder in Poren zu speichern vermag oder selbst ein Oxidationsmittel darstellt, die dann mit solchen Monomeren zur Reaktion gebracht wird, die zur Bildung leitfähiger Polymerer befähigt sind, worauf galvanisch metallisiert wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur direkten Metallisierung von Leiterplatten, vorzugsweise in einer horizontal arbeitenden Durchlaufanlage, unter Auslassung außenstromloser Elektrolyte, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine multifunktionelle Adsorptionsschicht selektiv auf den nichtleitenden Stellen der Leiterplatte erzeugt wird, welche unter anderem als Oxidationsmittel dienen kann oder ein Oxidationsmittel zu adsorbieren und/oder in Poren zu speichern vermag, die dann mit solchen Monomeren zur Reaktion gebracht wird, die zur Bildung leitfähiger Polymerer befähigt sind, worauf galvanisch metallisiert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erzeugung dieser multifunktionellen Adsorptionsschicht derart erfolgt, daß als Oxidationsmittel Permanganat verwendet wird und daß die gebildeten schwerlöslichen Manganoxide oder -hydroxide nicht entfernt werden, sondern als Oxidationsmittel für den nachfolgenden Reaktionsschritt dienen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erzeugung dieser multifunktionellen Adsorptionsschicht derart erfolgt, daß z. B. durch Quellen oder mikroporöses Aufrauen der Harzoberfläche diese so verbreitet wird, daß sie als Speichermedium für ein Oxidationsmittel, wie z. B. Permanganat oder Chromat/Dichromat dienen kann, und daß die Stabilisierung des Oxidationsvermögens durch einen nur 1–10 sec dauernden Spül-, Schwall-, Saug- oder Sprühprozeß vorzugsweise in Horizontaltechnik erfolgt, der gewährleistet, daß im Zuge der anschließenden Reaktion leitfähiges Polymer selektiv nur auf den nichtleitenden Stellen gebildet wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung des Monomeren mit den adsorbierten beziehungsweise eingeschlossenen Oxidationsmitteln dadurch erfolgt, daß durch die Säure überschüssige Reaktionsmittel oder unreaktierte Anteile entfernt werden, und daß durch die oxidierende Wirkung des gespeicherten Oxidationsmittels und die aus der gebildeten Mn(IV)-Schicht entstehenden Oxidationsmittel im sauren Bereich eine vollständige Umsetzung von Monomer zu leitfähigem Polymer erreicht oder begünstigt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur direkten Metallisierung von Leiterplatten in einer horizontal arbeitenden Durchlaufanlage, die üblicherweise zur Bohrlochbehandlung von Basismaterialien unter Zuhilfenahme von vorzugsweise Permanganat benutzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich die für die Einhaltung der sich an die Permanganatbehandlung anschließenden Prozesse so beschleunigen lassen und daß die zur Bohrlochwandreinigung erforderliche Behandlung und der sich daran anschließende direkte Metallisierungsprozeß in einer Moduleinheit, deren Geschwindigkeit veränderbar ist, verwirklicht werden läßt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Metallisierung von Leiterplatten, vorzugsweise in einer horizontal arbeitenden Durchlaufanlage, unter Auslassung außenstromloser Elektrolyte unter Auslassung stromloser Elektrolyte.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Bohrlochmetallisierung von Leiterplatten werden überwiegend außenstromlose Kupferelektrolyte zur Erzeugung dünner elektrisch leitender Schichten auf den isolierenden Flächen, die anschließend durch galvanische Cu-Abscheidung auf die gewünschte Schichtdicke verstärkt werden.

Neben einer Reihe von Vorteilen, wie gleichmäßige Schichtdicke und guter Haftung sowohl auf dem nichtleitenden Basismaterial als auch auf den Kupferinnenlagen und der Kupferdeckfolie gibt es auch eine Reihe von Nachteilen:

Das Verfahren ist aufwendig, denn die Bohrlochwandung muß zunächst nach der Reinigung durch Edelmetallkeime katalytisch aktiviert werden. Außerdem ist zum störungsfreien Betrieb der stromlosen Bäder ein hoher Überwachungsaufwand nötig, sie enthalten meist Formaldehyd, das gesundheitsschädlich ist und die Entsorgung dieser Bäder ist wegen des Komplexbildnergehaltes problematisch.

