

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144768 B

(21) Ansøgning nr. 76/78

(51) Int.Cl.³ C 23 C 3/02

(22) Indleveringsdag 6. jan. 1978

(24) Løbedag 4. apr. 1972

(41) Alm. tilgængelig 6. jan. 1978

(44) Fremlagt 1. jun. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. 1612/72

(30) Prioritet 30. mar. 1971, 2116389, DE

(71) Ansøger SSCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, Berlin und Bergkamen, 1 Berlin
65, DE.

(72) Opfinder Hans-Juergen Ehrich, DE: Wolfgang Clauss, DE: Hartmut
Mahlkow, DE.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde ved metallisering
af ikke-ledende overflader.

DK 144768 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde ved metallisering af ikke-ledende overflader ved hvilken man på overfladen anbringer en opløsning af et nitrogenholdigt palladiumkompleks, hvorpå kompleksforbindelsen sønderdeles ved indvirkning af et reduktionsmiddel, og et metalovertræk derefter udskilles strømløst, og dette eventuelt forstærkes galvanisk.

Metalliseringen af især ikke-ledende overflader kræver som bekendt en forbehandling, hvortil der allerede kendes forskellige fremgangsmåder.

Således behandles deres overflader efter bejdsningen med chromsvovlsyre med opløsninger af palladiumchlorid, platinchlorid eller guldchlorid og derpå med en reduktionsopløsning, som reducerer ædelmetalationerne til metal.

Ifølge en anden fremgangsmåde anvendes kolloide ædelmetalopløsninger, som katalyserer overfladerne direkte uden efterfølgende reduktion.

På de på denne måde katalyserede overflader kan der derefter ved yderligere behandling med metalsaltopløsninger og indvirkning af et reduktionsmiddel ved strømløs metallisering udskilles fastklæbende metalovertræk.

Denne fremgangsmåde til metallisering tjener i overvejende grad til fremstilling af trykte kredsløb og dielektriske bærelser og er derfor af stor betydning for elektroindustrien.

En ulempe ved de kendte metoder er dog, f.eks. at palladiumchloridopløsninger bliver dekomponeret i nærværelse af kobber under udskillelse af palladium. Sådanne opløsninger egner sig derfor kun til aktivering af kobbermetalfrit bærematerialer - såkaldt ukacheret materiale - dog ikke til kobberbelagte bærematerialer.

Aktiveringsopløsninger, som både indeholder ædelmetalsaltet og reduktionsmidlet, udviser på den anden side den ulempe, at de bevirker en særlig følsomhed over for fremmedioner og andre forureninger, som kan føre til en irreversibel koagulering af ædelmetallet.

I dansk patentansøgning nr. 6689/67 beskrives allerede en fremgangsmåde til fremstilling af katalytiske stoffer til den kemiske metallisering, ved hvilken der til disse stoffer sættes forbindelser af metaller i form af chelatforbindelser. Her drejer det sig bla.a. om nitrogenholdige palladiumkomplekser, f.eks. af palladiumchlorid og triethylentetramin, som dog har den ulempe, at der ved anvendelsen heraf til fremstilling af trykte kredsløb kun opnås en utilfredsstillende metallisering, specielt af borehuller i hertil nødvendige lederplader.

Formålet med opfindelsen er at angive en fremgangsmåde ved metallisering af ikke-ledende overflader og af den i krav 1's indledning angivne art under anvendelse af en stabil aktiveringsopløsning, som ikke har tilbøjelighed til udfældning af ædelmetallet i nærværelse af kobbermetal og ikke ædle metaller, og som er ufølsom over for fremmedioner og andre forureninger og muliggør en, sammenlignet med den fra dansk patentansøgning nr. 6689/67 kendte teknik, mere tilfredsstillende strømløs metallisering af de nævnte ikke-ledende overflader, specielt borehuller i lederplader for trykte kredsløb.

Formålet opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er kendetegnet ved, at man på overfladen anbringer en vandig opløsning af det nitrogenholdige palladiumkompleks, som består af dichlor-bis-(2-aminopyridin)-palladium-(II) og/eller dichlor-tetrakis-(2-aminopyridin)-palladium-(II) i en koncentration fra 0,05 g/l beregnet på palladium, til opløselighedsgrænsen, fortrinsvis 0,1-1 g/l, samt eventuelt sojaprotein eller polyethylenimin i en koncentration fra 0,01 g/l til op-

løselighedsgrænsen for den pågældende forbindelse.

Det har vist sig særlig fordelagtigt, når opløsningen til
forøgelse af adsorptionen af ædelmetalkomplekset på plast-
stoffet endvidere indeholder sojaprotein eller polyethyleni=
5 min, i en koncentration på fra 0,01 g/liter - til opløselig-
hedsgrænsen.

Fremstillingen af kompleksforbindelserne, som skal anvendes
ifølge opfindelsen, kan ske på i og for sig kendt måde såsom
beskrevet i de følgende eksempler.

