



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 166729

(51) Int. Cl.³ C 25 D 3/56, 5/48, 7/12,
B 32 B 15/01

(83)

(21) Patentsøknad nr. **854402**
(22) Inngivelsesdag 05.11.85
(24) Løpedag 05.11.85
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreforingsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 07.05.86
(44) Utlegningsdag 21.05.91

(71)(73) Søker/Patenthaver **MITSUMI MINING AND SMELTING
CO. LTD.,**
1-1 Nihonbashi Muro-machi 2-chome,
Chuo-ku, Tokyo, JP

(72) Oppfinner **KUNIKI UENO, Kita-adachi-gun,
Saitama-ken, NAOTOMI TAKAHASHI,
Ageo-shi, Saitama-ken, JP**

(74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor Å/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 06.11.84, JP, nr. 233572/84.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE VED OVERFLATEBEHANDLING
AV KOBBER.**

(57) Sammendrag Overflatebelegning av kobberprodukter, f.eks. en kobberfolie som skal benyttes for et kobberbelagt laminat, gjennomføres for å oppnå et overflatebehandlet kobberprodukt med overlegen bindingsstyrke til et basismateriale, motstandsdyktig mot etsende oppløsninger, syrer, osv. Produktet oppnås ved en prosess som omfatter elektrolytisk avsetning av en binær legering bestående av 95 til 20 vekt-% sink, og 5 til 80 vekt-% nikkel på overflaten av et kobberprodukt for å oppnå et beleggsjikt, fulgt av laminering av det resulterende kobberprodukt på et basismateriale under oppvarming og trykk, hvorved den binære legering omdannes under lamineringen til en ternær legering av sink, nikkel og kobber som utgjør et grensesjikt med overlegen bindingsstyrke mellom kobberprodukt og basismateriale.

(56) Anførte publikasjoner Int. (WO) patentsøknad, publ.nr. 82/02991.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for overflatebehandling av kobberprodukter, for eksempel en kobberfolie som benyttes for trykte kretser eller lignende. Mer spesielt angår den en fremgangsmåte for overflatebehandling av en kobberfolie ved dannelsen av en ternær legering av sink-nikkel-kobber på overflaten av folien, noe som forhindrer en reduksjon av avskallingsstyrken mellom kobberfolie og basismateriale forårsaket av korrosjon med en etsende væske eller en vandig oppløsning av saltsyre, og så videre.

Kobberklede laminater har vanligvis vært benyttet for trykte kretser og fremstilt ved binding av en kobberfolie til et basismateriale. Overflaten av kobberfolien til hvilken basismaterialet er bundet, har vært underkastet forskjellige kjemiske eller elektrokjemiske behandlinger. For nemlig å øke bindingstyrken mellom folie og basismaterialet, har et granulært kobbersjikt elektrisk vært avsatt på overflaten av kobberfolien for å danne oppruet overflate, fulgt av belegning av den oppruede overflate av elektrisk avsatt kobber med et metall som sink, tinn, nikkel eller messing (se US-PS 3.585.010, 3.377.259 og 2.802.897).

Sinksjiktet forhindrer granulært kobber fra migrering, forhindrer også flekking eller lignende etter etsing av kobberfolien. Sjiktet har en tykkelse slik at den sterke binding av det granulære kobber ikke reduseres.

Under laminering blir kobberfolien vanligvis varmpresset. Ved pålegning av varme og trykk blir sinksjiktet omdannet til messing ved gjensidig diffusjon mellom sinksjiktet og kobbersubstratet og viser en gulfarge. Således danner kobberfolien etter laminering med basismaterialet en resulterende grenseflate i form av et messingsjikt.

Når en trykket krets fremstilles ved bruk av nevnte kobberklede laminat, blir følgende prosess benyttet: Kobberklede laminat stanses eller bores. Innsiden av hullene aktiveres og

166729

2

5 kobber avsettes enhetlig derpå ved hjelp av ikke-elektrolytisk plettering, fulgt av elektrolytisk plettering for å øke kobbertykkelsen. Deretter blir fotoresister lagt på kobberfolien og en mønsteretsing gjennomføres for å oppnå en ønsket trykkrets.

