



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 659 428 A5

⑤① Int. Cl.4: B 29 C 71/04
B 32 B 15/08
H 05 K 3/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 2785/83</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 20.05.1983</p> <p>㉓ Priorität(en): 21.05.1982 US 380930</p> <p>㉔ Patent erteilt: 30.01.1987</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 30.01.1987</p>	<p>㉗ Inhaber: Kollmorgen Technologies Corporation, Dallas/TX (US)</p> <p>㉘ Erfinder: Frisch, David C., Baldwin/NY (US) Weber, Wilhelm, Hicksville/NY (US)</p> <p>㉙ Vertreter: Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich</p>
---	---

⑤④ **Verfahren zum Entspannen und/oder Stabilisieren gegen das Ausbilden von Spannungsrissen von einem mindestens teilweise aus einem Polymer bestehenden Gegenstand.**

⑤⑦ Ein Verfahren zum schnellen Entspannen eines extrudierten oder gegossenen, aus einem Polymer bestehenden Gegenstands, wird beschrieben. Ein derartiger Gegenstand wird elektromagnetischer Strahlung aus dem Mikrowellen-, Infrarot- oder Ultraviolett-Bereich ausgesetzt, wobei die Dauer der Bestrahlung sowie deren Frequenz so gewählt werden, dass das Polymer genügend Energie absorbiert, um es gegen Spannungsrissbildung zu stabilisieren bzw. zu entspannen, ohne dass es zu einer wesentlichen wärmebedingten Erweichung und/oder Verformung des Polymer-Gegenstandes kommt. Das Verfahren nach der Erfindung kann unter anderem zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten angewendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Entspannen und/oder Stabilisieren gegen das Ausbilden von Spannungsrissen von einem mindestens teilweise aus einem Polymer bestehenden Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Thermoplast ist und der Gegenstand elektromagnetischer Strahlung aus dem Mikrowellen-, Infrarot- oder UV-Bereich derart ausgesetzt wird, dass eine oder mehrere Frequenzen der Strahlung vom Thermoplast absorbiert wird, bzw. werden, wodurch der Gegenstand entspannt und/oder stabilisiert wird, ohne dass es zu einer wesentlichen Erwärmung und damit Erweichung des Thermoplasten kommt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand ein solcher ist, wie er durch Extrudieren oder im Giessverfahren aus einem Thermoplast mit aromatischem Grundgerüst, dessen Verflüssigungs- bzw. Zersetzungstemperatur über 245 °C liegt, erhältlich ist.

3. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Thermoplast aus aromatischen Polyätherpolymeren ausgewählt wird, z. B. aus Polyätherimid oder Polyätherketonen.

4. Verfahren nach Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand mit Lochungen und Durchbrüchen versehen ist.

5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand Infrarotstrahlung einer Wellenlänge zwischen 2,5 und 40 µm ausgesetzt wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand eine Polymerfolie, eine Polymerplatte oder ein Polymerträger bestimmter Abmessungen ist.

7. Verfahren zur Herstellung von Trägern für gedruckte Leiterzuganordnungen, dadurch gekennzeichnet, dass ein nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 6 erhaltener Gegenstand mit Lochungen versehen wird, dass hierauf die Behandlung mit elektromagnetischer Strahlung wiederholt wird, dass anschliessend die Oberfläche des Thermoplasten mit einem polaren Lösungsmittel und sodann mit einem starken Oxidationsmittel behandelt wird, um so die Oberfläche mikroporös und benetzbar und damit zur festen mechanischen und/oder chemischen Verankerung einer Metallschicht auf ihr geeignet zu machen.

8. Verfahren zur Herstellung eines Laminates für gedruckte Leiterplatten, dadurch gekennzeichnet, dass eine nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 6 erhaltene Folie auf einen Träger aufgebracht wird, so dass ein Laminat entsteht, dass das Laminat mit einem Lochmuster versehen wird, und dass die Folie bzw. das Laminat anschliessend wieder der Strahlungsbehandlung unterzogen wird.

9. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Dicke von mindestens 75 µm aufweist.

10. Verfahren nach Patentanspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger aus einem gehärteten Kunstharz oder aus einem ein solches Kunstharz enthaltenden Laminat besteht.

11. Verfahren nach einem der Patentansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie unter Hitze- und Druckeinwirkung auflaminiert wird.

12. Verfahren zum Herstellen einer gedruckten Mehrebenen-Leiterplatte, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst ein Träger zumindest auf einer Seite mit einem Leiterzugmuster versehen wird, dass sodann dessen Oberfläche(n) einschliesslich des Leiterzugmusters durch Aufbringen einer Folie aus einem Thermoplast abgedeckt wird, dass dann ein Lochmuster hergestellt wird und anschliessend das Laminat dem Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3 ausgesetzt wird, dass danach die Oberfläche(n) mit einem Lösungsmittel und anschliessend mit einem Ätzmittel behandelt wird bzw. werden, um sie so für die feste Verankerung eines Metallbelages vorzubereiten, dass hierauf die Strahlungsbehandlung wiederholt wird und dass anschliessend

Oberfläche(n) einschliesslich der Lochwandungen mit einer Metallschicht versehen wird bzw. werden.

13. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Oberfläche mit der Metallschicht versehen wird und diese anschliessend in ein Leiterzugmuster umgewandelt wird.

14. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht in Form des entsprechenden Leiterzugmusters aufgebracht wird.

15. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte vom Auflaminieren der Folie bis zum Herstellen des entsprechenden Leiterzugmusters entsprechend der gewünschten Anzahl von Ebenen wiederholt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, Gegenstände, die mindestens teilweise aus Polymer bestehen, mit einer Strahlung zu behandeln, um im Polymer auftretende Spannungen zu vermindern und/oder um das Polymer gegen durch Spannung auftretende Risse zu schützen. Das Verfahren ist von besonderem Interesse, um bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen ein polymeres Material sehr schnell zu entspannen oder vor dem Ausbilden von Spannungsrissen zu schützen.

Es ist bekannt, verschiedene Kunststoffe zu elektroplattieren, wie z. B. für Dekorationszwecke, indem sie mit starken Oxidationsmitteln, wie z. B. Chromsäure, chemisch vorbehandelt werden. Die hierfür geeigneten Kunststoffe umfassen Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Polyphenylen-Oxide (PPO), Polysulfone, Polyäthersulfone, Polycarbonate und Nylon. Einige dieser Kunststoffe widerstehen den üblichen Löttemperaturen von ca. 260 °C nicht. So hat ABS z. B. bei Raumtemperatur nur eine Bindungsstärke von 1 N mm⁻¹ und einen Erweichungspunkt, der bei 80 bis 100 °C liegt. Eine gedruckte Schaltungsplatte aus ABS ist folglich gegen die zum Löten erforderliche Temperatur nicht beständig.

