


**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## (12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 3225/80  (22) Anmeldungsdatum: 25.04.1980  (30) Priorität(en): 27.04.1979 US 034210  (24) Patent erteilt: 31.10.1985  (45) Patentschrift veröffentlicht: 31.10.1985	(73) Inhaber: Kollmorgen Technologies Corporation, Dallas/TX (US)  (72) Erfinder: Paunovic, Milan, Port Washington/NY (US)  (74) Vertreter: Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich
---	---

 (54) **Verfahren zur Herstellung von gegen Hitzeschockeinwirkung widerstandsfähigen gedruckten Schaltungen.**

(57) Die Widerstandsfähigkeit der Lochwandmetallisierung von durchplattierten Löchern in gedruckten Schaltungen bei plötzlicher Erwärmung, dem sogenannten Hitzeschock, wird erheblich gesteigert, wenn die die Lochwand bedeckende Metallschicht aus drei Schichten besteht, von denen zwei aus einem elektrisch leitfähigen Metall und die Mittelschicht aus einem Metall unterschiedlicher Leitfähigkeit bestehen. Vorzugsweise werden die Metalle so gewählt, dass wenigstens zwei Metallschichten aus einem Metall mit einem grossen Ausdehnungskoeffizienten bestehen, während die dazwischen liegende Schicht eine Dehnung aufweist, die den beiden anderen Schichten entgegenwirkt. Derartige Lochwandmetallisierungen weisen bei einem Hitzeschock, wie er beispielsweise beim Löten auftritt, eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Blasenbildung, Brüche oder Abbauerscheinungen auf, die eine Verschlechterung der Leitfähigkeit zur Folge haben.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von mit durchplattierten Löchern versehenen gedruckten Schaltungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochwandmetallisierung mindestens aus drei Metallschichten besteht, von denen zwei die gleiche elektrische Leitfähigkeit aufweisen, während die dritte, als Zwischenschicht angeordnete Metallschicht eine unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit besitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle zur Lochwandmetallisierung unter Kupfer, Nickel, Gold und Zinn ausgewählt sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochwandmetallisierung aus mindestens zwei Metallschichten, die eine innere Spannung aufweisen, und wenigstens einer Zwischenschicht, deren innere Spannung in Richtung und Ausmass der einer oder mehrerer der anderen Metallschichten zumindest teilweise entgegenwirkt, besteht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschichten in der folgenden Reihenfolge aufgebracht werden: zunächst eine Kupferschicht, gefolgt von einer Zwischenschicht aus Nickel, und wieder einer Kupferschicht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupferschichten eine Druck- oder Kontraktionsspannung und die Nickelschicht eine Zug- oder Dehnungsspannung aufweisen.

Bei bestimmten Verfahren zur Herstellung gedruckter Schaltungen wird die Oberfläche des Isolierstoffträgers einer Vorbehandlung unterzogen, um sie für die Metallabscheidung aus stromlos arbeitenden Bädern zu sensibilisieren. Nach einem solchen Verfahren wird die Oberfläche des Trägers in den Bezirken, die dem gewünschten Schaltungsmuster entsprechen, sensibilisiert und auf den so vorbehandelten Bezirken wird dann aus stromlos arbeitenden Metallabscheidungs-bädern Metall abgeschieden. Die Metallschicht kann dabei entweder ausschliesslich aus stromlos arbeitenden Bädern abgeschieden werden oder nach Erreichen einer gewissen Schichtdicke elektrolytisch verstärkt werden. Nach einem anderen Verfahren wird auf den Isolierstoffträger vor der Metallabscheidung auf diesem eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Nach einem dritten Verfahren wird das Schaltbild durch einen Ätzworgang hergestellt, indem der kupferkaschierte Träger durch Aufdrucken einer dem Leiterzugmuster entsprechenden Maske abgedeckt wird.

Nach einem allgemein üblichen Verfahren wird eine Schaltungsplatte durch Bohren oder Stanzen mit Löchern versehen, die der Verbindung der Leiterzüge beispielsweise auf Ober- und Unterseite der Schaltungsplatte dienen. Die Wandungen dieser Löcher werden für die stromlose Metallabscheidung sensibilisiert oder es wird von Material ausgegangen, das bereits auf die stromlose Metallabscheidung katalytisch wirksam ist. Nach dem Bohr- bzw. Stanzvorgang liegen die katalytisch aktiven Partikel in der Lochwand frei, und es erübrigt sich ein besonderer Katalysierungsschritt.

