

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79104913.3

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 C 3/00**

22 Anmeldetag: 03.12.79

30 Priorität: 04.12.78 DE 2852375

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.06.80  
Patentblatt 80/13

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

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

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

57 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.

**EP 0 012 333 A1**

1

ENTWURF BEÄNDERT  
siehe Tabelle

Troisdorf, den 1. Juni 1979

OZ: 78 094 ( 2826 )

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

5

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 Füll-  
stoffe zu dem bei der Herstellung der Isolierstoffe  
verwendeten Harzgemisch hergestellt. Der an den Ober-  
flächen sowie hergestellten Lochinnenwandungen frei-  
5 liegende oder freigelegte katalytisch wirksame Füll-  
stoff bewirkt die Abschaltung einer Metallschicht auf  
der Isolierstoffunterlage aus stromlos metallabschei-  
denden Bädern.

Diese katalytisch wirksamen Füllstoffe müssen aus  
10 speziellen Füllstoffen mit bestimmter Feinheit geson-  
dert durch mehrere Arbeitsgänge der Aufbringung von  
Metallösungen 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 Ver-  
teilung der Füllstoffkörper im Isolierstoff nicht sicher-  
gestellt, 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 Harz-  
lösung 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 Me-  
talle 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 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.
- 20 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.
- 25 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.
- 30 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
- 35 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, insbe-  
5 sondere den Palladium-Salzen, die Reduktion zu me-  
tallischem Palladium bei der Wärmebehandlung zu bewir-  
ken.

Wird ein anderes, nicht Formaldehyd enthaltendes Harz  
verwendet, wie beispielsweise ein Epoxidharz-System  
10 oder weitere übliche Harze, so muß der Harzlösung For-  
malin als Reduktionsmittel beigelegt 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 verträg-  
lichen Lösungsmittel, dem Kleber einer oder mehrerer  
Kleberschichten auf oder gegebenenfalls in dem Isolier-  
stoffkörper 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 eben-  
falls Palladiumschlorid 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 Isolierstoffkörpers 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 feinsten 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.

30 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 außerordentlich feinen und gleichmäßig verteilten Metallpar-

- 1 tikel wesentlich erleichtert und verbessert. Besonders vorteilhaft ist, daß verhältnismäßig kleine Metallmen-  
gen 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 wei-  
10 tere Ausbildung zu metallischen Leitern dienen können, soweit mindestens eine der enthaltenen Schichten durch Verwendung einer Harzlösung oder einer Kleberschicht entstanden oder auf einem beliebigem Isolierstoffkör-  
15 per aufgebracht ist und soweit mindestens ein Teil 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 enthal-  
25 ten.
- Als Isolierstoffkörper sollen auch Prepregs in getrockne-  
tem Zustand, daraus hergestellte Lamine sowie belie-  
big hergestellte flächige Materialien mit mindestens  
einer aufkaschierten, aufgepreßten oder mittels einer  
30 Kleberschicht aufgetragenen Schicht verstanden werden, soweit verfahrensgemäß zugesetzte Metallverbindungen in noch nicht reduziertem Zustand oder bevorzugt in reduziertem Zustand in Form der fein verteilten Metall-  
partikel enthalten sind.

- 1 Bei mehrschichtigen Isolierstoffkörpern werden im allge-  
meinen eine oder beide Oberflächenschichten oder eine  
oder beide der Oberfläche nahen Schichten mit den Me-  
tallsalzlösungen bzw. den fein abgeschiedenen Metall-  
5 partikeln versehen, wobei jedoch im Innern des Iso-  
lierstoffkörpers liegende Schichten ebenfalls mit Me-  
tallverbindungen oder den fein abgeschiedenen Metall-  
partikeln versehen sein können. Vorteile entstehen  
besonders bei Löchern oder Ausnehmungen, die später  
10 mit metallischen Leiterschichten versehen werden sol-  
len.

- Weiterer Gegenstand der Erfindung sind demgemäß die  
Isolierstoffkörper, welche mindestens eine Isolier-  
15 stoffschicht oder Kleberschicht enthalten, welche zu-  
gesetzte gelöste Metallverbindungen oder durch deren  
Reduktion entstandene, fein verteilte Metallpartikel  
aufweist, unabhängig davon, aus welchen Materialien  
oder nach welchen Verfahren die sonstigen Bestand-  
20 teile der Isolierstoffkörper aufgebaut sind.