Die Verwendung von Thermoplasten als Basismaterial für gedruckte Schaltungen hat nur beschränkte Anwendung gefunden, da viele der preiswerten Materialien den chemischen Belastungen der zur Herstellung gedruckter Schaltungen verwendeten Vorbehandlungs- und Plattierungsbäder nicht gewachsen sind. Häufig sind es auch nicht diese chemischen Prozesse selbst, sondern die Belastungen beim Anbringen der Bauteile, beim Löten und anschliessendem Entfernen des überschüssigen Lötzinns durch Lösungsmittel sowie beim Reinigen mit Detergentien, die die Verwendung in Frage kommender Materialien ausschliessen. Ein für gedruckte Schaltungen geeigneter Thermoplast sollte den bei deren Herstellung auftretenden chemischen Belastungen gewachsen, mit vorhandenen Maschinen zu bearbeiten, zu löten und leicht zu reinigen sein sowie ein brauchbares Dielektrikum darstellen.

Viele extrudierte oder gegossene hochtemperaturbeständige thermoplastische Polymerfilme, -platten oder andere -gegenstände müssen nach jedem mechanischen Behandlungsschritt entspannt werden. So können z. B. Bohrvorgänge, maschinelle Bearbeitung und Kantenbeschneiden zur Folge haben, dass das Polymer Blasen bildet oder rissig wird.

Wegen der grossen Bearbeitungsschwierigkeiten und des hohen Preises hat auch die Verwendung von hochtemperaturbeständigen Thermoplasten wie z. B. mit Kupfer beschichteten Polyätherimidplatten als Basismaterial für gedruckte Schaltungen keine weite Anwendung gefunden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zum oben genannten Zweck, das in Patentanspruch 1 definiert ist.

Das Verfahren eignet sich zur Behandlung von Gegenständen aus einem hochtemperaturbeständigen thermoplastischen Material, das ein aromatisches Grundgerüst hat, wie aromatischen

Polyäther-Polymeren. Es gestattet das Entspannen ohne Tempern des Polymers sowie ohne dessen Montage zwischen Stützplatten und ohne dessen physikalische Verformung. Ebenso gestattet das Verfahren Gegenstände zu behandeln, die eine auf ein Basismaterial laminierte oder geklebte Polymer-Oberfläche haben.

Die Formulierung «aromatische Polyätherpolymere» umfasst im Rahmen dieser Erfindung thermoplastische Polymere, die durch sich wiederholende Aromaten- und Äthereinheiten gekennzeichnet sind, wie z. B. Polyätherimide und Polyätherätherketone.

Der Ausdruck «hochtemperaturbeständige thermoplastische Polymere» umfasst Polymere mit aromatischem Grundgerüst, die sich bei der genannten Temperatur nicht verflüssigen. Das Polymer hat eine Hitzebeständigkeit von mindestens 170 °C. Um das vorgenannte Ziel der Erfindung zu erreichen, wird zum Entspannen eines ganz oder teilweise aus einem Polymer gefertigten Gegenstandes dieser einem Verfahren unterzogen, bei dem er mit elektromagnetischer Strahlung einer oder mehrerer Frequenzen im Mikrowellen-, Infrarot- oder Ultraviolett-Bereich behandelt wird, die von dem Gegenstand absorbiert werden kann. Durch diesen Vorgang werden die Spannungen abgebaut, wobei in dem zum Entspannen oder Stabilisieren des Polymers erforderlichen Zeitraum weder ein Erweichen noch ein Verflüssigen oder Verformen des Polymers eintritt.

Der Gegenstand kann aus einem hochtemperaturbeständigen thermoplastischen Polymer bestehen, das extrudiert oder gegossen sein kann und als Platte, Zuschnitt, Folie oder in irgendeiner anderen geometrischen Form vorliegen kann. Spannungsrisse im Material können vom Extrudieren, Giessen, Metallplattieren, von mechanischer Behandlung, vom Quellen oder Ätzen oder von einem der anderen chemischen, im folgenden beschriebenen Behandlungsschritte herrühren.

Es hat sich herausgestellt, dass beim Entspannen von Polymeren durch Behandlung mit Infrarot-, UV- und/oder Mikrowellenstrahlen keine nennenswerte Wärmeentwicklung auftritt, die Wirkung der Behandlung also nicht auf einer solchen beruht. Da keine Wärmeentwicklung bei der erfindungsgemässen Entspannungsmethode auftritt, erfolgt weder ein Erweichen oder Verflüssigen noch eine physikalische Verformung des Polymers, weshalb das Verfahren ohne die Verwendung von Stütz- und Haltevorrichtungen usw., wie sie in bekannten Verfahren angewendet werden müssen, durchgeführt werden kann.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht auch auf verbesserte Herstellung von Platinen, mit Metall beschichteten Isolierstoffplatten, gedruckte Schaltungen usw.

Das Polymer sollte eine Dicke von mindestens 75 µm und vorzugsweise höchstens 6,250 µm haben.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein einfaches und preiswertes Verfahren zur Herstellung eines Isolierstoff-Basismaterials, das ein hochtemperaturbeständiges thermoplastisches Polymer, wie z. B. ein aromatisches Polyätherpolymer, beinhaltet und eine Oberfläche aufweist, die durch stromlose Metallabscheidung mit einer Schicht oder einem Muster aus Metall versehen werden kann. Das Verfahren zum Herstellen der aus dem Polymer gefertigten Platine bzw. des Basismaterials schliesst folgende Schritte ein:

(1) Behandeln des Polymerfilms, der -folie bzw. der -platte mit elektromagnetischer Strahlung in einem oder mehreren Frequenzbereich(en), die von dem genannten Material absorbiert werden kann und die geeignet ist, dieses zu entspannen, ohne dass eine wärmebedingte Erweichung oder Verflüssigung des Materials eintritt, und über einen ausreichend langen Zeitraum, um die zur Entspannung des Polymers erforderliche Energieaufnahme zu gewährleisten und es vor Rissbildung durch Spannungen zu schützen, wobei die elektromagnetische Strahlung aus dem Mikrowellen-, Infrarot- oder UV-Bereich ausgewählt wird;

(2) mechanische Behandlung des Polymerfilms, der -folie bzw. der -platte zum Herstellen von Löchern;

(3) Wiederholung der Bestrahlung nach dem vorgenannten und allen folgenden mechanischen Bearbeitungsschritten;

(4) chemische Behandlung der Oberfläche des Polymerfilms, der -folie bzw. der -platte mit einem polaren Lösungsmittel, das geeignet ist, diese äussere Oberfläche anzuquellen;

(5) Behandeln der Oberfläche des Polymerfilms, der -folie bzw. der -platte mit einer starken Oxidations-Lösung oder einem anderen Mittel oder mit Plasma bei einer Temperatur und über einen Zeitraum, die ausreichen, um die Oberfläche zur Verankerung von auf ihr stromlos und/oder galvanisch abzuscheidenden Metallschicht vorzubereiten.

