



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 79104913.3

⑪ Int. Cl.⁹: C 23 C 3/00

⑭ Anmeldetag: 03.12.79

⑯ Priorität: 04.12.78 DE 2852375

⑯ Anmelder: DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT,
Patentabteilung Postfach 1209, D-5210 Troisdorf, Bez.
Köln (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.06.80
Patentblatt 80/13

⑯ Erfinder: Huthwelker, Dirk, Dr., Mülheimer Strasse 20,
D-5210 Troisdorf (DE)
Erfinder: Franz, Arnold, Elfeistrasse 23, D-5210 Troisdorf
(DE)
Erfinder: Köpnick, Siegfried, Langmarkstrasse 14a,
D-5210 Troisdorf (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT NL
SE

⑯ Verfahren zur Herstellung stromloser metallisierbarer Isolierstoff-Körper, auf diese Weise hergestellte Isolierstoff-Körper
und deren Verwendung.

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isolierstoffkörpern durch Einbringen von Metallsalzlösungen in das Imprägnierharz, die so erhaltenen Isolierstoffe mit in der Harzbindung fein verteilten Metallsalzpartikeln sowie deren Verwendung zur Herstellung gedruckter Schaltungen bzw. Leiterplatten mit ganz oder teilweise metallisierten Oberflächen.

Nach dem Verfahren werden ein oder mehrere zu Metallen reduzierbare Verbindungen der Gruppe VIII oder IB des Periodensystems, gegebenenfalls zusammen mit Ammonchlorid, in Wasser oder/und in mit den Harzen verträglichen Lösungsmitteln gelöst und den Harzlösungen vor der Herstellung der Isolierstoffkörper zugegeben.

A1

333

333

EP

1

Troisdorf, den 1. Juni 1979

OZ: 78 094 (2826)

5

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

Troisdorf, Bez. Köln

Isolierstoffkörper mit im Harz verteilten Metallpartikeln

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
10 Herstellung von Isolierstoffkörpern durch Einbringen
von Metallsalzlösungen in das Imprägnierharz, die so
erhaltenen Isolierstoffe mit in der Harzbindung fein
verteilten Metallsalzpartikeln sowie deren Verwendung
zur Herstellung gedruckter Schaltungen bzw. Leiter-
15 platten mit ganz oder teilweise metallisierten Ober-
flächen, insbesondere von mit Löchern versehenen Iso-
lierstoffkörpern, deren Lochinnenwandungen einen Me-
tallbelag aufweisen.

20 Es ist bekannt, die Oberflächen von Isolierflächen mit
Lösungen reduzierbarer Metalle zu behandeln, die über
zahlreiche Schritte das Aufbringen von Leiterstegen
gedruckter Schaltungen gestatten.

Verbesserte Isolierstoffkörper werden nach Vorschlägen
25 der DE-OS 26 13 637, die DE-PS 16 96 602 und DE-AS

1 16 96 604 durch Beimischung katalytisch wirksamer Füllstoffe zu dem bei der Herstellung der Isolierstoffe verwendeten Harzgemische hergestellt. Der an den Oberflächen sowie hergestellten Lochinnenwandungen frei-

5 liegende oder freigelegte katalytisch wirksame Füllstoff bewirkt die Abschaltung einer Metallschicht auf der Isolierstoffunterlage aus stromlos metallabscheidenden Bädern.

Diese katalytisch wirksamen Füllstoffe müssen aus

10 speziellen Füllstoffen mit bestimmter Feinheit gesondert durch mehrere Arbeitsgänge der Aufbringung von Metalllösungen und Trocknung der Füllstoffe hergestellt werden. Zudem erfordert das Einbringen der Füllstoffe in die Harzlösungen sowie deren Handhabung besondere

15 Verfahrensweisen. Trotzdem ist die gleichmäßige Verteilung der Füllstoffkörper im Isolierstoff nicht sichergestellt, da die Füllstoffkörper eine gewisse Größe nicht unterschreiten können und die Füllstoffkörper

in der Imprägnierlösung sedimentieren.

20 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum Herstellen von für die stromlose Metallbeschichtung geeigneten Oberflächen von Isolierstoffkörpern durch Verwendung von einem oder mehreren zu Metallen redu-

25 zierbaren Verbindungen der Gruppen VIII oder IB des Periodensystems der Elemente, welches durch den Zusatz von Lösungen dieser Verbindungen direkt in die Harzlösung gekennzeichnet ist.