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

30

35

1 Beispiel 1

Auf einer kontinuierlich arbeitenden Schichtstoff-Im-  
prägnieranlage 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 erfindungs-  
gemäß 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 <sub>2</sub>	0,1 Gew. Prozente
	NH <sub>4</sub> 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 PdCl<sub>2</sub> und 10 g  
NH<sub>4</sub>Cl durch Erwärmen auf 40° C hergestellt und in An-  
teilen von 2 Gew.% je 100 Gew.% der Harzlösung zuge-  
setzt. Diese Harzlösung erwies sich in der erforder-  
lichen Weise als lagerstabil.

30 Nach dem zweiten Harzauftrag wurde die Papierbahn bei  
170° C getrocknet, in üblicher Weise zu Prepregs ge-  
schnitten und zur Weiterverarbeitung gelagert. Die da-  
raus hergestellten Lamine sind einwandfrei metalli-  
sierbar.

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 nachfol-  
5 gende Trocknung mit einer Harzlösung getränkt, die aus 75 Gew.% Phenol-Resol-Harz (Festharzanteile) und 25 Gew.% Trikresylphosphat bestand, welcher 1,5 Gew.% einer  $\text{PdCl}_2$ -Lösung aus 100 Teilen Wasser mit Gehalten von 2,5 Teilen  $\text{PdCl}_2$  und 6  
10 Teilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugesetzt waren. Die Trocknung erfolgte bei  $160^\circ\text{C}$ . Der Gesamtharzauftrag betrug 130 %, bezogen auf das Gewicht der Papierbahn.

15 Beispiel 3

Eine Lösung von 5 Gew.-Teilen  $\text{PdCl}_2$  und 10 Gew.-Teilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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 %  
20 Dicyandiamid) zusammen mit 2 Teilen Formalinlösung (37 Gew.-%-ig) zugesetzt.

Nach Imprägnieren und Trocknen bei  $170^\circ\text{C}$  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  $\text{PdCl}_2$  und 2 Tei-  
35 len  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\mu$  (Deutsche Patentanmeldung  
P 28 09 917.4) aufgebracht und mit einem Laminat  
10 verpreßt.

Beispiel 5

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle von  
15  $\text{PdCl}_2$  dieselbe Menge  $\text{PtCl}_2$  der Harzlösung zugesetzt  
wird.

Diese hergestellten Prepregs und Lamine sind mit  
entsprechendem Ergebnis wie nach Beispiel 1 metalli-  
sierbar.

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  
5 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  
10 vor Herstellung der Isolierstoffkörper zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallverbindung ein Palladiumsalz, besonders  
15 Palladiumchlorid, verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß den Lösungen der zu Metallen reduzierbaren Verbindungen zusätzlich Ammoniumchlorid  
20 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  
25 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  
30 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 mehre-  
35

- 1      ren zu Metallen reduzierbaren Verbindungen der  
Gruppen VIII oder IB des Periodensystems der Ele-  
mente, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallver-  
bindungen in Wasser oder gegebenenfalls einem ver-  
5      träglichen Lösungsmittel gelöst dem Kleber von  
Kleberschichten auf oder gegebenenfalls in dem Iso-  
lierstoffkörper zugesetzt wird.
7. Isolierstoffkörper, enthaltend mindestens eine  
10      Isolierstoffschicht oder Kleberschicht, mit in die-  
ser fein und im wesentlichen statistisch verteil-  
ten 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 Me-  
tallschichten.
- 20
- 25
- 30
- 35      Dr.La/af



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0012333

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 4913

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. <sup>3</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	FR - A - 1 481 700 (PHOTOCIRCUITS CORP.) * Zusammenfassung, Punkte 2a,f,e; Seite 2, linke Spalte, Zeile 15 *	1,2,4, 6-8	C 23 C 3/00
	--		
	US - A - 4 017 265 (TAYLOR) * Spalte 8, Zeilen 17-22; Spalte 9 *	1,2,4, 6,7	
	--		
	US - A - 3 523 824 (POWERS) * Spalte 3, Zeilen 32-65 *	1,2, 6,7	
	----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
			C 23 C 3/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14-03-1980	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP