



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 10443/79 ㉓ Anmeldungsdatum: 23.11.1979 ㉔ Priorität(en): 27.11.1978 US 964128 ㉖ Patent erteilt: 31.05.1985 ㉗ Patentschrift veröffentlicht: 31.05.1985	㉙ Inhaber: MacDermid Incorporated, Waterbury/CT (US) ㉚ Erfinder: Basker, Rachel (-Goldstein), New York/NY (US) Kukanskis, Peter E., Watertown/CT (US) Grunwald, John J., New Haven/CT (US) ㉛ Vertreter: Anton J. Willi, Thalwil
---	--

 ⑤④ **Bad und Verfahren zur stromlosen Abscheidung eines metallischen Kupferüberzugs auf einer Werkstückoberfläche.**

⑤⑦ Das Bad enthält zusätzlich zu Wasser als dem üblichen Lösungsmittel eine lösliche Quelle von Kupfer-Ionen, ein komplexbildendes Mittel oder eine Mischung solcher Mittel, um das Kupfer in Lösung zu halten, ein formaldehydfreies kupferreduzierendes Mittel, wie Hypophosphit, das die Kupferionen zu metallischem Kupfer in Form einer Schicht auf einer vorbereiteten Oberfläche eines Werkstückes reduziert, und eine lösliche Quelle von Nicht-Kupfer-Metallionen, wie Nickel- oder Kobaltionen, welche als ein Autokatalyse-Promotor wirken, um kontinuierliches Beschichten zu ermöglichen. Das Bad wird durch Zusatz von pH-Reglern alkalisch und vorzugsweise in einem pH-Bereich von 11 bis 14 gehalten. Badstabilität und Parameter des Beschichtungsverfahrens, wie Beschichtungsgeschwindigkeit, und die Qualität der Abscheidung werden mit Vorteil durch geeignete Auswahl des zugesetzten Nichtkupfer-Metallions und des verwendeten Komplexbildners geregelt. Nach Wahl können Zusatzstoffe, wie Polymerisate, Netzmittel und verschiedene lösliche ungesättigte organische Verbindungen zur Beeinflussung dieser Variablen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Bad zur stromlosen Abscheidung eines metallischen Kupferüberzugs auf einer vorbereiteten Oberfläche eines Werkstücks, wobei das Bad in einer wässrigen Lösung eine lösliche Quelle von Kupfer-II-Ionen, einen diese in Lösung haltenden Komplexbildner und ein den Kupferüberzug erzeugendes Reduktionsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel eine keinen Formaldehyd enthaltende lösliche Quelle von Ionen ist, welche bei dem pH der Lösung die Kupfer-II-Ionen zu metallischem Kupfer reduzieren, dass der pH der Lösung auf einen Wert eingestellt ist, bei dem das Bad eine gute Kupferabscheidung liefert, und zur kontinuierlichen Kupferabscheidung auf dem Werkstück die Lösung eine lösliche Quelle für von den Kupfer-II-Ionen verschiedene Metallionen, die in Gegenwart des Komplexbildners als ein Autokatalysepromotor für die Abscheidung des metallischen Kupfers wirken, enthält.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Quelle für die von Kupfer-II-Ionen verschiedenen Metallionen Nickel- und/oder Kobaltionen liefert.

3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der gewählte Komplexbildner in der Lösung das gemeinsame Abscheiden der von Kupfer-II-Ionen verschiedenen Metallionen mit den Kupferionen unter Bildung einer im wesentlichen aus Kupfer bestehenden Abscheidung ermöglicht.

4. Bad nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner so gewählt ist, dass er in der Lösung für die von Kupferionen verschiedenen Metallionen Stabilitätskonstanten liefert, welche etwa gleich der Stabilitätskonstante der Kupferionen sind, so dass für alle diese Metallionen im wesentlichen der gleiche kinetische Antrieb in der Lösung wirkt.

5. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel eine lösliche Quelle von Hypophosphitionen ist.

6. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der pH der Lösung alkalisch, insbesondere im Bereich von 11 bis 14 gehalten ist.

7. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner einer aus der Gruppe lösliche Hydroxysäuren und deren Metallsalze, lösliche Tartrate, Gluconate, Glycerate, Glykolate, Lactate und deren Gemische und/oder ein Aminosäurekomplexbildner aus der Gruppe N-Hydroxyäthyläthylendiamintriessigsäure (HEEDTA), Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Alkalisalze ist und dass der Aminosäurekomplexbildner in einer Menge vorhanden ist, die nicht ausreicht, um mit allen der von Kupfer-II-Ionen verschiedenen Metallionen unter Bildung eines Komplexes zu reagieren, so dass wenigstens einige dieser verschiedenen Metallionen für gemeinsame Abscheidung mit dem Kupfer verfügbar bleiben.

8. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem einen Zusatz aus der Gruppe ungesättigte organische Verbindungen, Butindiol und Butendiol und polymere organische Verbindungen, Polyoxyäthylen, Polyäthylenglykol und ein Block-Copolymerisat von Polyoxyäthylen und Polyoxypropylen enthält.

9. Verfahren zum stromlosen Abscheiden eines Kupferüberzugs auf der Oberfläche eines Werkstücks unter Verwendung eines Bades nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei zunächst die Oberfläche des Werkstücks vorbehandelt wird, um sie aufnahmefähiger für den Überzug zu machen und das so vorbehandelte Werkstück in das Bad, dessen pH bei einem die befriedigende kontinuierliche Abscheidung einer Kupferplattierung auf dem Werkstück ermöglichenden Wert gehalten wird, so lange eingetaucht wird, bis die gewünschte Dicke

des Kupferüberzugs durch kontinuierliche Plattierung, bei der die Plattierungsdicke proportional zur Eintauchzeit mit einer im wesentlichen von Beginn der Abscheidung an gleichbleibenden Abscheidungsgeschwindigkeit zunimmt, erreicht ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Bades zur Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit erhöht wird.

11. Stromlos abgeschiedener Kupferfilm, dadurch gekennzeichnet, dass er nach dem Verfahren von Anspruch 9 oder 10 hergestellt ist.