Wegen dieser Nachteile hat es nicht an Versuchen gefehlt, die außenstromlose Bohrlochmetallisierung zu ersetzen. Der Ersatz bedeutet in jedem Fall aber das Erzeugen einer elektronenleitenden Zwischenschicht auf dem isolierenden Basismaterial, auf der dann das zur Durchkontaktierung erforderliche Kupfer elektrolitisch abgeschieden werden kann. Nach dem Stand der Technik werden derzeit für solche Zwischenschichten A und Schichten aus edelmetallhaltigen Mischoxiden oder Hydroxiden, z. B. Sn-stabilisierende Pd-Kolloide verwendet. Außerdem wird über leitfähige Polymere berichtet, durch die auf nichtleitenden Oberflächen Elektronenleitung erzeugt werden kann.

Die europäische Anmeldung Nr. 0206133 vom 11. 06. 1986 beschreibt leitende Oberflächenfilme vom Polypyrroltyp, die europäische Anmeldung Nr. 0152632 vom 28. 12. 1984 beschreibt poröse leitfähige Überzüge vom Chinondiimin-Typ. In der deutschen Offenlegungsschrift 3321281 wird ein Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit imprägnierbarer Materialien beschrieben, das leitfähige System ist hier oxidiertes Polypyrrol.

Die nach dem Stand der Technik erzeugten elektronenleitenden Zwischenschichten müssen jedoch zusätzliche Anforderungen erfüllen, bevor sie zur Durchkontaktierung von Leiterplatten eingesetzt werden können.

1. Es muß ein stabiler Haftverbund zwischen dem Basismaterial (vorzugsweise glasfaserverstärktes Epoxid) und der galvanisch abgeschiedenen Metallschicht, vorzugsweise Kupfer, entstehen.
2. Durch Aufbringen der Zwischenschicht darf keine Beeinträchtigung der Haftung der galvanisch abgeschiedenen Metallschicht und schon vorhandener Kupferflächen erfolgen.

Alle bisher bekannt gewordenen nichtmetallischen Leitschichten, die stromlos abgeschiedenes Kupfer ersetzen sollen, können die Forderung 2. nicht erfüllen, das heißt, die elektronenleitenden Zwischenschichten müssen selektiv vom metallischen Kupfer restlos entfernt werden. Selbst geringe Rückstände von Edelmetallkeimen, die auf der Cu-Schicht adsorbiert sind, führen zu einer starken Beeinträchtigung des Gefüges von anschließend aufgetragenen, elektrolytischen Metall- beziehungsweise Cu-Schichten, zumindest im Grenzschichtbereich.

Diese Notwendigkeit einer selektiven Entfernung der leitfähigen Zwischenschichten stellt einen gravierenden Verfahrensnachteil dar, denn das selektive Ablösen erfordert die perfekte Beherrschung von schwierigen Ätzvorgängen, denn sonst besteht die Gefahr, daß die Zwischenschicht auch an den erwünschten Stellen ebenfalls angegriffen, beschädigt oder davon sogar entfernt wird.

Ziel der Erfindung

Nach dem erfindungsmäßigen Verfahren lassen sich also die Nachteile der bekannten Metallisierungsverfahren bei der Leiterplattenherstellung vermeiden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsmäßigen Verfahrens besteht darin, daß die zur Haftvermittlung und oxidativen Polymerisation verwendete Schicht im Zuge der Permanganat-Bohrlochreinigung ohnehin entsteht, so daß auf einen weiteren Verfahrensschritt, das heißt auf die Entfernung von Braunstein zusätzlich verzichtet werden kann.

Grundsätzlich sind natürlich auch andere oxidische Haftsichten einsetzbar, die in der Lage sind, Oxidationsmittel in ausreichendem Umfang zu adsorbieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es daher, sowohl die Verfahrensschritte der katalanischen Aktivierung der Bohrlöcher als auch die stromlose Beschichtung derselben mit dem außerstromlosen Cu-Elektrolyten zu eliminieren und darüber hinaus zu gewährleisten, daß das elektronenleitende Polymer selektiv nur auf den isolierenden Flächen, nicht aber dem Metall abgeschieden wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur direkten Metallisierung von Leiterplatten, vorzugsweise in einer horizontal arbeitenden Durchlaufschlange, unter Auslassung außerstromloser Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß eine multifunktionelle Adsorptionsschicht selektiv auf den nichtleitenden Stellen der Leiterplatte erzeugt wird, welche unter anderem als Oxidationsmittel dienen kann oder ein Oxidationsmittel zu adsorbieren und/oder in Poren zu speichern vermag die dann mit solchen Monomeren zur Reaktion gebracht wird, die zur Bildung leitfähiger Polymerer befähigt sind, worauf galvanisch metallisiert wird.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsmäßigen Verfahrens zeichnen sich dadurch aus, daß