Da die Metallschicht auf der Lochinnenwand einen anderen Ausdehnungskoeffizienten als das Isolierstoffmaterial der Trägerplatte hat, dehnen sich oder kontrahieren die Metallschicht auf der Lochinnenwand und das die Lochinnenwand bildende Isolierstoffmaterial unter Hitzeeinwirkung oder bei Abkühlung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, wodurch Risse und Brüche in der Lochwandmetallisierung verursacht werden, die die Stromleitung verschlechtern oder sogar unterbrechen. Eine ebenfalls typische Folgeerscheinung ist das

Auftreten einer Spannung in der Metallschicht, welche ebenfalls zur Rissbildung beiträgt.

Bei der Herstellung gedruckter Leiterplatten tritt dieses Problem beispielsweise beim Lötvorgang auf. Der Lötvorgang kann entweder durch Oberflächentauchen der Platte in das Lötbad oder durch Lötwellen erfolgen. Der Lötzinnüberzug schützt die Lochwand vor Korrosion, beispielsweise bei längerer Lagerung vor der Weiterverwendung der Platten.

Nach einem anderen Lötverfahren wird nach Aufdrucken einer Lötzinn-abweisenden und nur die Lochwandungen freilassenden Lötmaske die Platte in das Lötzinnbad getaucht, so dass die Löcher sich vollständig mit Lötzinn füllen. Durch einen Blasvorgang wird das noch geschmolzene, überschüssige Zinn aus den Löchern herausgeblasen, so dass nur ein Wandüberzug zurückbleibt.

Im Verlauf des weiteren Herstellverfahrens werden die Löcher, nachdem die Anschlussdrähte der Bauteile in diese eingeführt wurden, vollständig mit Lötzinn gefüllt, um so einen sicheren Kontakt zu gewährleisten.

Diese Lötvorgänge verursachen selbst bei nur kurzzeitiger Dauer einen Hitzeschock und dadurch häufig Risse in der Lochwandmetallisierung.

Es ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, die Gefahr der Rissbildung in der Lochwandmetallisierung zu verringern. Es ist ein weiterer Erfindungsgegenstand, die Widerstandsfähigkeit der Lochwandmetallisierung gegen die Einwirkung des Hitzeschocks auf durchplattierte gedruckte Schaltungen zu verringern sowie die gedruckten Schaltungen so zu gestalten, dass diese weniger anfällig gegen Hitze-schockwirkungen sind.

Noch weitere Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens werden aus der folgenden Beschreibung sowie aus den Beispielen ersichtlich.

Die vorliegende Erfindung gewährleistet eine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit von Lochwandmetallisierungen in gedruckten Schaltungen und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lochwandmetallisierung aus mindestens zwei Schichten eines elektrisch leitfähigen Metalles und mindestens einer Zwischenschicht aus einem Metall mit unterschiedlicher Leitfähigkeit besteht.

In einer vorzugsweisen Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Lochwandmetallisierung aus drei Schichten, von denen die mittlere eine innere Spannung aufweist, die jener der beiden äusseren Schichten entgegengerichtet ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf elektrische Schaltungsplatten, bestehend aus einer Isolierstoffträgerplatte, die mit Lochungen versehen ist, welche die Verbindungen zwischen den in verschiedenen Ebenen angebrachten Leiterzügen darstellen, oder der Verbindung zwischen den Leiterzügen und Anschlussdrähten der Bauteile dienen. Die in einer oder mehreren Ebenen angeordneten Leiterzüge entsprechen dem gewünschten Schaltungsmuster; die Löcher sind mit einem Metallbelag versehen, der mindestens aus drei Schichten besteht, von denen zwei aus dem gleichen Metall hergestellt sind, während die mittlere Schicht aus einem anderen Metall besteht.

Nach einer vorzugsweisen Ausgestaltungsform bestehen die innere und die äussere Schicht aus Kupfer und die Zwischenschicht aus Nickel. Die Kupferschichten erleiden eine Druckspannung, die Nickelschicht eine Zugspannung.