Die Erfindung betrifft ein Bad zur stromlosen Abscheidung eines metallischen Kupferüberzugs auf einer vorbereiteten Oberfläche eines Werkstücks, wobei das Bad in einer wässrigen Lösung eine lösliche Quelle von Kupfer-II-Ionen, eine diese in Lösung haltenden Komplexbildner und ein den Kupferüberzug erzeugendes Reduktionsmittel enthält und geht von einem Stand der Technik aus, wie er in der DE-OS 29 20 766 beschrieben ist. Besonders betrifft die Erfindung die stromlose Abscheidung von Kupfer, um auf entsprechend vorbereiteten Werkstücken durch einen kontinuierlichen Plattierungsschritt Metallabscheidungen oder -filme einer gewünschten Dicke zu erhalten, die grösser als die bisher erhältliche Grenzdicke ist. Mit «kontinuierlichem Plattieren» ist hier ein Verfahren zum Beschichten durch Abscheiden gemeint, bei dem die Überzugsdicke zeitlich mit einer im wesentlichen gleichbleibenden Geschwindigkeit zunimmt, die ähnlich der anfänglichen Abscheidungsgeschwindigkeit ist.

In der erwähnten DE-OS 29 20 766 ist angegeben, dass formaldehydfreie Reduktionsmittel in technischen Anlagen als ein Reduktionsmittel für Kupferionen in Bädern zur stromlosen Kupferabscheidung brauchbar sind, wenn man bestimmte Grenzen einhält, um auf geeignet vorbereiteten Werkstücken und besonders auf katalysierten nichtleitenden Substraten eine elektrisch leitende metallische Grundschicht oder Film abzuscheiden. Ein solches als besonders brauchbar beschriebenes Reduktionsmittel ist Hypophosphit. Die vorliegende Erfindung soll nun jede gewünschte Dicke von kontinuierlich abgeschiedenem metallischem Kupfer in solchen Systemen liefern. Diese Aufgabe wird gelöst durch das Bad gemäss Patentanspruch 1 bzw. das Verfahren nach Patentanspruch 9.

Der Stand der Technik ist in der erwähnten DE-OS 29 20 766 ausführlich beschrieben, so dass darauf Bezug genommen wird. Es ist dort angegeben, dass die übliche chemische oder stromlose Methode der technischen Abscheidung von Kupfer auf verschiedenen Werkstücken, besonders nichtleitenden Substraten, fast ohne Ausnahme stark alkalische Formaldehyd-Lösungen von zweiwertigem Kupfer, das mit verschiedenen altbekannten Komplexbildnern, wie Rochelle-Salz, Amininen und anderen, komplexgebunden ist, benutzt. Im Hinblick auf die an der angegebenen Stelle diskutierte Lehre und Erfahrung des Standes der Technik war es überraschend und unerwartet, dass ein formaldehydfreies Reduktionsmittel, wie z.B. Hypophosphit, mit Erfolg verwendbar ist, um bei der stromlosen Kupferabscheidung Kupferionen zu metallischem Kupfer zu reduzieren und dabei noch Vorteile liefert, welche in dem typischen Formaldehydsystemen nicht vorhanden sind.

Zwar ergibt sich aus der technischen Literatur klar, dass Hypophosphit-Mittel als Reduktionsmittel bei der stromlosen Abscheidung von Nickel wirksam sind und allgemein verwendet werden, jedoch findet sich im Stand der Technik kein Hinweis darauf, dass das Hypophosphit von Nickelbädern

statt Formaldehyd in Kupferbädern verwendet werden könnte. In früheren Patentschriften, welche sowohl stromlos arbeitende Bäder zur Abscheidung von Nickel als auch solche zur Abscheidung von Kupfer angeben, werden demgemäss in den Beispielen der Badzusammensetzung stets für die Kupferbäder Reduktionsmittel vom Typ Formaldehyd und im Gegensatz dazu für die Nickelbäder Hypophosphite verwendet.

Eine neuere Patentschrift, US-PS 4 036 651 lehrt den Zusatz von Natriumhypophosphit als «Abscheidungsge-
 schwindigkeitsregler» in einer stromlos arbeitenden alkali-
 schen Kupferlösung vom Formaldehyd-Typ. Die Patent-
 schrift sagt ausdrücklich «obgleich Natriumhypophosphit
 selbst ein Reduktionsmittel in Bädern zur stromlosen
 Abscheidung von Nickel, Kobalt, Palladium und Silber ist, ist
 es kein befriedigendes Reduktionsmittel (d.h. es reduziert
 nicht $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^{\circ}$), wenn es für sich allein in alkalischen
 Bädern zur stromlosen Abscheidung von Kupfer verwendet
 wird.» Bei der Diskussion der angegebenen Bäder stellt diese
 Patentschrift fest, dass das Natriumhypophosphit in der
 Abscheidungsreaktion nicht verbraucht wird, sondern
 anscheinend als ein Katalysator für die Reduktion durch
 Formaldehyd wirkt.

Die US-PS 3 716 462 gibt an, dass ein Kupferüberzug auf
 einem Körper aus Zink oder einer Zinklegierung durch Ver-
 wendung einer stromlos arbeitenden Plattierungslösung
 erhalten werden kann, welche im wesentlichen aus einem lös-
 lichen Kupfersalz, z.B. Kupfersulfat, einem Komplexbildner,
 z.B. Citronensäure, und einem Reduktionsmittel, z.B. Natri-
 umhypophosphit, besteht. Die Patentschrift stellt jedoch fest:
 «Bisher wurde es als schwierig und unpraktisch angesehen,
 Kupfer auf Zink oder seinen Legierungen stromlos zu Plattie-
 ren», eine Ansicht, welche im Gegensatz steht zu dem allge-
 mein anerkannten Fachwissen, wonach ein Grundmetall, wie
 Zink oder Stahl, durch Eintauchen in eine kupferhaltige
 Lösung plattiert werden kann. Ausserdem ist diese Patent-
 schrift beschränkt auf das Plattieren auf Zink, während man
 unter «stromloser Abscheidung» im allgemeinen das Auf-
 bringen eines haftenden Metallüberzugs auf einem nichtlei-
 tenden Substrat versteht. Weiterhin scheint das in den dies-
 er Patentschrift beschriebenen Lösungen vorhandene Hypo-
 phosphit keine echte Aufgabe bei dem dort beschriebenen
 Plattierungsverfahren zu erfüllen und dafür nicht besonders
 brauchbar zu sein.