30 Solche zu Metallen reduzierbare Verbindungen sind in größerer Anzahl bekannt und sind zumeist Salze der Metalle der genannten Gruppen. Von den aus praktischen Gründen bei der Verwendung bevorzugten Salzen der Metalle Silber, Kobalt, Nickel, Platin und Palladium

35 ist ganz entschieden Palladium und von dessen Salzen wiederum Palladiumchlorid bevorzugt.

- 1 Die Metallverbindung soll in Mengen von 0,01 bis 3, bevorzugt 0,025 bis 0,08 Gew.%, bezogen auf 100 Gew.% Feststoffanteil der Harzlösungen zugesetzt werden.
Es ist wesentlich, für die Lösung der Metallverbindungen ein Lösungsmittel zu wählen, das hohe Anteile der Metallverbindungen zu lösen in der Lage ist und gleichzeitig die erforderliche Verträglichkeit mit den gegen Fremdstoffzusätze empfindlichen Harzlösungen aufweist.
- 5 10 Entschieden bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser. Weitere Lösungsmittel, soweit mit Harzlösungen verträglich, können in Ausnahmefällen mitverwendet werden und kommen auch nur in Ausnahmefällen als alleiniges Lösungsmittel in Frage.
- 15 20 25 30 35 Überraschend hat sich herausgestellt, daß ein Zusatz von Ammoniumchlorid die zum Lösen benötigte Menge an Wasser stark vermindert, insbesondere dann, wenn Palladiumchlorid als reduzierbare Metallverbindung verwendet wird. Die elektrischen Werte der hergestellten Isolierstoffkörper werden durch Ammoniumchlorid nicht beeinträchtigt, da die zugegebene Menge gering ist und offenbar bei den hohen Trocken- und Härtungstemperaturen der Isolierstoffkörper entfernt wird. Die verwendete Menge Ammoniumchlorid soll etwa die 1,5- bis 2,5-fache Gewichtsmenge der Metallverbindungen betragen und trägt insbesondere zur Löslichkeit von Palladiumchlorid in Wasser, gegebenenfalls auch in weiteren polaren Lösungsmitteln, entscheidend bei. Hierdurch ist es möglich, die mit der Lösung der Metallverbindungen zugesetzte Wassermenge, je nach dem verwendeten Harzsystem im Bereich von 2 bis 5 Gew.% zu halten, welche mit den Harzen verträglich ist. Außerdem ist das derart gelöste Metallsalz in der Harzlösung stabil, d. h., es fällt kein $PdCl_2$ mehr aus. Ein be-

1 sonderer Zusatz eines Reduktionsmittels ist nach der vorliegenden Erfindung überraschend nicht erforderlich, da das Formaldehyd, beispielsweise der Phenole- bzw. Kresol-Resole ausreicht, aus den Metallsalzen, insbesondere den Palladium-Salzen, die Reduktion zu metallischem Palladium bei der Wärmebehandlung zu bewirken.

Wird ein anderes, nicht Formaldehyd enthaltendes Harz verwendet, wie beispielsweise ein Epoxidharz-System

10 oder weitere übliche Harze, so muß der Harzlösung Formalin als Reduktionsmittel beigefügt werden.

In entsprechender Weise kann solchen Harzen auch eine kleine Menge eines mischbaren Formaldehyd enthaltenden Harzes, beispielsweise ein Phenol- oder Kresol-Resol-
15 zugesetzt werden.

Indessen sind in diesen Fällen auch weitere bekannte Reduktionsmittel verwendbar.

Die gestellte Aufgabe kann verfahrensgemäß auch dadurch 20 gelöst werden, daß die Lösung der Metallverbindung in Wasser bzw. gegebenenfalls in einem weiteren verträglichen Lösungsmittel, dem Kleber einer oder mehrerer Kleberschichten auf oder gegebenenfalls in dem Isolierstoffkörper zugesetzt wird.

25 Insbesondere bildet diese Kleberschicht eine oder beide Deckschichten.

Die Art und Menge der Metallverbindungen sind hier die 30 gleichen wie bei Zusatz zu der Harzlösung, so daß ebenfalls Palladiumchlorid entschieden bevorzugt ist und die Mengen im allgemeinen 0,01 bis 3 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Klebers, sind.