- die Erzeugung dieser multifunktionellen Adsorptionsschicht derart erfolgt, daß als Oxidationsmittel Permanganat verwendet wird und daß die gebildeten schwerlöslichen Manganoxide oder -hydroxide nicht entfernt werden, sondern als Oxidationsmittel für den Reaktionsschritt dienen.
- die Erzeugung dieser multifunktionellen Adsorptionsschicht derart erfolgt, daß z. B. durch Quellen oder mikroporöses Aufrauen der Harzoberfläche diese so vorbereitet wird, daß sie als Speichermedium für ein Oxidationsmittel, wie z. B. Permanganat oder Chromat/Dichromat dienen kann, und daß die Stabilisierung des Oxidationsvermögens durch einen nur 1–10 sec dauernden Spül-, Schwall-, Saug- oder Sprühprozeß vorzugsweise in Horizontaltechnik erfolgt, der gewährleistet, daß im Zuge der anschließenden Reaktion leitfähiges Polymer selektiv nur auf den nichtleitenden Stellen gebildet wird.
- die Umsetzung des Monomeren mit den adsorbierten beziehungsweise eingeschlossenen Oxidationsmitteln dadurch erfolgt, daß durch die Säure überschüssige Reaktionsmittel oder unreaktierte Anteile entfernt werden, und daß durch die oxidierende Wirkung des gespeicherten Oxidationsmittels und die aus der gebildeten Mn (IV) Schicht entstehenden Oxidationsmittel im sauren Bereich eine vollständige Umsetzung von Monomer zu leitfähigem Polymer erreicht oder begünstigt wird.

Da erfindungsmäßige Verfahren zur direkten Metallisierung von Leiterplatten in einer horizontal arbeitenden Durchlaufschlange, die üblicherweise zur Bohrlochbehandlung von Basismaterialien unter Zuhilfenahme von vorzugsweise Permanganat benutzt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß sich die für die Einhaltung der sich an die Permanganatbehandlung anschließenden notwendigen Verweilzeiten für die nachfolgenden Prozesse so beschleunigen lassen und daß die zur Bohrlochwandreinigung erforderliche Behandlung und der sich daran anschließenden direkten Metallisierungsprozeß in einer Moduleinheit, deren Geschwindigkeit veränderbar ist, verwirklicht läßt.

Verfahrensbeschreibung 1

1. Nach dem erfindungsmäßigen Verfahren wird der an sich bekannte Permanganat-Desmear-Prozeß dazu benutzt, um eine multifunktionale Adsorptionsschicht selektiv auf den nichtmetallisierten Oberflächen von Leiterplatten, insbesondere von Bohrlöchern, zu erzeugen.

Die Mehrfachfunktion der Adsorptionsschicht ist durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- a) Hydrophilisierung und Erhöhung der Benetzbarkeit der Oberfläche durch polare Moleküle, insbesondere Wasser.
- b) Oxidationsmittel in einem nachfolgenden Verfahrensschritt.
- c) Benetzbarkeit für das Monomere, aus dem das leitfähige Polymer gebildet wird.

Die Erzeugung der multifunktionalen Adsorptionsschicht kann in besonders einfacher Weise durch den an sich bekannten Permanganatprozeß zur Bohrlochreinigung erfolgen, der aber durch folgende erfindungsmäßige Veränderung gekennzeichnet ist:

