

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 302 563 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

16.04.2003 Patentblatt 2003/16

(51) Int Cl.7: **C25D 5/02**, C25D 5/48,
C25D 7/00

(21) Anmeldenummer: **01124434.0**

(22) Anmeldetag: **11.10.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **FRANZ Oberflächentechnik GmbH &
Co KG**

82538 Geretsried (DE)

(72) Erfinder: **Franz, Wolf-Dieter**
82538 Geretsried (DE)

(74) Vertreter: **Szynka, Dirk et al**
König-Szynka-von Renesse
Patentanwälte
Sollner Strasse 9
81479 München (DE)

(54) **Erzeugung metallisch leitfähiger Oberflächenbereiche auf beschichteten
Leichtmetalllegierungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung metallisch leitfähiger Oberflächenbereiche auf Leichtmetalllegierungen durch Beschichtung mit einer Sn enthaltenden Schicht und anschließendem Beschuss mit einem Laser. Optional kann die Schicht vor

dem Laserbeschuss lackiert werden. Ferner kann nach dem Laserbeschuss auf dem beschossenen Oberflächenbereich eine fließfähige und metallisch leitfähige Substanz aufgebracht werden.

EP 1 302 563 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung metallisch leitfähiger Oberflächenbereiche auf Leichtmetalllegierungen.

[0002] Solche Leichtmetalllegierungen sind wegen ihres geringen spezifischen Gewichts für verschiedenste Anwendungen von großem Interesse, bei denen einerseits eine hohe mechanische Stabilität erreicht werden muss und andererseits die Gesamtmasse des Bauteils eine kritische Rolle spielt. Solche Anwendungen liegen z.B. im Flugzeugbau oder, vor allem in jüngerer Zeit, bei Kraftfahrzeugen oder Gehäusen von hochwertigen Geräten. Insbesondere bei Mobiltelefonen werden Rahmenteile aus Leichtmetalllegierungen verwendet, die einerseits im Hinblick auf die Stabilität die Grundstruktur des Gesamtaufbaus bilden und andererseits den Benutzer möglichst wenig mit Gewicht belasten sollen.

[0003] Der Nachteil solcher Leichtmetalllegierungen besteht jedoch in ihrer Oxidationsempfindlichkeit, die immer wieder für Korrosionsprobleme sorgt und Oberflächenbehandlungen grundsätzlich schwierig gestaltet. Außerdem besteht gelegentlich die Notwendigkeit, auf solchen Leichtmetalllegierungsoberflächen Bereiche mit möglichst guter elektrischer Leitfähigkeit der Oberfläche selbst zu erzeugen. Dies betrifft vor allem die Herstellung elektrischer Kontakte zu dem darunter liegenden Legierungsvolumen. Bei der Kontaktherstellung spielt die Leitfähigkeit der obersten Oberflächenbereiche für den Übergangswiderstand zu dem Kontakt, wie auch immer dieser im Einzelnen angebracht wird, eine wesentliche Rolle.

[0004] Der Erfindung liegt somit das technische Problem zugrunde, auf Leichtmetalllegierungen metallisch leitfähige Oberflächenbereiche zu erzeugen oder deren Oberflächenleitfähigkeit zu verbessern.

[0005] Erfindungsgemäß ist hierzu vorgesehen ein Verfahren, bei dem die Leichtmetalllegierungsoberfläche mit einer Sn enthaltenden Schicht beschichtet wird und der Oberflächenbereich danach mit einem Laser beschossen wird, um die Oberflächenleitfähigkeit des Oberflächenbereichs zu erhöhen.

[0006] Aufgrund der speziellen Eigenschaften von Leichtmetalllegierungen besteht das grundsätzliche Problem, dass bei einem Abtragen von Material zur Herstellung einer metallisch blanken Oberfläche sehr schnell die Leitfähigkeit störende Oxide und, je nach Umgebung, andere Oberflächenschichten entstehen. Dies tritt umso mehr auf, wenn bei der Herstellung des leitfähigen Oberflächenbereichs oder bei der Kontaktherstellung eine Temperaturerhöhung auftritt.

[0007] Ein chemisches Auflösen solcher Schichten hat den Nachteil, dass die betreffenden Prozesse, soweit überhaupt möglich, im allgemeinen sehr spezifisch auf die spezielle Legierung abgestimmt werden müssen und zudem benachbarte Oberflächenbereiche dabei häufig mit verunreinigt oder beschädigt werden. Gerade

bei der Herstellung von elektrischen Kontakten ist es jedoch in der Regel erwünscht, nur einen Teilbereich der Oberfläche in seinen Eigenschaften zu verändern.

[0008] Auch die mechanische Entfernung von Materialschichten durch Fräsen, Schleifen, Partikelbestrahlung und dergleichen ist zwar grundsätzlich machbar, jedoch außerordentlich schlecht auf feine Strukturen zu lokalisieren. Solche Verfahren sind im übrigen nicht für Anwendungen mit höherem Durchsatzvolumen geeignet.

