

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 204 906  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86104143.2

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 23 C 18/18**

22 Anmeldetag: 25.03.86

30 Priorität: 04.04.85 DE 3512342

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
17.12.86 Patentblatt 86/51

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH  
Theodor-Stern-Kai 1  
D-6000 Frankfurt/Main 70(DE)

72 Erfinder: Ostwald, Robert, Dr.-Ing.  
Hasensteige 8  
D-7900 Ulm(DE)

74 Vertreter: Schulze, Harald Rudolf, Dipl.-Ing.  
Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH Theodor-Stern-Kai 1  
D-6000 Frankfurt/Main 70(DE)

54 Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Haftfestigkeitssteigerung insbesondere duktiler, durch überwiegend mechanische Verankerung mit der Unterlage verbundener Metallschichten durch eine gezielte Erhöhung der Härte dieser Metallschichten durch Legierungsbildung bzw. durch Ausscheidungshärtung vorzugsweise im unterlagenahen Bereich der Metallschichten. Dieses wird erreicht durch eine Zwischenschicht, die vor dem Aufbringen der Metallschicht auf die Unterlagen (Substrat) aufgebracht wird oder durch eine thermische Behandlung nachträglich bewirkt.

EP 0 204 906 A2

Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH  
Theodor-Stern-Kai 1  
D-6000 Frankfurt 70

PTL-UL/Ja/rB  
UL 85/34  
Aktz.:  
P 35 12 342.7

### Beschreibung

"Verfahren zur Metallisierung einer  
elektrisch isolierenden Oberfläche"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallisierung  
05 einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach dem Oberbe-  
griff des Patentanspruchs 1.

Metallschichten werden auf verschiedene, insbesondere auch  
nichtmetallische Unterlagematerialien abgeschieden, um deren  
10 funktionelle oder auch dekorative Eigenschaften zu verbes-  
sern. Dabei ist eine gute und auch beständige Haftung der  
Schichten erwünscht. Die Schichthaftung bewirken dabei in  
erster Linie schwache Wechselwirkungen, sogenannte "Van der  
Waals-Kräfte", sowie stärkere Bindungen durch chemische  
15 Verbindungen oder auch mechanische Verankerungen in jeweils

mehr oder weniger großen Anteilen. Die einzelnen Anteile sind je nach Materialpaarung und Herstellungsverfahren sehr verschieden und können sich bei Alterungsprozessen, insbesondere bei thermischer Beanspruchung, noch verändern, was sich in einer Änderung der Haftfestigkeit, und zwar meistens in deren rapider Verschlechterung zeigt.

Zur Herstellung einer gut haftenden Beschichtung ist insbesondere der Anteil der mechanischen Verankerung am zu beschichtenden Körper dann besonders wichtig, wenn die Anteile der anderen Beiträge zur Haftung nur sehr klein sind oder ganz fehlen.

Es sind Verfahren bekannt, mit denen eine bessere Haftung der Metallschicht durch Oberflächenaufrauung erreicht werden, z.B. durch Schleif- und Strahlprozesse oder durch Anquellen und Anrauen der Oberfläche durch chemisches Ätzen oder durch Einbettung herauslösbarer Fremdstoffe in die Oberfläche. Diese Verfahren ermöglichen jedoch allenfalls eine unzureichende Haftfestigkeit bei einer sehr duktilen Metallbeschichtung (oder auch bei einer Metallschicht, die bei hoher thermischer Belastung durch Rekristallisationsvorgänge ("Weichglühen") sehr duktil wird), weil die Verankerungen der Metallschicht zu weich sind.

Die Abscheidung von vorne herein hinreichend harter Schichten ist in der Regel nicht möglich, da diese erfahrungsgemäß sehr hohe (innere) Eigenspannungen haben, welche die Haftung auf der Unterlage überfordern und zum sofortigen Abpellen der Metallschichten führen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Verfahren dahingehend zu verbessern, daß eine möglichst haftfeste Metallisierung erreicht wird, die auch bei thermischer Belastung erhalten bleibt.