1. Die bei der Bohrlochreinigung gebildeten unlöslichen Mangan(IV)-Verbindungen werden nicht entfernt.
2. Nach dem Spülen wird mit Pyrrol oder einer anderen monomeren Vorstufe eines leitfähigen Polymers (zum Beispiel ein anderer 5-Ring-Heterocyclus oder Anilin), das vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, behandelt. Auch wäßrige Lösungen organischer Lösungsmittel, die das Monomer enthalten, können verwendet werden. Eine Variante des erfindungsmäßigen Verfahrens besteht darin, gasförmiges Monomer einzusetzen. Als Oxidationsmittel wirken die Mangan(IV)-Verbindungen der multifunktionalen Schicht gegebenenfalls in den Poren noch zurückgebliebene Rest des Permanganations.
3. Der Transport innerhalb weniger Sekunden (typischerweise 5–10 sec) zum nächsten Aktivbad wird durch die Horizontaltechnik ermöglicht. Die die Mangan(IV)-Schicht benetzende Monomerlösung hat dadurch keine Zeit, aus den Bohrungen zu fließen bzw. im unteren Teil der Bohrungen zusammenzulaufen. Zusätzlich wird ein Abfließen durch die bei waagerechter Arbeitsweise horizontal verlaufenden Bohrriefen erschwert. Dadurch werden im späteren Verfahrensschritt gut leitende Polymere erhalten, die schließlich zu einer fehlerfreien Metallisierung führen. Bei Verwendung einer konventionellen Vertikalanlage würde das nachfolgende Aktivbad nicht schnell genug erreicht, und die Monomerlösung würde im unteren Bereich der Bohrungen zusammenfließen. Dadurch wäre im oberen Teil zu wenig Monomer vorhanden und im unteren zu viel. Es würden im späteren Verfahrensschritt nur schlecht leitende Polymerschichten gebildet, die schließlich zu einer mangelhaften Metallisierung führen würden.
4. Die vollständige Polymerisation geschieht erfindungsgemäß durch Behandeln der mit Mangan(IV)-Verbindungen belegten und mit Monomer benetzten Oberfläche mit Säure, vorzugsweise mit Schwefelsäure. Die Behandlung mit Säure hat aber zusätzliche Aufgaben. Es wird überschüssiges unreaktiertes oder nur teilweise reagiertes Pyrrol wirkungsvoll entfernt. Gleichzeitig wirken Mn(IV)-Verbindungen in saurer Lösung als Oxidationsmittel und dienen somit zusammen mit den H⁺-Ionen der Säure der vollständigen Überführung der Polymerschicht in den elektronenleitenden Zustand.
5. Anschließend kann direkt mit einem elektrolytisch abscheidbaren Metall, vorzugsweise aus einem sauren Cu-Elektrolyten Kupfer bis zur gewünschten Endsichtdicke verstärkt werden.

Die technische Realisierung benötigt für den Verfahrensschritt 3. kurze und wohl definierte Transportzeiten. Dieses läßt sich besonders geeignet im horizontalen Durchlaufverfahren erreichen.

Weiterer Vorteil der Horizontaltechnik:

Keine Pyrrolkontaminationen der Umgebung. Dies ist besonders wichtig, weil die monomeren Vorstufen einen relativ hohen Dampfdruck aufweisen.

Verfahrensbeschreibung 2

1. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden an sich bekannte Verfahren benutzt, um durch Quellen, Aufrauhern ect. eine multifunktionale Adsorptionsschicht selektiv auf den nichtmetallischen Oberflächen von Leiterplatten, insbesondere von Bohrlöchern, zu erzeugen.

Die Mehrfachfunktion der Adsorptionsschicht ist durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- a) Hydrophilisierung und Erhöhung der Benetzbarkeit der Oberfläche durch polare Moleküle, insbesondere Wasser.
 - b) Adsorption von Oxidationsmittel beziehungsweise Einschluß desselben in ausreichender Menge, das in einem nachfolgenden Verfahrensschritt benötigt wird.
 - c) Adsorption des Monomeren, aus dem das leitfähige Polymer gebildet wird.
2. Die Erzeugung der multifunktionalen Adsorptionsschicht kann in besonders einfacher Weise, durch an sich bekannte Verfahren, wie z. B. Quellen in organischen Lösungsmitteln oder mikroporöse Aufrauhung durch z. B. Chromschwefelsäure, erfolgen.
 - a) Nach dem Spülen wird die Leiterplatte mit der Oxidationslösung in Kontakt gebracht.
 - b) Der dem Oxidationsprozeß nachgeschaltete Spülvorgang wird mittels Horizontaltechnik sehr kurz (1–10 sec) gehalten, um das in der Adsorptionsschicht adsorbierte, beziehungsweise in den Poren vorhandene Oxidationsmittel, nicht auszulaugen, andererseits aber überschüssiges, insbesondere auf den Metallflächen anhaftendes Oxidationsmittel zu entfernen.

