



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 281 719 A7

5(51) C 25 D 3/22
H 05 K 1/00
H 05 K 3/02

PATENTAMT der DDR

(21) AP C 25 D / 308 247 7

(22) 26.10.87

(45) 22.08.90

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

(72) Fink, Heinz, Dipl.-Ing.; Gernsleben, Bodo, Dipl.-Ing.; Hübner, Helmut, Dipl.-Phys.; Beyer, Hartmut, DD

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zur katodischen Behandlung einer Kupferfolie

(55) Kupferfolie; Oberfläche; Korrosionsschutz; Verfärbungsschutz; schwachsaurer Elektrolyt; Zinkniederschlag 100 mg/m²; kupferkaschierter Schichtpreßstoff; gedruckte Schaltung(57) Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die elektrolytisch hergestellte und mit einem Haftbelag beschichtete Kupferfolie in einer zusatzfreien Zinksalzlösung mit 0,5 bis 5,0 g/l Zinkionen, bei einem pH-Wert von 1,5 bis 4,0 und bei einer Temperatur von 288 bis 313 K über eine Zeit von 2,0 bis 20,0 s mit einer Stromdichte von 0,1 bis 2,0 A/dm² katodisch beschichtet. Das erfindungsgemäße Verfahren soll dabei insbesondere zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Kupferfolien und des Schutzes der Kupferfolienlötseite gegen thermische Oxidation bei der Herstellung von kupferkaschierten Schichtpreßstoffen als Basismaterial für gedruckte Schaltungen dienen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur katodischen Behandlung einer Kupferfolie, insbesondere zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit einer elektrolytisch hergestellten und mit einem Haftbelag beschichteten Kupferfolie und des Schutzes der Kupferfolienlötseite gegen thermische Oxidation bei der Herstellung von kupferkaschierten Schichtpreßstoffen als Basismaterial für gedruckte Schaltungen, durch katodisches Aufbringen einer dünnen Zinkschicht und nachfolgender Chromatierung, wobei zwischen den jeweiligen Behandlungsschritten entsprechende Spül- und Neutralisierungsstufen vorgesehen sind, mit einer abschließenden Trocknung der behandelten Kupferfolie, **gekennzeichnet dadurch**, daß die katodische Beschichtung der Kupferfolie in einer schwach sauren zusatzfreien Zinksalzlösung mit 0,5 bis 5,0 g/l Zinkionen, bei einem pH-Wert von 1,5 bis 4,0 und einer Temperatur von 288 bis 313 K über eine Expositionszeit von 2,0 bis 20,0 s auf der glatten Folienseite mit einer Katodenstromdichte von 0,1 bis 2,0 A/dm² erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zinkelektrolyt ein Sulfatelektrolyt ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1. und 2., **gekennzeichnet dadurch**, daß die abgeschiedene Zinkmenge 10 bis 100 mg/m² beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katodischen Behandlung einer Kupferfolie, insbesondere zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und des Schutzes der Kupferfolienlötseite gegen thermische Oxidation bei der Herstellung von kupferkaschierten Schichtpreßstoffen als Basismaterial für gedruckte Schaltungen. Durch die galvanische Abscheidung geringer Mengen eines Metalls mit niedrigem Schmelzpunkt auf die Lötseite der Kupferfolie treten im Randbereich beim Pressen zu kupferkaschiertem Schichtpreßstoff keine Verfärbungen mehr auf.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten Verfahren zum Korrosionsschutz und zur Konservierung von Kupferfolie für gedruckte Schaltungen auf Basis von Korrosionsinhibitoren wie z. B. Benzotriazol oder durch Chromatierung in chromat- und/oder chromsäurehaltigen Lösungen erreichen zwar einen für die Lagerung über einen gewissen Zeitraum hinreichenden Schutz gegen Korrosion bei gleichzeitiger Gewährleistung der Lötbarkeit der Kupferfolienlötseite, versagen aber bei längerer Lagerung unter ungünstigen Bedingungen wie hoher Luftfeuchte und Temperatur und sind insbesondere nicht ausreichend für den Schutz gegen die thermische Oxidation beim Laminierprozeß.