Die vorliegende Erfindung beinhaltet auch ein Verfahren zum Herstellen von Laminaten für gedruckte Schaltungsplatten. Dieses Verfahren schliesst das Laminieren eines mit Strahlung behandelten Polymerfilms oder -platte gleichmässiger Dicke von vorzugsweise mehr als 75 µm auf eine Platte aus verstärktem, wärmeaushärtbarem Material ein, wozu entweder eine Klebstoffschicht zwischen den beiden Schichten oder Druck und Temperatur oder beides zusammen angewendet werden kann; und weiters die Behandlung des Laminats, um auf mechanischem oder anderem Weg ein oder mehrere Löcher herzustellen sowie die Behandlung des genannten Laminats mit elektromagnetischer Strahlung eines oder mehrerer Frequenzbereiche, so dass der Polymerfilm bzw. die -platte eine ausreichende Energiemenge zu ihrer Entspannung aufnehmen kann, um so gegen spannungsbedingte Rissbildung geschützt zu sein, ohne dass in der hierzu erforderlichen Zeit eine Verformung des Materials durch Erweichen oder Verflüssigen unter Einfluss von Wärme eintritt.

Nach der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, Platten für gedruckte Mehrebenenschaltungen herzustellen, wobei diese Methode, ausgehend von einer Trägerplatte mit einem Schaltungsmuster auf mindestens einer Seite, die folgenden Schritte einschliesst:

(1) Laminieren eines hochtemperaturbeständigen thermoplastischen Polymerfilms oder -folien auf die metallbeschichtete Basismaterialoberfläche;

(2) Herstellen von einem oder mehreren Löchern im Laminat;

(3) Behandlung des genannten Polymerfilms bzw. der -folie mit Infrarot oder UV-Strahlung in einem oder mehreren Frequenzbereichen, die von dem Polymer absorbiert werden kann

bzw. können, um diesen zu entspannen, ohne dass dabei eine nennenswerte Erwärmung auftritt, die zur Verformung des Polymermaterials durch Erweichen oder Verflüssigen führen könnte; die Bestrahlung erfolgt über eine Zeitspanne, die ausreichend, um den Polymerfilm bzw. die -folie gegen Rissbildung zu entspannen und/oder zu stabilisieren;

(4) Behandlung der Polymeroberfläche mit einem Lösungsmittel und einem Oxidationsmittel, um diese mikroporös und hydrophil zu machen;

(5) Wiederholung des genannten Bestrahlungsschrittes;

(6) Herstellen eines zweiten Schaltungsmusters durch Metallabscheidung auf der behandelten Oberfläche und in den Löchern.

In einer bevorzugten Ausführungsform sollte der thermoplastische Polymerfilm bzw. die -folie eine Stärke von mindestens 75 µm aufweisen.

Das zweite Leiterzugmuster kann durch stromlose Abscheidung, auf die eine Elektroabscheidung folgen kann, aber nicht muss, oder nach einem anderen bekannten Verfahren hergestellt werden.

Aromatische Polyätherpolymere sind hochtemperaturbeständige thermoplastische Polymere, die ein aromatisches Grundgerüst haben und sich nach 5 sek bei einer Temperatur von ca. 245 °C nicht verflüssigen oder zersetzen.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verwenden- den aromatischen Polyätherpolymere schliessen Polyätherimide und Polyätherätherketone ein.

Es hat sich herausgestellt, dass Platten und Filme aus hoch- temperaturbeständigen Polymeren langwieriger Tempervor- gänge bedürfen, um Spannungsrissbildung zu verhindern. So ist z. B. bekannt, das Polyätherimide nach dem Verkleben eine Temperzeit von 2 bis 4 Stunden bei 200 °C erfordern. Des weiteren wurde festgestellt, dass Werkstoffe vom Typ der aroma- tischen Polyäther nach den mechanischen Fertigungsschritten und vor der stromlosen Metallabscheidung getempert werden müssen, um Spannungsrissbildung durch das lösungsmittelbe- dingte Aufquellen und den Oxidationsvorgang zu vermeiden. Spannungen in den Polymerplatten treten auch beim Bohren nahe beieinander liegender Löcher auf, wie sie beispielsweise für moderne, hochintegrierte Schaltungen erforderlich sind, wo 7 bis 20 Löcher von 1 mm Durchmesser mit einem Abstand der Lochzentren von 2,54 mm gebohrt werden.

Bei der Lösungsmittelbehandlung zum Quellen der Oberflä- che tritt in der Polymerplatte Spannungskorrosion auf, die zu Sprüngen in der Platte oder zu deren Auseinanderbrechen führen kann. Zusätzliche Spannungen können dadurch verur- sacht werden, dass die Polymere während des Quellens in Gestellen oder mit Klammern gehalten werden. Wird die vom Giessen oder von mechanischer Belastung herrührende Rest- spannung nicht vor dem Quellen beseitigt, beschleunigt die durch die Halterungen erzeugte zusätzliche Spannung die Spannungs- korrosion.

Man hat festgestellt, dass die Spannungskorrosion bei dünnen Polyätherimidschichten von z. B. 0,4 mm wesentlich ausgepräg- ter ist als bei dickeren Schichten von z. B. 1,6 bis 3,2 mm. Dünne Schichten zerbrechen und zerreißen unter der Einwirkung der Spannungskorrosion wesentlich leichter als dickere. Eine andere Art der Spannungsrissbildung ist das Auftreten von feinen Oberflächenrissen, die sich erst nach dem Versehen der Oberflä- che mit einer Metallschicht bemerkbar machen. Diese Risse zeigen sich erst in der Metallschicht und machen deren Verwen- dung als metallisch leitende Oberfläche unmöglich.

Wie bereits erwähnt, ist bei den Verfahren nach dem Stand der Technik ein zusätzlicher langwieriger Ausheizvorgang nach der maschinellen Bearbeitung des Werkstoffes und vor dem für die anschliessende Metallabscheidung notwendigen Ätzschritt erforderlich. Die Vorteile starrer, gegossener aromatischer Poly- äther sind für die Anwender von grosser Bedeutung, die strenge Anforderungen an die Hochfrequenzanwendung erfüllen müs- sen. In solchen Fällen ist der Werkstoff zwar ideal geeignet, erfordert jedoch die aufwendigen Ausheizvorgänge, um ihn verarbeiten zu können.