[0009] Es hat sich nun überraschenderweise herausgestellt, dass die Kombination einer den Bestandteil Sn enthaltenden Beschichtung der Leichtmetalllegierungsoberfläche mit einem Laserbeschuss der so beschichteten Oberfläche zu sehr guten Ergebnissen führt. Die Sn enthaltende Oberflächenschicht bildet nur wenig Oxide und behält an sich bereits eine gute Oberflächenleitfähigkeit. Wird sie zudem durch einen Laserbeschuss neu aufgeschmolzen, so entsteht eine metallisch blanke Oberfläche, die ihre exzellente Oberflächenleitfähigkeit auch an Luftatmosphäre für eine gewisse Zeit behält. In dieser Zeit kann dann in verschiedenster Weise ein elektrischer Kontakt hergestellt werden, dessen elektrische Daten einem auf der unbehandelten Sn enthaltenden Oberfläche hergestellten Kontakt überlegen sind.

[0010] Der Laserbeschuss wirkt durch die starke Absorption sehr oberflächenspezifisch und kann je nach Schichtdicken im Einzelfall ohne Schwierigkeiten so abgestimmt werden, dass die Sn enthaltende Beschichtung nicht vollständig abgetragen wird. Andererseits sollte der Laserbeschuss immerhin doch zu einem Aufschmelzen der allerobersten Oberflächenschichten führen. Je nach der Frequenz des verwendeten Lasers und den spezifischen Eigenschaften der eingesetzten Sn enthaltenden Schicht können die Prozessparameter für den Laserbeschuss ohne weiteres im Einzelfall ermittelt werden. In der Regel reicht dazu bereits eine visuelle Überprüfung der Werkstücke aus. Diese kann beispielsweise durch eine Vermessung einer Testreihe der erwünschten Kontakte ergänzt werden.

[0011] Günstige Parameter können beispielsweise bei einer Leistungsdichte von etwa 8-40 W/mm², vorzugsweise 8-20 W/mm² liegen. Typische Lampenströme (zum Pumpen beispielsweise eines YAG-Lasers) liegen dabei im Bereich von 20-25 A. Die Vorschubgeschwindigkeiten des Laserauftreffpunktes auf der Oberfläche können beispielsweise zwischen 250 und 1.000 mm/s, vorzugsweise zwischen 250 und 500 mm/s liegen.

[0012] Die Sn enthaltende Schicht lässt sich mit verschiedenen großtechnischen Oberflächenbehandlungsverfahren ohne weiteres herstellen, beispielsweise durch galvanische Verfahren. Hierauf wird im Folgenden noch näher eingegangen. Das Laserverfahren hat wiederum den Vorteil, dass in relativ kurzer Zeit auch komplizierte Flächenformen automatisch und computergesteuert abgefahren werden können. So können mit

guter Ortsauflösung praktisch beliebige Muster auf auch kompliziert gestalteten Oberflächen ohne weiteres hergestellt werden. Bei großen Stückzahlen führt die mögliche Automatisierung zu kostengünstigen Bearbeitungsprozessen. Dabei können übrigens auch gepulste Laser verwendet werden, bei denen die Linien oder Flächen durch Einanderreihen von durch Einzelbeschuss entstandenen kleinen Flächen gebildet werden.

[0013] Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass der Laserbeschuss etwaige Schichten über der Sn enthaltenden Schicht beseitigen kann. Insbesondere kann die Leichtmetalllegierungsoberfläche also zusätzlich lackiert sein. Durch Verdampfung oder schlagartige thermische Expansion werden solche Lackschichten überraschenderweise praktisch rückstandsfrei abgetragen, wenn der eingesetzte Laser eine ausreichend hohe Energiedichte hat. Auch die hierfür erforderliche Energiedichte lässt sich im Einzelfall abhängig von der vorhandenen Lackschicht ohne weiteres durch einfache Tests ermitteln. Für sehr viele Fälle geeignete Werte wurden oben angegeben.

[0014] Eine Lackierung hat ferner den Vorteil, dass andere Bereiche der Leichtmetalllegierungsoberfläche elektrisch isolierend bleiben können. Dies ist zur Vermeidung von Störkontakten und Kurzschlüssen häufig erwünscht. Schließlich bildet die Laserbehandlung des Oberflächenbereichs bei einer vorhandenen Lackierung besonders sauber definierte Grenzen zwischen dem elektrisch leitfähigen Oberflächenbereich und dem Lack.

[0015] Eine gut sichtbare Definition der Ränder des behandelten Bereichs hat dabei auch den Vorteil, dass bei einer späteren Bedeckung mit einem Kontakt, insbesondere mit der erwähnten fließfähigen Substanz, leicht erkennbar ist, welcher Bereich vollständig abgedeckt werden sollte. Damit kann ein späteres, von einem nicht berücksichtigten Teilbereich ausgehendes Durchoxidieren leicht vermieden werden.

[0016] Eine weitere Verbesserung des Verfahrens besteht in einer Bedeckung des laserbeschossenen Bereichs mit einer fließfähigen und metallisch leitfähigen Substanz. Diese Substanz sollte selbst für den erwünschten Kontakt geeignet sein oder eine Oberfläche bilden, auf der dieser Kontakt angebracht werden kann. Sie verhindert ein langsames Durchoxidieren des mit dem Laser behandelten Oberflächenbereichs, das durch das Vorhandensein der Sn enthaltenden Schicht zwar je nach Ausführung dieser Schicht mehr oder weniger gut gebremst werden kann, in Einzelfällen jedoch nicht immer völlig ausbleibt. Zumindest kann damit eine Neuoxidation des Sn selbst verhindert werden und damit ein optimaler Kontaktwiderstand erhalten bleiben. Die fließfähige Substanz kann sich dabei auch komplizierten Oberflächenkonturen gut anpassen und eine vollständige Anlage gewährleisten. Sie kann aus einem aushärtenden Material bestehen. Da solche aushärtenden Substanzen in der Regel selbst nicht elektrisch lei-

ten, können hierzu metallisch leitfähige Partikel eingeschlossen sein. Ein Beispiel ist ein Silikonkleber. Die Partikel können Silberpartikel sein.