Die modernen Verfahren zur Herstellung von Basismaterial für gedruckte Schaltungen, bei denen die Kupferfolie gemeinsam mit ein oder mehreren Lagen bindemittelgetränkten Trägermaterials, z. B. epoxidharzbeschichteten Glasseidengewebes, zu kupferkaschierten Laminaten unter Druck und Wärme in Etagenpressen verarbeitet wird, arbeiten mit Temperaturen von 433...458 K über einen Zeitraum von 1...2 Stunden. Während dieser Zeit oxidiert Kupferfolie ohne zusätzlichen Verfärbungsschutz im Randbereich der Laminatplatte, und es bilden sich charakteristische Verfärbungen aus. Diese Erscheinungen auf der Laminatoberfläche wurden bisher überwiegend durch einen anschließenden Bürst- oder Schleifprozeß beseitigt.

Durch den internationalen Trend des Einsatzes von ungeschliffenem Basismaterial besteht die Forderung nach Kupferfolie, die unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen der Laminierverfahren keine Verfärbungen der Kupferoberfläche der Laminatplatte zuläßt.

Es wurde bereits vorgeschlagen, durch chemische Behandlung der Kupferfolienlötseite mit Natriumtetraboratlösung einen Verfärbungsschutz der Kupferoberfläche zu erreichen. Eine Lösung dazu ist in der DD-PS 249 715 veröffentlicht. Das darin vorgeschlagene Verfahren mindert zwar die Verfärbung bei thermischer Belastung der Kupferfolie, kann sie aber insbesondere bei der Verpressung dieser zu kupferkaschiertem Basismaterial nach längerer Lagerzeit der Folie nicht völlig beseitigen. So zeigt die DE-AS 2445 160 das weitere die Behandlung einer Kupferfolie in einer Chromatierungslösung auf, bei der die Kupferfolie katodisch in einer 2,0 bis 20,0 g/l sechswertige Chromionen enthaltenden Lösung während einer Zeit von 4,0 bis 8,0 s mit einer Stromdichte von 1,0 bis 5,0 A/dm² (Temperatur: 323 bis 348, pH-Wert: 12,0 bis 14,0) behandelt wird. Eine Chromatierung zum Zwecke des Korrosionsschutzes kann auch durch einen Tauchprozeß erfolgen. Gemäß DE-AS 1800 049 wird die Kupferfolie in einer Lösung von 0,15 bis 0,5 g/l Chromsäure behandelt. Die so behandelte Kupferfolie zeigt zwar einen ausreichenden Korrosionsschutz für die Dauer von mehr als drei Monaten, bei der Herstellung von kupferkaschierten Schichtpreßstoffen für gedruckte Schaltungen, treten aber durch die Wärmewirkung beim Preßvorgang in Etagenpressen in einem bis zu 10 cm breiten Rand verschiedenartige Verfärbungen der Kupferfläche durch Oxidation auf. Aus der DE-PS 809 007 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.

Bei einem in der DE-AS 2511 189 vorgeschlagenen Verfahren werden unter anderem einebnende Glanzzinkniederschläge in einer Dicke von 1 bis 5 µm (entspricht 7 bis 35 g/m²) auf Kupferfolienoberflächen aufgebracht, wobei erfindungsgemäß die

Kupferfolie einen brillanten hellen Glanz bekommt. Damit wird aber die Forderung nach einem möglichst kupferfarbenen Aussehen der Folienlötseite auch bei Verfärbungsgeschützter Oberfläche nicht hinreichend erfüllt. Weiterhin ist von Nachteil, daß zinkhaltige Elektrolyten höherer Konzentration sich negativ auf die gewünschte Abscheidung von Zink auf der Kupferfolienoberfläche, insbesondere bei geringen Schichtdicken unter $1\text{ }\mu\text{m}$ auswirken, indem sie sich aggressiv gegenüber der Zinkabscheidung verhalten. Der Metallauftrag löst sich zurück, bevor eine abschließende Spülung vorgenommen werden kann. Dadurch entsteht ein ungleichmäßiger Zinkauftrag.

Ziel der Erfindung

Die erfindungsgemäße Lösung soll den Korrosions- und Verfärbungsschutz einer Kupferfolienlötseite ohne eine wesentliche Veränderung des typischen Aussehens der Oberfläche so verbessern, daß die Korrosion des Kupfers während der Lagerung der Folie bis zur Weiterverarbeitung sicher vermieden wird und die während des Laminierprozesses unter Wärmeeinwirkung und Druck in der Randzone der Laminattafel entstehenden Verfärbungen infolge thermischer Oxidation verhindert werden, wobei die Lötbarkeit der Kupferoberfläche entsprechend den internationalen Normen erhalten bleiben soll, damit aus den kupferkaschierten Schichtpreßstoffen gedruckte Schaltungen hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur katodischen Behandlung einer Kupferfolie, insbesondere zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Kupferfolien und des Schutzes gegen thermische Oxidation der Kupferfolienlötseite bei der Herstellung von Basismaterial für gedruckte Schaltungen zu entwickeln, das eine minimal ausreichende Zinkabscheidung aus einem schwachsauren Zinkelektrolyten auf der Lötseite einer Kupferfolie ermöglicht, und der Erscheinung der schnellen Rücklösung des Zinkauftrages aus einem Zinkelektrolyten bis zum Spül- bzw. Chromatierungsvorgang entgegenwirkt, um somit über den für Kupferfolie üblichen Lagerzeitraum von drei Monaten hinaus, sowohl einen Korrosionsschutz als auch einen Verfärbungsschutz der Kupferfolienoberfläche auf dem Schichtpreßstoff beim Preßvorgang bis zur Weiterverarbeitung zu gedruckten Schaltungen zu ermöglichen. Gleichzeitig ist unabhängig vom üblichen chromathaltigen temporären Korrosionsschutz die Möglichkeit der optimalen Anpassung der Bad- und Abscheidungsparameter in der Zinkstufe an spezielle Weiterverarbeitungsprobleme der Kupferfolie gegeben.

Die Merkmale der Erfindung bestehen darin, daß die katodische Beschichtung der Kupferfolienlötseite in einer schwachsauren zusatzfreien Zinksalzlösung mit 0,5 bis 5,0 g/l Zinkgehalt, einem pH-Wert von 1,5 bis 4,0, bei einer Temperatur von 288 bis 313 K über eine Expositionszeit von 2,0 bis 20,0 s auf der glatten Folienseite mit einer Katodenstromdichte von 0,1 bis 2,0 A/dm² erfolgt, wobei Zink in der Menge von 10 bis 100 mg/m² abgeschieden wird.

Die an die Zinkabscheidung anschließende Spülung muß besonders gleichmäßig erfolgen oder kann entfallen, wenn die auf das Zinkbad folgende Chromatierung nur chemisch erfolgt.

Ausführungsbeispiel

Die galvanische Behandlung einer Kupferoberfläche, vor der üblichen Korrosionsschutzbehandlung mit chromathaltigen Lösungen, in schwachsauren Zinksalzlösungen führt zu einem Verfärbungsschutz der Kupferfolie bei der Herstellung von Basismaterial für gedruckte Schaltungen und zur Verbesserung der Lagerfähigkeit von Folienrollen vor der Weiterverarbeitung.

