

# EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1998

## PRÜFUNGSAUFGABE B CHEMIE

### DIESE PRÜFUNGSAUFGABE ENTHÄLT:

- |                                    |                 |
|------------------------------------|-----------------|
| * BESCHREIBUNG DER ANMELDUNG       | 98/B(C)/D/1-10  |
| * BESCHEID                         | 98/B(C)/D/11-12 |
| * DOKUMENT I (STAND DER TECHNIK)   | 98/B(C)/D/13-15 |
| * DOKUMENT II (STAND DER TECHNIK)  | 98/B(C)/D/16-20 |
| * DOKUMENT III (STAND DER TECHNIK) | 98/B(C)/D/21-23 |

## AUFGABE B/1998

### BESCHREIBUNG DER ANMELDUNG

Bei vielen Anwendungen kommt es darauf an, eine starke Haftung zwischen einer metallischen und einer polymeren Oberfläche zu erzeugen. Beispiele solcher Anwendungen finden sich in den unterschiedlichsten Bereichen. So ist die starke Haftung eines Metalls auf einem Polymer etwa bei der Herstellung von Leiterplatten für gedruckte Schaltungen ("printed circuit boards") in der Elektronik, der Fernmeldetechnik, 5 der Computerbranche und anderen Industriezweigen entscheidend. Im Prinzip umfaßt eine solche Leiterplatte ein elektrisch isolierendes Substrat und - auf mindestens einer seiner Oberflächen haftende - Leiterbahnen, die meist aus Kupfer bestehen.

Bei der Herstellung von elektronischen Vorrichtungen, wie z. B. von Computern, werden Leiterplatten 10 allgemein dazu verwendet, die einzelnen elektronischen Bauelemente zu tragen und den elektrischen Schaltungsaufbau zwischen den Bauteilen bereitzustellen. Die heutigen Leiterplatten sind Verbundstrukturen (Laminate) mit einem zentralen Kern. Die Kernschicht ist in der Regel ein Dielektrikum wie etwa ein glasfaserverstärktes duroplastisches Harz, z. B. Epoxidharz oder Phenolpolyesterharz. Das Dielektrikum wird in der Technik als "Prepreg" bezeichnet. Es trägt auf beiden 15 Seiten metallische Schaltungsanordnungen, die üblicherweise aus einer Metallfilmschicht, etwa Kupfer, gebildet werden. Die Metallfilmschicht wird auf bekannte Weise so geätzt oder anderweitig behandelt, daß Schaltungen mit einer vorbestimmten geometrischen Konfiguration entstehen. Die einzelnen elektronischen Bauelemente wie Widerstände, Kondensatoren und Halbleiter werden auf die Leiterplatte montiert und elektrisch mit den Leiterbahnen, Signalleitungen oder Stromleitern verbunden, die nach dem 20 Ätzen bzw. einer anderen Behandlung übrig geblieben sind.

Die Leiterplatte kann entweder eine zweiseitige Verbundplatte sein, die zu beiden Seiten der dielektrischen Schicht Schaltungen besitzt (A-B-A-Sandwichstruktur), oder eine laminierte Mehrschichtplatte (A-B-A-B-...-A), die auch im Innern Schichten mit Signalleitungen und Stromleitern (A) enthält, die durch die 25 dielektrischen Schichten (B) voneinander getrennt sind. Laminierte gedruckte Mehrschichtleiterplatten werden aus einzelnen Leiterplatten hergestellt, die so laminiert werden, daß die Mehrschichtstruktur entsteht, wobei geätzte Schaltungen aus Metall sandwichartig zwischen den Prepreg-Schichten liegen. Die laminierten Mehrschichtplatten sind mit Bohrungen versehen, die eine Verbindung der Leiterbahnen auf den verschiedenen Metallschichten ermöglichen. An diesen Bohrungen wird im Zuge der weiteren 30 Bearbeitung häufig ein zusätzliches Phänomen, das sogenannte "Haloing" bzw. der "pink ring" (rosa Ring), beobachtet. Es entsteht dadurch, daß sich das (durch Ätzen) oxidierte Kupfer um die Bohrung

herum unter Einwirkung saurer wäßriger Lösungen auflöst. Dadurch wird die Bindung zwischen den Schichten und somit auch die Struktur der Leiterplatte beeinträchtigt. Außerdem wird die Zuverlässigkeit von elektrischen Kontakten häufig durch eine schlechte Qualität der Lötstellen oder anderer Durchkontaktierungen an Bohrungen mit "pink ring" beeinträchtigt.

5

Es gibt verschiedene Methoden, um auf einer oder beiden Seiten eines Prepreg-Substrats eine Metallfilmschicht aufzubringen. Diese Methoden, etwa die Vakuum-Metallisierung, gehören zum Stand der Technik und brauchen hier nicht weiter erläutert zu werden. Wenn nun die metallisierten Substrate mit weiteren polymeren Prepreg-Substraten zu Mehrschichtleiterplatten laminiert werden, so ist die  
10 Haftung der etwa aus Kupfer, Aluminium oder Silber bestehenden Metallfilmschichten auf den weiteren Substraten oft nicht ausreichend, insbesondere, wenn es sich bei den Polymeren um Epoxidharze handelt.

Die Herstellung solcher Leiterplatten gehört zum allgemeinen Fachwissen; die vorliegende Erfindung betrifft ausschließlich eine Verbesserung des Haftvermögens zwischen der Metallfolie bzw. den  
15 Leiterbahnen und dem Substrat der Mehrschichtleiterplatte zur Verhinderung der partiellen oder völligen Auflösung des laminierten elektrischen Schaltungsaufbaus beispielsweise beim Ätzen, chemischen Reinigen oder Löten der Leiterplatten bzw. bei ihrer Verwendung.

Metalle in ihrer reinen Form weisen bei der Bindung an polymere Substrate im allgemeinen ein schlechtes  
20 Haftvermögen auf. Bei einer gedruckten Mehrschichtleiterplatte mit Signalleitungen aus Kupfer zwischen dielektrischen Schichten aus Epoxidharzen wird verlangt, daß die Haftfestigkeit zwischen der Kupferfilmschicht und der dielektrischen Schicht mindestens 7,5 N/cm beträgt. Bei dem Versuch, ein mit unbehandeltem Kupfer beschichtetes Epoxysubstrat mit einem Substrat auf Epoxybasis zu laminieren, liegt die Haftfestigkeit zwischen den Schichten im allgemeinen im Bereich von 1,5 bis 3,5 N/cm.

25

Erste Versuche zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Kupferfilmen an Dielektrika auf Epoxidharzbasis in Laminaten bestanden darin, die Metalloberfläche mechanisch aufzurauen oder zu texturieren. Dazu wurde die Metalloberfläche mit wäßriger Aluminiumoxid- oder Siliziumdioxidaufschlämmung dampfgestrahlt. In jüngster Zeit ist man in der Praxis dazu übergegangen, die Kupferfilmoberfläche vor  
30 der Laminierung mit einer Lösung aus Natriumchlorit ( $\text{NaClO}_2$ ) und Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ) bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt zu behandeln, um die Oberfläche des Kupferfilms ( $\text{Cu}$ ) in

adhäsionsfähigeres Kupferoxid umzuwandeln (siehe z. B. **Dokument I**). Diese Chloritbehandlung erhöht die Haftfestigkeit der Kupferfilmschicht in Laminaten im allgemeinen auf das erforderliche Niveau.

5 Ein Nachteil der adhäsionsfördernden Chloritbehandlung, wie sie in der Fachwelt eingesetzt wird, besteht darin, daß die dabei gebildeten Oxidbeschichtungen oft noch nicht zufriedenstellend sind. Häufig treten Stellen auf, an denen das Haftvermögen zwischen Kupfer und Polymer nach der Laminierung schlecht ist.