10 Under aktiveringsbehandlingen av innsiden av hullene og under mønsteretsingen, blir grensesjiktet, det vil si messingsjiktet, eksponert til en oppløsning inneholdende saltsyre. Etter mønsteretsingen blir videre forskjellige pletteringsprosesser ofte gjennomført. I et slikt tilfelle blir messingsjiktet eksponert flere ganger til forskjellige pletteringsoppløsninger og sure oppløsninger. Fordi messingsjiktet snaut er motstandsdyktig mot saltsyre, blir messingsjiktet korrodert på grunn av desinkifisering slik at avskallingsstyrken mellom kobberfolie og basismaterialet sannsynligvis vil reduseres.

20 Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for overflatebehandling av kobberprodukter, for eksempel en kobberfolie, for å oppnå et saltsyremotstandsdyktig grensesjikt mellom kobberfolie og et basismateriale ved fremstilling av et kobberfolielaminat.

25 Det er gjennomført utstrakt forskning på dette området og som et resultat er det funnet at når en binær legering av sink og nikkel benyttes som kobbersjiktbeleggende metall på overflaten av kobberfolien for omdanning til en ternær legering mellom sink, nikkel og kobber på lamineringstidspunktet for kobberfolien til basismaterialet, blir motstandsevnen mot saltsyre forbedret og man har også funnet en sink-nikkelsammensetning som lett kan omdannes til en ternær legering av sink-nikkel-kobber ved en konvensjonell operasjon for fremstilling av kobberklede laminater.

35 I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for binding av et kobberprodukt til et

basismateriale omfattende avsetning av et sinkholdig sjikt på overflaten av et kobberprodukt for å danne et beleggsjikt fulgt av laminering eller varmpressing av det således oppnådde kobberprodukt til et basismateriale, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved:

- elektrolytisk avsetning av en binær legering bestående av 20 til 95 vekt-% sink og 5 til 80 vekt-% nikkel, på overflaten av et kobberprodukt og
- omdanning av den binære legering til en ternær legering av sink, nikkel og kobber i løpet av det etterfølgende laminerings- eller varmpressingstrinn.

Som nevnt ovenfor, blir ved fremstilling av kobberbelagte laminater en oppruet overflate av elektrolytisk avsatt kobber dannet på overflaten av kobberfolie som skal bindes på basismateriale for å øke avskallingsstyrken mellom kobberfolien og basismaterialet, og en binær legering legges på den oppruede overflate av det avsatte kobber. For at det resulterende beleggsjikt ikke skal redusere avskallingsstyrken av den oppruede overflate, er det foretrukket at beleggsjiktet er så tynt at det beholder ruheten, men på den annen side må beleggsjiktet ha en tykkelse tilstrekkelig til å forhindre granulært kobber fra migrering. Tykkelsen i et slikt beleggsjikt har vanligvis vært ca. 0,08 μm , mens ifølge oppfinnelsen kan 0,002 μm være tilstrekkelig fordi den ternære legering av sink, nikkel og kobber ifølge oppfinnelsen er overlegen når det gjelder evnen til å forhindre migrering og når det gjelder motstandsevne mot syrer. Beleggsjiktet legges an mot basismaterialet og bindes dertil ved varmpressing. På dette tidspunkt skjer en gjensidig diffusjon mellom beleggsjiktet og kobbersubstratet og omdanningen til den ternære legering av sink-nikkel-kobber skrider frem og gir et grensesjikt bestående av en ternær legering med overlegen motstandsevne mot saltsyre. Laminering av kobberfolien skjer vanligvis ved en temperatur av ca. 170°C og et trykk av ca. 20 kg/cm^2 i 1 time. Hvis i dette tilfelle nikkelinholdet i beleggsjiktet går ut over 20