Bei geringer Wasserverträglichkeit der Kleber sollte 35 und kann die genannte Menge des Ammoniumchlorids in den

- 1 Lösungen erhöht werden, z.B. bis auf etwa die 3,5-fache Gewichtsmenge der Metallverbindung.
Dem Kleber kann als Reduktionsmittel Formalin oder gegebenenfalls weitere Reduktionsmittel zugesetzt werden,
- 5 welche bei der nachfolgenden Wärmebehandlung zu einer entsprechenden Entstehung sehr fein verteilter Metallpartikel führen.
Wahlweise ist es möglich, nur die Harze oder nur den Kleber oder bei Bedarf Harze und Kleber eines Isolier-
- 10 stoffkörpers mit den zu Metallen reduzierbaren Metallverbindungen zu versehen.

Das vorliegende Verfahren hat den Vorzug einer beträchtlichen Vereinfachung des Herstellverfahrens der Isolierstoffkörper, da nunmehr eine erhebliche Anzahl von Verfahrensschritten, nämlich die zur Herstellung gesonderter Füllstoffe erforderlichen Schritte oder die nachträglichen Schritte zur Behandlung der Oberfläche mit Metallsalzlösungen, entfallen.

20 Das vorliegende Verfahren bietet auch Vorteile durch eine völlig gleichmäßige Abscheidung feinster Metallpartikel in der Harzschicht bzw. der Kleberschicht, wobei der zusätzliche Vorteil besteht, daß während des Herstellvorgangs der Schichtstoffkörper die Metallverbindungen der Harzbindung bzw. des Klebers auch in Verstärkungsschichten des Isolierstoffkörpers eindringen, welche bei der Herstellung ursprünglich nicht mit Lösungen der Metallverbindungen versehen wurden.

25 Durch das vorliegende Verfahren wird die stromlose Metallisierung der Isolierstoffkörper sowohl in den Oberflächenschichten wie auch insbesondere in angebrachten oder vorhandenen Löchern, Aussparungen oder Ausnehmungen durch die verfahrensgemäß erzeugten außer-
30 ordentlich feinen und gleichmäßig verteilten Metallpar-

35

- 1 tikel wesentlich erleichtert und verbessert. Besonders vorteilhaft ist, daß verhältnismäßig kleine Metallmengen zur Herstellung des Katalyten ausreichend sind.
- 5 Es soll verstanden werden, daß die verfahrensgemäß hergestellten Isolierstoffkörper alle, im allgemeinen flächig aufgebaute Basismaterialien umfassen, welche zur Herstellung gedruckter Schaltungen, Leiterplatten etc. durch stromlose Abscheidung von Metallen und weiter Ausbildung zu metallischen Leitern dienen können, soweit mindestens eine der enthaltenen Schichten durch Verwendung einer Harzlösung oder einer Kleberschicht entstanden oder auf einem beliebigem Isolierstoffkörper aufgebracht ist und soweit mindestens ein Teil 15 der Harze oder des verwendeten Klebers verfahrensgemäß mit Lösung der Metallverbindung versehen wurde. Die Isolierstoffkörper umfassen demgemäß insbesondere aus Schichtpreßstoffen aufgebaute Isolierstoffkörper, welche aus Schichtstoffbahnen und deren Abschnitten 20 nach Tränken mit Harzlösungen und deren Trocknen durch Verpressen und Druckhärten der Harze mehrerer solcher Lagen entstanden sind, wie auch solche Isolierstoffkörper, die zusätzlich Deckschichten oder Zwischenschichten aus anders hergestellten Materialien enthalten.
- 25 Als Isolierstoffkörper sollen auch Prepregs in getrocknetem Zustand, daraus hergestellte Laminate sowie beliebig hergestellte flächige Materialien mit mindestens einer aufkaschierten, aufgepreßten oder mittels einer Kleberschicht aufgebrachten Schicht verstanden werden, soweit verfahrensgemäß zugesetzte Metallverbindungen 30 in noch nicht reduziertem Zustand oder bevorzugt in reduziertem Zustand in Form der fein verteilten Metallpartikel enthalten sind.