10 Daher ist es das Ziel dieser Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Steigerung des Haftvermögens von auf Metalloberflächen auflaminierten polymeren Schichten bereitzustellen, beispielsweise zur Herstellung von Mehrschicht-Artikeln, die insbesondere zur Fertigung von Leiterplatten geeignet sind. Die Erfindung zielt insbesondere auf Verbesserungen bei der Herstellung von Leiterplatten ab, mit denen die Gefahr einer Delaminierung der Platten während der verschiedenen Bearbeitungsschritte in der Herstellung des Schaltungsaufbaus oder beim späteren Einsatz in elektrischen oder elektronischen Vorrichtungen ausgeschaltet oder zumindest erheblich verringert werden soll.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten aus mindestens einem dielektrischen polymeren Substratmaterial und mindestens einer Metallschicht, die auf mindestens einer Oberfläche des Substrats haftet, durch folgende Schritte:

- 20 a) eine Metallfolie oder -schicht, vorzugsweise aus Kupfer, wird mechanisch und chemisch so vorbehandelt, daß ihre Oberfläche texturiert (aufgerauht) wird;
- b) dann wird die texturierte Metalloberfläche mit mindestens einer Oberfläche des Substrats in Berührung gebracht und
- 25 c) hierbei eine Haftverbindung zwischen den Oberflächen erzeugt.

Im folgenden wird ein Metallfilm, dessen eine Oberfläche bereits an ein polymeres Substrat gebunden ist, als "Schicht" und ein selbsttragender Film mit zwei freien Oberflächen als "Folie" bezeichnet.

30

Das Verfahren kann dazu verwendet werden, eine Metallfolie auf ein Prepreg oder eine Leiterplatte auf ein weiteres Prepreg zu laminieren, um Mehrschichtleiterplatten mit internen Leiterbahnen, Signalleitungen oder Stromleitern herzustellen.

Im Verfahrensschritt (a) wird die Metallfilmschicht bzw. die Metallfolie - in der Regel Kupfer - gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem Prallstrom eines unter Druck stehenden Strahls aus einer Aufschlämmung oder Suspension von Metalloxidteilchen behandelt, wodurch die Oberfläche aufgeraut und die zum Haften zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert wird. Geeignete Metalloxidteilchen  
5 sind etwa Aluminium- und/oder Siliziumoxidteilchen, vorzugsweise Aluminiumoxidteilchen. Die Metalloxidaufschlämmung enthält in der Regel 10 bis 30 Gew.-% (= Masse %) Metalloxidfeststoff, der in einem geeigneten flüssigen Suspensionsmittel suspendiert ist. Das Suspensionsmittel ist üblicherweise reines Wasser, das jedoch auch Viskositätsregler und Tenside enthalten kann, sofern sie die Schleifwirkung der Metalloxidteilchen nicht beeinträchtigen. Die durchschnittliche Teilchengröße der  
10 der Aufschlämmung suspendierten Metalloxidteilchen beträgt in der Regel weniger als 100 µm. Aluminiumoxidteilchen haben eine bevorzugte Größe von 15 µm bis 50 µm. Die Metalloxidaufschlämmung läßt man durch Dampfstrahlen der Metalloberfläche auf die Metallfilmoberfläche aufprallen, wobei man die Aufschlämmung aus einer geeigneten Strahlvorrichtung mit einem Druck von mehr als 0,2 MPa (2 bar), vorzugsweise 0,25 bis 0,55 MPa, ausströmen läßt. Das  
15 Dampfstrahlen sollte genügend lange fortgesetzt werden, um die Oberfläche aufzurauen, was in der Regel 0,5 bis 5 Minuten oder mehr dauert, je nach Schleiffähigkeit der dabei verwendeten Metalloxidteilchen. Bei Aluminiumoxidteilchen beträgt die Dauer in der Regel 0,5 bis 3 Minuten, vorzugsweise 1 bis 2 Minuten.

20 Nachdem die Metalloberfläche unter Druck mit der Metalloxidaufschlämmung behandelt wurde, wird die behandelte Metallschicht mit klarem Wasser gespült, damit etwaige Oberflächenverunreinigungen durch Metalloxidspuren, die auf der Metalloberfläche verblieben sein könnten, entfernt werden. Nach dem Druckstrahlen mit der Metalloxidaufschlämmung wird die Metallfilmschicht einer chemischen Behandlung unterzogen, um das Haftvermögen des Laminats weiter zu verbessern.

25 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die Metalloberfläche nach der Metalloxidbehandlung zur weiteren Modifizierung einem Plasma ausgesetzt, das einen gasförmigen Fluorkohlenwasserstoff enthält. Bei diesem zusätzlichen Verfahrensschritt der vorliegenden Erfindung wird die vorbehandelte Metalloberfläche einem Plasma ausgesetzt, das in einem Reaktor der zum Plasma-Ätzen verwendeten  
30 bekannten Art erzeugt wird. Die Praxis des Plasma-Ätzens ist der Fachwelt bekannt.

Bei der Plasma-Behandlung gemäß der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung umfaßt das Plasma-Gas einen flüchtigen Fluorkohlenwasserstoff mit bis zu zwei Kohlenstoffatomen, bei dem die meisten Substituenten an den Kohlenstoffatomen Fluoratome sind. Geeignete Fluorkohlenwasserstoffe

sind beispielsweise  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $CHF_3$  und  $C_2H_2F_4$ . Fluorkohlenwasserstoffe können allein oder im Gemisch mit Sauerstoff und/oder einem Inertgas wie Argon oder Stickstoff verwendet werden. Gasgemische zur Erzeugung des Plasmas enthalten in der Regel - auf Volumenbasis - 5 bis 100 % Fluorkohlenwasserstoff, 0 bis 95 % Inertgas und 0 bis 90 % Sauerstoff. Vorzugsweise enthält das  
5 Gasgemisch 60 bis 80 Vol.-% Fluorkohlenwasserstoff, 10 bis 30 Vol.-% Sauerstoff und 20 bis 30 Vol.-% Inertgas. Tetrafluorkohlenstoff ( $CF_4$ ) ist das bevorzugte Fluorkohlenwasserstoffgas, das beim Plasma-behandlungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet wird.

Wahlweise ist es möglich, die Einwirkung des fluorkohlenwasserstoffhaltigen Plasmas auf die Filmschicht  
10 zu unterbrechen, nachdem die Metalloberfläche der Plasma-Umgebung, die Fluorkohlenwasserstoff enthält, 10 bis 30 Minuten lang ausgesetzt war, und das fluorkohlenwasserstoffhaltige Gas im Reaktor durch ein Gasplasma zu ersetzen, das im wesentlichen aus Sauerstoff besteht. Die Behandlung des Metallsubstrats wird dann weitere 5 bis 15 Minuten lang fortgesetzt.

15 Der Plasmabehandlungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von Raumtemperatur (d. h.  $20\text{ }^{\circ}C$ ) bis  $50\text{ }^{\circ}C$  in einem Parallel-Platten-Reaktor der üblicherweise zum Plasma-Ätzen verwendeten Art durchgeführt. In einem solchen Reaktor befinden sich ein oder mehrere Paare paralleler Plattenelektroden, wobei an einer Elektrode eines jeden Elektrodenpaares 1 000 bis 5 000 Watt (Radiofrequenz, RF) eingespeist werden und die andere Elektrode geerdet ist. Der  
20 herrschende Gesamt-Gasdruck beträgt in der Regel weniger als 0,700 hPa (mbar) und der Gesamt-Gasstrom in der Regel 1 500 bis 4 000  $cm^3/min$  bei Normbedingungen ( $0\text{ }^{\circ}C$ , 1 013 hPa).