Die technische Realisierung des Verfahrens benötigt für die Verfahrensschritte 1. und 2. kurze und wohldefinierte Reaktionszeiten. Dieses läßt sich besonders geeignet in horizontalen Durchlaufverfahren mit Zwangsdurchflutung der Bohrlöcher (Schwallen, Saugen, Sprühen) und Kombinationen erreichen.

a) Weitere Vorteile der Horizontaltechnik:

Keine Pyrrolkontaminationen der Umgebung, besonders wichtig, weil die monomeren Vorstufen einen relativ hohen Dampfdruck aufweisen.

b) Kompakt b) Bauweise der Anlagenmodule durch kurze Verweildauer (kostengünstige Lösung).

Horizontale Durchlaufanlagen für die Metallisierung von Leiterplatten der bekannten Technik werden durch die Aneinanderreihung verschiedener Behandlungsmodule hergestellt.

Die Einzelmodule werden mit den für die Prozeßfolge notwendigen Chemikalien und/oder Spülbädern beschickt. Solche Anlagen für den konventionellen Prozeß sind beispielsweise 25 m lang und mit einem sehr aufwendigen Transportsystem ausgestattet und benötigen einen erheblichen Raumbedarf. Die Länge derartiger Anlagen wird durch die Behandlungsdauer beim Durchlauf von Leiterplattensubstraten bestimmt, die dem Metallisierungsprozeß angepaßt sein müssen.

So ergibt sich beispielsweise eine Anlagenlänge nach dem heutigen Stand der Technik von minimal 25 m, die im wesentlichen nach dem derzeitigen Kenntnisstand durch Prozeßchemikalien bedingt sind, die durch ihre Sauerstoffempfindlichkeit nicht nur umständlich, sondern auch nur sehr kostenaufwendig in derartigen Anlagen eingesetzt werden können; geschweige denn von ihren hohen Umweltbelastung. Außerdem erfordert dieser Prozeß eine sehr exakte Überwachung und Kontrolle.

Derartige Anlagen haben, wie bereits erwähnt, einen Platzbedarf von etwa 25 m, bei einer Bearbeitungskapazität von 25 m²/Std. Der Wartungsaufwand derartiger Anlagen ist relativ groß. Es bestand darum die Notwendigkeit, eine wirtschaftlich und technisch vertretbare Verkürzung solcher horizontaler Durchlaufanlagen und Fertigungsprozesse anzustreben.

Eine in der EP-Anmeldung 0206133 aufgeführte Methode zur Metallisierung von Kunststoffen erwies sich nach flüchtiger Betrachtung und im Laborbetrieb zunächst als sehr brauchbar. Die Übertragung der Herstellungsmethode auf die bekannte vertikale Großanlage erwies sich jedoch als nicht durchführbar, da die an die oben genannte Methode gebundenen kurzen, prozeßrelevanten Behandlungs- bzw. Transportzeiten durch die sehr aufwendigen und schwer zu handhabenden Beschickungsmechaniken (Warenträger) nicht erzielt werden konnten.

So sind z. B. Behandlungs- und Transportzeiten von etwa 10 sec. Dauer für eine sichere Prozeßführung notwendig. Um dieses zu erreichen, wurde die Technik einer Hochgeschwindigkeitsbenetzungseinrichtung, bestehend aus einer stehenden Welle oder Schwalldüsen vorgeschlagen, die die erwünschte, notwendige verkürzte Benetzung in einer horizontalen Durchlaufanlage ermöglicht. Derartige Hochgeschwindigkeitsanlagen in der Horizontaltechnik sind z. B. in ähnlicher Form aus dem Bereich der Lackauftragungstechnik hinreichend bekannt.

Durch die Anwendung dieses Verfahrens verkürzt sich die Länge einer horizontalen Durchlaufanlage um etwa 15 m. Dadurch ergibt sich eine seit Jahren gewünschte Möglichkeit, eine Permanganatvorbehandlungslinie der Metallisierungseinrichtung vorzuschalten, die eine Verknüpfung der Prozeßschritte in üblicher Weise ermöglicht. Dies ist besonders günstig, da die Permanganatbehandlung nicht nur der Bohrlocheinrichtung dient, sondern auch als notwendige Vorstufe für den sich anschließenden Metallisierungsprozeß zu sehen ist.