Das nach dem neuen Verfahren behandelte Polymer ist entspannt und/oder stabilisiert, so dass es mit Löchern versehen und anschliessend den verschiedenen Oxidations- und Quellmit- tel-Lösungen usw. ausgesetzt werden kann, ohne dass Span- nungsrissbildung auftritt. Neben dem sehr schnellen Entspannen und Stabilisieren des Polymers besteht ein zusätzlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung darin, dass die Gefahr der Verfor- mung der Werkstücke weitgehend ausgeschlossen ist.

Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Werkstück aus aromatischem Polyätherpolymer Mikro- wellenfrequenzen von mehr als 1,900 Megahertz, vorzugsweise solchen im Bereich von 10^8 bis 10^{16} Hertz, in einem Mikrowellen- ofen ausgesetzt, um es zu entspannen. Anders als bei vorbekann- ten Verfahren verringert die Mikrowellenbehandlung tempera- turbedingte Verformungen und macht die Verwendung von Metallplatten usw., wie sie beim Ausheizen zum Fixieren üblich und notwendig sind, überflüssig. Die Dauer der Mikrowellenbe- handlung ist relativ kurz und liegt zwischen 1 und 60 min, wobei 30 min für eine Materialstärke von 1,6 mm typisch sind; sie ändert sich je nach Materialstärke. Nach der Mikrowellenbehandlung

können die entspannten polymeren Werkstücke weiter verarbei- tet werden. Im Fall der Herstellung von gedruckten Schaltungen können die Löcher durch Bohren oder Stanzen hergestellt werden.

⁵ Eine Mikrowellenbehandlung nach der vorliegenden Erfin- dung kann auch an Stelle des im vorbekannten Verfahren verwendeten zweiten Tempers mit gleich guten Ergebnissen angewendet werden. Das vorgefertigte Werkstück kann durch die Mikrowellenbestrahlung entspannt werden, wobei z. B. für eine 1,6 mm dicke Schicht eine Bestrahlungszeit von 30 min erforderlich ist. Die erfindungsgemässe Behandlung macht dabei das Werkstück dimensionsstabil und widerstandsfähig gegen die nachfolgenden chemischen und zur Metallisierung erforderli- chen Behandlungsschritte und verzichtete somit auf das vorbe- kannte langwierige Tempern.

¹⁰ In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird Infrarotstrahlung, wie sie z. B. zum Aushärten von Masken bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen angewendet wird, zum Entspannen des polymeren Werkstoffes ¹⁵ verwendet.

²⁰ Zu diesem Zweck wird das Polymer einer Infrarotbehandlung in einem Infrarot-Durchlaufofen ausgesetzt. Wegen der kurzen Zeitdauer der erfindungsgemässen Infrarotbestrahlung tritt, anders als bei den vorbekannten Ausheizverfahren, keine Ver- formung des Werkstückes auf und dieses muss nicht zwischen Metallplatten eingespannt werden. Bei Infrarot-Bestrahlung wird das Polymermaterial einer Bestrahlung im Wellenlängenbe- reich zwischen 2,5 und 50 μ m, vorzugsweise zwischen 6 und 20 μ m, über einen Zeitraum von mindestens 35 sek bei einem ²⁵ 1,6 mm dicken Polymermaterial ausgesetzt. Die Bestrahlungszeit richtet sich auch hier nach der Dicke des zu behandelnden Polymermaterials, wobei dickere Materialien längere Bestrah- lungszeiten erfordern.

³⁰ In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfin- dung wird mit UV bestrahlt.

³⁵ Während die erfindungsgemässe Behandlung im allgemeinen wahlweise mit Infrarot-, Ultraviolet- oder Mikrowellenstrah- lung durchgeführt werden kann, gibt es Ausnahmen hiervon.

⁴⁰ Gedruckte Schaltungsplatten werden z. B. nach dem soge- nannten «Semi-Additiv»-Verfahren hergestellt. Die Isolierstoff- platte entsprechend der vorliegenden Erfindung wird zugeschnit- ten und mit Mikrowellen, Infrarot oder UV mit einer Wellen- länge bestrahlt, die von dem Polymer absorbiert werden kann. Dann werden in der Platte Löcher durch Bohren, Stanzen oder ⁴⁵ ähnliche Verfahren hergestellt. Alternativ können die Löcher auch bereits in der unbehandelten Platte vorhanden sein. Da eine solche vorgelochte Platte keinem mechanischen Lochungsvor- gang unterzogen werden muss, muss sie folglich auch nicht vor einem solchen Verfahrensschritt entspannt werden. Nach dem ⁵⁰ Anbringen der Löcher wird die Platte mit Mikrowellen-, Infra- rot- oder UV-Strahlen geeigneter Frequenz bestrahlt, die von dem Polymer absorbiert werden kann. Anschliessend wird die Platte für die Metallisierung vorbehandelt, wie z. B. Tauchen in eine Dimethylformamid-Lösung für 3 bis 6 min und anschliessen- dem Ätzen bei 55 bis 65 °C in einer starken Oxidationsmittel- ⁵⁵ Lösung für 3 min. Durch diese Behandlungsschritte wird die vorher glänzende Oberfläche der Platte matt und es bilden sich Stellen, die eine feste mechanische und/oder chemische Veran- kerung der anschliessend abgeschiedenen Metallschicht gewähr- leisten.

⁶⁰ Anschliessend wird eine dünne Metallschicht stromlos auf der Plattenoberfläche und auf den Lochwandungen abgeschieden und sodann auf die mit der Metallschicht versehene Platte das gewünschte Schaltungsmuster aufgedruckt, und zwar entweder nach dem Photoresist-Verfahren oder durch Aufbringen des ⁶⁵ Negativs des Schaltungsmusters im Siebdruckverfahren. Das Schaltungsmuster wird dann galvanisch mit Kupfer oder Kupfer und einem weiteren Metall bis zur gewünschten Schichtdicke

verstärkt. Anschliessend kann, wenn gewünscht, das Schaltungsmuster verzinnt werden. Dann wird der Abdecklack entfernt und die so freigelegte, dünne, stromlos abgeschiedene Metallschicht durch Ätzen entfernt.

Im vorliegenden Verfahren kann das Basismaterial auch durchgehend katalytische Eigenschaften aufweisen, wenn nämlich z. B. bei der Herstellung des thermoplastischen Oberflächenfilms geeignete Materialien in diesen mit eingebaut werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die oben definierten Polymere als Basismaterial oder Laminat bezeichnet.