- 1 Bei mehrschichtigen Isolierstoffkörpern werden im allgemeinen eine oder beide Oberflächenschichten oder eine oder beide der Oberfläche nahen Schichten mit den Metallsalzlösungen bzw. den fein abgeschiedenen Metallpartikeln versehen, wobei jedoch im Inneren des Isolierstoffkörpers liegende Schichten ebenfalls mit Metallverbindungen oder den fein abgeschiedenen Metallpartikeln versehen sein können. Vorteile entstehen besonders bei Löchern oder Ausnehmungen, die später mit metallischen Leiterschichten versehen werden sollen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind demgemäß die Isolierstoffkörper, welche mindestens eine Isolierstoffschicht oder Kleberschicht enthalten, welche zugesetzte gelöste Metallverbindungen oder durch deren Reduktion entstandene, fein verteilte Metallpartikel aufweist, unabhängig davon, aus welchen Materialien oder nach welchen Verfahren die sonstigen Bestandteile der Isolierstoffkörper aufgebaut sind.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Isolierstoffkörper zur Herstellung von gedruckten Schaltungen, Leiterplatten od. dgl. durch weitere Abscheidung von Metallschichten, insbesondere auf zunächst stromlosem und weiterhin auf üblicherweise galvanischem Wege.

30

35

1 Beispiel 1

Auf einer kontinuierlich arbeitenden Schichtstoff-Imprägnieranlage wird eine Papierbahn zuerst mit einem Vorimprägnierharz (z. B. Phenol-Resol 2448 der Bakelite) 5 getränkt und bei 150 bis 170° C getrocknet, wodurch ein Harzauftrag von 20 Gew.% erhalten wird. Diese vorbehandelte Papierbahn wird dann erfindungsgemäß nochmals mit der folgenden Harzlösung getränkt und ein Gesamtharzauftrag von 120 % nach der Trocknung 10 erhalten.

Die zweite Harzlösung ist wie folgt zusammengesetzt:

Holzölmodifiziertes

15	Phenol-Resol-Harz	80 Gew. Prozente Festharz
	Phosphat-Weichmacher	20 Gew. Prozente
	Pd Cl ₂	0,1 Gew. Prozente
	NH ₄ Cl	0,2 Gew. Prozente
	Wasser	2 Gew. Prozente

20 Als Phosphat-Weichmacher wurde Diphenylkresylphosphat verwendet.

Als Lösung der Metallverbindungen wird eine Lösung von 25 100 Teilen Wasser mit Gehalten von 5 g PdCl₂ und 10 g NH₄Cl durch Erwärmen auf 40° C hergestellt und in Anteilen von 2 Gew.% je 100 Gew.% der Harzlösung zugesetzt. Diese Harzlösung erwies sich in der erforderlichen Weise als lagerstabil.

30 Nach dem zweiten Harzauftrag wurde die Papierbahn bei 170° C getrocknet, in üblicher Weise zu Prepregs geschnitten und zur Weiterverarbeitung gelagert. Die daraus hergestellten Lamine sind einwandfrei metallisierbar.

1 Beispiel 2

Entsprechend Beispiel 1 wurde eine Papierbahn zunächst durch einen Spritzvorgang mit 10 Gew.% des in Beispiel 1 genannten ersten Harzes versehen, und ohne nachfolgende Trocknung mit einer Harzlösung getränkt, die aus 75 Gew.% Phenol-Resol-Harz (Festharzanteile) und 25 Gew.% Trikresylphosphat bestand, welcher 1,5 Gew.% einer $PdCl_2$ -Lösung aus 100 Teilen Wasser mit Gehalten von 2,5 Teilen $PdCl_2$ und 6 Teilen NH_4Cl zugesetzt waren. Die Trocknung erfolgte bei $160^\circ C$. Der Gesamtharzauftrag betrug 130 %, bezogen auf das Gewicht der Papierbahn.

15 Beispiel 3

Eine Lösung von 5 Gew.-Teilen $PdCl_2$ und 10 Gew.-Teilen NH_4Cl in 100 Teilen Wasser wurde hergestellt und in Mengen von 1 Gew.% je 100 Teilen einer Epoxidharzlösung (97 % Epoxid-Harz DER 652 der DOW-Chemicals und 3 % Dicyandiamid) zusammen mit 2 Teilen Formalinlösung (37 Gew.%-ig) zugesetzt. Nach Imprägnieren und Trocknen bei $170^\circ C$ wird ein Glasfaser-Prepreg mit 40 % Harzgehalt erhalten.

25 Die Prepregs werden anschließend in der Heizpresse zu Laminaten verarbeitet, auf die in einem Metallsierungsbad in vergleichsweise kurzer Zeit eine gleichmäßige und fehlerfreie Kupferschicht abgeschieden wird.

