



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 264 717 A1

4(51) C 25 D 9/08
C 23 F 13/02
C 25 D 11/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 25 D / 308 246 0 (22) 26.10.87 (44) 08.02.89

(71) Kombinat VEB Lokomotivbau-Elektrotechnische Werke „Hans Beimler“, Ewald-Voigt-Platz 1, Hennigsdorf, 1422, DD

(72) Hübner, Helmut, Dipl.-Phys.; Fink, Heinz, Dipl.-Ing.; Gemsleben, Bodo, Dipl.-ing., DD

(54) Verfahren zur katodischen Behandlung von Kupferfolien

(55) Kupferfolie, Oberfläche, Verfärbungsschutz, katodische Behandlung, zinkhaltige Chromatierungslösung, kupferkaschierter Schichtpreßstoff, gedruckte Schaltung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katodischen Behandlung von Kupferfolien. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kupferfolie in einer zinkhaltigen Chromatisierungslösung der Zusammensetzung

von 2,0 bis 100,0 g/l $\text{Cr}_2 \text{O}_7^{2-}$
und 0,5 bis 10,0 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
bei einem pH-Wert von 2,0 bis 4,0
mit einer Stromdichte von 0,1 bis 2,0 A/dm²
für die Dauer von 5,0 bis 25,0 s
bei einer Temperatur von 288 bis 343 K

elektrochemisch behandelt und die so behandelte Kupferfolie in bekannter Weise anschließend gespült und getrocknet. Das erfindungsgemäße Verfahren soll dabei insbesondere zur Verbesserung des Verfärbungs- und Korrosionsschutzes der Lötseite einer Kupferfolie, die für die Herstellung von Basismaterial für gedruckte Schaltungen verwendet wird, dienen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur katodischen Behandlung von Kupferfolien, insbesondere zur Verbesserung des Verfärbungs- und Korrosionsschutzes der Lötseite einer Kupferfolie, die für die Herstellung von kupferkaschierten Schichtpreßstoffen für gedruckte Schaltungen verwendet wird, wobei die Kupferfolie in bekannter Weise in einem Kupfersulfatelektrolyten mit hohen Stromdichten mit einem dendritischen Haftbelag versehen wird und anschließend zwecks Verfärbungs- und Korrosionsschutz einer Chromatisierungslösung ausgesetzt wird, wobei die Kupferfolie als Katode geschaltet und als Gegenpol zur Lötseite eine unlösliche Bleianode verwendet wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kupferfolie in einer zinkhaltigen Chromatisierungslösung der Zusammensetzung vorzugsweise

von 2,0 bis 100,0 g/l $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	10,0 bis 15,0 g/l $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
und 0,5 bis 10,0 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,0 bis 3,0 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
bei einem pH-Wert von 2,0 bis 4,0	3,0 bis 3,5
mit einer Stromdichte von 0,1 bis 2,0 A/dm ²	0,3 bis 0,5 A/dm ²
für die Dauer von 5,0 bis 25,0 s	12,0 bis 16,0 s
bei einer Temperatur von 288 bis 343 K	293 bis 298 K

 elektrochemisch behandelt wird und die so behandelte Kupferfolie in bekannter Weise anschließend gespült und getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß in der zinkhaltigen Chromatisierungslösung Zinkelektroden elektrolytisch bei einer Stromdichte von 0,1 bis 2,0 A/dm², vorzugsweise 0,5 bis 1,0 A/dm², aufgelöst werden, wobei die gegenseitige Polarität der Elektroden in Zeitintervallen von 5,0 bis 1 800,0 s, vorzugsweise von 900,0 s, gewechselt wird und die Badflüssigkeit zwischen den Elektroden hindurchströmt.
3. Verfahren nach Anspruch 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß auch auf der Haftbelagseite der Kupferfolie im zinkhaltigen Chromatbad eine katodische Behandlung mit einer Stromdichte von 0,05 bis 2,0 A/dm², vorzugsweise 0,1 bis 0,3 A/dm², unter der Verwendung einer unlöslichen Bleianode erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katodischen Behandlung von Kupferfolien, insbesondere zur Verbesserung des Verfärbungs- und Korrosionsschutzes der Lötseite einer Kupferfolie, die für die Herstellung von Basismaterial für gedruckte Schaltungen verwendet wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, daß Kupferfolie und Kupferbleche durch Behandlung in einer sechswertige Chromionen enthaltenden wäßrigen Lösung eine verbesserte Korrosions- und Verfleckungsbeständigkeit erhalten. Kupferfolien für gedruckte Schaltungen werden deshalb so behandelt. Die Behandlung kann dabei durch einen einfachen Tauchprozeß in die wäßrige sechswertige Chromionen enthaltene Lösung erfolgen oder durch elektrolytische Behandlung, bei der die Kupferfolie als Katode geschaltet und als Gegenpol eine unlösliche Bleianode verwendet wird.

Die Zusammensetzung der Chromatisierungslösung sowie die Behandlungsbedingungen für die Kupferfolie müssen so gewählt werden, daß durch die Behandlung keine unzulässige Beeinträchtigung des Haftvermögens der Kupferfolie, der Ätzbarkeit der Kupferfolie und der Lötbarkeit der glatten Seite der Kupferfolie eintritt.

Nach DE-AS 21 37 886 wird das dadurch erreicht, daß die Kupferfolie katodisch in einer 0,4 bis 0,6 g/l sechswertige Chromionen enthaltenden wäßrigen Lösung während einer Zeit von 6,0 bis 8,0 s mit einer Stromdichte von 0,22 bis 0,44 A/dm² behandelt wird. Der pH-Wert einer derartigen Lösung liegt dabei im Bereich von etwa 2,5 bis 3,0. Die DE-AS 24 45 160 verbessert die v. g. Lösung durch die Anwendung anderer Parameter (2,0 bis 20,0 g/l sechswertige Chromionen, Zeitspanne 4,0 bis 8,0 s, Katodenstromdichte 1,0 bis 5,0 A/dm², Temperatur 323 bis 348 K, pH-Wert 12,0 bis 14,0), wodurch etwa die 2,5fache Zeit bis zum Beginn des Fleckigwerdens erreicht wird. Gemäß der US-PS 3 853 716 soll durch die Zugabe von einem alkalischen Beizmittel zur Chromatisierungslösung die Anreicherung störender Kupferionen in der Lösung verhindert werden. Die Kupferfolie wird dabei katodisch unter folgenden Bedingungen mit einem Korrosionsschutz versehen:

Katodische Stromdichte 3,2 A/dm², Badtemperatur 338 K, Chromsäuregehalt 10,0 g/l bestimmt als Cr_2O_3 , Behandlungszeit 6,0 s, pH-Wert 14,0, Beizmittelkonzentration 20,0 g/l.

Eine Chromatisierung zum Zwecke des Korrosionsschutzes kann auch durch einen Tauchprozeß der Kupferfolie mit anschließender Spülung und Trocknung erfolgen. Dazu wird die Kupferfolie für die Dauer von 15,0 s in eine wäßrige Lösung mit 12,0 bis 15,0 g/l Kaliumdichromat mit einem pH-Wert von 3,0 bis 3,5 getaucht. Gemäß der DE-AS 18 000 49 kann die Lösung auch 0,15 bis 0,5 g/l Chromsäure betragen. Die so behandelten Kupferfolien zeigen zwar einen ausreichenden Korrosionsschutz für die Dauer von mehr als drei Monaten, bei der Herstellung von kupferkaschierten Schichtpreßstoffen für gedruckte Schaltungen, es

treten aber durch die Wärmeeinwirkung beim Preßvorgang in Etagenpressen in einem bis zu 10cm breiten Rand verschiedenartige Verfärbungen der Kupferoberfläche durch Oxydation auf. Während bisher diese Verfärbungen der Kupferfolienoberflächen durch einen Bürst- oder Schleifprozeß beseitigt wurden, wird jetzt ungeschliffenes Material bevorzugt.

So zeigt die DD-PS 249715 ein Verfahren auf, welches für einen bestimmten Zeitraum einen Verfärbungsschutz der Kupferoberfläche auf dem Basismaterial gewährleistet. Hierbei wird eine mit einem chromhaltigen Korrosionsschutzmittel behandelte Kupferfolie anschließend in einer Boratlösung mit 1,0 bis 50,0g/l Natriumtetraborat -10- Hydratlösung mit einem pH-Wert von 9,2 bis 9,4, bei einer Temperatur von 288 bis 343K, über eine Zeit von 5,0 bis 60,0s behandelt. Danach wird die Lösungsmenge auf etwa 50,0ml/m² Kupferfolie reduziert und als letzter Verfahrensschritt eine Trocknung durchgeführt. Diese Lösung beinhaltet somit zwei technologische Verfahrensschritte (Chromatisierung und Nachbehandlung zur Vermeidung des Verfärbens bei der Herstellung des kupferkaschierten Schichtpreßstoffes). Bei dieser Lösung ist von Nachteil, daß über einen längeren Zeitraum (drei Monate Lagerzeit der Kupferfolie) die Verfärbungsschutzwirkung beim Pressen des kupferkaschierten Schichtpreßstoffes nicht mehr gewährleistet ist.

Es ist auch bekannt, daß Kupferfolie durch eine geringe Menge eines Zinn bzw. einer geringen Menge eines Zinn/Zinklegierungsauftrages eine gute Korrosions-, Verfleckungs- und Verfärbungsbeständigkeit erhalten kann. Die US-PS 4082591 zeigt ein Verfahren auf, bei dem aus einem alkalischen Elektrolyten mit mehr als 3,0g Sn/l bei einer Stromdichte von 1,0 bis 3,0A/dm² auf die Lötseite der Kupferfolie ein Zinnanschlag katodisch abgeschieden wird. Als Anode dient korrosionsbeständiger Stahl oder Zinn. Eine so behandelte Kupferfolie zeigt eine gute Korrosions-, Verfleckungs- und Verfärbungsbeständigkeit. Für eine gute Verbundbildung mit dem Basismaterial ist aber eine Chromatisierung der rauhen Seite der Kupferfolie wesentlich. Die aufeinanderfolgende Behandlung der Kupferfolie in einem alkalischen zinnhaltigen Elektrolyten und eine anschließende Chromatisierung erfordert mehrere Prozeßschritte, darunter u. a. Zwischenspülungen.

Aus der DE-PS 809007 ist es weiterhin bekannt, Kupferoberflächen zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und zur Vermeidung einer Fleckenbildung mit einer zinkchromathaltigen Lösung hoher Konzentration zu behandeln.

Hierbei ist von Nachteil, daß diese Behandlung nur für einen temporären Korrosionsschutz geeignet ist, das aber bei einer Temperaturbehandlung, wie sie bei der Herstellung von Schichtpreßstoffen auftritt, die Kupferoberfläche sich ebenfalls im Randbereich verfärbt.

Ziel der Erfindung

Die erfindungsgemäße Lösung soll eine Möglichkeit zum Korrosions- und Verfärbungsschutz der Lötseite einer Kupferfolie für gedruckte Schaltungen mit geringem Aufwand schaffen, um damit die Qualität von kupferkaschierten Schichtpreßstoffen zu erhöhen bzw. deren Verarbeitungsaufwand senken zu helfen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur katodischen Behandlung von Kupferfolien, insbesondere zur Verbesserung des Korrosions- und Verfärbungsschutzes der Lötseite einer Kupferfolie zu schaffen, daß in einem vorbereitenden elektrochemischen Prozeß, über den üblichen Lagerzeitraum von drei Monaten hinaus, sowohl ein Korrosionsschutz als auch ein Verfärbungsschutz der Kupferfolienoberfläche auf dem Schichtpreßstoff beim Preßvorgang bis zur Weiterverarbeitung zu gedruckten Schaltungen ermöglicht.

Die Merkmale der Erfindung bestehen darin, daß die Kupferfolie in einer zinkhaltigen Chromatisierungslösung der Zusammensetzung von 2,0 bis 100,0g/l Cr₂O₇²⁻, vorzugsweise 10,0 bis 15,0g/l Cr₂O₇²⁻, und 0,5 bis 10,0g/l ZnSO₄ · 5H₂O, vorzugsweise 2,0 bis 3,0g/l ZnSO₄ · 5H₂O, bei einem pH-Wert von 2,0 bis 4,0, vorzugsweise 3,0 bis 3,5, mit einer Stromdichte von 0,1 bis 2,0A/dm², vorzugsweise 0,3 bis 0,5A/dm², für die Dauer von 5,0 bis 25,0s, vorzugsweise 12,0 bis 16,0s, bei einer Temperatur von 288 bis 343K, vorzugsweise 293 bis 298K elektrochemisch behandelt wird und die so behandelte Kupferfolie in bekannter Weise anschließend gespült und getrocknet wird. In weiterer Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in der zinkhaltigen Chromatisierungslösung Zinkelektroden elektrolytisch bei einer Stromdichte von 0,1 bis 2,0A/dm², vorzugsweise 0,5 bis 1,0A/dm², aufgelöst, wobei die gegenseitige Polarität der Elektroden in Zeitintervallen von 5,0 bis 1800,0s, vorzugsweise von 900,0s, gewechselt wird und die Badflüssigkeit zwischen den Elektroden hindurchströmt.

Vorteilhafterweise kann auch auf der Haftbelagseite der Kupferfolie im zinkhaltigen Chromatbad eine katodische Behandlung mit einer Stromdichte von 0,05 bis 2,0A/dm², vorzugsweise 0,1 bis 0,3A/dm², unter der Verwendung einer unlöslichen Bleianode erfolgen.

Ausführungsbeispiel

Die elektrochemische Behandlung einer Kupferfolie in einem zink- und chromhaltigen Elektrolyten im Anschluß an eine bekannte Erzeugung eines dendritischen Haftbelages unmittelbar vor der abschließenden Spülung und Trocknung führt zu einem Verfärbungsschutz der Kupferfolie bei der Herstellung kupferkaschierter Schichtpreßstoffe für gedruckte Schaltungen. Durch die elektrochemische Behandlung in dem zink- und chromathaltigen Elektrolyten bleibt nach dem Spülen und dem Trocknen eine geringe Menge Zink und Chrom in sehr feiner Verteilung zurück. Dadurch wird der Oxydationsvorgang inhibiert und es tritt keine Verfärbung bei der Herstellung von kupferkaschierten Schichtpreßstoffen für gedruckte Schaltungen auf.

Die Haftgrundseite erfährt durch den Tauchprozeß in einem zink- und chromhaltigen Elektrolyten einschließlich der abschließenden Spülung und Trocknung eine Korrosionsschutzbehandlung. Diese Behandlung wirkt sich positiv auf die Verbundbildung beim Laminierprozeß aus. Diese Wirkung kann dadurch erhöht werden, daß im zink- und chromhaltigen Elektrolyten auch gegenüber der Haftgrundseite eine unlösliche Bleianode angeordnet und als Anode gegen die Kupferfolie geschaltet wird.

Deshalb ist die elektrochemische Behandlung der Kupferfolie in einem zink- und chromhaltigen Elektrolyten eine günstige Behandlungsmethode, weil in einem Prozeßschritt der Korrosions- und Verfärbungsschutz der Lötseite und die Korrosionsschutzbehandlung der Haftgrundseite durchgeführt werden kann.

Beispiel

Eine Kupferfolie mit einer Flächenmasse von $300,0 \text{ g/m}^2$ wird in bekannter Weise in einem schwefelsauren Kupfersulfatelektrolyten bei hohen Stromdichten mit einem dendritischen Haftbelag versehen, gespült, durch einen Behälter mit zink- und chromhaltigem Elektrolyten geführt, wobei lötl- und haftgrundseitig zur Kupferfolie unlösliche Bleianoden angeordnet waren. Der Elektrolyt wies folgende Daten auf:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	=	11,5 g/l
$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	=	2,5 g/l
pH-Wert	=	3,3
Temperatur	=	297 K

Die Kupferfolie war gegenüber den Bleianoden als Katode geschaltet. Die Stromdichte zur Lötseite betrug $0,3 \text{ A/cm}^2$, zur Haftgrundseite $0,2 \text{ A/dm}^2$, wobei die Abscheidedauer $15,0 \text{ s}$ betrug.

Im Anschluß an die elektrochemische Behandlung im zink- und chromhaltigen Elektrolyten durchlief die Kupferfolie eine mehrfache Spülung und anschließend eine Trocknung mit Warmluft und Infrarotstrahlern. Die so behandelte Kupferfolie wurde mit der Haftbelagseite auf ein mit acht Lagen epoxidharzbeschichtetes Glasseidengewebe gelegt und 90 min lang bei 443 K bei einem Druck von $4,0 \text{ MPa}$ verpreßt. Das fertige Laminat wurde nach dem Abkühlen der Presse entnommen und war völlig frei von Verfärbungen auf der Folienoberfläche. Eine sonst in üblicher Weise behandelte Kupferfolie, wie z. B. durch Tauchen in chromhaltiger Lösung oder aber katodisch behandelt, ohne Zusatz von Zinkionen zur chromhaltigen Lösung, wies dagegen in einem etwa 10 cm breiten Randbereich verschiedenartige Verfärbungen durch Oxydation der Kupferfolienoberfläche auf.