Das Verfahren beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Erzeugung leitender Schichten in Bohrlochern, es kann selbstverständlich auch zur Metallisierung von isolierenden Oberflächen beliebiger Geometrie verwendet werden, d. h. auch zur Flächenmetallisierung und zur Erzeugung von Leiterzügen. Es gewährleistet nicht nur eine gute Haftung des galvanisch abgeschiedenen Kupfers auf dem organischen Substratmaterial, sondern auch auf der Glasfaser.

Darüber hinaus können zur galvanischen Verstärkung auch andere für die technische Anwendung geeignete Metalle, wie Nickel, Zinn, Zinn/Blei-Legierung oder Gold verwendet werden. Neben den hauptsächlich verwendeten Epoxid-Leiterplatten (FR 4) können natürlich auch andere Leiterplatten sowie Multilayer, die aus verschiedenen faserverstärkten und nicht faserverstärkten Polymeren bestehen und auch solche mit metallischen Innenlagen verarbeitet werden. Solche Materialien sind Polyimid, Polyetherimid, Polyethersulfon usw.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1 (Durchmetallisierung in horizontaler Durchlaufanlage)

- 1.0 1 min ätzen in Persulfat-Schwefelsäure (80 g/l H₂SO₄, 120 g/l Na-Persulfat), RT, Sprühdüsen
- 1.1 Transport, ca. 10 s
- 2.0 1 min Schwallspülung
- 2.1 Transport, ca. 10 s
- 3.0 2 min Queller (Vorschub 0,7 m/min; Modulänge 1,40 m), 70°C, Schwalldüse, Ultraschall-unterstützt.
- 3.1 Transport, ca. 10 s
- 4.0 1 min Schwallspülung
- 4.1 Transport, ca. 10 s
- 5.0 2 min KMnO₄-Behandlung (Vorschub 0,7 m/min; Modulänge 1,40 m. Elektrolytzusammensetzung 60 g/l KMnO₄, 60 g/l NaOH, 70°C, Schwalldüsen
- 5.1 Transport, ca. 10 s
- 6.0 1 min Schwallspülen
- 6.1 Transport, ca. 10 s
- 7.0 20 s Aktivierung (Vorschub 0,7 m/min, Modulänge 35 cm, Elektrolyt: 10% Pyrrol, 30% N-Methylpyrrolidon, Rest Wasser), RT, stehende Welle
- 7.1 Transport 5–10 s (Transportweg ca. 10 cm vom Aktivator zum nächsten Bad, Vorschub 0,7 m/min).
- 8.0 30 s Säurebehandlung (Vorschub 0,7 m/min, Modulänge 35 cm, Elektrolyt 300–350 g/l H₂SO₄).
- 8.1 Transportzeit, ca. 10 s
- 9.0 1 min Schwallspülung
- 9.1 Transport, ca. 20 s
- 10.0 1 min Dekapierung (180 g/l H₂SO₄), RT, stehende Welle
- 10.1 Transport, ca. 10 s
- 11.0 5 m Anschlagsverkupferung (Elektrolysezeit 2 min, 30 s 10 A/dm²), RT
- 11.1 Trocknung, ca. 1 min.

Bemerkungen zum 1. Verfahrensbeispiel:

Das Arbeiten mit einer horizontalen Durchlaufanlage führt im Vergleich zur konventionellen, vertikalen Tankanlage zu folgenden Vorzügen, die eine sichere Durchmetallisierung zum Teil erst möglich machen:

- Durch bessere Durchflutung der Bohrungen in der Horizontalanlage wird die Behandlungszeit der Verfahrensschritte 3.0 und 11.0 in etwa halbiert, die des Verfahrensschrittes 5.0 sogar um das 15fache verkürzt.
- Durch die bessere Kapselung der Horizontalanlagen wird die Verschmutzung der Arbeitsräume verhindert. Bei konventionellen Tankanlagen kommt es durch die hohe Verdunstungsrate des Pyrrols auch bei guter Absaugung zu schwarzer Polypyrrol-Bildung auf allen sauren Oberflächen.
- Durch kurze Transportzeiten (ca. 10s) kann der Aktivator nach Verfahrensschritt 7.0 im Bohrloch nicht zusammenlaufen. Dadurch werden im Verfahrensschritt 8.0 gleichmäßige leitende Polypyrrolschichten gebildet, die im Verfahrensschritt 11.0 zu fehlerfrei metallisierten Bohrungen führen. Ein Zusammenfließen der im Verfahrensschritt 7.0 aufgetragenen Aktivator-Lösung wird auch durch die horizontal verlaufenden Bohrriefen erschwert.
In konventionellen Tankanlagen fließt der Aktivator durch die längeren Transportzeiten (ca. 30s) im unteren Bereich der Bohrhülse zusammen. Deshalb werden hier ausreichend leitende Polypyrrol-Schichten nur im unteren Teil der Bohrungen gebildet.
Das beschriebene Verfahren würde in konventionellen Tankanlagen daher nur zu mangelhaft metallisierten Bohrungen führen und wäre für die Leiterplattenherstellung nicht zu gebrauchen.
Ein Zusammenfließen der Aktivator-Lösung wird hier durch die nun vertikal verlaufenden Bohrriefen nicht erschwert.