166729

4

vekt-%, vil omdanningen til ternær legering ikke skje i tilstrekkelig grad, mens hvis innholdet er lavere enn 5 vekt-%, vil motstandsevnen mot saltsyre for den ternære legering reduseres, således er nikkelinnholdet i beleggsjiktet fortrinnsvis 5 til 80 vekt-%. Nikkelinnholdet er helst 10 til 50 vekt-%. I dette tilfellet, ved den ovenfor angitte laminering, skjer omdanningen til ternær legering tilstrekkelig så lenge overflaten av beleggsjiktet, det vil si grensesjiktet mot basismaterialet, og grensesjiktet viser en rødgul farge. Videre er tykkelsen av beleggsjiktet fortrinnsvis 0,001 til 0,15 μm og helst 0,001 til 0,01 μm . Hvis tykkelsen går ut over 0,15 μm , skjer omdanningen til ternær legering ikke i tilstrekkelig grad ved vanlig drift av lamineringen, mens hvis den er mindre enn 0,001 μm , blir kobberinnholdet i den ternære legering meget høyt under lamineringen og ikke istand til helt ut å virke som ternær legering. Når det gjelder tykkelser fra 0,001 til 0,01 μm , er bindingsstyrken og motstandsevnen mot syrer spesielt overlegen.

Når overflatebehandling som beskrevet ovenfor, gjennomføres ifølge oppfinnelsen, har elektrolytten som benyttes følgende prinsipielle sammensetning:

Kaliumpyrofosfat	100 g/l
Sinkpyrofosfat	20 g/l
Nikkelpyrofosfat	7,5 g/l

Denne sammensetning tilsvarer det tilfellet der nikkelinnholdet i den binære legering er 30 vekt-%. Når nikkelkonsentrasjonen i nikkelpyrofosfat varieres, er det mulig å variere nikkelinnholdet i den binære legering som skal avsettes. Når for eksempel konsentrasjonen av nikkelpyrofosfat er 1,2, 2,4, 14 eller 19 g/l, er nikkelinnholdet i den binære legering som skal avsettes 5, 10, 60 eller 80 vekt-%. Holder man for eksempel elektrolytten ved pH 9,5 og en badtemperatur på 25°C, gjennomføres elektroavsetningen med en strømdensitet på 0,2A/dm² i ca. 10 sekunder.

Oppfinnelsen skal beskrives i større detalj ved hjelp av et eksempel.

5 Fremgangsmåten for overflatebehandling ifølge oppfinnelsen kan generelt gjennomføres ved syremotstandsbehandling av overflaten av kobberprodukter ved siden av kobberfolie som benyttes for fremstilling av kobberbelagte laminater. I disse tilfeller blir kobberproduktene ikke alltid bundet til et basismateriale.

10 Eksempel

En oppruet overflate av kobber, elektrolytisk avsatt på en kobberfolie, ble belagt med et sjikt på 0,005 μm bestående av en binær legering av sink og nikkel med forskjellige nikkelinhold som angitt i tabell 1. Det resulterende sjikt ble bundet til et glassfiberforsterket epoksyark ved en temperatur av 160°C og et trykk på 20 kg/cm^2 i 1 time for derved å danne et kobberbelagt laminat. Ved et nikkelinhold på 80% var fargen av den resulterende grenseflate hvitgrå, mens ved 5 til 70% skiftet fargen til en rådgul farge.

25 For sammenligningens skyld ble en konvensjonell kobberfolie med sink, elektrisk avsatt derpå ved bruk av et sink-pletteringsbad og med sink-kobber-legering elektrolytisk avsatt derpå ved bruk av et konvensjonelt cyanidbad, fremstilt, og kobberbelagte laminater ble tilsvarende dannet utfra disse kobberfolier. I tillegg hadde sinkbeleggssjiktet og sink-kobberlegeringsbelegningssjiktet en tykkelse på ca. 0,005 μm .