10 Komplekser med palladium

Dichlor-bis-(2-aminopyridin)-palladium-(II) $[\text{Pd} (\text{C}_5\text{H}_4\text{N-NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ eller dichlor-tetrakis-(2-aminopyridin)-palladium-(II)
($\text{Pd} (\text{C}_5\text{H}_4\text{N-NH}_2)_4\text{Cl}_2$) dannes ved forening af en koncentreret
vandig opløsning af K_2PdCl_4 med 2 eller 4 mol 2-aminopyridin.
15 Disse komplekser foreligger også i vandig opløsning af 2-ami-
nopyridin med PdCl_2 .

Anvendelsen af aktiveringsopløsningen ved fremgangsmåden iføl-
ge opfindelsen sker f.eks. ved simpel dypning af materialet,
der skal aktiveres, i disse opløsninger ved temperaturer på
20 ca. 0 til 80°C , fortrinsvis fra 40 til 60°C . Varigheden af
aktiveringsforløbet er afhængig af materialet, der skal ak-
tiveres, og kan være fra ca. 0,5 op til 20 minutter.

Derefter bringes materialerne, der er behandlet med aktive-
ringsopløsningerne, i en reduktionsopløsning, som reducerer
25 palladiummetalionerne til metal. Som reduktionsmiddel til
dette formål egner sig især dimethylaminoboran, natriumbora-
nat, hydrazin og alkalimetahypophosphit, f.eks. natrium=

hypophosphit.

Med opløsningerne kan plastoverflader på basis af acrylnitril-butadien-styren-polymere (ABS-polymere), polypropylen, epoxid, glasfiberforstærket epoxid og andre, f.eks. bærelader af dette materiale, aktiveres til efterfølgende strømløs metalisering. Hvis opløsningerne endvidere som beskrevet ovenfor tilsættes vandopløselige polymere organiske forbindelser, opnår man endog på overraskende måde en forøgelse af adsorptionen af dette kompleks, der så på grund af den større affinitet over for plast afsættes på dets overflade og ikke på metallet.

Opløsningerne der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen egner sig til aktivering af formdele af plast eller især af kobberkacheret basismateriale til fremstilling af trykte kredsløb.

De følgende eksempler beskriver nogle af aktiveringsopløsningerne der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Eksempel 1

0,34 g PdCl_2
0,95 g 2-amino-pyridin
fyldt op til 1 liter vand
pH i opløsningen : 6,4
Tilsætning af 0,2 g sojaprotein.

I det følgende eksempel beskrives aktiveringen af en ikke-leder under anvendelse af de omhandlede opløsninger.

Eksempel 2

Som udgangsmateriale tjente kobberkacherede basisplader af phenolharpikshårdpapir eller glasfiberforstærket epoxidharpiks. Disse plader blev stanset eller boret i overensstemmelse med den senere lederdannelse og rensat eller bejdset iføl-

ge kendte fremgangsmåder for at forberede overfladen på borehulsindervæggen for adsorptionen af aktivatoren. Efter grundig skylning i vand blev materialet dyppet 5 min. ved 60°C i en opløsning med sammensætningen ifølge eksempel 1

5 skyllet påny og udsat 1-3 min. ved 40°C for indvirkningen af et reduktionsmiddel med tilstrækkeligt højt reduktionspotential, f.eks. en ca. 1%-s vandig opløsning af natriumhypophosphit eller dimethylaminoboran. Herefter blev der igen skyllet i vand og metalliseret strømløst på kendt måde i et kemisk kobberbad. Derved dannes det fra ædelmetalkimene ud-

10 voksende kobberlag, som derefter kan forstærkes galvanisk.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde ved metallisering af ikke-ledende overflader ved hvilken man på overfladen anbringer en opløsning af

15 et nitrogenholdigt palladiumkompleks, hvorpå kompleksforbindelsen sønderdeles ved indvirkning af et reduktionsmiddel, og et metalovertræk derefter udskilles strømløst, og dette eventuelt forstærkes galvanisk, k e n d e t e g n e t ved, at man på overfladen anbringer en vandig opløsning af det nitrogenholdige palladiumkompleks, som består af dichlor-bis-

20 (2-aminopyridin)-palladium-(II) og/eller dichlor-tetrakis-(2-aminopyridin)-palladium-(II) i en koncentration fra 0,05 g/liter beregnet på palladium, til opløselighedsgrænsen, fortrinsvis 0,1-1 g/liter, samt eventuelt sojaprotein eller polyethylenimin i en koncentration fra 0,01 g/liter til oplø-

25 selighedsgrænsen for den pågældende forbindelse.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som reduktionsmiddel anvendes dimethylaminoboran, natriumboranat eller alkalimetahypophosphit.

Fremdragne publikationer:

DK patentansøgning nr. 6689/67 (patent nr. 143288).