

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **85107381.7**

51 Int. Cl.⁴: **C 23 C 18/28**

22 Anmeldetag: **14.06.85**

30 Priorität: **26.06.84 DE 3423457**

71 Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.01.86**
Patentblatt 86/1

72 Erfinder: **Sirinyan, Kirkor, Dr., Humperdinck Strasse 12,**
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)
Erfinder: **Wolf, Gerhard Dieter, Dr.,**
Wilhelm-Busch-Strasse 29, D-4047 Dormagen 5 (DE)
Erfinder: **von Gizycki, Ulrich, Dr., Wiembachallee 24,**
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder: **Merten, Rudolf, Dr.,**
Berta-von-Suttner-Strasse 55, D-5090 Leverkusen (DE)

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

54 **Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten.**

57 Halbeuge zur Herstellung von Leiterplatten erhält man auf elegante Weise ohne vorheriges Ätzen der Oberfläche, wenn man die gegebenenfalls Normlöcher aufweisenden Basisplatten mit Komplexverbindungen der I. oder VIII. Nebengruppe aktiviert und auf den so behandelten Platten stromlos eine leitfähige Metallaufgabe von 0,05–10 µm aufbringt.

EP 0 166 327 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
K/ABc

Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten

Gegenstand der Erfindung ist ein naßchemisches Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten.

Es ist allgemein bekannt, daß die Abscheidung von haftfesten Metallaufträgen auf den üblichen Isolier-
5 basismaterialien eine aufwendige Vorbehandlung erfordert. So müssen beispielsweise die Basisplatten zunächst mit einer Haftvermittlerschicht versehen und anschließend mit oxidierender Flüssigkeit, vorzugsweise Chromschwefelsäure, behandelt werden, bevor
10 die so präparierten Platten mit ionischen oder kolloidalen Edelmetalllösungen aktiviert, maskiert und in handelsüblichen Metallisierungsbädern metallisiert werden.

Abgesehen von der Vielstufigkeit dieser Methoden weist
15 diese Technik den Nachteil auf, daß eingeschleppte Chromionen die Bäder irreversibel vergiften und daß die erhaltenen Leiterplatten unbefriedigende elektrische Eigenschaften zeigen.

Es ist daher bereits vorgeschlagen worden, die nichtleitenden Oberflächen von Substraten, beispielsweise Basisträger von Leiterplatten, ohne oxidative Vorbehandlung mit einer Lösung oder einem Lack einer Edelmetallkomplexverbindung für die anschließende chemische Metallisierung zu aktivieren [vgl. z.B. DE-A 1 696 603 und DE-A 2 116 389].

Diese an sich materialschonenden Aktivierungsverfahren konnten sich jedoch bislang in der Praxis nicht durchsetzen, da sie verhältnismäßig große Aktivatormengen benötigen und die in der Elektronikindustrie geforderten hohen Abzugsfestigkeiten der Metallauflagen nicht erreichen. Aus diesem Grunde wird zumindest in der erstgenannten Patentpublikation eine Oberflächenbehandlung mit Ätzmitteln empfohlen (vgl. Spalte 6, Zeile 48).

Es wurde nun gefunden, daß man diese Nachteile vermeiden und auf einfache Weise, d. h. ohne Ätzung, zu Halbzeugen zur Herstellung von hochwertigen Leiterplatten gelangen kann, wenn man

- 20 a) die Basisplatten mit einem Aktivatorsystem, enthaltend Komplexverbindungen der Elemente der I. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die mindestens eine haftvermittelnde funktionelle Gruppe aufweisen, behandelt,
- 25 b) auf den so aktivierten Platten naßchemisch-stromlos oder kombiniert naßchemisch-stromlos/galvanisch eine elektronisch leitfähige Metallaufgabe mit einer Schichtdicke von 0,05-10 μm aufbringt und

c) die auf diese Weise metallisierten Basisplatten, die sog. Halbzeuge, in üblicher Weise zu Leiterplatten weiterverarbeitet.

Gegenüber dem bekannten Subtraktiv-Verfahren, bei dem
5 bis zu 70 μm starke Metallauflagen partiell mit Hilfe von Ätzlösungen herausgelöst werden müssen, weist das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil auf, daß man Metallschicht mit einer Dicke von nur maximal 10 μm , vorzugsweise 0,1-7,5 μm bzw. - besonders bevorzugt 0,1-
10 5,0 μm - herausätzen muß, was eine beträchtliche Materialersparnis zur Folge hat.