Durch die Erfindung ist somit ein formaldehydfreies Bad
 zum stromlosen Abscheiden von Kupfer geschaffen, welches
 die Nachteile von alkalischen Lösungen mit einem Reduk-
 tionsmittel vom Formaldehyd-Typ zur stromlosen Kupferab-
 scheidung nicht aufweist, sondern stabiler und einfacher und
 innerhalb eines weiteren Bereiches von Betriebsbedingungen
 anwendbar ist und nur auf vorbestimmten Bereichen der
 Oberfläche des Werkstückes gut leitende und gut haftende
 Kupferabscheidungen liefert, sowie ein einfacheres, billigeres
 und sichereres Verfahren zur stromlosen Kupferabscheidung
 unter Verwendung dieses Bades, wobei ausserdem Abschei-
 dungen von verschiedenen Dicken erhalten werden können,
 welche grösser sind als bisher mit kein Formaldehyd als
 Reduktionsmittel enthaltenden Kupferplattierungslösungen
 erhältlich waren. Erfindungsgemäss soll also die Möglichkeit
 des «kontinuierlichen Plattierens», d.h. die Abscheidung von
 metallischem Kupfer mit einer im wesentlichen gleichbleiben-
 den Geschwindigkeit ähnlich der anfänglichen Plattierungs-
 geschwindigkeit bei Verwendung eines kein Formaldehyd als
 Reduktionsmittel enthaltenden Bades zur stromlosen Kupfer-
 abscheidung geschaffen werden.

Erfindungsgemäss wird also ein Bad zur stromlosen
 Abscheidung von Kupfer vorgeschlagen, das ausser dem
 formaldehydfreien Reduktionsmittel noch andere Metallio-

nen als Kupfer, besonders Nickel- und/oder Kobaltionen
 enthält. Damit bietet die Erfindung die Hauptvorteile der in
 der erwähnten DE-OS 29 20 766 offenbarten neuen formal-
 dehydfreien Lösungen zur stromlosen Kupferabscheidung
 und weiterhin den überraschenden und unerwarteten wesent-
 lichen Vorteil, dass beim Plattieren oder Abscheiden eine
 mehr lineare Abscheidungsgeschwindigkeit während längerer
 Eintauchzeiten erhalten wird, statt dass nur Abscheidungen
 von begrenzter Dicke erzeugt werden. Man kann sagen, dass
 die Nickel- oder Kobaltionen eine synergistische Wirkung in
 dem formaldehydfreien Reduktionssystem entfalten, um
 «kontinuierliches Plattieren» zu bewirken. Infolgedessen
 ermöglichen das erfindungsgemässe Bad zur stromlosen Kup-
 ferabscheidung und stromlose Plattierungsverfahren,
 Abscheidungen von grösserer Dicke unter Verwendung von
 ohne Formaldehyd reduzierten Kupferplattierungssystemen
 zu erhalten, und ermöglichen eine grössere Breite und Ver-
 schiedenheit der Benutzungsbedingungen bei technischen
 Anwendungen.

Es wurde gefunden, dass verschiedene Vorteile erhalten
 werden können, indem man verschiedene Bestandteile im
 stromlosen Kupferplattierungsbad verwendet. So können die
 erfindungsgemäss zusammengesetzten stromlosen Kupfer-
 plattierungsbäder mit Vorteil zusätzlich zu üblichen Bestand-
 teilen, welche als Quelle von Kupfer-II-ionen und ein
 Lösungsmittel für diese dienen, das formaldehydfreie Reduk-
 tionsmittel, vorteilhafterweise Hypophosphit, eine Quelle von
 Kobalt- oder Nickelionen und Komplexbildner oder
 Mischungen derselben, welche für ihre vorteilhafte Verträ-
 glichkeit mit entweder den Nickel- oder den Kobaltionen aus-
 gewählt sind, enthalten. Ausserdem können Zusatzstoffe nach
 Wahl für zusätzliche Vorteile verwendet werden.

Zu den komplexbildenden Mitteln oder Mischungen sol-
 cher Mittel, welche mit Vorteil für die Erfindung verwandt
 werden können, gehören solche, welche die gemeinsame
 Abscheidung von Nickel oder Kobalt zusammen mit dem
 Kupfer ermöglichen. Es wird theoretisch angenommen,
 obgleich damit keine Einschränkung der erfindungsgemässen
 Lehre verbunden ist, dass Komplexbildner diese Bedingung
 erfüllen, wenn die Stabilitätskonstanten von Nickel oder
 Kobalt in diese Mittel enthaltenden Lösungen im wesent-
 lichen die gleichen sind wie die Stabilitätskonstante des Kup-
 fers, um den gleichen kinetischen Antrieb zu erhalten. Wie-
 derum ohne dass damit irgendeine Bindung an eine Theorie
 des ablaufenden Vorgangs verbunden ist, sei die Meinung
 geäussert, dass das Reduktionspotential sowohl für das die
 Autokatalyse befördernde Metall als auch das Kupfer in
 Lösung im wesentlichen gleich sein sollte, so dass gemein-
 same Abscheidung bewirkt wird.

Obleich man annehmen kann, dass verschiedene Kom-
 plexbildner oder Mischungen von solchen diese gewünschten
 Bedingungen erfüllen, gehören zu besonderen Beispielen sol-
 cher Mittel die verschiedenen Hydroxysäuren und deren
 Metallsalze, wie die Tartrate, Gluconate, Glycerate, Lactate
 und dergleichen. Ausserdem arbeiten auch andere mit Erfolg
 unter geregelten Bedingungen. Hierzu gehören Komplexbild-
 ner vom Amintyp, wie N-Hydroxyäthyläthylendiamintri-
 sigsäure (HEEDTA), Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)
 und Nitrilotriessigsäure (NTA), und Alkalisalze dieser Sä-
 uren. Das Metallbadsystem kann wahlweise als Zusätze unge-
 sättigte organische Verbindungen enthalten, wie Butin-diol
 oder Buten-diol, Natriumalkylsulfonat und Polymerisate, wie
 ein Polyoxyäthylenoxid (Produkt «Polyox» der Fa. Union
 Carbide Company) und ein Block-Copolymer von Polyoxy-
 äthylen und Polyoxypropylen (Produkt «Pluronic 77» der Fa.
 BASF-Wyandotte Chemical Company).