05

Diese Aufgabe wird gelöst durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmale. Zweckmäßige Ausgestaltungen und/oder Weiterbildungen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

10

Die Erfindung beruht darauf, daß nach einem Aufrauen der zu metallisierenden Oberfläche auf diese eine Zwischenschicht aufgebracht wird, (durch z. B. Aufdampf-, Sputter- oder naßchemische Verfahren), deren Duktilität kleiner als diejenige der nachfolgend aufgetragenen Metallschicht ist. Die Haftfestigkeit zwischen der Zwischenschicht und der Unterlage kann mit nachfolgend aufgetragener Metallschicht durch eine Legierungsbildung gesteigert werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

20

Beispiel 1:

Keramikplättchen aus 99,5% Aluminiumoxid mit einer Dicke von ungefähr 0,7 mm und mit einer mittleren Rauhtiefe von

25

ungefähr 0,5 µm werden zur Entfernung der glasartigen "Brennhaut" in einer Schmelze von Natriumhydroxid geätzt und nach dem Herausziehen aus der Schmelze und Abkühlen in demineralisiertem Wasser bei Ultraschallanregung gespült.

Durch getrennte Behandlung in einer Lösung von Zinn-II-

30

chlorid, in Wasser und in einer Lösung von Palladiumchlorid

sowie abschließendem Spülen in demineralisiertem Wasser entsteht in bekannter Weise eine katalytische Keimschicht auf der Keramikoberfläche. Auf dieser werden dann aus einem derzeit handelsüblichem chemischen Nickel-Hypophosphitbad bei Raumtemperatur eine ungefähr 0,1 µm dicke Zwischenschicht aus Nickelphosphor sowie direkt anschließend aus einem derzeit handelsüblichen chemischen Kupferbad eine ungefähr 0,2 µm dicke Kupferschicht abgeschieden. Nach dem gründlichen Spülen in demineralisiertem Wasser und dem Trocknen an Luft wird diese Schichtenfolge in einem Rohrofen unter Stickstoff für 30 Minuten bei 400°C getempert. Danach wird die Kupferschicht in einem derzeit handelsüblichen Kupfersulfatbad galvanisch auf ungefähr 15 µm Schichtdicke verstärkt. Mit Hilfe der Fotoätztechnik werden zu Meßzwecken Streifen von 1mm Breite präpariert, an welchem mit einer Zugprüfmaschine Schälkräfte von ungefähr 0,9 N/mm gemessen werden. Nach einer thermischen Behandlung der Proben von 15 Minuten bei 300°C wurden Schälkräfte von 1,5 N/mm gemessen.

20

#### Beispiel 2:

Borsilikatglasplättchen mit einer Dicke von ungefähr 1mm erhalten eine mittlere Rauhtiefe von 2,0 µm durch Strahlen mit Korundpulver in einer derzeit typischen Labor-Sandstrahl-anlage und durch Spülen bei Ultraschallanregung in demineralisiertem Wasser. Nach der Belegung mit einer katalytischen Keimschicht, wie in Beispiel 1, wird als Zwischenschicht eine ungefähr 0,5µm dicke Nickel-Kupfer-Phosphorschicht aus einem Nickel-Kupfer-Hypophosphitbad folgender Zusammensetzung abgeschieden:

30

- 05           9,4 g/l   Nickelsulfat  
          1,3 g/l   Kupfersulfat  
          17,0 g/l   Citronensäure  
          0,5 g/l   Di-Na-EDTA (Dinatriumsalz der Ethylen-  
                    diamintetraessigsäure)  
          13,0 g/l   Natriumhypophosphit  
          pH = 8,5   mit NaOH einstellbar

10   Danach wird, wie in Beispiel 1, galvanisch mit Kupfer auf  
      ungefähr 15 µm Schichtdicke verstärkt. Es werden Streifen  
      präpariert und Schälkräfte von ungefähr 0,6 N/mm gemessen.  
      Nach einer Wärmebehandlung von 15 Minuten bei 300°C werden  
      Schälkräfte von 0,8 N/mm gemessen.