Die abgeschiedene Zinkschicht bildet infolge der geringen Metallmenge von kleiner 100 mg/m² keine geschlossene Schicht. Die Inhibition des Oxidationsvorganges, insbesondere bei thermischer Beanspruchung der Kupferfolie, auf der gesamten beschichteten Kupferoberfläche beruht auf der Korrosionsschutzfernwirkung des Zinks. Die Mindestmenge an Zink auf der Oberfläche liegt bei 10 mg/m². Um das typische Aussehen der Kupferfolie nicht wesentlich zu verändern, wird nur die für die Wirksamkeit des Verfärbungsschutzes notwendige Menge aufgebracht. Außerdem sind Schichten mit mehr als 100 mg/m² nicht mehr ausreichend lötfähig.

Es wurde gefunden, daß die Abscheidungen aus schwachsaurem Zinkelektrolyt in einem weiten Arbeitsbereich sehr gleichmäßig sind. Die Geschwindigkeit der durch den Säuregehalt des auf der Kupferoberfläche zwischen Zinkabscheidung und Spülung anhaftenden Elektrolytfilms bewirkte Rücklösung des Zinks läßt sich über den pH-Wert der Zinklösung steuern, so daß die Zeit bis zur folgenden Stufe unkritisch wird. Als Elektrolyte können Chlorid- oder Fluoboratlösungen, vorzugsweise aber Sulfatlösungen auf Grund der geringen Rücklösegeschwindigkeit der abgeschiedenen Zinkschicht eingesetzt werden.

An Stelle der nach der Zinkbeschichtung folgenden Spülstufe kann auch direkt die übliche chemische Korrosionsschutzbehandlung der Kupferfolie mit chromathaltigen Lösungen erfolgen. Die damit verbundene Einschleppung von Säure verbessert die pH-Konstante des Chromatierungsbaades. Es wurde gefunden, daß die geringen Mengen von Zink, die eingeschleppt und auch beim Chromatierungsprozeß gelöst werden, nicht die chemischen Chromatierungsverfahren stören. Außerdem sind einfache Verfahren der Reinigung von Chromatlösungen von Metallverunreinigungen mit Kationenaustauschern bekannt. Die Vorteile des Verfärbungsschutzes durch Zinkabscheidung aus schwachsaurer Zinksalzlösung liegen in der Einfachheit der Elektrolytzusammensetzung, der leichten Elektrolytüberwachung, der geringen Abwasser- und Umweltbelastung, den niedrigen Kosten, der guten Gleichmäßigkeit des Niederschlages, der Beibehaltung des typischen Aussehens der Kupferoberfläche und in der guten Lösbarkeit der Kupferfolie sowie der daraus hergestellten Lamine.

Beispiel

Eine elektrolytisch hergestellte und einseitig in bekannter Weise mit einem Messinghaftbelag beschichtete Kupferfolie mit einer Flächenmasse von 305 g/m^2 wird in einer Zinksulfatlösung wie folgt katodisch auf der Lötseite behandelt:

Zinkgehalt	1,0 g/l
pH-Wert	2,5
Temperatur	298 K
Katodenstromdichte	$0,2 \text{ A/dm}^2$
Expositionszeit	6 s
Anodenmaterial	Zink

und anschließend gespült, chromatiert, neutralisiert, gespült und getrocknet. Von den angegebenen Parametern wird von etwa 40 mg/m^2 abgeschieden.

Die so behandelte Kupferfolie wird mit der Haftbelagseite auf 10 Lagen epoxidharzbeschichtete Glasseide gelegt und zwischen Preßplatten aus Edelstahl in einer Etagenpresse zwei Stunden bei 448 K unter einem Druck von 4 MPa verpreßt. Das fertige Laminat wird nach dem Abkühlen der Presse entnommen und ist völlig frei von Verfärbungen auf der Laminattafel. Eine bis auf die Zinkabscheidung auf der Lötseite im Zinksulfatelektrolyt in gleicher Weise behandelte Kupferfolie weist dagegen in einem etwa 10 cm breiten Randbereich mehrfarbige Verfärbungen der Kupferoberfläche durch Oxidation auf.