30 Beispiel 4

Ein Kleber auf Basis Acrylnitril-Butadien-Phenol-Resol-Harz (BN 173 der Firma Dr. Hesse) wurde je 100 Teilen mit 2,5 Teilen einer Lösung aus 1 Teil $PdCl_2$ und 2 Teilen NH_4Cl versetzt. Der Kleber wird durch

- 1 a) Tauchen von Schichtpreßstoffen, wahlweise mit einer Harzbindung aus Polyester, Polyepoxid oder Phenol-Formaldehyd-Harz im Laminat und Trocknen im Umluftofen bei 150° C (1 Stunde)
- 5 b) Beschichten des Klebers auf Aluminium-Folie und Verpressen zum Laminat
- c) auf einen speziellen Trägerbogen durch Rakeln in Schichtdicke von 40 μ (Deutsche Patentanmeldung P 28 09 917.4) aufgebracht und mit einem Laminat verpreßt.

Beispiel 5

- Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle von 15 $PdCl_2$ dieselbe Menge $PtCl_2$ der Harzlösung zugesetzt wird.
- Diese hergestellten Prepregs und Laminate sind mit entsprechendem Ergebnis wie nach Beispiel 1 metallisierbar.

20

25

30

35 Dr. La/af

1 Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von für die stromlose Metallbeschichtung geeigneten Oberflächen von Isolierstoffkörpern durch Verwendung von einer oder mehreren zu Metallen reduzierbaren Verbindungen der Gruppen VIII oder IB des Periodensystems der Elemente, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen in Wasser oder/und in mit Harzen verträglichen Lösungsmitteln gelöst den Harzlösungen vor Herstellung der Isolierstoffkörper zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallverbindung ein Palladiumsalz, besonders Palladiumchlorid, verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß den Lösungen der zu Metallen reduzierbaren Verbindungen zusätzlich Ammoniumchlorid zugefügt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung in Mengen von 0,01 bis 3, bevorzugt 0,025 bis 0,08 Gew.%, bezogen auf 100 Gew.% Feststoffanteil der Harze zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Ammoniumchlorid in 1,5- bis 2,5facher Gewichtsmenge, bezogen auf die Metallverbindung, zugesetzt wird.
6. Verfahren zum Herstellen von für die stromlose Metallbeschichtung geeigneten Oberflächen von Isolierstoffkörpern durch Verwendung von einem oder mehreren zu Metallen reduzierbaren Verbindungen der Gruppen VIII oder IB des Periodensystems der Elemente, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen in Wasser oder/und in mit Harzen verträglichen Lösungsmitteln gelöst den Harzlösungen vor Herstellung der Isolierstoffkörper zugegeben werden.

- 1 ren zu Metallen reduzierbaren Verbindungen der Gruppen VIII oder IB des Periodensystems der Elemente, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen in Wasser oder gegebenenfalls einem verträglichen Lösungsmittel gelöst dem Kleber von Kleberschichten auf oder gegebenenfalls in dem Isolierstoffkörper zugesetzt wird.
- 5
- 10 7. Isolierstoffkörper, enthaltend mindestens eine Isolierstoffsicht oder Kleberschicht, mit in dieser fein und im wesentlichen statistisch verteilten Partikel und von Metallen oder Verbindungen der Metalle der Gruppen VIII oder IB des Periodensystems der Elemente.
- 15 8. Verwendung der Isolierstoffkörper nach Anspruch 7 zur Herstellung von gedruckten Schaltungen bzw. Leiterplatten durch stromlose Abscheidung von Metallschichten.
- 20
- 25
- 30
- 35 Dr. La/af



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>FR - A - 1 481 700</u> (PHOTOCIRCUITS CORP.)</p> <p>* Zusammenfassung, Punkte 2a,f,e; Seite 2, linke Spalte, Zeile 15 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 4 017 265</u> (TAYLOR)</p> <p>* Spalte 8, Zeilen 17-22; Spalte 9 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 3 523 824</u> (POWERS)</p> <p>* Spalte 3, Zeilen 32-65 *</p> <p>-----</p>	1,2,4, 6-8	C 23 C 3/00
		1,2,4, 6,7	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 3)
		1,2, 6,7	C 23 C 3/00
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<p>X</p> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prufer	
Den Haag	14-03-1980	NGUYEN THE NGHIEP	