Die Ausdrücke «Spannung» oder «gespannt» beziehen sich in diesem Zusammenhang auf das physikalische Phänomen, das verursacht wird, wenn ein einseitig mit einer Isolierschicht versehener Metallstreifen sich wölbt und eine bogenförmige Gestalt annimmt, nachdem er auf der nicht isolierten Seite mit einem Metallniederschlag versehen wurde. Die Druckspannung wird als «Kontraktionsspannung» und die

Zugspannung als «Dehnungsspannung» bezeichnet, was die entgegengesetzte physikalische Wirkung zum Ausdruck bringt.

Der Ausdruck «Druck(Kontraktions)spannung» bezeichnet in der vorliegenden Beschreibung die Fälle, bei denen sich der oben beschriebene, einseitig isolierte Metallstreifen nach dem Abscheiden einer Metallschicht auf der nicht isolierten Seite entsprechend einem konvexen Bogen verbiegt. Der Ausdruck «Zug(Dehnungs)spannung» bezeichnet die Fälle, bei denen der Metallniederschlag einen konkaven Bogen zur Folge hat.

Als allgemeine Regel kann angegeben werden, dass stromlos abgeschiedene Kupferschichten in der Regel einer Druckspannung unterliegen, während die meisten anderen stromlos oder galvanisch aufgetragenen Metallniederschläge einer Zugspannung unterliegen.

Der Grad der konkaven oder konvexen Wölbung ist direkt von der diese bewirkenden Spannung abhängig und kann nach bekannten Verfahren gemessen werden. Ein derartiges Messverfahren wird später in den Beispielen beschrieben.

Im allgemeinen werden die für die Lochwandmetallisierung geeigneten Metalle unter jenen der Gruppe IVA, IB und VIII des Periodischen Systems der Elemente ausgewählt; als solche kommen beispielsweise in Frage Kupfer, Nickel, Gold, Zinn, Blei, Silber, Palladium, Platin, Osmium, Eisen, Kobalt, Rubidium und ähnliche. Vorzugsweise werden Kupfer, Nickel, Gold und Zinn verwendet.

Die Metalle werden in der üblichen Weise entweder aus stromlos arbeitenden oder aus galvanischen Bädern abgeschieden. Die Dicke der abgeschiedenen Metallschicht variiert zwischen 2,5 und 35 µm. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die absolute Schichtdicke der Metallschicht von geringerer Bedeutung; wichtig ist die Anordnung der einzelnen Schichten. Die einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung von Gegenständen nach der vorliegenden Erfindung werden in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

#### Beispiel 1

Eine gedruckte Schaltplatte wird unter Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens wie folgt hergestellt:

1. Bohren oder Stanzen der Löcher in die Isolierstoffplatte;
2. Sensibilisieren der Lochwandungen und der Oberfläche der Trägerplatte für die Metallabscheidung aus stromlos arbeitenden Bädern;
3. Aufdrucken einer Abdeckmaske in den Bezirken, die nicht dem Leiterzugmuster entsprechen;
4. Abscheiden einer ersten (inneren) Schicht aus elektrisch leitfähigem Metall auf den nicht von der Maske gedeckten Bezirken und auf den Lochwandungen;
5. Aufbringen einer zweiten (mittleren) Metallschicht aus einem anderen als dem zuerst abgeschiedenen Metall;
6. Aufbringen einer dritten (äusseren) Metallschicht aus dem gleichen Metall wie die zuerst aufgetragene Schicht;
7. Entfernen der Maske, falls erwünscht.

Nach einer vorzugsweisen Abwandlung des unter 1 beschriebenen Verfahrens wird die Oberfläche der Isolierstoffträgerplatte zunächst mit einer aus einer Harzmischung bestehenden Haftvermittlerschicht versehen. Die Oberfläche dieser Schicht wird anschliessend nach bekannten Verfahren mikroporös und benetzbar gemacht.