30 Deretter ble kobberbelagte laminater der kobberfolier ifølge oppfinnelsen, belagt med de ovenfor angitte binære legeringer, benyttet, og det kobberbelagte laminat der en konvensjonell kobberfolie ble benyttet, ble sammenlignet når det gjelder nedsenkningsprøver i vandige oppløsninger av saltsyre for å bestemme prosentandelen forringelse av bindingsstyrken.

166729

6

I tillegg ble et rektangulært mønster med en bredde på 0,8 mm og en lengde på 50 mm tildannet på de respektive kobberbelagte laminater ifølge en konvensjonell etseprosess for å oppnå prøvestykker.

5

Den prosentuale forringelse ble beregnet fra følgende ligning:

$$C = (A - B)/A \times 100$$

10

hvor A er lik bindingsstyrken i kg/cm etter laminering av kobberfolien, B er lik bindingsstyrken i kg/cm etter neddypping i en 20%-ig vandig oppløsning av saltsyre ved 25°C i 30 minutter, idet hver måling skjedde ved en 90° avtrekkingsprøve, og C var den prosentuale forringelse i %, som ga uttrykk for reduksjonen fra A til B. Resultatene er vist i tabell 1. Slik det fremgår av denne tabell var den prosentuale forringelse i det tilfellet der kobberfolien ifølge oppfinnelsen ble benyttet, ekstremt lav. Dette antyder at motstandsevnen mot saltsyre når det gjelder grensesjiktet mellom kobberfolie og basismateriale, er meget høy.

20

Tabell 1

	Ni-innhold %	A (kg/cm)	B (kg/cm)	C (%)
25 Foreliggende oppfinnelse	1	2,20	1,54	30
	5	2,20	1,98	10
	10	2,25	2,18	3
	30	2,25	2,22	1
	30 50	2,25	2,20	2
	80	2,05	2,03	1
Zn-sjikt		2,05	1,56	24
35 Zn-Cu-sjikt		2,05	1,56	24

"Zn-sjikt" og "Zn-Cu"-sjikt henviser til konvensjonelle produkter.

Slik det fremgår av det foregående har grensesjiktet av kobberfolie som underkastes overflatebehandlingen ifølge oppfinnelsen en overlegen motstandsevne overfor syrer, når det således gjelder fremstilling av trykte kretser, er det ingen fare for at grensesjiktet korroderes av en etsende oppløsning, en vandig oppløsning av saltsyren eller lignende. Videre inntreer det ikke flekking eller lignende. Videre har det vært mulig å oppnå det ovenfor angitte ved hjelp av et beleggsjikt med meget mindre tykkelse enn det som til nå har vært vanlig.

15

20

25

30

35

166729

8

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for binding av et kobberprodukt til et basismateriale omfattende avsetning av et sinkholdig sjikt på overflaten av et kobberprodukt for å danne et beleggsjikt fulgt av laminering eller varmpressing av det således oppnådde kobberprodukt til et basismateriale, k a r a k t e r i s e r t v e d

- 10 - elektrolytisk avsetning av en binær legering bestående av 20 til 95 vekt-% sink og 5 til 80 vekt-% nikkel, på overflaten av et kobberprodukt og
- 15 - omdanning av den binære legering til en ternær legering av sink, nikkel og kobber i løpet av det etterfølgende laminerings- eller varmpressingstrinn.

2.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at overflaten av kobberproduktet gies en oppruet overflate ved elektrolytisk avsetning på kobberproduktet av et granulært kobbersjikt.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et kobberprodukt i form av en kobberfolie ment for kobberbelagte laminater.

4.

30 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsjiktet påføres i en tykkelse av 0,001-0,15 μm .

5.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggsjiktet påføres i en tykkelse av 0,001-0,01 μm .

6.

5 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-5, karakterisert ved at det påføres en binær legering som består av 90 til 50 vekt-% sink, og 10 til 50 vekt-% nikkell.

7.

10 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-6, karakterisert ved at en binær legering avsettes under anvendelse av en elektrolytt som som fundamentale komponenter inneholder kaliumpyrofosfat, sinkpyrofosfat og nikkelpyrofosfat.

15

20

25

30

35