[0017] Eine ökonomischere Wahl sind Ag-beschichtete Cu-Partikel oder andere Metallpartikel, bei denen die Ag-Beschichtung einerseits für eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit sorgt, andererseits der kostenverursachende Ag-Anteil insgesamt vergleichsweise klein bleibt.

[0018] Der Lack kann ein einfacher Wasserlack, insbesondere ein Wasserlack auf Acrylharzbasis, sein. Eine anspruchsvollere und im Hinblick auf den Korrosionsschutz leistungsfähigere Wahl sind elektrophoretische Lackierungen, wobei bei besonders hohen Korrosionsschutzanforderungen kathodische Tauchlackierungen bevorzugt sind.

[0019] Die Lackschichten können natürlich außerdem dekorative Funktionen haben, etwa gefärbt sein. Bei transparenten gefärbten Lacken lassen sich durch den metallischen Glanz der darunter liegenden Oberfläche interessante optische Wirkungen erzielen. Außerdem kommen verschiedene Oberflächenvarianten des Lacks in Betracht, etwa Lacke mit bewusst hergestellten Spritzern und ähnliche Effekte, die mit modernen Lackiermaschinen ohne weiteres herstellbar sind.

[0020] Um die Oberflächenspezifität der Laserbehandlung zu erhöhen und die thermische Belastung des Werkstücks zu verringern, kann es vorteilhaft sein, den Laserbeschuss in eine Mehrzahl von Einzelbehandlungen derselben Oberflächenstellen aufzuteilen. Oft ist eine zweifache Behandlung günstig. Der Energieeintrag pro Durchgang oder pro Schuss kann damit klein gehalten werden, gleichzeitig eine besonders gründliche Metallisierung sichergestellt werden.

[0021] Weiterhin hat sich als besonderer Vorteil der Erfindung herausgestellt, dass auf I-nertgasatmosphären und ähnliche Schutzmaßnahmen verzichtet werden kann. Vielmehr kann die Laserbehandlung ohne weiteres in normaler Raumluftatmosphäre durchgeführt werden. Der zeitliche Abstand zwischen der Laserbehandlung und der weiteren Verarbeitung des Werkstücks sollte dabei jedoch je nach Reaktivität der Legierung und nach Korrosionsfestigkeit der verwendeten Beschichtung nicht zu groß sein.

[0022] Gute Erfahrungen wurden mit Infrarotlasern, und insbesondere mit Nd-aktivierten Lithium-Aluminium-Granatlasern (Nd:YAG) gemacht. Die Leistung kann z.B. bei 900 W liegen.

[0023] Die Herstellung der Sn enthaltenden Schicht erfolgt vorzugsweise mit den Schritten:

- passivierende Reinigung der Leichtmetalllegierungsoberfläche,
- chemische Metallisierung, die Zn enthält,
- galvanische Zwischenbeschichtung und
- galvanische Beschichtung, die Sn enthält.

[0024] Das bevorzugte Verfahren zeichnet sich durch

die Sn enthaltende galvanische Schicht aus, die zusammen mit den anderen genannten Schichten eine zuverlässige Versiegelung der Leichtmetalllegierungsoberfläche ermöglicht. Der Sn-Anteil sollte in der entsprechenden galvanischen Schicht vorzugsweise über 40 Gew.-%, vorzugsweise jedoch über 50 Gew.-% liegen.

[0025] Durch die zunächst erfolgende passivierende Reinigung, der dann eine chemische Metallisierung mit zumindest dem Metall Zn folgt, lässt sich eine gute Haftung der galvanischen Schicht mit Sn erreichen. Jedoch wird zur Verbesserung noch eine galvanische Zwischenschicht verwendet, die die Aufgabe hat, die zuvor chemisch erzeugte Metallschicht mit Zn vor einer Beschädigung bei einer nachfolgenden galvanischen Beschichtung mit (u.a.) Sn zu schützen. Bei der galvanischen Zwischenbeschichtung kann nämlich ein auf die Stabilität der Zn enthaltenden Metallisierung abgestimmter Prozess gewählt werden, auf dessen Schicht dann wiederum der Sn enthaltende galvanische Prozess ablaufen kann, ohne auf die Zn enthaltende Schicht Rücksicht nehmen zu müssen. Dabei kann es insbesondere sinnvoll sein, bei der galvanischen Zwischenbeschichtung einen Galvanikprozess mit einem pH-Wert im Bereich von etwa 7 bis etwa 10 zu verwenden. Die Zn enthaltende Schicht kann durch saure Prozesse einerseits und durch zu alkalische Prozesse andererseits beschädigt werden. Diese sind bei der Herstellung der Sn enthaltenden Galvanikschicht möglicherweise erwünscht oder unvermeidlich.