#### Beispiel 2

Das folgende Verfahren kann zum Herstellen von gedruckten Schaltungen verwendet werden, die mit einer Lötmaske versehen sind:

1. Herstellen eines Leiterzugmusters auf der Isolierstoffträger-Oberfläche nach dem bekannten Druck- und Ätzver-

fahren oder nach dem «Voll-Additiv»-Verfahren;

2. Abdecken der gesamten Oberfläche mit einer Lötmaske;

3. Bohren oder Stanzen der Löcher;

4. Sensibilisieren der Lochwandungen für die stromlose Metallabscheidung (dieser Verfahrensschritt entfällt, falls die Platte aus katalytischem Material besteht);

5. Metallisieren der Lochwandungen nach dem zuvor beschriebenen Mehrschicht-Verfahren;

6. Verzinnen der Löcher und der diese ringförmig umgebenden Oberflächenbezirke (Anschlussflächen).

Mit «Druck- und Ätz-» wird ein Verfahren bezeichnet, das allgemein in die Technik zur Herstellung gedruckter Schaltungsplatten eingeführt ist. Die Oberfläche der Isolierstoffplatte wird mit einer dünnen Kupferschicht versehen, beispielsweise durch Auflaminieren einer Kupferfolie oder durch stromlose Verkupferung nach entsprechender vorheriger Sensibilisierung der Oberfläche für die Metallabscheidung aus stromlos arbeitenden Bädern. Die dem Leiterzugmuster entsprechenden Bezirke werden mit einer ätzfesten Maskenschicht unter Verwendung bekannter Druckverfahren abgedeckt, das Kupfer wird in den nicht von der Maske bedeckten Bezirken weggeätzt und die Abdeckmaskenschicht entfernt.

Mit «Voll-Additiv» wird ein Verfahren bezeichnet, bei dem eine Isolierstoffplatte nach bekannten Verfahren für die Abscheidung aus stromlos arbeitenden Bädern sensibilisiert, eine Abdeckmaske, die dem Negativ des vorgesehenen Leiterzugmusters entspricht, aufgedruckt, dann aus einem stromlos arbeitenden Bad auf den nicht abgedeckten Bezirken so lange Metall abgeschieden wird, bis die gewünschte Metallschichtdicke erreicht ist. Anschliessend wird die Maskenschicht entfernt.

#### Beispiel 3

Statt der in Beispiel 2 beschriebenen Reihenfolge von Verfahrensschritten kann auch wie folgt vorgegangen werden:

1. Bohren oder Stanzen der Löcher in einer Isolierstoffträgerplatte mit oder ohne Kupferkaschierung;
2. Sensibilisieren der Lochwandungen für die Metallabscheidung aus stromlos arbeitenden Bädern (erübrigt sich bei der Verwendung von katalytischem Material);
3. Aufbringen der Leiterzüge entweder nach der «Voll-Additiv»- oder der «Druck- und Ätz»-Technik;
4. Abdecken der gesamten Oberfläche mit einer Lötmaske unter Freilassung der Lochwandungen und der die Löcher ringförmig umgebenden Anschlussflächen;
5. Abscheiden der Metallschichten auf den Lochinnenwänden in der erfindungsgemässen Reihenfolge;
6. Versehen der Löcher und der Lochumrandungen mit Lötzinn.

#### Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt ein anderes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen gedruckten Schaltungen.

1. Eine beidseitig kupferkaschierte Isolierstoffträgerplatte wird mit den entsprechenden Löchern versehen;
2. Die Lochwandungen werden für die Metallabscheidung aus stromlos arbeitenden Bädern sensibilisiert und auf diesen stromlos Kupfer in der gewünschten Schichtdicke abgeschieden;
3. Die Oberflächen werden mit einer Negativabdeckmaske bedruckt, die die Leiterzüge des herzustellenden Schaltungsmusters frei lässt;
4. Kupfer wird galvanisch auf den freiliegenden Bezirken der Oberfläche sowie auf den metallisierten Lochinnenwänden abgeschieden;
5. Nickel wird galvanisch auf den freiliegenden Bezirken

der Oberfläche sowie auf den Lochinnenwänden abgeschieden;

6. Schritt 4 wird wiederholt;

7. Eine Zinn-Blei-Legierung (Lötzinn) wird galvanisch auf den Lochinnenwänden und auf den freiliegenden Bezirken der Plattenoberfläche abgeschieden;