Gemäß einer zweiten Ausführungsform wird die Metallfilmoberfläche - insbesondere Kupfer - nach der Metalloxidbehandlung einem Iodplasma ausgesetzt, wobei Drücke und Temperaturen mit denen der  
25 obigen Ausführungsform vergleichbar sind, die elektrischen Voraussetzungen jedoch nicht unbedingt so strikt einzuhalten sind wie oben. Die Leistung kann im Bereich von 40 bis 100 Watt (RF) liegen. Die Behandlung führt zur Ausbildung einer Metalliodidschicht. Diese Schicht wird dann zweckmäßigerweise durch eine 10 gew.-%ige (= Masse-%) Salzsäurelösung entfernt, die weder die Metalloberfläche noch darauf auflaminierte Kunststoffsubstrate angreift. Die zurückbleibende Metalloberfläche ist danach stark  
30 texturiert.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung kommt dann in Frage, wenn es sich bei dem Metall um Kupfer handelt. Bei dieser Ausführungsform schließt sich an die oben beschriebene Metalloxidbehandlung der Kupferoberfläche eine chemische Behandlung an, bei der die Kupferoberfläche entsprechend

**Dokument I** mit alkalischen wäßrigen Lösungen aus Natriumchlorit chemisch oxidiert wird, so daß eine oxidierte Kupferoberfläche entsteht. Diese Oberfläche wird anschließend mit einer wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels behandelt, das einen pH-Wert von 1 bis 6 hat und entweder Zinkformaldehydsulphoxylat ( $\text{ZnSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) oder Natriumhypophosphit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) oder beides

5 enthält. Die Behandlung wird in der Regel bei einer Temperatur von 40 bis 90 °C mit einer Lösung durchgeführt, die das Reduktionsmittel üblicherweise in einer Konzentration von 5 bis 30 g/l enthält. Wird die gemäß dieser Ausführungsform hergestellte gedruckte Mehrschichtleiterplatte nachfolgenden Arbeitsgängen unterzogen, so kann die Entstehung des "Haloing" vollständig vermieden oder erheblich vermindert werden.

10 In jedem Fall wird die behandelte Oberfläche nach jedem Schritt gründlich gespült und vor dem Laminierungsschritt getrocknet, damit alle Rückstände der Behandlungsmittel und etwaige lose Teile der Oberfläche entfernt werden.

15 Im Verfahrensschritt **(b)** wird die Metalloberfläche auf ein dielektrisches polymeres Substratmaterial auflaminiert. Als dielektrische Substratmaterialien eignen sich vorwiegend duroplastische Polymere. Typische duroplastische Polymermaterialien, auf die die Metalloberfläche auflaminiert werden kann, umfassen Epoxyharze, Materialien auf Phenolbasis und Polyimide. Die dielektrischen Materialien können Formkörper aus den Polymeren sein. Die Polymere können Füllstoffe und/oder Verstärkungsmittel

20 enthalten, wie etwa Glasfasern. Phenolische Materialien sind beispielsweise Copolymere aus Phenol, Resorcin und/oder Kresol. Alle diese Materialien sind auf diesem Gebiet bereits verwendet worden.

Das Laminieren oder Verbinden wird zweckmäßigerweise nach den in der Technik bereits bekannten Verfahren durchgeführt, z. B. in einer vorgewärmten Laminierpresse. Die Dauer des Preßvorgangs hängt

25 von dem jeweils verwendeten dielektrischen Substratmaterial, der gewählten Temperatur und dem gewählten Druck ab. Ein bis zwei Stunden sind in der Regel ausreichend.

Ein Laminat, daß sich besonders zur Herstellung von gedruckten Mehrschichtleiterplatten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignet, wird beispielsweise hergestellt, indem eine Prepreg-Folie aus einer

30 duroplastischen epoxidharzimprägnierten Glasfasermatte im **B-Zustand** (d. h. nicht voll ausgehärtet, aber selbsttragend) in einer Laminierpresse auf eine Kupferfilmschicht aufgelegt wird, die auf einer voll ausgehärteten epoxidharzimprägnierten Glasfasermatte abgeschieden wurde, wobei die Metallschicht zuvor nach dem oben beschriebenen Schritt **(a)** behandelt wurde. Das eigentliche Verbinden des Prepregs

im **B-Zustand** mit der vorbehandelten Kupferfilmoberfläche und vollständiges Aushärten erfolgt durch gleichzeitiges Zusammenpressen der Laminatkomponenten und Backen bei einer Temperatur von 120 bis 235 °C, vorzugsweise bei 150 bis 200 °C, und einem Druck von 350 hPa (mbar) bis 7 MPa (70 bar) für eine Dauer von 5 bis 120 Minuten.

5

Die Dicke des Metallfilms kann sehr unterschiedlich sein, reicht aber im allgemeinen vorzugsweise von 20 bis 750 µm. Ebenso kann die Dicke des verwendeten duroplastischen Harzsubstrats 350 µm bis 3,5 mm oder mehr variieren, z. B. durch Erhöhung der Zahl der Prepreg-Schichten beim Laminieren.

10 In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert; selbstverständlich soll sie jedoch keinesfalls auf die darin genannten Einzelheiten beschränkt werden.

### **Beispiel 1, Vergleichstests C1 bis C4**

15 250 µm dicke Epoxy laminate mit 50 µm dicken Kupferschichtauflagen wurden bei Raumtemperatur in eine geschlossene Kammer eingeführt und 1 Minute 20 Sekunden lang mit einem unter Druck stehenden Sprühstrahl aus einer Aufschlämmung mit 20 Gew.-% Aluminiumoxid in entionisiertem Wasser bei einem Druck von 0,4 MPa gestrahlt. Anschließend wurden die behandelten Kupferoberflächen gründlich gespült und mit Druckluft getrocknet. Die behandelten kupferbeschichteten Laminate wurden in einen Parallel-

20 Elektroden-Plasma-Reaktor zwischen eine an Radiofrequenz angeschlossene Elektrode und eine geerdete Elektrode plaziert. Die Eingangs-RF-Leistung betrug 3 000 Watt und der Druck während des Ätzens etwa 0,3 hPa. Der Gesamt-Gasstrom belief sich unter Normbedingungen im Durchschnitt auf rund 2 000 cm<sup>3</sup>/min. Die Plasma-Behandlung wurde zunächst 20 Minuten lang unter Verwendung unterschiedlicher CF<sub>4</sub> enthaltender Gasgemische durchgeführt. Dann wurden Gaszufuhr und RF-

25 Einspeisung zum Reaktor unterbrochen und die Proben 10 Minuten lang in der Kammer belassen. Anschließend wurden der Reaktor wieder mit Gas versorgt und die RF-Einspeisung wiederaufgenommen, wobei das ursprüngliche CF<sub>4</sub>-Gasgemisch durch O<sub>2</sub>-Gas ersetzt und das Ätzen für weitere 15 Minuten fortgesetzt wurde. Dann wurden die getrockneten Proben mit einem herkömmlichen Mehrschichtverfahren (4 Schichten) auf ein Epoxy-Prepreg auflaminiert, und zwar 80 Minuten lang bei 2,5 MPa und 160 °C.

30

Die Laminate wurden dem folgenden Standard-Abzugstest unterzogen: Es wurde der Abzugswert eines 2,5 cm breiten Streifens gemessen, an dem im Winkel von 90° zum Substrat mit einer Geschwindigkeit von 2,5 cm/min gezogen wurde. Die Abzugswerte der Laminate, deren Kupferfilmoberfläche gemäß Beispiel 1 behandelt wurde, sind der nachstehenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Zu Vergleichszwecken wurde die Vorgehensweise nach Beispiel 1 unter Auslassung mindestens eines der Bearbeitungsschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens wiederholt. Die Abzugswerte dieser Vergleichslamine sind - gekennzeichnet durch den Buchstaben C - ebenfalls der Tabelle 1 zu entnehmen.