In einer Ausführungsform der Erfindung können die mit einer thermoplastischen Oberflächenschicht entsprechend der Erfindung versehenen Trägermaterialien organische oder anorganische Werkstoffe wie z. B. Glas, Keramik, Porzellan, Harze, Papier, Stoffe usw. sein. Die für gedruckte Schaltungen verwendeten Trägermaterialien schliessen wärmeaushärtbare Harze, thermoplastische Harze und Mischungen von diesen sowie Glasfasermaterial, imprägniertes Papier usw. ein.

Nachstehend wird die vorliegende Erfindung anhand der Zeichnungen, die einige Ausführungsformen der Erfindung darstellen, näher erläutert.

In den Fig. 1 bis 3 sind Verfahren zum Herstellen von gedruckten Schaltungsplatten aus Isolierstoffmaterial entsprechend der Lehre der vorliegenden Erfindung dargestellt.

Fig. 1A zeigt das katalytische Basismaterial 10, bestehend aus einem aromatischen Polyätherpolymer wie z. B. Polyätherimid oder Polyätherätherketon. Das polymere Basismaterial ist für die stromlose Metallabscheidung sensibilisiert. Vor dem Bohren der Löcher wird das Basismaterial 10 für 30 min mit Mikrowellen mit einer Frequenz von mehr als 1,960 Megahertz bestrahlt.

In Fig. 1B ist das Basismaterial 10 mit den Löchern 16 und 18 versehen.

Nach dem Herstellen der Löcher wird die Platte 10 wieder mit Mikrowellen bestrahlt, wie oben beschrieben, dann in ein Lösungsmittel getaucht und anschliessend in einer Lösung aus 20 g/l CrO_3 , 500 mg/l H_2SO_4 und 25 g/l NaF bei einer Temperatur zwischen 45 und 65 °C chemisch behandelt, um das katalytische Material freizulegen und die Oberfläche mikroporös und hydrophil zu machen (Fig. 1C).

Eine permanente Photoabdeckmaske 24 wird auf das Basismaterial 10 aufgebracht und deckt diejenigen Bereiche ab, die nicht verkupfert werden sollen (Fig. 1D).

Anschliessend wird Kupfer nach allgemein bekannten Verfahren sowohl auf den Lochwandungen der Löcher 16 und 18 als auch auf den freiliegenden Teilen der Oberfläche stromlos abgeschieden, wodurch das Leiterzugmuster 22 entsteht (Fig. 1E). In Fig. 1F ist eine Lötmaske 30 aufgebracht.

In den Fig. 2A bis 2E ist die Verwendung des Voll-Additiv-Verfahrens zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten dargestellt, wobei die Fig. 2A das aus einem Polyätherimid-Polymer bestehende Basismaterial 10 zeigt.

In Fig. 2B ist das Basismaterial 10 mit einem Loch 16 versehen. Bevor und nachdem das Loch 16 hergestellt wird, wird die Platte 10 mit Mikrowellen bestrahlt, je nach der Dicke des Materials und der verwendeten Frequenz für 1 bis 25 min, wie im Zusammenhang mit Fig. 1 beschrieben. Dadurch wird das Basismaterial 10 entspannt, ohne dass nennenswerte Wärme entsteht, die zur Verformung des Polymers führen könnte. Das Basismaterial 10 und die Wandungen des Loches 16 werden, wie oben beschrieben, vorbehandelt und anschliessend vollständig mit einem durch UV-Strahlung reduzierbaren Kupferkomplex 20 überzogen und getrocknet (Fig. 2C).

Durch kurzes Projizieren oder Kontaktdruck wird mit UV-Licht ein Bild des Leiterzugmusters auf die so strahlungsempfindlich gemachte Oberfläche gebracht. Anschliessend werden die unbelichteten Bereiche der Schicht 20 abgewaschen und das Bild 22 wird durch kurzes Eintauchen in ein stromlos Kupfer abscheidendes Bad fixiert (Fig. 2D).

Das so gebildete Kupferleiterzugmuster einschliesslich der Wandungen des Loches 16 wird durch stromlose Kupferabscheidung bis zur gewünschten Schichtdicke des Leiterzugmusters 28 verstärkt.

In den Fig. 3A bis 3F wird das Metall galvanisch abgeschieden, wobei in Fig. 3A wieder die aus Polyätherätherketon bestehende Basismaterialplatte 10 dargestellt ist. Sowohl vor als auch nach dem Herstellen der Löcher wird das Basismaterial 10 für 1 min oder kürzer mit Infrarot von einer Wellenlänge zwischen 2,5 und 40 μm bestrahlt, um es ohne nennenswerte Wärmeentwicklung und folglich ohne Verformung oder Verflüssigung des Polymers zu entspannen. Die Dauer der Infrarotbestrahlung hängt von der Dicke des Basismaterials 10 ab. Das Basismaterial 10 wird dann für ca. 3 bis 6 min in Dimethylformamid und für ca. 3 min bei 35 bis 70 °C in einer starken Oxidationsmittel-Lösung oder einer stark oxidierenden Gasphase vorbehandelt. Dadurch wird die vorher glänzende Oberfläche des Basismaterials 10 matt und es bilden sich Stellen, die eine feste mechanische und/oder chemische Verankerung einer anschliessend abgeschiedenen Metallschicht garantieren.

Um das so vorbehandelte Basismaterial 10 für die stromlose Metallabscheidung zu sensibilisieren, wird es in eine Lösung, die das Reaktionsprodukt von SnCl_2 und PdCl_2 enthält, bei Raumtemperatur für 1 bis 3 min getaucht. Während dieser Behandlung entstehen auf der gesamten Oberfläche einschliesslich der (nicht dargestellten) Lochwandungen katalytisch aktive Keime 20 (Fig. 3B).

Nach einem bekannten Verfahren wird auf der gesamten Oberfläche einschliesslich der (nicht dargestellten) Lochwandungen des Basismaterials 10 stromlos eine Metallschicht 22 abgeschieden (Fig. 3C).

Nach dem Photoresist-Verfahren wird ein gewünschtes Leiterzugmuster auf die Metallschicht 22 gedruckt. Ein lichtempfindlicher Überzug 24 wird auf die gesamte Oberfläche des Basismaterials 10 aufgebracht und mit UV belichtet; es bildet sich eine Maske 26, die die dem herzustellenden Leiterzugmuster entsprechenden Bereiche frei lässt (Fig. 3D). Das so hergestellte Leiterzugmuster wird galvanisch mit Kupfer 28 bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke aufgebaut (Fig. 3E).

Die Schutzmaske wird sodann entfernt und die dann freiliegende dünne, stromlos abgeschiedene Kupferschicht abgeätzt (Fig. 3F).