8. Die Negativ-Abdeckmaske wird entfernt und die darunter liegende Kupferschicht weggeätzt.

Stromlose wie galvanische Metallisierungsbäder, mit deren Hilfe Metallniederschläge abgeschieden werden, die spannungsbelastet sind, sind in der Technik allgemein bekannt. Hier sollen besonders die stromlos Metall abscheidenden Bäder zur Herstellung von gedruckten Schaltungen erwähnt werden. Die typischen Bäder dieser Art bestehen aus einer wässrigen Lösung von Kupferionen, einem oder mehreren Komplexbildner(n) für diese Ionen und einem oder mehreren Reduktionsmittel(n). Zur Verbesserung der Duktilität der abgeschiedenen Metallschicht können gewisse Zusätze an Duktilitäts-verbessernden chemischen Verbindungen verwendet werden, wozu allgemein Cyanidverbindungen gehören, wie beispielsweise Alkalicyanide wie Natrium- und Kaliumcyanid, die gewöhnlich in Mengen von 1 bis 100 mg/l den stromlos Metall abscheidenden Bädern zugesetzt werden; dem gleichen Zweck dienen auch Vanadiumpentoxid und Polyalkylenoxyde.

Der Zusatz derartiger Duktilitätsverbesserer bewirkt in der Regel, dass die abgeschiedene Kupferschicht eine verhältnismässig geringe Druckspannung aufweist, im Gegensatz zu Abscheidungen aus stromlos Metall abscheidenden Bädern ohne derartige Zusätze, bei denen die abgeschiedene Metallschicht eine erhebliche Druckspannung aufweist.

Die stromlos arbeitenden Nickelbäder, wie sie entsprechend der erfindungsgemässen Lochwandmetallisierung verwendet werden, sind in «Metal Finishing» November 1954, S. 68 bis 76 sowie in den US-Patentschriften 3 062 666 und 2 942 990 beschrieben.

Stromlose Goldbäder sind in den US-Patentschriften 2 976 181, 3 589 916 und 3 396 042 beschrieben.

Im folgenden wird die Zusammensetzung einiger Kupfer-, Gold- und Nickelbäder angegeben.

#### Stromlos Kupfer abscheidende Badlösung

Kupfersalz (vorzugsweise Kupfer(II)sulfat)	0,002 bis 1,2 Mol
Reduktionsmittel (vorzugsweise Formaldehyd)	0,03 bis 3 Mol
Kupfer(II)ionen-Komplexbildner	0,05 bis 20igfache Anzahl der verwendeten Kupfersalzmole
Alkalimetallhydroxid zum Einstellen des pH Wertes, vorzugsweise NaOH	Zum Erzielen eines pH von zwischen 10 und 14, vorzugsweise 11-14 (bei 25°C)

Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

Das oben beschriebene Kupferbad ergibt Kupferabscheidungen mit einer erheblichen Druckspannung. Da diese in der Regel nicht erwünscht ist, wird dem Bad 30 bis 50 mg/l Kaliumcyanid zugesetzt.

#### Stromlos Nickel abscheidende Badlösung

Nickelsalz, vorzugsweise Nickel(II)chlorid oder Nickel(II)sulfat	0,01 bis 0,2 Mol
Reduktionsmittel, vorzugsweise Dimethylaminboran	0,01 bis 1,0 Mol
Nickel(II)ion-Komplexbildner, vorzugsweise Zitronen- oder Glykolsäure	0,01 bis 0,5 Mol

Alkalihydroxyd oder

Schwefelsäure zum Einstellen des pH Wertes

Zur Erzielung eines pH

Wertes von 4 bis 9,

gemessen bei

Zimmertemperatur (25°C)

5 Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

Die Druck- und Zugspannungen werden wie folgt gemessen:

10 Man nimmt einen Kupfermetallstreifen von 0,2 mm Dicke, 15 mm Breite und 152 mm Länge. Die Oberfläche wird mit einer wässrigen Reinigungslösung, beispielsweise Altrex, von Verschmutzungen befreit, danach wird mit Wasser gespült. Eine Seite des Kupferstreifens wird mit einer Maske bedeckt, beispielsweise Riston. Der Streifen wird gleichzeitig mit anderen zu metallisierenden Gegenständen wie beispielsweise Leiterplatten in ein stromlos Metall abscheidendes Bad getaucht und auf der nicht-maskierten Seite eine Metallschicht abgeschieden. Der Kupferstreifen bildet einen Bogen; 15 ist dieser nach der Plattierung konvex, so bedeutet dies, dass die abgeschiedene Kupferschicht eine Zugspannung bewirkt, und zwar sowohl auf dem Kupferstreifen als auch auf den anderen metallisierten Gegenständen. Ist der nach der Plattierung sich bildende Bogen konkav, so bedeutet dies, dass die 20 abgeschiedene Kupferschicht eine Druckspannung bewirkt.