## 5 Beispiel 2

Hierzu wurde ein doppelseitiges kupferkaschirtes durch Glasfasern verstärktes Epoxyaminat (Laminatdicke 0,8 mm, Dicke der Kupferfolie 70 µm) hergestellt. Etwa die Hälfte der Kupferschichten wurde mit einem bekannten Ätzverfahren zur Erzeugung von Leiterbahnen entfernt. Nachdem die  
10 Kupferoberflächen des Laminats wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Metalloxid behandelt worden waren, wurden sie 5 Minuten lang bei 90 °C mit einer wäßrigen Lösung chemisch oxidiert, die Natriumhydroxid (15 g/l), Natriumchlorit (31 g/l) und Natriumphosphat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) (15 g/l) enthielt, bis sie schwarz oxidiert waren, und mit Wasser gewaschen. Die entstandenen oxidierten Kupferoberflächen des Laminats wurden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und nach Spülen mit Wasser erneut bei  
15 80 °C mit einer Lösung aus den obigen Bestandteilen oxidiert, die eine erhöhte Menge an Natriumhydroxid (25 g/l) enthielt. Nach Spülen mit Wasser wurden die Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung, die Zinkformaldehydsulphoxylat ( $\text{ZnSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (10g/l) und Essigsäure (10 ml/l) enthielt und einen pH-Wert von 3 bis 4 aufwies, bei 80 °C 1,5 Minuten lang reduziert, gründlich mit Wasser gewaschen und 30 Minuten lang bei 130 °C getrocknet, um die "innere Leiterplatte" zu erhalten.

20

Drei mit Glasfasern verstärkte Epoxy-Prepregmatten (Harzanteil 52 %, Dicke 0,1 mm) und 18 µm dicke Kupferfolie wurden auf beiden Seiten der entstandenen inneren Leiterplatte aufeinandergeschichtet. Alle Schichten wurden zur Herstellung einer Mehrschichtleiterplatte 2 Stunden lang bei 175 °C und 400 N/cm<sup>2</sup> (4 MPa) laminiergeformt und dann gekühlt. Durch die so entstandene vierlagige Leiterplatte wurden bei  
25 einer Drehzahl von 80 000 UpM in Abständen von 2,54 mm 1 000 Löcher mit einem Durchmesser von 0,4 mm gebohrt.

Die Leiterplatte wurde für 5 Minuten in eine 4-N-Salzsäurelösung getaucht. Die Entstehung des "Haloing" wurde einer Bewertung unterzogen (maximale Breite des rosa Rings (pink ring) um die Bohrungen und  
30 rosa Bereich an der Außenkante in µm).

Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

### Beispiel 3

Die Verfahrensweise von Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch das Zinkformaldehydsulphoxylat durch Natriumhypophosphit (30 g/l  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

### Vergleichstests C5 und C6

Die Verfahrensweisen der Beispiele 2 und 3 wurden wiederholt, wobei jedoch die entstandenen oxidierten Kupferoberflächen des Laminats 15 Minuten lang bei 75 °C in eine alkalische wäßrige Reduktionslösung aus 10 g/l  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 5 g/l NaOH (C5) bzw. 10 Minuten lang bei 65 °C in eine alkalische wäßrige Reduktionslösung mit 30 g/l  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  und 5 g/l NaOH (C6) getaucht wurden. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

### 15 Beispiel 4

Das in Lauf 1 von Beispiel 1 beschriebene anfängliche Laminat, das wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Metalloxid behandelt worden war, wurde zur Behandlung mit kaltem Plasma aus Iodgas ( $\text{I}_2$ ) in eine Vakuumkammer ähnlich der in Beispiel 1 verwendeten eingeführt. Der Druck in der Kammer betrug 3,5 mPa, die RF-Einspeisung 50 Watt und die Reaktionszeit 5 Minuten. Das iodierte Laminat wurde aus der Kammer entnommen und das Kupferiodid durch Behandlung des Laminats mit 10%iger wäßriger HCl-Lösung entfernt. Die Oberfläche war stark texturiert und konnte mit einem weiteren Prepreg wie in Beispiel 1 beschrieben laminiert werden. Die Abzugskraft betrug 13,5 N/cm.

Tabelle 1

Lauf	Vorbehandlung	Ätzungsgas - anfängliche Zusammensetzung (Vol.-%)			Interlamina- rer Abzugswert (N/cm)
		Argon	Sauerstoff	$\text{CF}_4$	
Nr.					
1	Aluminiumoxid	70	20	10	15,4
C1	Keine	70	20	10	2,7
2	Aluminiumoxid	90	0	10	11,6
C2	Keine	90	0	10	2,1
C3	Aluminiumoxid	100	0	0	5,5
C4	Keine	100	0	0	0

**Tabelle 2**

	Reduktionslösung		"Haloing" (Max. Breite in $\mu\text{m}$ )	Interlaminarer Abzugswert (N/cm)
	Reduktionsmittel	(pH)	4 N HCl	
Bsp. 2	$\text{ZnSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 4	0	16,6
Bsp. 3	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	3 - 4	0	16,2
C5	$\text{ZnSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	>8	100	11,0
C6	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	>8	150	10,3

**ANSPRÜCHE**

1. Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten aus mindestens einem dielektrischen Substratmaterial und mindestens einer Metallschicht, die auf mindestens einer Oberfläche des Substrats haftet, durch folgende Schritte:
  - a) eine Metallfolie oder -schicht wird mechanisch und/oder chemisch so vorbehandelt, daß ihre Oberfläche aufgeraut wird;
  - b) dann wird die rauhe Metalloberfläche mindestens einer Metallfolie oder -schicht mit mindestens einer Oberfläche des Substrats in Berührung gebracht und
  - c) hierbei eine Haftverbindung zwischen den Oberflächen erzeugt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das dielektrische Substrat ein Prepreg aus duroplastischem Harz ist, das in Schritt (c) vollständig ausgehärtet wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Kupfer ist.
4. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallfolie oder -schicht vorbehandelt wird, indem man einen Strahl aus einer Aufschlämmung feiner Metalloxidteilchen mit hoher Geschwindigkeit auf ihre Oberfläche(n) aufprallen läßt, und die Oberflächen anschließend durch chemische Behandlung weiter geätzt werden.

## BESCHEID

1. Gemäß Seite 3 Ihrer Beschreibung umfaßt das beanspruchte Verfahren sowohl die mechanische als auch die chemische Behandlung des Metalls in Schritt (a); laut Anspruch 1 ist dagegen nur eine dieser Behandlungen erforderlich. Hierdurch wird die Anmeldung als Ganzes unklar (Art. 84 EPÜ).
2. Außerdem scheinen in Anbetracht dieses Wortlauts von Anspruch 1 die Ansprüche 1 bis 3 durch **Dokument I** vorweggenommen zu sein. Auf Seite 2 der Anmeldung wird darauf hingewiesen, daß auch die mechanische Behandlung der Metallschicht in der Fachwelt bekannt ist.
3. **Dokument II** scheint dem in Ihrer Anmeldung beanspruchten Gegenstand noch näher zu kommen. Es offenbart ein Verfahren, bei dem Metallschichten nach mechanischer und chemischer Behandlung mit dielektrischen Polymersubstraten verbunden werden. Insbesondere scheinen die beiden Versuchsläufe im Beispiel dieses Dokuments dem vorliegenden Beispiel 1 unmittelbar zu entsprechen (die Unterschiede in den Abzugswerten liegen offensichtlich innerhalb der normalen Toleranz). Somit zeigt bereits das Beispiel aus **Dokument II** für sich allein, daß das in den Ansprüchen 1 bis 4 beanspruchte Verfahren nicht die Erfordernisse der Art. 52 (1) und 54 (1) und (2) EPÜ erfüllt.
4. **Dokument III** bezieht sich auf ein anderes Verfahren zur Herstellung vergleichbarer Leiterplatten, bei dem - wahlweise nach "Sandstrahlen" mit hartem Material wie Aluminiumoxid - die Kupferoberfläche mit Hilfe eines Iodplasmas modifiziert wird, um das Haftvermögen von Kupfer auf einem polymeren Substrat zu erhöhen. Es sei insbesondere auf Anspruch 3 des Dokuments verwiesen. Dieses Dokument nimmt auch Ihre Ansprüche 1 bis 4 vorweg.
5. Die Prozentangaben zu den Bestandteilen des Fluorkohlenwasserstoff-Plasmas auf Seite 5 der Beschreibung ergeben nicht in jedem Fall 100 %. Dieser Umstand sollte berücksichtigt werden, wenn Ansprüche in bezug auf diese Zusammensetzung formuliert werden.
6. Sofern die Anmeldung weiterverfolgt wird, werden Sie aufgefordert, Ansprüche einzureichen, die den vorstehenden Einwänden Rechnung tragen und den Erfordernissen des EPÜ, insbesondere hinsichtlich

Neuheit, erfinderischer Tätigkeit, Klarheit, Offenbarungsgehalt der Anmeldeunterlagen in der ursprünglich eingereichten Fassung und - gegebenenfalls - Einheitlichkeit (Art. 54 (1) und (2), 56, 84, 123 (2) und 82 EPÜ) entsprechen.