[0026] Die erwähnte passivierende Reinigung kann als ersten Schritt eine alkalische Entfettung der Leichtmetalllegierungsoberfläche enthalten, woraufhin die entfettete Oberfläche mit einer Lösung behandelt wird, die einerseits sauer ist, zumindest das Salz einer Säure enthält, und damit die Leichtmetalllegierungsoberfläche etwas beizt, und andererseits die Eigenschaft hat, eine oxidative Passivierung herbeizuführen. Der Begriff der Oxidation ist dabei allgemein im Sinne eines Valenzelektronenübergangs zu verstehen und beinhaltet insbesondere die Bildung von Oxiden wie Al_2O_3 und von Fluoriden wie MgF_2 .

[0027] Bei einem wesentlichen Mg-Anteil, vorzugsweise bei einem Mg-Anteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.%, bietet sich an, die bereits erwähnte Behandlung in der sauren bzw. Säuresalz-Lösung in zwei Stufen durchzuführen. Zum einen wird zunächst eine Behandlung in einer relativ schwach sauren Lösung mit einem pH-Wert in der Größenordnung von 3-5, vorzugsweise um 4, vorgenommen. Zum anderen wird danach eine weitere saure Lösung verwendet, die jedoch mit einem pH-Wert in der Größenordnung von 0,5-2, vorzugsweise um 1, sehr viel saurer ist und zum anderen Fluoridionen enthält. Diese Fluoridionen bilden während der Beizung der Oberfläche gleichzeitig eine Passivierungsschicht, die MgF_2 enthält.

[0028] Die schwach saure Lösung kann beispielsweise eine Mischung einer Carbonsäure, z.B. Zitronensäure,

Apfelsäure, Oxalsäure oder Milchsäure, und einem Pyrophosphat enthalten. Die stark saure, nachfolgend verwendete Lösung kann beispielsweise eine Mischung von Phosphorsäure und Ammoniumbifluorid enthalten.

[0029] Wenn die Leichtmetalllegierung andererseits einen erheblichen Al-Anteil aufweist, insbesondere einen Al-Anteil von mind. 60 Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, so kann die Behandlung in der sauren bzw. Säuresalz-Lösung vorzugsweise in einer stark oxidierenden Lösung erfolgen, die gleichzeitig beizt und die Passivierungsschicht erzeugt. Dabei enthält die Passivierungsschicht Al_2O_3 . Günstige Beispiele für die stark oxidierende Lösung sind Salpetersäure, Peroxomonoschwefelsäure oder Kaliumpersulfatlösung.

[0030] Eine andere Möglichkeit für die passivierende Reinigung besteht in einer Behandlung (oder enthält eine Behandlung) in einer Lösung, die einerseits Phosphorsäure und andererseits einen Alkohol enthält. Bei dieser Behandlung soll die Oberfläche anodisch gepolt sein. Hierzu wird verwiesen auf die Voranmeldung "Verfahren zum Reinigen und Passivieren von Leichtmetalllegierungsoberflächen" vom 20.06.01 mit dem Aktenzeichen 01 114 981.2 derselben Anmelderin. Der Offenbarungsgehalt dieser Voranmeldung wird hiermit in Bezug genommen. Mit diesem Reinigungsschritt lässt sich eine sehr wirksame Entfettung der Oberfläche mit einer Anätzung kombinieren, wobei der anodische Betrieb einen sehr flexiblen Optimierungsparameter (anodische Stromdichte, Spannung oder dergleichen) zur Verfügung stellt. Der erwähnte Alkohol können die üblichen Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und höherwertige Alkohole sowie deren Derivate wie etwa Isopropanol sein. Es kommen aber auch Diöle, Polyether und andere Alkohole in Betracht. Mischungen sind natürlich auch möglich. Bevorzugt sind Butanol und Isopropanol.

[0031] Bei den bereits zuvor erwähnten Legierungen mit wesentlichem Mg-Anteil werden wiederum vorzugsweise Fluoridionen verwendet, um die Oberfläche zu passivieren. Die Fluoridionen werden dabei in einer die Phosphorsäure enthaltenden Lösung eingesetzt, wobei auch bei diesem Behandlungsschritt die Oberfläche anodisch geschaltet ist. Dieser Behandlungsschritt kann im übrigen mit dem ferner den Alkohol enthaltenden Behandlungsschritt zusammenfallen, indem die Lösung Phosphorsäure, Alkohol und Fluoridionen enthält, oder davon getrennt durchgeführt werden. Im letztgenannten Fall erfolgt der Schritt mit Fluoridionen zeitlich zuletzt. Er kann dann dennoch vorteilhafterweise den oder einen anderen Alkohol enthalten.

[0032] Die Fluoridionen können als Ammoniumbifluorid, als Alkalifluorid, als Flusssäure oder in anderer Form vorliegen.

[0033] Übrigens sind die beschriebenen Behandlungen mit Fluoridionen, nämlich einerseits die der zweistufig sauren Behandlungen und andererseits die mit der Kombination aus Phosphorsäure und Alkohol, auch dann sinnvoll, wenn die Leichtmetalllegierung zwar kein

oder wenig Mg enthält, jedoch einen Si-Anteil von vorzugsweise über 0,1, insbesondere über 0,5 oder 1 oder 2 Gew.-% und darüber. Die Fluoridionenkonzentration kann dabei auf die Höhe der Si-Konzentration abgestimmt werden.