Das stromlos arbeitende Kupferbad, welches Kobalt und/
 oder Nickelionen enthält, wird bei einer alkalischen Reaktion

gehalten. Der pH-Wert sollte für beste Ergebnisse im allgemeinen wenigstens 7 oder darüber und vorzugsweise im Bereich von 11 bis 14 gehalten werden, da bei niedrigeren pH-Werten das System dazu neigt, nicht kontinuierlich zu werden, d.h. nur bis zu einer begrenzten Schichtdicke abzuscheiden, welche oft zu begrenzt ist. Wie im einzelnen unten folgend erläutert können die Plattierungsbadseigenschaften und Verfahrensparameter wie Badstabilität, Geschwindigkeit und Reinheit der Abscheidung mit Vorteil durch entsprechende Wahl der oben angegebenen Badbestandteile und Regelung ihrer Mengen relativ zueinander festgelegt werden.

Demgemäss wird erfindungsgemäss ein formaldehydfreies Bad zur stromlosen Kupferabscheidung, das Nickel- und/oder Kobaltionen enthält, sowie ein Verfahren zum kontinuierlichen Plattieren von Kupfer unter Verwendung eines formaldehydfreien Bades zur stromlosen Kupferabscheidung vorgeschlagen.

Weiterhin wird erfindungsgemäss ein Bad und ein Verfahren zur stromlosen Kupferabscheidung vorgeschlagen, durch welche ein kontinuierliches Plattieren von im wesentlichen metallischem Kupfer in einem formaldehydfreien Kupferbadssystem erreicht wird, indem man im System für die Gegenwart von anderen Metallionen als Kupfer sorgt, wobei diese Ionen oder aus der Gegenwart solcher Ionen resultierende Abscheidungen als Katalysatoren für die Fortsetzung der Kupferabscheidung dienen.

Die Erfindung sowie weitere Vorteile und Einzelheiten derselben werden erläutert durch die folgende Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Bades zur stromlosen Kupferabscheidung enthalten die üblichen Hauptgruppen von Bestandteilen üblicher Bäder zur stromlosen Kupferabscheidung, wie in einer wässrigen Lösung eine lösliche Quelle von Kupfer-II-Ionen, und ausserdem ein Komplexbildungsmittel, das formaldehydfreie Reduktionsmittel, in diesem Fall eine lösliche Quelle von Hypophosphit, und eine Quelle von Nickel- und/oder Kobalt-Ionen sowie, falls erforderlich, ein Mittel zur pH-Einstellung.

Als Quellen von Kupfer, Nickel und Kobalt können irgendwelche der normalerweise verwendeten löslichen Salze dieser Metalle dienen. Gewöhnlich werden Chloride und Sulfate wegen ihrer Verfügbarkeit bevorzugt, jedoch können auch andere organische oder anorganische Anionen verwendet werden.

Da der richtige pH-Wert des Abscheidungsades wichtig ist, um kontinuierliche Abscheidung (Plattierung) zu erhalten, kann eine pH-Regelung erforderlich sein, um eine alkalische Bedingung aufrechtzuerhalten. Wenn eine Einstellung erforderlich ist, können weitere übliche Säuren oder Basen verwendet werden, um den pH-Wert auf den richtigen Betriebsbereich zurückzuführen. Da eine dauernde Freisetzung von Säure bei der Abscheidung den pH-Wert des Bades mit der Zeit herabsetzt, wird eine gewisse Regulierung bei längerem Gebrauch erforderlich sein, besonders um den pH im bevorzugten Bereich 11 bis 14 zu halten. Normalerweise wird ein Ätzalkali, wie Natriumhydroxid, zugesetzt. Es können auch Puffer als Hilfsmittel zur Aufrechterhaltung des gewählten pH-Bereichs verwendet werden.

Eine befriedigende kontinuierliche Abscheidung gemäss der Erfindung wird erhalten, indem man ein Substrat mit genügend vorbereiteter Oberfläche verwendet. Das heisst bei einem nichtleitenden Substrat wird die Oberfläche zweckmässigerweise mittels bekannter Palladium-Zinn-Katalysatoren katalysiert.

Der Mechanismus der kontinuierlichen Reduktion von Kupferionen zu Kupfermetall in Gegenwart von Kobalt- und/oder Nickelionen im erfindungsgemässen System ist

nicht bekannt. Als Hypothese kann jedoch angenommen werden, dass der Edelmetallkatalysator, wie Palladium, auf der Oberfläche des Substrats die Reaktion durch Bildung stark reduzierender Radikale oder Radikationen aus dem Hypophosphit-Reduktionsmittel einleitet. Diese stark reduzierenden Spezies an der Oberfläche des Katalysators bewirken dann durch Elektronentransferreaktion die Reduktion der Kupferionen zu Kupfermetall. Es wird angenommen, dass neben der Reduktion von Kupfer zum Metall auch kleine Mengen der in Lösung vorhandenen Kobalt- oder Nickelionen reduziert und in kleinen Mengen in der Kupferabscheidung entweder als metallisches Nickel oder Kobalt oder als eine Kupfer-Kobalt- oder Kupfer-Nickel-Legierung eingeschlossen werden. Untersuchungen des abgeschiedenen Metalls zeigten die Anwesenheit kleiner Mengen des Kobalts oder Nickels in der Kupferabscheidung. Es wird angenommen, dass mit fortschreitender Abscheidung der Edelmetallkatalysator Palladium schliesslich abgedeckt wird und dass die Einschlüsse von Kobalt- oder Nickelmetall oder Kobalt-Kupfer- oder Nickel-Kupfer-Legierung weiter mit dem Hypophosphit-Reduktionsmittel reagieren, um die reduzierenden Radikale oder Radikationen zu erzeugen, die zur Fortsetzung des stromlosen Abscheidungs Vorgangs erforderlich sind.

Natriumhypophosphit ist die am leichtesten verfügbare Form von Hypophosphit und wird daher bevorzugt. Auch Hypophosphorsäure ist verfügbar und kann zusammen mit pH-Reglern verwendet werden, um ein Bad dieses Materials herzustellen. Die optimale Konzentration ist die, welche ausreicht, um einen genügenden Kupferfilm innerhalb einer angemessenen Zeit zu liefern.