Die folgenden Beispiele zeigen einige Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

Eine extrudierte Polyätherätherketon-Folie von 1 mm Dicke wird wie folgt behandelt:

- (1) Es werden zwei Montagelöcher gebohrt, um die Folie während der Verarbeitung zu fixieren;
- (2) die Folie wird mit Mikrowellen von 2,450 Megahertz für 1 min im Mikrowellenofen bestrahlt;
- (3) die Folie wird für 3 bis 6 min in ein Bad aus einer Dimethylwasser-Mischung (spez. Dichte zwischen 0,955 und 0,965) getaucht;
- (4) die Folie wird in eine 1%ige wässrige Lösung eines anionischen Benetzers getaucht, wie beispielsweise Nonylphenylpolyäthoxyphosphat, bei einer Temperatur von 35 bis 45 °C für 5 bis 60 sek;
- (5) die Folie wird in eine Lösung aus 100 ml/l Phosphorsäure, 600 ml/l Schwefelsäure und 0,05% eines anionischen Perfluoroalkylsulfonats bei 55 °C für 5 min getaucht;
- (6) anschliessend wird die Folie für 5 min in einer Lösung aus 400 g/l CrO_3 , 250 ml/l Schwefelsäure, 50 ml/l Phosphorsäure und 0,5 g/l eines anionischen Perfluoroalkylsulfonats bei 70 °C behandelt und im Wasserbecken gespült;

(7) die Folie wird in eine Lösung aus 40 ml 35%igem Wasserstoff-Peroxyd und 10 ml 96%iger Schwefelsäure getaucht und in Wasser gespült;

(8) die Folie wird mit einem alkalischen Reiniger behandelt und erneut in Wasser gespült;

(9) die Folie wird nacheinander in eine Zinn(II)chlorid-Natriumchlorid-Lösung und eine Aktivatorlösung aus Zinn(II)chlorid und Palladium(II)chlorid getaucht, anschliessend in Wasser gespült und in einer Beschleuniger-Lösung aus 5% Fluoroborsäure behandelt;

(10) Kupfer wird bis zu einer Schichtdicke von 2,5 µm stromlos abgeschieden;

(11) die verkupferte Folie wird in Wasser gespült und bei 125°C für 10 min getrocknet.

So wird die in Fig. 3C dargestellte verkupferte extrudierte Folie hergestellt.

Auf der vorverkupferten Folie wurde galvanisch eine Kupferschicht bis zu einer Dicke von 35 µm abgeschieden, deren Abzugsfestigkeit 2,6 N/mm betrug. Nach einem Lötbad-Aufschwimmtest bei 288 °C für 20 sek zeigte die Oberfläche weder Blasenbildung noch ein Ablösen der Kupferschicht.

Beispiel 2

Das Verfahren nach Beispiel 1 wird mit einer extrudierten Polyätherimid-Folie von 1,6 mm Dicke wiederholt. Die Abzugsfestigkeit betrug 1 N/mm und das Muster überstand einen Lötbad-Aufschwimmtest bei 260 °C für 10 sek.

Beispiel 3

Aus Polyätherimid, das als Pigment 0,12% Titandioxyd enthält, um die Platine undurchsichtig zu machen, werden Platten gegossen. Bei einigen Platten wurde dem Material 10% Glasfaser-Füllstoff zugesetzt, während bei anderen Platten neben dem Glasfaserfüllstoff noch zusätzlich ein Mineralfüllstoff zur Verstärkung des Basismaterials zugegeben wurde. Die gegossenen Basisplatten wurden entsprechend den im Beispiel 1 angegebenen Verfahrensschritten behandelt, wobei im Verfahrensschritt (6) die Einwirkungszeit auf 3 min reduziert wurde.

Entsprechend dem Verfahren nach CH-PS 587 352 wurde ein gedrucktes Schaltungs bild auf der Oberfläche angebracht, dessen Kupferleiterzüge eine Dicke von 35 µm aufwiesen. Die Platten wurden 1 h bei 160 °C getrocknet. Die für die Abzugsfestigkeit gemessenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Basismaterial-Zusammensetzung	Abzugsfestigkeit
Polyätherimid + 0,12% TiO ₂	1,75 N/mm
5 Polyätherimid + 0,12% TiO ₂ + 10% Glasfaserfüllstoff	1,40 N/mm
Polyätherimid + 0,12% TiO ₂ + 10% Glasfaserfüllstoff + Mineralfüllstoff	1,20 N/mm

10

Beispiel 4

Auf einem extrudierten Polyätherimid wurde nach dem Semiadditiv-Verfahren eine gedruckte Schaltung hergestellt. Die Platte wurde zunächst auf die gewünschte Grösse zugeschnitten, entsprechend der vorliegenden Erfindung entspannt und dann mit dem Lochmuster versehen. Danach wurde die Platte entsprechend den Verfahrensschritten (2) bis (11) aus Beispiel 1 behandelt. Nach dem Aufbringen einer dem Negativ des gewünschten Leiterzugmusters entsprechenden Galvanisiermaske nach einem der bekannten Druckverfahren wurde Kupfer bis zur gewünschten Dicke galvanisch abgeschieden auf den nicht abgedeckten Gebieten. Nach dem Entfernen der Maske wurde die freigelegte, dünne stromlos abgeschiedene Kupferschicht entfernt und so das gewünschte Leiterzugmuster einschliesslich der Lochwandmetallisierung hergestellt. Die Abzugsfestigkeit der Kupferschicht betrug 1 N/mm.

15

20

25

Beispiel 5

Als Ausgangsmaterial diente ein beidseitig mit einer Kupferfolie von 35 µm Dicke kaschiertes Epoxy-Glas-Laminat, auf dem zunächst in bekannter Weise nach der Druck- und Ätztechnik ein Leiterzugmuster hergestellt wurde.

30

Ein Polyätherimid-Kleber wurde durch Auflösen von Polyätherimid-Granulat in Methylenchlorid hergestellt und eine 75 µm dicke Polyätherimid-Folie mit diesem Kleber einseitig beschichtet und mit einem Rollen-Laminiergerät mit geheizten Silikon-Gummirollen bei 75 °C, einem Druck von 15 N/mm Plattenbreite und einer Durchlaufgeschwindigkeit von 20 mm/min auf die das Leiterzugmuster tragende Seite auf laminiert. Anschliessend wurden die Löcher hergestellt, deren Wandungen in der fertigen Schallplatte metallisiert sind, wobei sowohl vor dem Herstellen der Löcher als auch danach erfindungsgemäss das Laminat mit Infrarot mit einer Wellenlänge von 2,5 bis 40 µm für 35 sek in einem Infrarot-Reaktor bestrahlt wurde, um so die Polyätherimid-Folie zu entspannen. Anschliessend wurde die Platte entsprechend Beispiel 1 behandelt und eine Mehrebenen-schaltung hergestellt, wobei im Schritt (6) die Einwirkungszeit auf nur 2 min reduziert wurde.