7. Sie sollten dann außerdem in ihrer Erwiderung den Unterschied der neuen Ansprüche zum Stand der Technik und dessen Bedeutung angeben, sowie die Erfindung in einer solchen Art und Weise darstellen, daß sowohl die dem Stand der Technik gegenüber zu lösende technische Aufgabe und die gefundene Lösung (vgl. Regel 27 (1) (c) EPÜ und die Prüfungsrichtlinien C-IV, 9.5), wie auch Ihre Position zur Frage der erfinderischen Tätigkeit verständlich werden.
8. Den Prüfungsrichtlinien (C-III, 4.4) gemäß sind in einem unabhängigen Patentanspruch alle wesentlichen Merkmale, die zur Definition der Erfindung notwendig sind, deutlich aufzuführen, d.h., in jedem unabhängigen Anspruch müssen alle Merkmale angegeben werden, die zur Lösung der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe notwendig sind.
9. Sie werden darauf hingewiesen, daß die Anmeldung nicht in der Weise abgeändert werden darf, daß ihr Gegenstand über den Inhalt der Anmeldung in ihrer ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht (Art. 123 (2) EPÜ). Daher sollte auch im Hinblick auf die Richtlinien E-II, 1 und C-VI, 5.4 angegeben werden, wo neue Merkmale neu formulierter Ansprüche unmittelbar und eindeutig ihre Basis in den ursprünglichen Unterlagen der Anmeldung finden.

## DOKUMENT I (Stand der Technik)

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtleiterplatte, die eine Vielzahl von Schichten gedruckter Schaltungen mit dazwischenliegenden daran haftenden Isolierschichten aufweist. Das Verfahren verhindert auf wirksame Weise mangelhafte Adhäsion zwischen einer Schicht einer gedruckten Schaltung und der daran haftenden Isolierschicht und verhindert, daß im  
5 Herstellungsprozeß verwendete Behandlungsmittel an der Grenzfläche zwischen der Schicht der gedruckten Schaltung und der daran haftenden Isolierschicht verbleiben.

Zur Lösung dieser Aufgabe wurde vorgeschlagen, die Oberfläche der aus einer Kupferfolie oder -schicht gebildeten Schicht der gedruckten Schaltung zu texturieren, indem die Oberfläche mit Hilfe einer  
10 alkalischen wäßrigen Lösung aus Natriumchlorit oxidiert wird, wodurch ein Oxidfilm aus CuO und Cu<sub>2</sub>O entsteht.

Der Oxidfilm, der beständig gegenüber alkalischen Lösungen ist, läßt sich relativ einfach durch eine saure Lösung auflösen, wenn seine Oberfläche bei der weiteren Bearbeitung der Mehrschichtleiterplatte einem  
15 sauren Behandlungsmittel ausgesetzt wird. Als Folge dessen tritt das Phänomen des sogenannten "Haloing" auf, insbesondere in Form "roter oder rosa Ringe" (pink rings) um Bohrungen, die zwecks der Montage elektronischer Bauteile in die Platte gebohrt werden.

Das "Haloing" beeinträchtigt die Haftfestigkeit derjenigen Teile der Grenzfläche zwischen den  
20 verschiedenen Schichten, die mit sauren Lösungen in Berührung gekommen sind, und wirft auf lange Sicht das Problem der Ablösung (Delaminierung) auf. Außerdem nimmt die Funktionsfähigkeit der elektrischen Kontakte auf der Mehrschichtleiterplatte ab.

Es hat sich gezeigt, daß CuO in dem nach dem herkömmlichen Verfahren gebildeten Oxidfilm nicht  
25 hinreichend beständig gegen Säuren ist, die bei der weiteren Herstellung der Platten verwendet werden, denn es löst sich leicht auf.

Deshalb soll mit der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtleiterplatte bereitgestellt werden, mit dem die Breite des "Haloing" auf 100 µm oder weniger eingegrenzt und die

Hafffestigkeit an den Grenzflächen zwischen den Kupferschichten und den (dielektrischen) Isolierschichten in Leiterplatten erhöht werden kann.

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren bereit zur Herstellung einer Mehrschichtleiterplatte aus  
5 einzelnen Platten, die eine Kupferschicht in Form einer gedruckten Schaltung auf einem dielektrischen  
polymeren Träger enthalten, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt: **(a)** Oxidieren der  
Kupferschicht mit einer ersten alkalischen Oxidationslösung, **(b)** Ätzen der so erhaltenen ersten oxidierten  
Schicht mit einer verdünnten sauren Lösung, wodurch zumindest ein Teil des in der Oberfläche dieser  
10 Schicht enthaltenen CuO entfernt wird, **(c)** Oxidieren der ersten oxidierten und geätzten Schicht mit einer  
zweiten alkalischen Oxidationslösung mit höherer Alkalinität und **(d)** Laminieren einer Mehrzahl dieser  
oxidierten Platten mit einer dazwischenliegenden Isolierschicht.

Wie bisher kann Natriumchlorit als Oxidationsmittel verwendet werden. Es wird in Wasser gelöst, dann  
wird Natriumhydroxid zugesetzt, um die erforderlichen alkalischen Lösungen des Oxidationsmittels  
15 herzustellen. Die zweite alkalische Oxidationslösung hat eine höhere Alkalinität als die erste.

Der Schritt **(a)** entspricht dem herkömmlichen Verfahren und führt zu einem CuO/Cu<sub>2</sub>O-Film auf der  
Kupferschicht in Form der gedruckten Schaltung. In Schritt **(b)** wird das in der oxidierten Schicht  
enthaltenen CuO gelöst und entfernt. Im anschließenden Schritt **(c)** wird die oxidierte Schicht dann einer  
20 zweiten Oxidationsbehandlung unterzogen, bei der eine zweite alkalische Oxidationslösung verwendet  
wird. Infolgedessen ist die schließlich erzielte oxidierte Schicht Cu<sub>2</sub>O-angereichert, wobei der gesamte  
Kupferoxidgehalt der Schicht zu 80 % oder mehr aus Cu<sub>2</sub>O besteht. In Schritt **c** wird die  
Behandlungstemperatur im Bereich von 40 bis 85 °C gehalten, d. h. sie ist niedriger als die herkömmliche  
Behandlungstemperatur von 90 bis 95 °C.

25

Der Verfahrensschritt des Laminierens und die nachfolgenden Schritte der weiteren Bearbeitung der  
Leiterplatte können auf herkömmliche Weise ausgeführt werden.

Die oben genannten Schritte **(a)**, **(b)**, und **(c)** werden vor dem Schritt **(d)** ausgeführt, und man erzielt so

eine höhere Qualität der Mehrschichtleiterplatte, da das Phänomen des "Haloing" wirkungsvoll gehemmt wird.