[0034] Die beschriebene Behandlung mit der Kombination aus Phosphorsäure und Alkohol und den Fluoridionen kann vorteilhafterweise mit einem alkalischen Spülschritt, etwa in alkalisiertem Wasser mit einem pH-Wert von etwa 10 oder darüber, abgeschlossen werden.

[0035] Allerdings ist der alkalische Spülschritt bei einer weniger von MgF_2 und vielmehr von Al_2O_3 dominierten Passivierungsoberfläche ungünstig, jedenfalls solange die genannten hohen pH-Werte vorliegen. Man wird dann eher einen zu Al_2O_3 oxidierenden Schritt in einem wässrigen Oxidationsmittel verwenden. Wegen eines Si-Anteils kann jedoch die Verwendung von Fluoridionen davor trotzdem sinnvoll sein. Das wässrige Oxidationsmittel könnte eine Persulfatlösung oder eine Lösung von Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure) sein. Die Oxidation sollte dabei immer nach der Fluoridbehandlung erfolgen. Andererseits ist der wässrige Oxidationsschritt jedenfalls bei saurem pH-Wert von etwa pH6 und darunter bei hohem Mg-Anteil problematisch, weil er die Fluoridpassivierung beschädigen kann.

[0036] Die genannten Fluoridionenanteile können in Bereichen mit 0,1 oder 0,3 oder 0,5 Gew.-% als Untergrenze und 30 oder 20 oder 10 Gew.-% als Obergrenze liegen. Die anodischen Stromdichten bei der Behandlung mit Phosphorsäure und Alkohol können zwischen 10 oder 30 oder 50 A/m² als Untergrenze und 1000 A/m² als Obergrenze liegen. Günstige Temperaturen liegen bei 10-40°C. Die Phosphorsäure kann an den Lösungen einen Anteil von 30-90 Vol% haben und in diesem Volumenanteil 50-95 gewichtsprozentig sein. Vorteilhafterweise besteht die Lösung im Rest im wesentlichen aus Alkohol und ggfs. dem Fluorid.

[0037] Nach den bislang beschriebenen Vorbehandlungen mit einer passivierenden Reinigung wird, wie zuvor bereits aufgelistet, eine chemische Metallisierung vorgenommen, die Zn enthält. Diese Metallisierung kann daneben auch die Metalle Cu und/oder Ni enthalten.

[0038] Die darauf folgende galvanische Zwischenschicht könnte ebenfalls Cu und/oder Ni enthalten. Die bereits diskutierte nächste galvanische Schicht enthält natürlich Sn, könnte daneben aber z.B. auch Zn, Bi und/oder Pb enthalten, um die Korrosionseigenschaften zu verbessern.

[0039] Das bisher beschriebene Verfahren führt zu stabilen und dauerhaften galvanischen Beschichtungen von Leichtmetalllegierungsoberflächen. Da das Verfahren mit nasschemischen und galvanischen Prozessschritten durchgeführt werden kann, ist es hinsichtlich der verwendbaren Teilegrößen und -geometrien sehr flexibel und im übrigen in großem Maßstab kostengünstig durchzuführen. In der bislang beschriebenen

Vorgehensweise kommt dabei bereits ohne Laserbeschuss eine metallisch leitfähige Oberfläche zustande.

[0040] Ein besonderer Reiz der Erfindung besteht jedoch darin, dass auf die Sn enthaltende galvanische Schicht vor dem Laserbeschuss zusätzlich ein Lack abgeschieden werden kann. Damit ergeben sich weitreichende Freiheiten im Hinblick auf die optische Oberflächengestaltung. Beispielsweise kann der Lack deckend oder transparent gefärbt sein und damit die vielfältigsten Dekorationseffekte erzielen. Er kann auch Strukturen aufweisen, etwa Flächenspritzer, die mit üblichen Lackiermaschinen standardmäßig aufgebracht werden können, und dem behandelten Teil eine individuelle optische und haptische Erscheinungsform verleihen. Vor allem ist die lackierte Oberfläche jedoch in der Regel elektrisch isolierend, was anwendungsabhängig erwünscht sein kann. Schließlich ist die Oberfläche durch die Lackschicht auch deutlich besser korrosionsschutz.

[0041] Dabei hat es sich als sehr vorteilhaft herausgestellt, mit einem Zweikomponentenlack zu arbeiten, der im übrigen je nach Anwendung relativ frei gewählt werden kann. Einkomponentenlacke sind zwar auch möglich, jedoch im allgemeinen von schlechterer technischer Leistung.

[0042] Die Lackhaftung lässt sich deutlich verbessern, wenn vor dem Aufbringen des Lacks eine Passivierung der Oberfläche der Sn enthaltenden galvanischen Schicht durchgeführt wird. Bevorzugt ist hierbei eine alkalische anodische Oxidation, beispielsweise in einer Lösung, die Phosphate und/oder Carbonate enthält.