Der Typ des verwendeten Komplexbildners beeinflusst in gewissem Ausmass die Abscheidungs-(Plattierungs-)geschwindigkeit sowie die Kontinuität des Plattierens und den Typ der erhaltenen Abscheidung. So sind bei Verwendung von Kobalt als Autokatalysepromotor-Ion in dem Hypophosphit als Reduktionsmittel enthaltenden Kupferbad Komplexbildner wie Tartrate, Gluconate und Trihydroxyglutarsäure zum kontinuierlichen Plattieren dünner Filme vorteilhaft.

Bei Verwendung der Alkylamin-Komplexbildner, wie N-Hydroxyäthyläthylen-diamintriessigsäure (HEEDTA), Äthylen-diamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitrilotriessigsäure (NTA), arbeitet ein Nickel- oder Kobaltionen enthaltendes Kupferbadssystem kontinuierlich, wenn die Menge des zugesetzten Komplexbildners nicht ausreicht, um alle vorhandenen Nickel- oder Kobaltionen zu binden. Das heisst eine gewisse Menge Nickel- und Kobaltionen müssen für eine gemeinsame Abscheidung mit Kupfer freibleiben, um das kontinuierliche Plattieren aufrechtzuerhalten. Nickel und Kobalt scheiden sich nicht mit ab, wenn der Komplexbildner zu stark ist, das heisst die Stabilisierung der höheren Oxidationsstufe bewirkt. So muss also das Gleichgewicht eines solchen Komplexbildners im System für das kontinuierliche Plattieren geregelt werden.

Ausser den erwähnten Komplexbildnern können auch mit Erfolg ungesättigte organische Verbindungen, Polymeren und Kombinationen derselben zugesetzt werden. Diese wahlweise zugesetzten Zusätze, wie Butin-diol, oder Buten-diol, Natriumalkylsulfonat und Polymerisate, wie ein Polyoxyäthylenoxid und ein Block-Copolymerisat von Polyoxyäthylen und Polyoxypropylen (die oben erwähnten Produkte «Polyox» und «Pluronic 77») sind mit dem erfindungsgemässen System verträglich und wirken hier in der gleichen Weise, wie es für übliche Plattierungssysteme bekannt ist. Es wurde beobachtet, dass die Abscheidungsgeschwindigkeit von Kupfer aus den erfindungsgemässen stromlos arbeitenden Lösungen im wesentlichen linear ist. Beispielsweise schreitet das Plattieren noch nach Minuten voran, was darauf schliessen lässt, dass

sich der Abscheidungsprozess sogar noch länger fortsetzen wird, da zu dieser Zeit das Palladium auf der katalysierten Oberfläche mit Sicherheit schon von der Abscheidung bedeckt wurde und nicht mehr als der aktive Katalysator für den kontinuierlichen Plattierungsvorgang wirkt. Obgleich dieses System anscheinend passiv gegenüber reinem Kupfer ist, kann diese Passivität auf verschiedene Weise überwunden werden, indem man die Oberfläche zur Beseitigung der anfänglichen Passivität in geeigneter Weise katalysiert, worauf dann das stromlose Plattieren erfolgt.

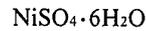
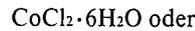
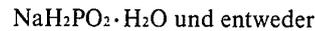
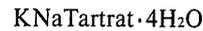
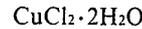
Die folgenden Beispiele erläutern bevorzugte Bedingungen für die Ausführung der Erfindung.

Beispiele 1 bis 18

In diesen Beispielen wurde unter Verwendung des in der US-PS 3 620 933 beschriebenen «PLADD»-Verfahrens der Fa. MacDermid Inc., Waterbury, Connecticut, ein Werkstück aus einem Kunststoffsubstrat hergestellt, das ursprünglich in Form eines Laminat-Rohlings aus einem glasfaserverstärkten Epoxyharz-Substrat, das mit Aluminiumfolie beschichtet ist, vorliegt und im Handel als «Epoxyglass FR-4 PLADD II Laminat» bekannt ist. Das Werkstück wird in ein Chlorwasserstoffsäurebad gegeben, um den Aluminiumüberzug aufzulösen, wodurch die Kunstharzoberfläche zur Aufnahme einer stromlosen Plattierung aktiviert zurückbleibt. Nach gründlichem Spülen wird das Werkstück katalysiert. Das kann mittels eines Einstufen-Verfahrens unter Verwendung eines im Handel verfügbaren gemischten Palladium-Zinn-Katalysators erfolgen. Solche Katalysatoren und die Art ihrer Verwendung sind in der US-PS 3 552 518 beschrieben. Nach dem Spülen wird das katalysierte Werkstück zunächst in eine sogenannte «Beschleunigungslösung» gebracht, um die Menge des auf der Oberfläche zurückgehaltenen restlichen Zinns zu verrin-

gern oder zu beseitigen, da Zinn die Kupferabscheidung behindert. Wiederum können viele Typen von Beschleunigungsbädern verwendet werden, beispielsweise das in der erwähnten US-PS 3 552 518 erwähnte Bad. Solche Beschleunigungsbäder bestehen im allgemeinen aus einer Säurelösung. Auch alkalische Beschleuniger, wie Natriumhydroxidlösung, sind mit Erfolg verwendet worden. Das Werkstück ist dann nach weiterem Spülen bereit zum Plattieren mit Kupfer.

Das katalysierte Werkstück wird dann unter Anwendung eines halbadditiven Verfahrens in einem Kupferbad, das die folgenden Bestandteile enthält, mit einer Kupferabscheidung plattiert:



Die Ergebnisse der Plattierung, wobei bestimmte Parameter der Badzusammensetzung und Behandlungszeit verändert wurden, sind in der folgenden Tabelle I angegeben, welche die Dicke der erhaltenen Abscheidung in μm angibt. Die Konzentrationen der Bestandteile sind in Mol/Liter bzw. 10^{-2} Mol/Liter angegeben. Die beobachteten Ergebnisse waren wie folgt.