15   Beispiel 3:

      Aluminiumoxid-Keramiks substrate werden, wie in Beispiel 1,  
      vorbehandelt und mit katalytischen Keimen belegt. Die  
      erste Hälfte einer Substratcharge wird aus einem derzeit  
      handelsüblichen chemischen Kupferbad mit ungefähr 0,3µm  
20   Kupfer und anschließend galvanisch aus einem Kupfersul-  
      fatbad mit ungefähr 15µm Kupfer beschichtet. Die zweite  
      Hälfte der Substratcharge wird aus dem Nickel-Kupfer-  
      Hypophosphitbad von Beispiel 2, während durch tropfenweise  
      Zugabe von Natronlauge der pH-Wert des Bades während der  
25   Abscheidung allmählich von 8,5 auf 11,0 gesteigert wird,  
      mit einer ungefähr 0,5µm dicken Nickel-Kupfer-Phosphor-  
      schicht als Zwischenschicht versehen, deren Kupfergehalt  
      dabei kontinuierlich von ungefähr 40% auf 70% zunimmt.  
      Diese Schichten werden ebenfalls anschließend galvanisch  
30   mit Kupfer auf ungefähr 15µm Schichtdicke verstärkt. Nach

Nach der fotoätztechnischen Herstellung von Schälstreifen werden bei der ersten Hälfte der Probencharge Schälkräfte von ungefähr 0,7 N/mm und bei der zweiten Hälfte Schälkräfte von ungefähr 0,9 N/mm gemessen. Nach einer thermischen Behandlung aller Proben von 15 Minuten bei 300°C haben die Schälkräfte der ersten Hälfte (mit Kupfer als Basismaterial) auf ungefähr 0,3 N/mm abgenommen und die Schälkräfte der zweiten Hälfte (mit Nickel-Kupfer-Phosphor als Zwischenschicht) auf ungefähr 2,0 N/mm zugenommen.

10

Die Erfindung ist nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern sinngemäß auf weitere anwendbar. Beispielsweise ist es möglich, statt der kupferhaltigen Metallschicht eine silber- oder goldhaltige Metallschicht zu verwenden.

15

20

25

30

Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH  
Theodor-Stern-Kai 1  
D-6000 Frankfurt 70

PTL-UL/Ja/rB  
UL 85/34

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche, insbesondere einer kunststoff- oder silikat- oder keramikhaltigen Oberfläche, bei welchem auf diese eine Metallschicht abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Abscheiden der Metallschicht auf der Oberfläche eine elektrisch leitende Zwischenschicht erzeugt wird, deren Duktilität kleiner ist als diejenige der Metallschicht.
- 05
- 10 2. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zwischenschicht abgeschieden wird, deren Duktilität kleiner ist als diejenige der Metallschicht und/oder daß die Duktilität der abgeschiedenen Zwischenschicht
- 15 durch eine thermische Behandlung verringert wird.



3. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht mindestens ein Metall und/oder mindestens ein Metalloid enthält, die eine Legierungsbildung mit der Metallschicht ermöglichen.
- 05
4. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschicht mit der
- 10 Zwischenschicht legiert wird und daß die dadurch entstandene Legierungsschicht dünner ist als die Zwischenschicht.
5. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungsschicht bei
- 15 einer Temperatur erzeugt wird, die in einem Temperaturbereich von 200 K bis 1500 K liegt.
6. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine chemisch abscheidbare Zwischenschicht aufgebracht wird, die mindestens ein Metall der Metallschicht enthält in einer Konzentration, die in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Zwischen-
- 20 schicht zunimmt.
- 25
7. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine thermische Nachbehandlung der Zwischenschicht eine Ausscheidungshärtung
- 30 vorgenommen wird.

8. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschicht ein elektrisch gut leitendes Metall enthält.

05

9. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht mindestens eines der Metalle Nickel, Kobalt, Eisen, Zinn, Zink oder

10 Beryllium enthält.

10. Verfahren zur Metallisierung einer elektrisch isolierenden Oberfläche nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Zwischenschicht  
15 eine Nickel- Phosphor-Schicht abgeschieden wird und daß  
darauf eine kupferhaltige Metallschicht abgeschieden wird.

20

25

30

...