40

45

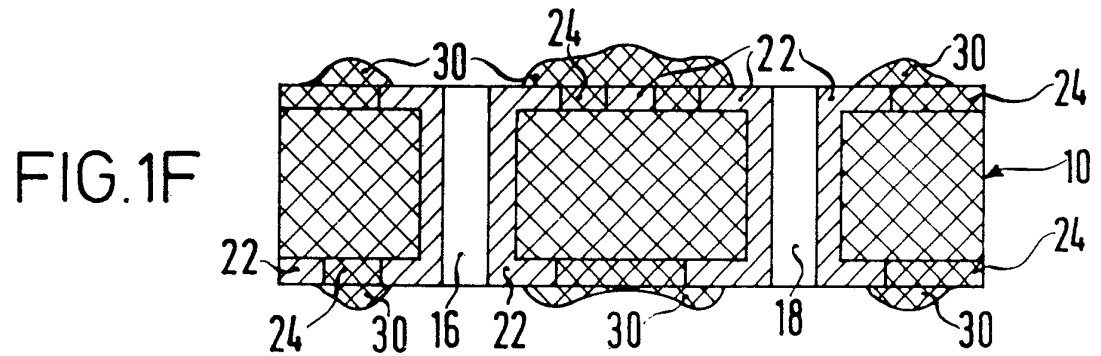
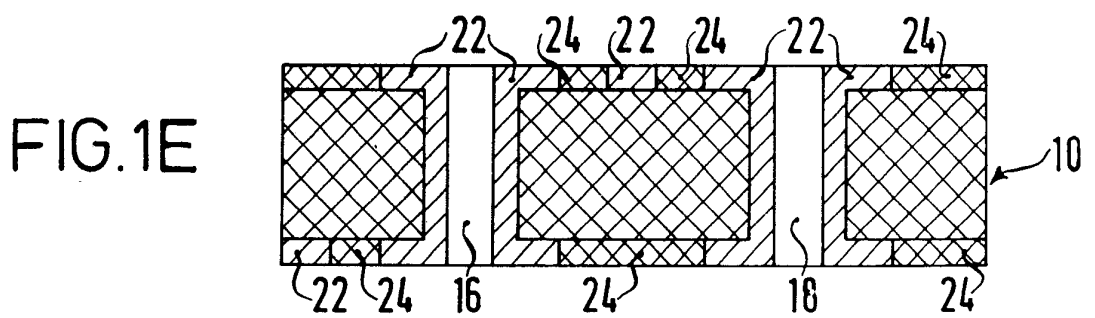
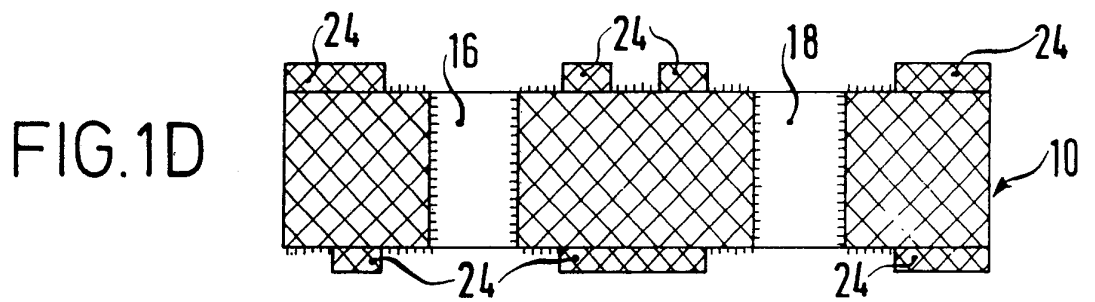
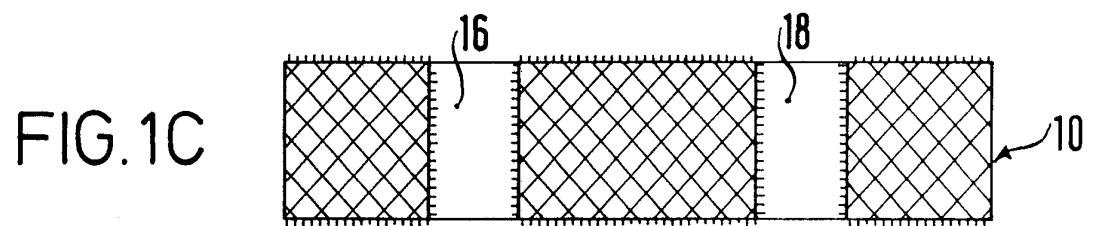
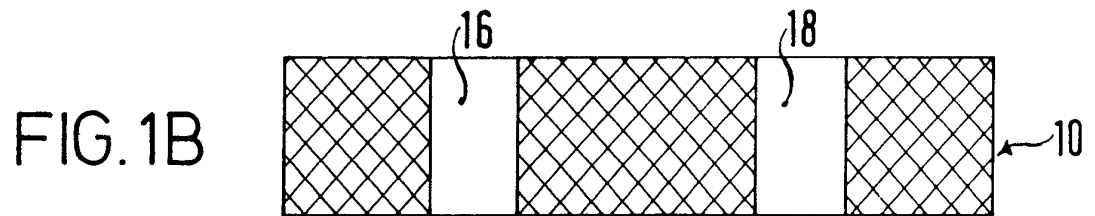
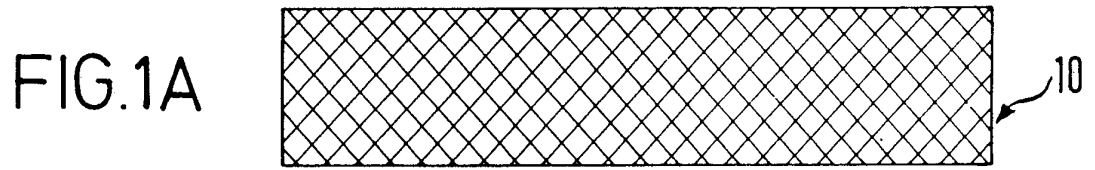