Tabelle I

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, M/100	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M/100	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M/100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,08	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2
KNa-tartrat, M/100	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
NaOH, M/100	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, M/100	20	20	20	20	20	20	20	20	20	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
Zeit, Minuten	10	30	60	10	30	60	20	20	20	10	30	75	20	20	20	30	30	30
Temperatur °C	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	26	42	60
Dicke, μm	0,38	0,38	0,38	1,37	4,06	8,33	2,44	2,54	3,20	0,79	2,52	6,71	1,93	2,03	1,70	0,46	1,55	2,52

Die Beispiele 1, 2 und 3 zeigen eine Badzusammensetzung ohne Nickel oder Kobalt als Autokatalyse-Promotor mit Eintauchzeiten von 10, 30 und 60 Minuten. Die Abscheidungsstärke steigt bis auf etwa $0,38 \mu\text{m}$ und nicht weiter. Wie ersichtlich führen längere Abscheidungszeiten nicht zu einer grösseren Dicke der Abscheidung. Nach dem Ende des Plattierens folgt eine Art von Oxidentwicklung auf der Kupferoberfläche.

Die Beispiele 4, 5 und 6 entsprechen den Beispielen 1, 2 und 3, ausser dass eine kleine Menge Kobaltion dem Bad zugesetzt ist. Die Abscheidungen sind rosa, was eine gute Leitfähigkeit und Haftung am Substrat anzeigt. Es tritt keine Beendigung der Abscheidung auf, und man findet Linearität

der Abscheidungsgeschwindigkeit mit wachsender Eintauchzeit.

Die Beispiele 7, 8 und 9 zeigen die Wirkung verschiedener Konzentrationen von Kobaltion, wobei höhere Kobaltion-Werte die Plattierungsgeschwindigkeit zu erhöhen scheinen.

Die Beispiele 10, 11 und 12 zeigen Linearität der Abscheidungsgeschwindigkeit bei Verwendung von Nickelion statt Kobaltion.

Die Beispiele 13, 14 und 15 zeigen Ergebnisse mit verschiedenen Nickelionkonzentrationen. Die höheren Nickelionkonzentrationen scheinen die Plattierungsgeschwindigkeit nicht wesentlich zu erhöhen, im Vergleich mit der für das Kobaltion beobachteten Plattierungsgeschwindigkeit.

Die Beispiele 16, 17 und 18 zeigen die Wirkung verschiedener Temperaturen. Im allgemeinen liefern höhere Temperaturen höhere Abscheidungsgeschwindigkeiten, wie zu erwarten.

Beispiele 19–22

In den Beispielen 19–22 wurde jeweils eine Plattierung mit Kupfer gemäss dem Verfahren der Beispiele 1–18 durchgeführt, jedoch Gluconsäure neutralisiert zu Natriumgluconat als Komplexbildner statt des Tartrats verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Beispiel	19	20	21	22
CuCl ₂ ·2H ₂ O, M	0,022	0,022	0,022	0,022
NiCl ₂ ·6H ₂ O, M	–	0,002	0,002	0,002
Gluconsäure, M (neutralisiert)	0,029	0,029	0,029	0,029
NaOH, M	0,156	0,156	0,156	0,156
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O, M	0,30	0,30	0,30	0,30
P.E.G., ppm	–	–	100	100
Zeit, Minuten	20	20	20	90
Temperatur, °C	60	60	60	60
Dicke, µm	0,38	1,68	0,76	3,76
(Dicke, µinch)	15	66	30	148

Beispiel 19 enthält kein Nickel- oder Kobaltion als Autokatalysepromotor und zeigt das Ende des Plattierens bei etwa 0,38 µm.

Beispiel 20 zeigt, dass der Zusatz von Nickelion die autokatalytischen Eigenschaften dieses Bades verbessert.

Die Beispiele 21 und 22 zeigen die Wirkung des Zusatzes des organischen Polymeren, Polyäthylenglykol (P.E.G., Molekulargewicht 20 000). Der Zusatz von 100 ppm (Teilchen pro Million) des Materials verringert die Abscheidungsgeschwindigkeit, jedoch werden die autokatalytischen Eigenschaften dieses Systems und die Linearität der Abscheidungsgeschwindigkeit aufrechterhalten. Der Zusatz von Polyäthylenglykol

verringert also zwar die Abscheidungsgeschwindigkeit, liefert jedoch anscheinend stärker rosa gefärbte und glattere Abscheidungen und verbessert die Stabilität der Lösung.

5 Beispiele 23–35

Die Beispiele 23–35 zeigen die bei Anwendung des Plattierungsverfahrens der vorangehenden Beispiele erhaltenen Ergebnisse, wobei jedoch verschiedene Konzentrationen der Bestandteile und ungesättigte organische oder Polymeren-Zusätze verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

Die Beispiele 23 und 24 verwenden 250 ppm eines Block-Copolymerisats, Polyoxyäthylen-Polyoxypropylen, das als Produkt «Pluronic 77» von der Fa. BASF Wyandotte Chemical Company erhältlich ist. Die Zeit wird verändert, um die Linearität der Abscheidungsgeschwindigkeit zu zeigen. Es scheint, dass dieser Zusatz «Pluronic 77» stärker rosafarbene und glattere Abscheidungen und grössere Beständigkeit der Lösung liefert.

In den Beispielen 25 und 26 werden 100 ppm Butindiol als organischer Zusatz zugesetzt. Wiederum bleibt hier die Abscheidungslinearität erhalten, und das Butindiol liefert anscheinend rosafarbene und glattere Abscheidungen und bessere Badstabilität.

Die Beispiele 27, 28, 29 und 30 zeigen die Wirkung einer Veränderung der Konzentration des organischen Zusatzes Butindiol von 0 auf 500 ppm. Wie hieraus ersichtlich, verringert der Zusatz von Butindiol die Abscheidungsgeschwindigkeit, und steigende Zusätze von Butindiol geben entsprechend niedrigere Abscheidungsgeschwindigkeiten. Zusammen mit der durch den organischen Zusatz verursachten Verringerung der Plattierungsgeschwindigkeit zeigt sich eine etwas stärker rosafarbene und glattere Abscheidung und Erhöhung der Stabilität der Lösung.