### Beispiel

5

- (1) Eine auf beiden Oberflächen mit Kupferfolie laminierte glasfaserverstärkte Epoxyplatte wurde durch herkömmliches Photoätzen so bearbeitet, daß eine Leiterplatte entstand. (2) Die Leiterplatte wurde 4,5 Minuten lang bei 90 °C mit einer Lösung oxidiert, die 17 g/l  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 21 g/l  $\text{NaOH}$  und 43 g/l  $\text{NaClO}_2$  enthielt, dann wurde das Produkt mit Wasser gewaschen. (3) Anschließend wurde die Leiterplatte mit einer 10%igen Schwefelsäurelösung behandelt, um das in der Schicht enthaltene  $\text{CuO}$  zu lösen, und erneut mit Wasser gewaschen. (4) Der geätzte oxidierte Film wurde 3 Minuten lang bei 80 °C einer zweiten Oxidationsbehandlung unterzogen, wobei eine Lösung mit denselben Bestandteilen verwendet wurde wie bei der ersten alkalischen Oxidationslösung, allerdings mit einem auf 31 g/l erhöhten Gehalt an  $\text{NaOH}$ . Die Platte wurde dann wieder zunächst mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen. 15 Zuletzt wurde die Leiterplatte bei einer Temperatur von 130 °C getrocknet.

Aus mehreren so hergestellten Platten wurde dann durch Kompression unter Erhitzen eine laminierte Mehrschichtleiterplatte hergestellt.

- 20 In die Mehrschichtleiterplatte wurden Bohrungen (Durchmesser 0,35 mm) gebohrt. Die Platte wurde auf herkömmliche Weise weiterbearbeitet. Schließlich wurde festgestellt, daß das auf der Mehrschichtleiterplatte entstandene "Haloing" höchstens 64 µm breit war.

## DOKUMENT II (Stand der Technik)

Bei vielen Anwendungen kommt es auf eine starke Haftung zwischen einer metallischen und einer polymeren Oberfläche an. So ist die starke Haftung eines Metalls auf einem Polymer bei der Herstellung von Mehrschichtleiterplatten in der Elektronik, der Fernmeldetechnik, der Computerbranche und anderen Industriezweigen entscheidend.

5

Bei der Herstellung von elektronischen Vorrichtungen, wie z. B. von Computern, werden Leiterplatten für gedruckte Schaltungen in hohem Maße dazu verwendet, einzelne elektronische Bauelemente zu tragen und den elektrischen Schaltungsaufbau zwischen den Bauelementen bereitzustellen. Die heutigen Leiterplatten sind Verbundstrukturen mit einem zentralen Kern, in der Regel aus einem dielektrischen Material, wie z. B. durch Glasfasern verstärktem duroplastischem Harz, beispielsweise Epoxidharz, Phenolpolyesterharz oder einem anderen duroplastischen Harz; in der Technik wird dies als "Prepreg" bezeichnet. Das Prepreg trägt auf beiden Seiten metallische Schaltkreise, die üblicherweise aus einer Metallfilmschicht, etwa Kupfer, gebildet werden. Die Metallfilmschicht wird auf bekannte Weise so geätzt oder anderweitig behandelt, daß Schaltungen mit einer vorbestimmten geometrischen Konfiguration entstehen. Die Leiterplatte kann entweder eine zweiseitige Verbundplatte sein, die zu beiden Seiten der dielektrischen Schicht einen Schaltkreis besitzt, oder eine laminierte Mehrschichtplatte, die auch im Innern Schichten mit Signalleitungen und Stromleitern enthält, die durch die dielektrische Schicht voneinander getrennt sind. Laminierte Mehrschichtleiterplatten werden aus einzelnen Verbundleiterplatten hergestellt, die so laminiert werden, daß sich die Mehrschichtstruktur bildet, wobei ein geätzter Metallschaltungsaufbau sandwichartig zwischen den Prepreg-Schichten liegt. Die laminierten Mehrschichtplatten sind mit Bohrungen versehen, die eine Verbindung der diversen Leiterbahnen auf den verschiedenen Metallschichten ermöglichen. Einzelne elektronische Bauelemente (Widerstände, Kondensatoren, Halbleiter wie etwa Transistoren, integrierte Schaltungen, Dioden und ähnliches) werden auf die Leiterplatte montiert und elektrisch mit den Leiterbahnen, Signalleitungen oder Stromleitern der Leiterplatte verbunden.

25

Es werden verschiedene Methoden angewandt, um auf einer oder beiden Seiten eines Prepreg-Substrats eine Metallfilmschicht aufzubringen. Werden solch metallisierte Substrate weiter mit polymeren Prepreg-Substraten zu gedruckten Mehrschichtleiterplatten laminiert, so ist die Haftung der Metallschichten auf den weiteren Substraten oft nicht ausreichend, insbesondere, wenn es sich um polymere Prepregs etwa auf Epoxidharzbasis handelt. Metalle in reiner Form weisen bei der Bindung an polymere Substrate im

30

allgemeinen ein schlechtes Haftvermögen auf. Die Haftfestigkeit zwischen einer Kupferfilmschicht und einer dielektrischen Trägerschicht sollte in einer Mehrschichtleiterplatte beispielsweise mindestens rund 7,5 N/cm betragen. Die Haftfestigkeit zwischen Schichten aus unbehandeltem Kupfer und aus einem Substrat auf Epoxybasis liegt im allgemeinen im Bereich von bis zu 3 oder 4 N/cm.

5

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen Schichten aus Kupferfilmen und aus Dielektrika auf Epoxidharzbasis war es bisher üblich, die Kupferfilmoberfläche vor der Laminierung mit einer Lösung aus Natriumchlorit und Natriumhydroxid bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt zu behandeln, um die Oberfläche des Kupferfilms in adhäsionsfähigeres Kupferoxid umzuwandeln. Diese Chloritbehandlung erhöht die Haftfestigkeit der Kupferfilmschicht im Laminar im allgemeinen auf das erforderliche Niveau. Ein Nachteil der adhäsionsfördernden Chloritbehandlung, wie sie in der Fachwelt eingesetzt wird, besteht darin, daß die dabei gebildeten Oxidbeschichtungen noch nicht zufriedenstellend ausfallen. Häufig treten dadurch Stellen auf, an denen das Haftvermögen zwischen Kupfer und Polymer nach der Laminierung schlecht ist.

15

Deshalb ist es ein vorrangiges Ziel dieser Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Steigerung des Haftvermögens polymerer Schichten an Metalloberflächen bereitzustellen, an die sie laminiert sind, etwa zur Herstellung von Mehrschicht-Artikeln, die insbesondere zur Fertigung gedruckter Leiterplatten geeignet sind. Diese Behandlung zielt auf die Herstellung von Leiterplatten ab, bei denen das Risiko einer Delaminierung während der Fertigung oder später in Betrieb deutlich geringer ist.

20

Erreicht wird dieses Ziel durch ein Verfahren zur Steigerung des Haftvermögens von polymeren Materialien auf Metalloberflächen, bei dem man auf die Oberfläche des Metalls zunächst einen Strahl aus einer Aufschlämmung oder Suspension harter Metalloxidteilchen aufprallen läßt, die die Oberfläche texturieren. Anschließend wird die behandelte Metalloberfläche zur weiteren Modifizierung einem Plasma ausgesetzt, das einen flüchtigen Fluorkohlenwasserstoff enthält.

25

Das erfinderische Verfahren verbessert das Haftvermögen von Kupferleiterbahnen der inneren Schichten einer gedruckten Mehrschichtleiterplatte an dielektrischen Substraten.

30

Wie nachstehend gezeigt wird, betragen die Werte für die Haftfestigkeit einer Metallfilmschicht, etwa aus Kupfer, an einer polymeren Oberfläche, etwa eines Epoxypolymers, über 8 N/cm, wenn eine Kombination

von Behandlungsschritten mit Metalloxid und Fluorkohlenwasserstoffplasma angewendet wird.