FIG. 2A

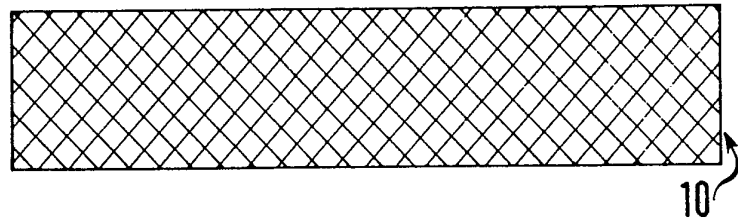


FIG. 2B

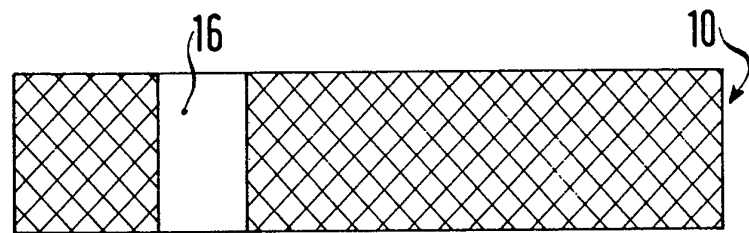


FIG. 2C

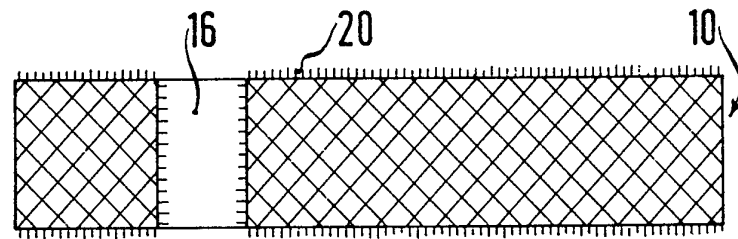


FIG. 2D

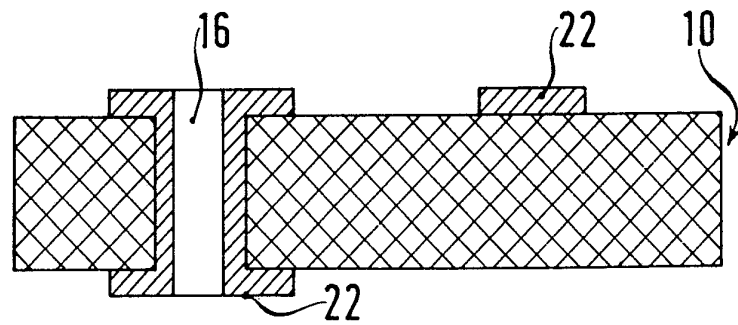


FIG. 2E

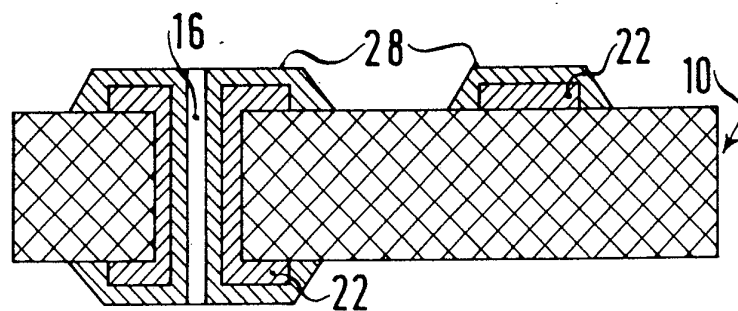


FIG. 3A

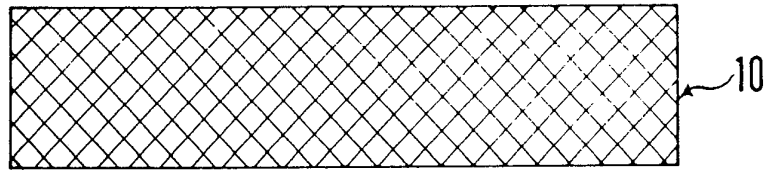


FIG. 3B

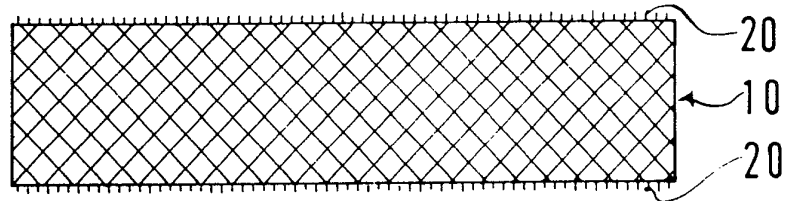


FIG. 3C

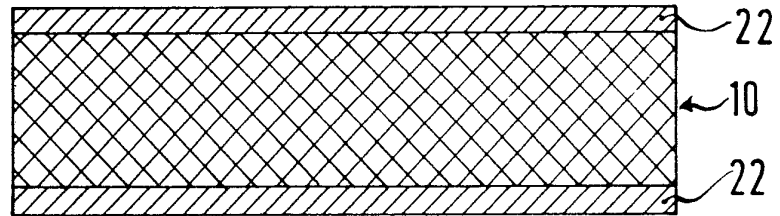


FIG. 3D

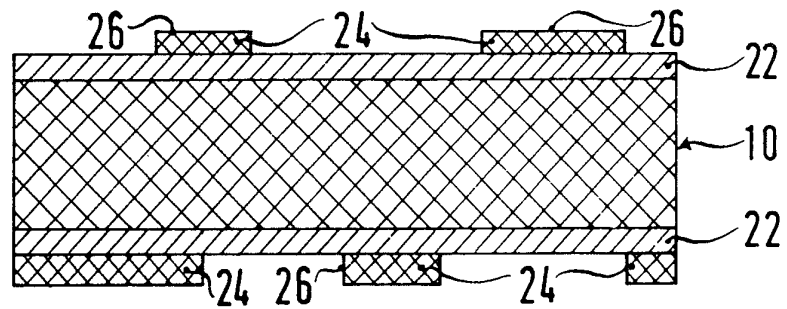


FIG. 3E

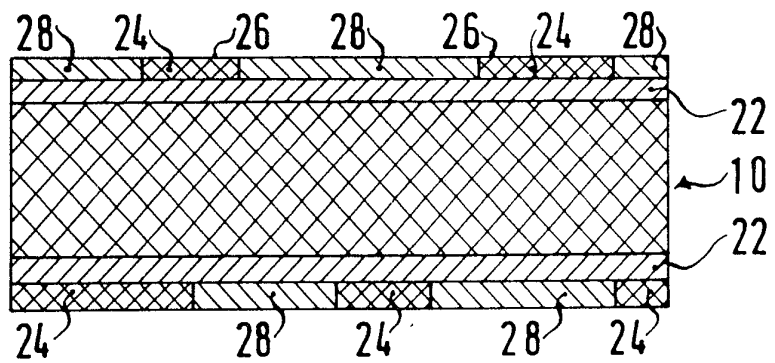


FIG. 3F