[0043] Diese alkalische anodische Oxidation kann ergänzt werden durch eine nachfolgende kathodische Behandlung in einer Lösung von sechswertigen Chromionen, etwa in Chromsäure. Hierdurch entsteht eine Begleitung der Oberfläche mit dreiwertigem Chrom. Aus gesundheitlichen und Umweltgesichtspunkten ist die Verwendung von sechswertigem Chrom jedoch problematisch (allerdings nicht für das Produkt selbst), weswegen die Lackierung der nur mit der alkalischen anodischen Oxidation vorbehandelten galvanischen Oberfläche bevorzugt sein kann.

[0044] Neben den bereits beschriebenen Vorteilen bietet die lackierte Oberfläche zusätzlich die Möglichkeit, nur die laserbehandelten Teilbereiche nachträglich wieder zu einer metallischen Oberflächenleitfähigkeit zurückzuführen. Dies kann beispielsweise sinnvoll sein, um an bestimmten Stellen elektrische Kontakte zu dem beschichteten Bauteil anzubringen, wobei jedoch das Bauteil im übrigen isolierend bleiben soll oder bestimmte optische Oberflächeneigenschaften aufweisen soll oder schließlich besonders gut gegen chemische und mechanische Belastung geschützt sein soll.

[0045] Allerdings kann die Laserbehandlung auch bei nicht lackierten erfindungsgemäß beschichteten Teilen vorteilhaft sein, um die an sich bereits gegebene Oberflächenleitfähigkeit teilweise zu verbessern. Schließlich

kann die Laserbehandlung auch eingesetzt werden, wenn die erfindungsgemäß behandelte Oberfläche mit anderen oder zusätzlichen isolierenden Schichten versehen ist, etwa mit gesputterten Oxiden, Nitriden und dergleichen.

[0046] Bevorzugte Schichtdicken der galvanischen Zwischenschicht liegen zwischen 5 und 10 µm. Bevorzugte Schichtdicken der Sn enthaltenden galvanischen Schicht liegen ebenfalls bei 5-10 µm.

[0047] Als Beispiel kann ein in der beiliegenden Figur dargestelltes Druckgussteil aus der Mg-Legierung AZ91 dienen. Es handelt sich dabei um ein Rahmenteil 1 (sog. Chassis) eines Mobiltelefongehäuses. Dieses Rahmenteil 1 soll an den in den Figuren eingezeichneten Linien 2 mit anderen metallischen oder metallisch beschichteten Gehäuseteilen verklebt werden. Dabei ist zum einen wesentlich, dass das Mg-Druckgußrahmenteil 1 eine gute Oberflächendauerhaftigkeit bei hochwertigem Erscheinungsbild bietet. Durch den häufigen Handkontakt und die dadurch gegebene gleichzeitige Einwirkung von Salzen, schwachen Säuren und Feuchtigkeit, sowie durch Witterungseinflüsse und andere Gegebenheiten beim jahrelangen Gebrauch, kann die Außenoberfläche bei unzureichender Beschichtung unansehnlich werden. Die Innenoberfläche könnte wiederum bei Korrosion zur Partikelerzeugung und damit zu dem Ausfall elektronischer Bauteile führen.

[0048] Bei der Verklebung ist außerdem wichtig, dass die verklebten Teile elektrisch gut leitfähig miteinander verbunden werden, um eine elektromagnetische Abschirmung des Mobiltelefons herzustellen. Insgesamt muss also eine stabile Beschichtung des Mg-Druckgußteils 1 gleichzeitig eine gute elektrische Oberflächenleitfähigkeit der für die Verklebung herangezogenen Oberflächenbereiche 2 ermöglichen. Dies gilt auch für Flächenteile der eingezeichneten Auflagedome 3 für eine Leiterplatte des Mobiltelefons, die wegen der notwendigen Masseverbindung ebenfalls leitfähig werden. Weitere Details des Rahmenteils 1 sind für das Verständnis der Erfindung ohne Belang.

[0049] Das Rahmenteil 1 wird daher zunächst konventionell alkalisch entfettet und bei pH4 in einer Lösung mit Zitronensäure und Pyrophosphat behandelt. Daraufhin erfolgt bei pH1 eine Passivierung in einer stark sauren Lösung mit Phosphorsäure und Ammoniumbifluorid.

[0050] Auf die in dieser Weise gereinigte und passivierte Oberfläche wird eine chemische Konversionschicht aus Zn und Cu aufgebracht, auf die dann mit konventioneller Galvanik eine 7 µm starke Cu-Schicht abgeschieden werden kann.

[0051] Auf diese schon relativ kräftige galvanische Schicht aus Cu wird daraufhin die für die Erfindung charakteristische galvanische Schicht aus Sn und bei diesem Beispiel zusätzlich Zn abgeschieden, und zwar in diesem Fall in einem Massenverhältnis von 70:30 (Sn: Zn). Die Schichtdicke liegt dabei bei 8 µm.

[0052] Diese noch elektrisch leitfähige Oberfläche

wird nun für die Lackierung vorbereitet mit einer alkalischen anodischen Oxidation in einer Phosphatlösung. Auf die Behandlung mit sechswertigem Chrom wird verzichtet. Stattdessen wird direkt auf die anodisierte Oberfläche ein kommerzieller Zweikomponentenlack aufgebracht und ausgehärtet.

[0053] Damit hat die Oberfläche des Mg-Druckgussteils die endgültige optische und technische Qualität, wobei sie durchaus transparent farbig lackiert sein kann, so dass sich durch das durchscheinende Metall ein attraktives Erscheinungsbild ergibt.