Bei der Metalloberfläche, die erfindungsgemäß behandelt wird, kann es sich um ein beliebiges Metall handeln, an dem ein Polymer haften soll. In der Elektronikindustrie ist dies in der Regel Kupfer, Aluminium oder Silber. Kupferfilmbeschichtungen, abgeschieden auf dielektrischen Epoxyoberflächen, die sich zur Fertigung gedruckter Leiterplatten auf Prepregs auf Epoxybasis laminieren lassen, werden im allgemeinen durch bekannte Techniken erzeugt, etwa durch stromloses Metallisieren oder Vakuum-Metallisierung.

Die Metallfilmschicht oder Metallfolie wird durch Aufprallenlassen eines unter Druck stehenden Strahls aus einer Aufschlämmung oder Suspension von Metalloxidteilchen auf den Film bzw. die Folie behandelt. Hierdurch wird die Oberfläche aufgeraut und somit die zum Haften verfügbare Oberfläche vergrößert. Geeignete Metalloxidteilchen sind z.B. Aluminium-, Silizium- und/oder Titanoxide. Vorzugsweise werden Aluminiumoxidteilchen verwendet. Die Metalloxidaufschlämmung enthält in der Regel etwa 10 bis etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise etwa 15 bis etwa 25 Gew.-% Metalloxidfeststoffe, die in einem geeigneten flüssigen Suspensionsmittel, z. B. Wasser, suspendiert sind. Das Suspensionsmittel kann Tenside und Viskositätsregler enthalten, sofern sie die Schleifwirkung der Metalloxidteilchen nicht beeinträchtigen. Die durchschnittliche Teilchengröße der Metalloxidteilchen, insbesondere der Aluminiumoxidteilchen, beträgt im allgemeinen etwa 15 bis etwa 70 µm, insbesondere etwa 35 µm. Die Metalloxidaufschlämmung läßt man durch Dampfstrahlen der Metalloberfläche auf die Metallfilmoberfläche aufprallen, wobei man die Aufschlämmung aus einer geeigneten Strahlvorrichtung mit einem Druck von vorzugsweise etwa 2,5 bis etwa 5,5 bar ausströmen läßt. Zum Aufrauen der Oberfläche sind - je nachdem, welche Teilchen verwendet werden - im allgemeinen etwa 0,5 bis 5 Minuten ausreichend. Bei Aluminiumoxidteilchen dürften etwa 1 bis 2 Minuten genügen.

Nachdem die Metalloberfläche der obigen Behandlung unterzogen wurde, wird die Metallschicht gründlich mit Wasser gespült, damit etwaige Oberflächenverunreinigungen entfernt werden. Nach dem Trocknen wird die Metallfilmschicht weiter modifiziert, indem man sie für etwa 10 bis etwa 30 Minuten einem Plasma aus gasförmigem Fluorkohlenwasserstoff aussetzt, das in einem Reaktor der zum Plasma-Ätzen verwendeten Art erzeugt wird. Die Praxis des Plasma-Ätzens ist in der Fachwelt bekannt.

Das Plasma enthält einen flüchtigen Fluorkohlenwasserstoff mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen wie  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $CHF_3$  und  $C_2H_2F_4$ . Diese Verbindungen können allein oder im Gemisch mit Sauerstoff und/oder einem Inertgas wie Argon oder Stickstoff verwendet werden. Werden Gasgemische verwendet,

so enthalten sie vorzugsweise etwa 60 bis etwa 70 Vol.-% Fluorkohlenwasserstoff, etwa 10 bis etwa 20 Vol.-% Sauerstoff und etwa 20 bis etwa 30 Vol.-% Inertgas. Danach kann das fluorkohlenwasserstoffhaltige Plasma in dem Reaktor für einen weiteren Zeitraum von 5 bis 15 Minuten durch ein Gasplasma ersetzt werden, das im wesentlichen aus Sauerstoff besteht.

5

In dem Parallel-Platten-Reaktor der üblicherweise zum Plasma-Ätzen verwendeten Art, der ein oder mehrere Paare paralleler Plattenelektroden aufweist, werden an einer Elektrode eines jeden Elektrodenpaars etwa 1 000 bis 5 000 Watt (RF) eingespeist, und die andere Elektrode ist jeweils geerdet. Der herrschende Gesamt-Gasdruck beträgt in der Regel etwa 0,100 bis 0,700 mbar und der Gesamt-  
10 Gasstrom in der Regel etwa 1,5 bis 4 Liter/min bei Normbedingungen (0 °C, 1 013 mbar). Die Reaktionstemperatur wird bei etwa 20 bis 50 °C gehalten.

Schließlich kann die nach der obigen Beschreibung behandelte Metalloberfläche auf ein dielektrisches polymeres Substratmaterial, insbesondere ein duroplastisches Polymer, auflaminiert werden. Hierzu  
15 können Epoxyharze, Materialien auf Phenolbasis und Polyimide verwendet werden. Sie können - müssen aber nicht - geformt sein, und sie können Füllstoffe und/oder Verstärkungsmittel, wie etwa Glasfasern, enthalten. Beispiele geeigneter Materialien sind Copolymere aus Phenol, Resorcin und oder Kresol.

Das Laminiere wird zweckmäßigerweise gemäß den in der Technik bereits bekannten Verfahren  
20 durchgeführt, z. B. in einer vorgewärmten Laminierringpresse. Meist ist eine Dauer von 1 bis 2 Stunden für den Preßvorgang ausreichend.

Das Laminiere kann beispielsweise durchgeführt werden, indem eine Prepreg-Folie, die eine Glasfasermatte imprägniert mit duroplastischem Epoxidharz im **B-Zustand** (d. h. nicht voll ausgehärtet,  
25 aber selbsttragend) umfaßt, in einer Laminierringpresse auf eine Kupferfilmschicht gelegt wird, die auf einer voll ausgehärteten epoxidharz imprägnierten Glasfasermatte abgelagert wurde, wobei die Kupferschicht zuvor der oben beschriebenen Behandlung unterzogen wurde. Das Laminat wird hergestellt und vollständig ausgehärtet, indem die Komponenten für eine Dauer von etwa 5 bis 120 Minuten bei einer  
30 Temperatur von etwa 150 bis 200 °C und einem Druck von etwa 350 mbar bis 70 bar gleichzeitig zusammengepreßt und gebacken werden.

Die Dicke des Metallfilms kann sehr unterschiedlich sein, reicht aber im allgemeinen vorzugsweise von etwa 20 bis etwa 700 µm. Die Dicke des jeweiligen duroplastischen Harzsubstrats kann etwa 350 µm bis 3,5 mm oder mehr betragen, je nach Anzahl der beim Laminiere verwendeten Prepreg-Schichten.

## Beispiel

250 µm dicke Epoxyamine mit 50 µm dicken Kupferschichtauflagen wurden bei Raumtemperatur in eine geschlossene Kammer eingeführt und etwa 80 Sekunden lang mit einem unter Druck stehenden  
5 Sprühstrahl aus einer Aufschlämmung mit 20 Gew.-% Aluminiumoxid in entionisiertem Wasser bei einem Druck von 4 bar gestrahlt. Anschließend wurden die behandelten Kupferoberflächen gründlich gespült und mit Druckluft getrocknet. Die behandelten kupferbeschichteten Lamine wurden in einen Parallel-Elektroden-Plasma-Reaktor zwischen eine an Radiofrequenz angeschlossene Elektrode und eine geerdete Elektrode platziert. Die Eingangs-RF-Leistung betrug 3 000 Watt und der Druck während des Ätzens etwa  
10 0,3 mbar. Der Gesamt-Gasstrom belief sich bei Normbedingungen im Durchschnitt auf rund 2 Liter/min. Die Plasma-Behandlung wurde zunächst 20 Minuten lang unter Verwendung unterschiedlicher CF<sub>4</sub>-enthaltender Gasgemische durchgeführt. Dann wurden Gaszufuhr und die RF-Einspeisung zum Reaktor unterbrochen und die Proben 10 Minuten lang in der Kammer belassen. Anschließend wurde der Reaktor wieder mit Gas versorgt und die RF-Einspeisung wiederaufgenommen, wobei das ursprüngliche CF<sub>4</sub>-  
15 Gasgemisch durch O<sub>2</sub>-Gas ersetzt und das Ätzen eine weitere Viertelstunde lang fortgesetzt wurde. Dann wurden die getrockneten Proben nach einem herkömmlichen Mehrschichtverfahren (4 Schichten) auf ein Epoxy-Prepreg auflaminiert, und zwar 1 Stunde und 20 Minuten lang bei 25 bar und 160 °C.