Beispiel 2

Eine 35 cm × 18 cm große Platte aus kupferkaschiertem FR-4-Epoxyd-Basismaterial wurde zugeschnitten und zum Herstellen einer Leiterplatte mit metallisierten Lochwandungen wie folgt behandelt:

1. Herstellen der Lochungen
2. 30 sec reinigen in einer wäßrigen Lösung von Natrium-Peroxodisulfat (120 g/l) und H₂SO₄ – (70 g/l)
3. 2 min 30 sec quellen in handelsüblicher Quellschlamm-Lösung (70 °C), nachfolgend 1 min spülen in Wasser
5. 2 min, 30 sec behandeln mit wäßriger alkalischer Permanganat-Lösung, enthaltend
KMnO₄ 60 g/l
NaOH 60 g/l (70 °C)
6. Kurz spülen in Wasser
7. 10 sec behandeln in wäßriger Monomerlösung, enthaltend
30 Gew.-% N-Methylpyrrolidon
10 Gew.-% Pyrrol
Rest Wasser
8. 10 sec behandeln in wäßriger Schwefelsäure-Lösung, enthaltend
300 g/l H₂SO₄
9. 1 min spülen in Wasser
10. 1 min dekapieren
11. 6 min 30 sec galvanisch verkupfern im handelsüblichen sauren Bad, Stromdichte 4 A/dm²
12. 1 min spülen in Wasser
13. Trocknen, Maskendruck
14. Galvanische Verkupferung der nicht von der Maske abgedeckten Bereiche in einem handelsüblichen Bad für eine Zeitspanne, die ausreicht, um die erwünschte Dicke der Kupferschicht zu erreichen.
15. Galvanisches Aufbringen einer Blei/Zinn-Schicht
16. Entfernen der Maskenschicht, Abätzen des sodann freigelegten Kupfers (und anschließend, falls erwünscht, Entfernen der Blei/Zinn-Schicht).

Die resultierende Leiterplatte war fehlerfrei und wies Lochwandverkupferungen von ausgezeichneter Qualität und Haftung auf.

Beispiel 3

Wie Beispiel 2., jedoch mit dem zusätzlichen Verfahrensschritt des Trocknens der Platte nach der Behandlung mit Permanganat. Die getrocknete Platte zeigt sehr gute Lagerfähigkeit.

Nach Lagerung und vor der Weiterverarbeitung in der Monomerlösung wird die Platte kurz gespült. Das Resultat entsprach dem des Beispiels 2.

Beispiel 4

Kupferkaschiertes Basismaterial wurde auf die gewünschte Größe zugeschnitten und entsprechend Beispiel 2, Schritte 1 bis 9, oder entsprechend Beispiel 3 behandelt. Anschließend wird die Platte getrocknet und wie folgt weiterverarbeitet.

- a) Aufbringen einer dem Negativ des Leitungsmusters entsprechenden Maskenschicht.
- b) Anätzen in H₂SO₄/Natrium-Peroxodisulfat-Lösung, spülen in Wasser, dekapieren (5 Vol.-% H₂SO₄ in Wasser).
- c) Einbringen in ein saures Bad zur galvanischen Kupferabscheidung für eine Zeitspanne, die ausreicht, die Kupferschicht bis zur gewünschten Sollstärke der Leiterzüge aufzubauen.
- d) Weiterverarbeiten wie bei Beispiel 2, Schritte 15 und 16.

Die so hergestellten Leiterplatten entsprachen allen Qualitätsanforderungen.