Die Länge des zu metallisierenden Streifens ist in der nachstehenden Formel mit «l» bezeichnet, und mit «ΔL» die Abweichung der Krümmung gemessen im Mittelpunkt des Teststreifens. Die Druck- oder Zugspannung wird nach der 25 folgenden Formel berechnet:

$$\text{Spannung} = \frac{4}{3E} \frac{(t^2 + td)}{d^2} \Delta L$$

35 E = Young's Modulus Basismetall

d = Dicke der abgeschiedenen Metallschicht

t = Dicke des Metallstreifens

l = Länge des Metallstreifens

ΔL = Krümmungsänderung gemessen im Mittelpunkt des

40 Metallstreifens unter Verwendung eines optischen Komparators

Vgl. hierzu Parker und Sha, Plating, 58, 230 (1971). In den Beispielen sind die Spannungswerte in MegaPascal (MPa) 45 angegeben.

#### Beispiel 5

Eine Isolierstoffplatte von 1,6 mm Dicke, bestehend aus einem schwer entflammaren, laminierten Phenolhartpapier, 50 wird beidseitig mit einem Haftvermittler in einer Stärke von 25 μm (nach Trocknung) beschichtet. Der Haftvermittler ist wie folgt zusammengesetzt:

Methyläthylketon	415 g
55 Zellosolveazetat	2375 g
Nitrilgummi (flüssig)	590 g
Nitrilgummi (in Stücken)	350 g
Öl-lösliches Phenolharz	350 g
Epoxidharz (Epichlorhydrinderivat)	400 g
60 SiO <sub>2</sub> , fein verteilt	300 g
Butylcarbitol	1830 g
Viskosität ca. 600 cps bei 22°C	

Die mit dem Haftvermittler beschichtete Platte wird dann 65 mit den gewünschten Löchern mit einem Durchmesser von 1 mm versehen und die Oberfläche der Haftvermittlerschicht sodann durch Behandeln mit einer Chromschwefelsäure-Lösung für 15 Minuten mikroporös gemacht. Die Lösung ent-

hält 100 g CrO<sub>3</sub> und 500 g Schwefelsäure pro Liter. Nach dieser Säurebehandlung wird die Oberfläche mit einer 1%igen Natriumbisulfid-Lösung behandelt und in kaltem, fließendem Wasser gespült. Danach werden die Oberfläche der Haftvermittlerschicht und die Lochwandungen für die Metallabscheidung aus stromlos arbeitenden Bädern sensibilisiert, indem man diese für 5 Minuten bei 25 °C in eine salzsaure Lösung des Reaktionsproduktes von Palladium(II)chlorid und Zinn(II)chlorid eintaucht.

Nach dem Sensibilisieren wird die Oberfläche kurz mit Wasser gespült und dann für 5 Minuten in eine 5%ige Fluorborsäure-Lösung getaucht, um überschüssiges Zinnsalz zu entfernen und wieder mit Wasser gespült und getrocknet.

Nach dem Trocknen wird die Trägerplattenoberfläche mit einer selektiven Abdeckmaske versehen, beispielsweise mit einem Trockenfilmakrylat-Photoresist, welche die Lochwandungen und die dem Leiterzugmuster entsprechenden Bezirke der Oberfläche freilässt.

Nach dem Aufbringen der Abdeckmaske wird die Platte für 10 Stunden bei 70 °C in ein stromlos Kupfer abscheidendes Bad der folgenden Zusammensetzung gebracht:

CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	10 g
Formaldehyd (37%)	4 ml
Benetzer	0,2 g
Tetranatriumsalz von EDTA	35 g
Natriumhydroxid (NaOH) zum Einstellen des pH auf	11,7
Natriumcyanid (NaCN)	0,005 g
Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

Nach 10 Stunden ist eine Kupferschicht von 20 µm Dicke auf den Lochwandungen und auf den nicht maskierten Bezirken der Plattenoberfläche abgeschieden.