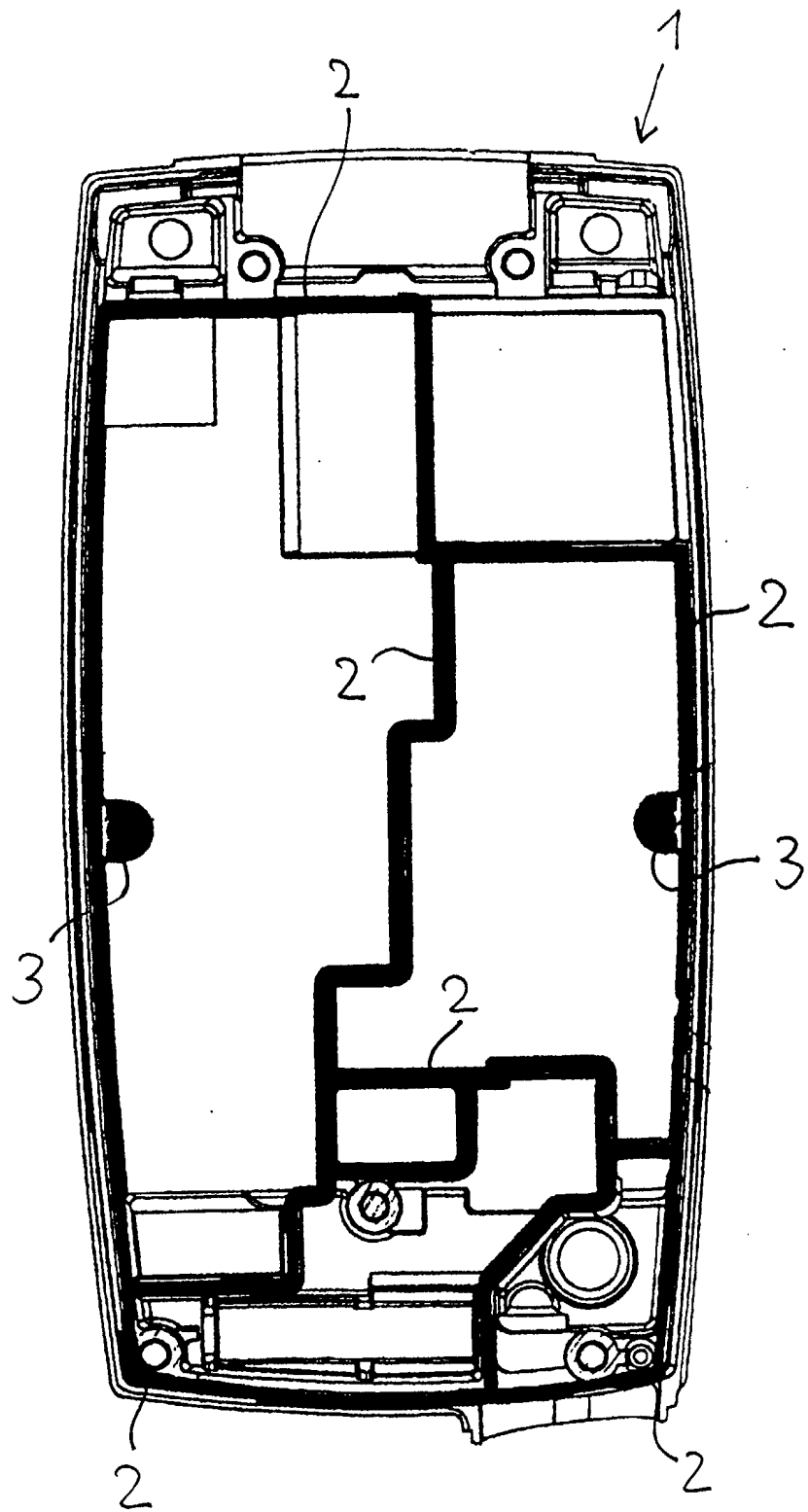
[0054] Diese Oberfläche wird daraufhin an den eingezeichneten Rahmen 2 und Auflagedomen 3 mit einem kommerziellen Nd:YAG-Laser behandelt. Dieser Laser ist gütegeschaltet und hat bei einem Lampenstrom von etwa 32 A eine Leistung von 90W. Es erfolgt ein zweifaches Nachfahren der in der Figur dargestellten Linien und Flächen, wobei genau genommen Punkt an Punkt gesetzt wird. Empirisch können der Punktabstand, die Punktgröße und die Energie pro Punkt so ermittelt werden, dass sich einerseits eine durchgehende Bahn und andererseits eine ausreichende Bahnbreite ergeben. Die Bahnbreite sollte nicht zu gering sein, um den elektrischen Übergangswiderstand zu dem anderen Gehäuseteil zu optimieren. Andererseits sollte die Bahnbreite nicht zu groß sein und vollständig von der später aufgetragenen Klebstoffraupe abgedeckt werden. Sie liegt hier bei 1 mm. Dabei sollte schließlich die eingekoppelte Energie pro Schuss nicht unnötig hoch angesetzt werden, um eine zu starke Erwärmung in größeren Tiefen zu vermeiden. Durch zweifachen Beschuss kann die Energie pro Schuss noch verkleinert werden. Pro Schuß werden hier 15 W/mm² verwendet. Der Vorschub des Lasers beträgt dabei 400 mm/s.