Beispiel 5

Eine Platte aus kupferkaschiertem Basismaterial wurde auf die gewünschte Größe zugeschnitten, zunächst entsprechend Beispiel 2 oder 3, Schritte 1 bis 10, behandelt. Anschließend wurde die Platte in ein saures galvanisch arbeitendes Kupferbad für einen Zeitraum gebracht, der ausreicht, um die gewünschte Endschichtdicke (20–40 µm) der Lochwandverkupferung zu erzielen. Die Weiterverarbeitung erfolgte in bekannter Weise und lieferte Leiterplatten ausgezeichneter Qualität.

Beispiel 6

Eine 38cm × 38cm große Platte aus FR-4-Basismaterial, das anstelle der Kupferkaschierung beidseitig mit einer Haftvermittlerschicht ausgerüstet ist, wird wie folgt verarbeitet:

1. Herstellen der Lochungen
2. Wie Beispiel 2, Schritte 5 bis 9
3. Trocknen
4. Aufbringen einer dem Negativ des gewünschten Leitermusters entsprechenden Maskenschicht
5. Einbringen in ein saures, galvanisches Verkupferungsbad für eine Zeitspanne, die ausreicht, um die Leiterzüge einschließlich der Lochwandverkupferung bis zur Sollstärke aufzubauen.
6. Entfernen der Maskenschicht
7. Behandeln für 30 sec in einer wäßrigen Lösung von
 KMnO_4 60 g/l
 NaOH 40 g/l (70°C)
8. Einbringen in eine Oxalsäurelösung für eine Zeit, die ausreicht, um die Oberfläche zwischen den Leiterzügen von allen Verfahrensrückständen weitgehend beziehungsweise vollständig zu befreien.

Beispiel 7

Eine Platte aus kleberbeschichtetem Basismaterial wurde wie in Beispiel 2 oder 3, Schritte 1 bis 14, behandelt. Sodann wurde die Maskenschicht entfernt und die sodann freigelegte dünne Kupferschicht abgeätzt. Daran anschließend wurde wie in Beispiel 6, Schritte 7 und 8, verfahren. Das Resultat entsprach dem des vorherigen Beispiels.

Beispiel 8

Die Beispiele 5 und 6 wurden mit vergleichbaren Ergebnissen wiederholt, wobei jedoch von unkaschiertem Basismaterial ohne Kleberbeschichtung (harzreiche Laminatoberfläche) ausgegangen wurde.

Beispiel 9

Eine 38cm × 18cm große Platte aus FR-4-Basismaterial, die durch Verpressen von Prepregs und kupferkaschierten Innenlagenlaminaten mit dem Ziel hergestellt wird, an den Außenseiten des Laminats keine Kupferkaschierung auszuweisen und auch nicht mit einer Haftvermittlerschicht ausgerüstet ist, wobei die Außenflächen des Laminats nicht harzreich gegenüber dem Glasfaseranteil ausgeführt sein brauchen, wird wie folgt verarbeitet:

1. Herstellen der Lochungen
2. 10 min quellen in einer wäßrigen Lösung, bestehend aus
45 Vol.-% Dimethylformamid,
20 Vol.-% Diethylenglycoldimethylether (30°C)
3. 1 min spülen in Wasser (50°C)
4. 10 min behandeln in einer wäßrigen Lösung von Chromtrioxid 300 g/l (70°C)
5. 1 min spülen in Wasser (50°C)
6. 1 min spülen in Wasser
7. Reduzieren anhaftender Cr(VI)ionen-Reste in einer NaHSO_3 -Lösung
8. 1 min spülen in Wasser
9. Wie Beispiel 3, Schritte 5 bis 14.

Sodann wurde die Maskenschicht entfernt und die sodann freigelegte dünne Kupferschicht abgeätzt. Daran anschließend wurde wie in Beispiel 6, Schritte 7 und 8, verfahren. Das Resultat entsprach dem des vorherigen Beispiels.

Beispiel 10

Beispiel 2 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß das Verfahren nach Schritt 10 unterbrochen und die getrocknete, mit der elektrisch leitfähigen Polymerschicht versehene Basismaterialplatte vor der Weiterverarbeitung für 2 Wochen unter normalen Umweltbedingungen gelagert wurde. Zur Weiterverarbeitung wurde die Platte erneut in die Schwefelsäurelösung von Schritt 9 gebracht, anschließend gespült und sodann, wie zuvor beschrieben, verfahren.

Versuche haben ergeben, daß sich das erfindungsgemäße Verfahren mit gleich ausgezeichneten Resultaten für die Anfertigung von Viellebenenschaltungen eignet.