Anschließend wird die Platte für eine Stunde bei 50 °C in ein stromlos Nickel abscheidendes Bad der folgenden Zusammensetzung gebracht:

Nickel(II)chlorid (NiCl <sub>2</sub> )	35 g
Dimethylaminboran	2 g
Milchsäure	8,5 g
Natriumzitat	5,0 g
Ammoniumhydroxid	8,0 ml
pH	7,1
Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

Nach einstündiger Einwirkungszeit ist eine Nickelschicht von 4,3 µm auf der zuvor abgeschiedenen Kupferschicht niedergeschlagen.

Nach dem Trocknen wird auf der Nickelschicht eine weitere Kupferschicht abgeschieden, und zwar von 33 µm durch Eintauchen in das oben beschriebene stromlose Kupferabscheidungsbad für 16 Stunden bei 70 °C.

Die Abdeckmaske wird durch Besprühen mit Dichlormethan in einer mit Laufband versehenen Sprüheinrichtung entfernt. Die nach diesem Verfahren hergestellte Schaltungsplatte weist die folgende Lochinnenwandmetallisierung auf:

Schicht	Metall	Schichtdicke (µm)
Erste	Kupfer	20
Zweite	Nickel	4,8
Dritte	Kupfer	33

Zum Vergleich wird das oben beschriebene Verfahren wiederholt mit dem Unterschied, dass nur eine Kupferschicht von 53 µm abgeschieden wird.

Die Schaltungsplatten werden dreimal für 10 Sekunden in ein Lötbad von 260 °C getaucht und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann werden 50 Löcher in jeder Platte mikroskopisch bei einer Vergrößerung von 1:500 untersucht. Es kann festgestellt werden, dass bei den erfindungsgemässen Dreischicht-Lochwandungen nur eine Fehlerquote von 4% auftritt, d.h. von den 50 untersuchten Löchern waren nur zwei fehlerhaft, während die Lochwandungen, die nur mit einer Kupferschicht versehen wurden, eine Fehlerquote von 44%, oder 22 fehlerhafte Löcher von 50, aufweisen.

Beispiele 6 und 7

Nach dem Verfahren entsprechend Beispiel 5 werden Schaltungsplatten mit Dreischicht-Lochwandmetallisierung hergestellt und mit Vergleichsplatten, die nur eine einzige Lochwandmetallisierungsschicht aufweisen, verglichen. Die innere Spannung eines jeden Metallniederschlags wird nach der zuvor beschriebenen Methode gemessen. Nach dem Metallisieren werden die Platten im Ofen bei 160 °C getempert (für 1 Stunde) und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Lötvorgang und die mikroskopische Untersuchung erfolgen wie in Beispiel 5 beschrieben.

Beispiel	6	6A*	7	7A*
<b>Metallschicht</b>				
Erste	Kupfer (8,1 µm)	Kupfer (32,5 µm)	Kupfer (16,2 µm)	Kupfer (32,5 µm)
Zweite	Nickel (4,1 µm)	—	Nickel (4,1 µm)	—
Dritte	Kupfer (16,2 µm)	—	Kupfer (16,2 µm)	—
<b>Spannung**</b>				
Erste	— 62,7	— 62,7	— 34,5	— 34,5
Zweite	+ 110,3	—	+ 110,3	—
Dritte	— 62,7	—	— 13,8	—
Fehlerhafte Lochwandmetallisierung (%)	44	100	4	100

\* Vergleichsversuch

\*\* + Zugspannung, — Druckspannung

Ein Vergleich zwischen den Beispielen 6 und 6A und 7 und 7A zeigt, dass durch die erfindungsgemässe Dreischicht-Lochwandmetallisierung der Widerstand gegen Hitzeschockeinwirkung enorm gesteigert wird.

Beispiel 8

Das Verfahren wird mit einem anderen Nickelbad wiederholt; alle anderen Verfahrensschritte und Badzusammensetzungen entsprechen Beispiel 6.

Nickelsulfat (NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	30 g
Dimethylaminboran	2 g
Natriumzitat	30 g
Natriumhydroxid zum Einstellen des pH Wertes auf	6–8
Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen Temperatur	50–65 °C

Die mit diesem Nickelbad metallisierten Dreischicht-Lochwandungen zeigen ebenfalls eine wesentliche Verringerung der durch Hitzeschockeinwirkung entstehenden Fehler in der Lochwandmetallisierung.