Die so hergestellten Lamine wurden dem folgenden Standard-Abzugstest unterzogen: Es wurde der  
20 Abzugswert (in N/cm) eines 2,5 cm breiten Streifens gemessen, an dem im Winkel von 90° zum Substrat mit einer Geschwindigkeit von 2,5 cm/min gezogen wurde. Die Abzugswerte der Lamine, deren Kupferfilmoberfläche gemäß Beispiel 1 behandelt wurde, sind der Tabelle zu entnehmen.

**Tabelle**

Lauf Nr.	Ätzungsgas - anfängliche Zusammensetzung (Vol.-%)			Abzugswert (N/cm)
	Argon	Sauerstoff	CF <sub>4</sub>	
1	70	20	10	15,5
2	90	0	10	11,7

### DOKUMENT III (Stand der Technik)

Die Erfindung bezieht sich auf ein bei Raumtemperatur ablaufendes Verfahren zur Strukturierung von Kupfer, das das Haftvermögen von Beschichtungen auf der Kupferoberfläche sowohl durch mechanisches als auch durch chemisches Verbinden erhöht. Das Kupfer kann Teil eines Kupfer-Kunststoff-Laminats sein.

5

Oberflächen aus Kupfer (und erst recht aus Silber) haften aufgrund der glatten Metalloberfläche und ihrer geringen chemischen Reaktionsneigung im allgemeinen schlecht an anderen Materialien. Wenn diese Metalle mit einem Kunststoffmaterial laminiert werden müssen, sollte möglichst sowohl für eine mechanische als auch für eine chemische Verbindung gesorgt werden.

10

Schleiftechniken vergrößern bekanntlich die Oberfläche und stellen eine mechanische Verbindung zwischen Kupfer und Kunststoff her. Von Naßätztechniken weiß man ebenfalls, daß sie die Kupferoberfläche modifizieren und die für eine mechanische Verbindung zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößern. Sie sind jedoch störungsanfällig, und es kann zu Verunreinigungen durch das

15 Ätzbad kommen.

Bereits beschrieben wurde die rein chemische Behandlung von Kunststoffen zur Erzielung einer an den Kunststoffen klebenden Zwischenschicht, an der weitere Schichten haften sollen. Diese Vorgehensweise ist dann unpraktisch, wenn ein Kupfer-Leitungsmuster in einer Kunststoff-Kupfer-Kunststoff-Schichtung mit einer Kunststoffschicht bedeckt werden soll, da sowohl elektrische Kurzschlüsse als auch Probleme der Haftung zwischen Kunststoff und Kunststoff bzw. zwischen Kunststoff und Kupfer auftreten.

20

Bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein bei Raumtemperatur ablaufendes Verfahren zur Texturierung von Metall mit einem Iodplasma. Diese Behandlung verbessert das Haftvermögen von Beschichtungen an der Metalloberfläche durch sowohl mechanisches als auch chemisches Verbinden. Damit von einer sauberen Metalloberfläche ausgegangen werden kann, empfiehlt es sich manchmal, die Metalloberfläche durch "Sandstrahlen" mit einer wäßrigen Aufschlämmung aus hartem inertem Material, etwa Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, vorzubereiten. Die Erfindung wird im folgenden in bezug auf die Behandlung von Kupferoberflächen näher beschrieben.

30

Ein Iodplasma wird erzeugt, indem - wie in der Technik bekannt - Iodgas bei Unterdruck in eine Reaktionskammer eingeleitet und ein RF-Potential angelegt wird. Ungeschützte Oberflächenbereiche des

Kupfers bilden Kupferiodid. Wird das Kupferiodid zweckmäßigerweise mit einer 10%igen Salzsäurelösung entfernt, so ist die zurückbleibende Oberfläche stark texturiert. Diese Behandlung kann so ausgeführt werden, daß keine mit dem Kupfer laminierten Oberflächen beschädigt werden.

5 Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Texturierung von Metalloberflächen zur Verbesserung der Haftung an Kunststoffen bereit, das in den Ansprüchen definiert wird. Genauer gesagt, wird auf metallischem Kupfer eine Kupferiodidoberfläche gebildet und wieder entfernt, so daß eine saubere, texturierte Kupferoberfläche zurückbleibt, an der Kunststoffe gut haften.

10 Das Kupfer kann in Form von Schichten oder Leitungsmustern vorliegen, die bereits mit dem endgültigen Substrat verbunden sind, oder es kann sich um Kupfer auf einem temporären Substrat handeln, das noch auf ein endgültiges Substrat übertragen wird.

Das Kupfer wird entweder in eine Vakuumkammer eingeführt, oder es werden Vorkehrungen getroffen,  
15 das Kupfer durch die Vakuumkammer hindurchzuführen, um es dort zu iodieren. Wie oben beschrieben wird ein Iodplasma erzeugt. Der Vorgang dauert im allgemeinen etwa 5 Minuten. Das entstandene Kupferiodid wird dann durch Waschen mit 10%iger HCl-Lösung entfernt. Nach dem Entfernen des Kupferiodids ist die zurückbleibende Oberfläche stark texturiert.

20 Aufstellung der Betriebsparameter

	Druck in der Vakuumkammer	3 bis $4 \cdot 10^{-3}$ Pa
	Temperatur des Substrats	Raumtemperatur (20 °C)
	Temperatur der I <sub>2</sub> -Quelle	30 °C
25	Leistung	50 Watt

Dieses Verfahren stellt eine einfache Methode zur Verbesserung der Haftung von Kupferoberflächen an Kunststoffen bereit. Es können Abzugswerte von 9 bis 10 N/cm erzielt werden. Kupfer-Leitungsmuster, die bereits an Kunststoffen haften (oder auf Kunststoffe geklebt sind), können in kontinuierlichem oder  
30 in halbkontinuierlichem Chargenbetrieb texturiert werden, der durch die Kenngrößen der Vakuumkammer begrenzt ist. Die Schichtdicken des Kupfers bzw. der Kunststoffe stellen dabei keine kritischen Größen dar.

Es können sehr unterschiedliche Kunststoffe verwendet werden, darunter Polyimide und eine Reihe

anderer Kunststoffe wie etwa Epoxidharz-Prepregs, die in Kontakt mit der Kupferoberfläche voll aushärten können.

### **Ansprüche**

1. Verfahren zur Bereitstellung einer texturierten Oberfläche mit verbessertem Haftvermögen auf einer Kupferprobe, gekennzeichnet durch Platzieren der Probe in einer Kammer, die Ioddampf bei einem Druck von 3 bis 4 mPa enthält, durch Anwendung einer RF-Strahlung von ungefähr 50 Watt, während die Probe eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und 50 °C hat, und durch Entfernen des auf der Probe gebildeten Kupferiodids.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Kupferiodid durch Waschen der Probe in verdünnter Säurelösung, vorzugsweise einer rund 10 %igen HCl-Lösung, entfernt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Kupferprobe ein Kupfer-Kunststoff-Laminat umfaßt und der Kunststoff ein Polyimid oder ein Epoxy-Prepreg ist.