[0055] Auf die somit remetallisierten Oberflächenbereiche 2, 3 kann danach eine Raupe aus einem mit Silberpartikeln versetzten Silikonkleber aufgetragen werden, so dass eine elektrisch leitfähige Verklebung mit einem hier nicht näher beschriebenen anderen Gehäuseteil erfolgen kann. Dieses andere Gehäuseteil ist ebenfalls metallisch oder metallisch beschichtet und wird so verklebt, dass es einen elektrischen Kontakt zu dem Klebstoff erhält. In dieser Weise kann insgesamt ein dichtes und elektrisch abgeschirmtes Gehäuse hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verbessern der Oberflächenleitfähigkeit eines Oberflächenbereichs (2, 3) auf einer Leichtmetalllegierungsoberfläche (1), bei dem die Leichtmetalllegierungsoberfläche (1) mit einer Sn enthaltenden Schicht beschichtet wird und der Oberflächenbereich (2, 3) danach mit einem Laser beschossen wird, um die Oberflächenleitfähigkeit des Oberflächenbereichs (2, 3) zu erhöhen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Leichtmetalllegierungs-
oberfläche (1) auf der Sn enthaltenden Schicht mit einem Lack beschichtet wird und
der Lack in dem Oberflächenbereich (2, 3) durch den Laserbeschuss entfernt wird. 5
 - passivierende Reinigung der Leichtmetalllegierungs-
oberfläche,
 - chemische Metallisierung, die Zn enthält,
 - galvanische Zwischenbeschichtung und
 - galvanische Beschichtung, die Sn enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der
Oberflächenbereich (2, 3) nach dem Laserbe-
schuss mit einer fließfähigen metallisch leitfähigen
Substanz beschichtet wird. 10
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die fließfähige
Substanz eine aushärtende Substanz auf Kunst-
stoffbasis ist, die metallisch leitfähige Partikel ent-
hält. 15
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die aushärten-
de Substanz ein Silikonkleber ist.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, bei dem die me-
tallisch leitfähigen Partikel Silberpartikel oder sil-
berbeschichtete Metallpartikel sind. 20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 - 6, bei dem
der Lack ein Wasserlack ist. 25
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem der Lack eine
Acrylharzbasis aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 - 8, bei dem
der Lack ein Zweikomponentenlack ist. 30
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 - 6, bei dem
der Lack elektrophoretisch aufgebracht wird. 35
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprü-
che, bei dem der Oberflächenbereich (2, 3) zweimal
nacheinander mit dem Laser beschossen wird.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprü-
che, bei dem der Laserbeschuss unter Luftatmo-
sphäre erfolgt. 40
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprü-
che, bei dem der Laserbeschuss mit einem Nd:
YAG-Laser erfolgt. 45
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprü-
che, bei dem die Leichtmetalllegierungs-
oberfläche ein Oberflächenteil oder die Oberfläche eines Ge-
häuses oder Gehäuseteils (1) eines elektrischen
oder elektronischen Geräts, insbesondere eines
Mobiltelefons ist. 50
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprü-
che, bei dem die Leichtmetalllegierungs-
oberfläche (1) zu dem Herstellen der Sn enthaltenden Schicht
folgenden Schritten unterworfen wird: 55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 4434

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.C1.7)
X	DE 197 35 123 A (ALFRED R FRANZ FA) 18. Februar 1999 (1999-02-18) * Ansprüche 1,6,8,12-17 *	1-6, 12-14	C25D5/02 C25D5/48 C25D7/00
Y	* Anspruch 11 *	8-11,15	
Y	EP 0 337 658 A (AMP INC) 18. Oktober 1989 (1989-10-18)	8-10	
A	* Ansprüche 1,9-13 *	2	
Y	DE 41 28 261 A (SHINETSU POLYMER CO) 5. März 1992 (1992-03-05) * Ansprüche 1,7 *	11	
Y	DE 197 24 013 A (ALFRED R FRANZ FA) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) * Seite 2, Spalte 1, Zeile 49-52 *	15	
A	US 3 616 292 A (WILSON HAROLD P) 26. Oktober 1971 (1971-10-26) * Spalte 7, Zeile 72 - Spalte 8, Zeile 18 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.C1.7) C25D C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28. März 2002	Prüfer Zech, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPC FORM 1503 03.92 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 4434

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-03-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19735123 A	18-02-1999	DE 19735123 A1	18-02-1999
EP 0337658 A	18-10-1989	US 4877644 A	31-10-1989
		DE 68910864 D1	05-01-1994
		DE 68910864 T2	01-06-1994
		EP 0337658 A1	18-10-1989
		JP 2011773 A	16-01-1990
		JP 2683696 B2	03-12-1997
DE 4128261 A	05-03-1992	JP 4109510 A	10-04-1992
		JP 7105174 B	13-11-1995
		DE 4128261 A1	05-03-1992
		GB 2248979 A	22-04-1992
DE 19724013 A	10-12-1998	DE 19724013 A1	10-12-1998
US 3616292 A	26-10-1971	KEINE	

EPC FORM P/461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82