In den Beispielen 31 bis 35 sind Nickelionen als Autokatalysepromotor und der organischen Zusatz Polyäthylenglykol (P.E.G.) verwendet. Bei Erhöhung der P.E.G.-Konzentration werden ähnliche Ergebnisse beobachtet, indem dadurch die Abscheidungsgeschwindigkeit verringert wird und anscheinend stärker rosafarbene und glattere Abscheidungen entstehen.

Tabelle III

Beispiel	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
CuCl ₂ ·2H ₂ O, M/100	3,6	3,6	2,34	2,34	2,4	2,4	2,4	2,4	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
CoCl ₂ ·6H ₂ O, M/100	0,075	0,075	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	–	–	–	–	–
NiSO ₄ ·6H ₂ O, M/100	–	–	–	–	–	–	–	–	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
KNa-Tartrat, M/100	5,2	5,2	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
NaOH, M/100	23,0	23,0	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O, M/100	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
«Pluronic 77», ppm	250	250	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Butindiol, ppm	–	–	100	100	–	25	100	500	–	–	–	–	–
P.E.G., ppm	–	–	–	–	–	–	–	–	230	230	230	100	100
Zeit, Minuten	20	75	20	60	20	20	20	20	10	35	75	20	90
Temperatur, °C	41	41	40	40	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Dicke, µm	1,93	6,35	2,29	6,25	3,33	3,02	2,54	2,13	1,04	3,66	8,51	1,85	8,33

Beispiele 36 und 37

Die Beispiele 36 und 37 sind ähnlich den vorangehenden Beispielen, ausser dass in diesen Plattierungsbädern als Komplexbildner die Aminosäure Nitrilotriessigsäure (NTA) zusammen mit der Hydroxysäure Weinsäure, ebenfalls als Komplexbildner, verwendet wurde. Die in der Tabelle IV angegebenen Ergebnisse zeigen, dass die Linearität der Abscheidungsgeschwindigkeit in diesem System erhalten bleibt.

Tabelle IV

Beispiel	36	37
CuSO ₄ ·5H ₂ O, M	0,022	0,022
NiSO ₄ ·6H ₂ O, M	0,002	0,002
KNa-Tartrat, M	0,033	0,033
NTA, M	0,052	0,052
NaOH, M	0,156	0,156
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O, M	0,165	0,165
Zeit, Minuten	10	60
Temperatur °C	60	60
Dicke, µm	1,12	6,88
(Dicke, µinch)	44	271

Beispiele 38–46

In den Beispielen 38–46 wird ein typisches Werkstück, eine übliche Platte aus handelsüblichem ABS/Kunststoff von Plattierungsqualität, zuerst gereinigt, um Oberflächen-
5 schmutz, Öl usw. zu entfernen. Eine alkalische Reinigungslösung, wie sie typischerweise in früheren Plattierungssystemen verwendet wird, kann auch hier verwendet werden. Darauf folgt eine chemische Ätzung unter Verwendung von Chrom-
10 Schwefelsäure-Gemisch oder nur Chromsäure, wie es ebenfalls technische Standardpraxis ist. Typische Verfahrensbedingungen, Konzentrationen und Behandlungszeit sind in der
15 US-PS 3 515 649 angegeben. Das Werkstück durchläuft dann die typischen, dem Plattieren vorangehenden Verfahrensstufen, wie Spülen, Katalysieren und Beschleunigungsbäder, wie
20 in den vorangehenden Beispielen beschrieben. Das Werkstück wird dann zum Plattieren in verschiedene Bäder eingetaucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle V angegeben, welche die Zeit in Minuten angibt, nach der die Abscheidung von
Plattierungsschicht endet. Ausserdem ist das Beschichtungsgewicht ausgedrückt in Milligramm pro cm² angegeben.

Tabelle V

Beispiel	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Cu ⁺⁺ , M	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
Co ⁺⁺ , M	–	0,00034	0,00076	0,0010	–	–	–	–	–
Ni ⁺⁺ , M	–	–	–	–	0,00034	0,00076	0,0010	0,0013	0,0017
KNa-Tartrat, M	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052
NaOH, M	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O, M	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Zeit, Minuten	–	6	55	90	4	6	8	15	35
Überzugsgewicht mg/cm ²	0	0,77	5,62	7,36	0,37	0,50	0,65	1,17	3,25

Beispiel 38 erläutert ein Plattierungsbad ohne Nickel- oder Kobaltion als Autokatalysepromotor. Obgleich das ABS-Werkstück die typischen Plattierungsvorbehandlungen durchlaufen hat, kann bei den in Tabelle V angegebenen
45 Bedingungen keine Abscheidung erhalten werden.

Die Beispiele 39, 40 und 41 zeigen die Wirkung von Kobaltionen und die Beispiele 42 bis 46 die Wirkung von Nickelionen im Bad, und zwar jeweils bei steigenden Konzentrationen des die Autokatalyse fördernden Metalls, wie Kobalt- oder Nickelionen, in Bädern mit einer im übrigen bestimmten gleichbleibenden Zusammensetzung. Die ungefähre Zeit des Endes des Plattierens lässt sich ohne weiteres durch Beobachtung des Aufhörens der Gasentwicklung (Wasserstoffgasentwicklung) feststellen. Auch tritt auf dem abge-
55 schiedenen Metall eine Verfärbung auf, von der angenommen wird, dass es sich um eine Art von Oxidbildung handelt. Diese Erscheinung wird hier als «Plattierungsende» bezeichnet.

Da während dieser Versuche keine Ergänzung der Badbestandteile vorgenommen wurde, wird angenommen, dass das stromlose Plattieren endet, sobald das die Autokatalyse fördernde Metall praktisch aus der Lösung entfernt ist. Das ergibt sich aus den Beispielen 39 bis 41, welche zeigen, dass bei höherer Kobaltionenkonzentration der stromlose Plattierungsvorgang längere Zeit andauert und den Aufbau einer grösseren Schichtdicke ermöglicht. Die Beispiele 42 bis 46 zeigen den entsprechenden Effekt für das Nickelion. Es sei

bemerkt, dass wenn in beiden Fällen Badergänzungen vorgenommen würden, um die wesentlichen Bestandteile bei praktisch brauchbaren Konzentrationen zu halten, der Vorgang
45 der stromlosen Abscheidung sich ohne Ende fortsetzen würde.

Beispiele 47–52

In den Beispielen 47 bis 52 wurden ABS-Werkstücke wie
50 in den Beispielen 38 bis 46 in dem jeweils angegebenen Bad und bei jeweils veränderten Werten von Eintauchzeit und Temperatur des Plattierungsbades behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Beispiel	47	48	49	50	51	52
Cu ⁺⁺⁺ , M	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
KNa-Tartrat, M	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052
NaOH, M	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O, M	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Zeit, Minuten	10	30	60	10	10	10
55 Temperatur °C	45	45	45	25	40	60
Dicke, µm	1,30	3,56	6,10	0,64	1,02	1,91
(Dicke, µinch)	51	140	240	25	40	75

Die Beispiele 47, 48 und 49 zeigen die Linearität der Abscheidungsgeschwindigkeit. Mit steigender Eintauchzeit steigt die Dicke der Abscheidung im wesentlichen proportional, d.h. mit linearer Geschwindigkeit.

Die Beispiele 50, 51 und 52 zeigen, dass für eine gegebene Eintauchzeit eine Steigerung der Temperatur zu einer grösseren Dicke der Abscheidung führt.

In allen diesen Beispielen sind die Abscheidungen glatt, rosa und am Substrat gut haftend und ohne weiteres annehmbar für anschließende galvanische Beschichtung. Die typischen Haftwerte des Metalls am Substrat sind etwa 1,04 kg/cm (8 lb./inch.).

Beispiele 53-57

Die Beispiele 53-57 zeigen, dass die Konzentration der wesentlichen Bestandteile erfolgreich verändert werden können. Die in Tabelle VII angegebenen Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Plattierungsbäder nicht etwa nur enge Grenzen der wirksamen Konzentrationen der Bestandteile aufweisen, sondern mit geringsten Mengen der grund-

legenden Bestandteile arbeiten können, um die Reaktion ablaufen zu lassen.

Selbstverständlich sind höhere Mengen der Bestandteile zulässig, wobei maximale Mengen am besten durch Beobachtung der verschiedenen synergistischen Wirkungen der Grundbestandteile aufeinander bestimmt werden. Eine allgemeine Richtlinie wäre, die Konzentrationen der verschiedenen Bestandteile nicht über die Löslichkeitsgrenzen steigen zu lassen. Auch würde ein Betrieb nahe den maximalen Löslichkeitswerten keinen Platz lassen für Zusätze zur Aufrechterhaltung der Konzentration noch dafür Platz lassen, Reduktionsprodukte im Verlauf des normalen Betriebs in Lösung zu bringen. Selbstverständlich wäre es aus wirtschaftlichen Gründen nicht zweckmässig, höhere Konzentrationen als für die Wirksamkeit erforderlich aufrechtzuerhalten, da ein Ausstragen der Lösung mit dem Werkstück zusätzliche Kosten verursachen würde. Der Fachmann wird in der Lage sein, die angemessenen Konzentrationen auf der Grundlage einfacher Beobachtungen der erhaltenen Ergebnisse festzulegen, und er kann die Konzentrationen im Hinblick auf bestimmte Zwecke verändern.

Tabelle VII

Beispiel	53	54	55	56	57
Cu ⁺⁺⁺ , M	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
Co ⁺⁺ , M	0,00017	0,00017	0,00017	-	-
Ni ⁺⁺ , M	-	-	-	0,00017	0,00017
KNa-tartrat, M	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
NaOH, M	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O, M	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Zeit, Minuten	20	10	5	10	10
Temperatur °C	40	50	60	50	60
Überzugsgewicht mg/cm ²	0,30	0,41	0,73	0,50	0,56

Die beschriebene erfolgreiche stromlose Plattierung des «Epoxyglass FR-4 PLADD II Laminats» zeigt die Eignung der Erfindung für das angewandte halbadditive Plattierungsverfahren zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten. Nachdem eine dünne Kupferschicht stromlos über die gesamte Oberfläche des Substrats abgeschieden wurde, wird eine Maske oder ein Abdecklack z.B. durch Siebdruck, Fotopolymerentwicklung und dergleichen aufgebracht, um eine gewünschte gedruckte Schaltung zu definieren. Das maskierte (dünn-plattierte) Substrat wird dann weiter in einem (galvanischen) Elektrolytbad plattiert, wobei die ursprüngliche stromlose Abscheidung als eine «Stromschiene» benutzt wird, um zusätzliche Dicken von Metall in den nicht maskierten Bereichen der Schaltungsplatte aufzubauen. Der Abdecklack oder die Maske wird dann chemisch aufgelöst, und die Platte wird dann in eine geeignete Kupferätzlösung gebracht, wie sie in der US-PS 3 466 208 beschrieben ist, und zwar genügend lange, um die zuvor zum Abdecklack bedeckte dünne ursprüngliche Kupferabscheidung zu entfernen, jedoch nicht ausreichend, um die wesentlich dickeren Bereiche von im elektrolytischen Plattierungsbad aufgebauten Abscheidungen

von Kupfer oder anderem Metall zu entfernen. Diese Methode wird manchmal in der Fachsprache als ein halbadditives Plattierungsverfahren bezeichnet.

In ähnlicher Weise ist die Erfindung anwendbar für das «substraktive» Verfahren zum Herstellen von gedruckten Schaltungsplatten mit durchmetallisierten Löchern zum Verbinden von Leiterflächen auf gegenüberliegenden Oberflächen von üblichen mit Kupferfolie überzogenen Laminaten. Die Löcher werden in die Rohplatte gestanzt oder gebohrt, und die Wände der Löcher werden unter Verwendung der erfindungsgemässen Kupferlösung stromlos mit Kupfer plattiert. Dann wird ein Abdecklack aufgebracht, um die gewünschten Schaltungswege zu liefern, und eine zusätzliche Dicke der Wandabscheidung sowie der Schaltungswege kann falls gewünscht durch zusätzliche elektrolytische (galvanische) Abscheidung aufgebracht werden. Je nach den weiteren Plattierungserfordernissen, wie Goldplattierung der Anschlusssteckerbereiche auf der Schaltung, Lotbeschichtung usw. wird die Schaltungsplatte dann in ein Ätzbad gebracht, um nicht zur Schaltung gehörende Bereiche der ursprünglichen Folie zu entfernen.