Im Vergleich zu den ebenfalls bekannten "Dünnschichtmethoden" zur Herstellung von Leiterplatten, die durch das Auflaminieren von galvanisch hergestellten Dünnschichtauflagen charakterisiert sind, zeichnet sich
15 das neue Verfahren durch einen geringeren Arbeitsaufwand sowie verbesserte mechanische und elektrische Eigenschaften der Metallauflagen aus.

Die zur Durchführung des neuen Verfahrens benötigten
20 Komplexverbindungen sind allgemein bekannt (vgl. z.B. DE-A 31 48 280).

Geeignete Komplexverbindungen in den Aktivatorlösungen sind π -Komplexe von Olefinen, konjugierten Dienen und α, β -ungesättigten Ketonen sowie Chelatkomplexe von
25 Nitril-, Amin-, Carboxyl-, Hydroxyl-, Sulfonsäure- und sulfonamidgruppen haltigen Verbindungen, die

außer diesen zur Metallkomplexbildung benötigten Gruppen mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten, die die Haftfestigkeit des Aktivators auf der Substratoberfläche verbessert.

- 5 Dieses kann durch eine chemische Reaktion mit der Substratoberfläche vorzugsweise aber durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder durch die Wirkung von van der Waalsscher Kräfte erreicht werden.

Besonders geeignet für eine solche chemische Verankerung des Aktivators an der Substratoberfläche sind funktionelle Gruppen wie Carbonsäuregruppen, Carbonsäurehalogenidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Carbonestergruppen, Carbonamid- und Carbonimidgruppen, Aldehyd- und Ketongruppen, Ethergruppen, 10 Sulfonamidgruppen, Sulfonsäuregruppen und Sulfonatgruppen, Sulfonsäurehalogenidgruppen, Sulfonsäureestergruppen, halogenhaltige heterocyclische Reste, wie Chlortriazinyl-, -pyrazinyl-, -pyrimidyl- oder -chinoxalinylngruppen, aktivierte Doppelbindungen, 15 wie bei Vinylsulfonsäure- oder Acrylsäurederivaten, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Isocyanatgruppen, Olefingruppen und Acetylengruppen sowie Mercapto- gruppen und Epoxidgruppen, ferner höherkettige Alkyl- oder Alkenylreste ab C₈, insbesondere Olein-, 20 Linolein-, Stearin- oder Palmitingruppen.

Ganz besonders gut geeignet sind funktionelle Gruppen wie Carbonsäuregruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Amidgruppen, Carbonsäure-imidgruppen, Keto-, Aldehyd- und Estergruppen.

Beispielhaft seien genannt: Mesityloxid, n-Buten-3-on-2,
n-Hepten-3-on-2, n-Hexen-3-on-2, n-Decen-4-on-3, 5-
Chlor-penten-3-on-2, Ethylvinylketon, 3-Methyl-octen-
5-on-4, 3-Methyl-penten-3-on-2, 7-Methoxy-hepten-3-
5 on-2.

Weitere Beispiele für bevorzugte Komplexbildner sind:
Butadien, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonensäureanhydrid und
4-Cyclohexen-1,2-dicarbonensäureimid. Besonders bevor-
zugt sind deren Palladiumkomplexe.

10 Das erfindungsgemäß neue Verfahren wird zweckmäßiger-
weise so durchgeführt, daß man Basismaterialien mit den
o.a. organometallischen Verbindungen benetzt. Dies
kann vornehmlich durch Besprühen mit einer leicht-
flüchtigen organischen Lösung der genannten Aktiva-
15 toren oder durch Tauchen in diese Medien erfolgen.
Hierbei soll die Konzentration des Aktivators zw-
ischen 0,01 g und 10 g pro Liter Lösungsmittel be-
tragen. Als Lösemittel kommen vorzugsweise chlorierte
Kohlenwasserstoffe wie HCCl_3 , CCl_4 , CH_2Cl_2 und $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$,
20 Alkohole wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und CH_3OH bzw. deren Gemische unter-
einander in Betracht.

Die so behandelten Basismaterialien werden dann, wenn
erforderlich in einem Lösemittel angequollen, anschlie-
ßend sensibilisiert und in einem reduktiven Metallisie-
25 rungsbad ganzflächig metallisiert.

Gegebenenfalls wird darin die so erhaltene Metallauf-
lage galvanisch bis zu einer maximalen Gesamtstärke von
10 μm verstärkt.

Danach wird das metallisierte Basismaterial, auch "Halbzeug" genannt, partiell mit einer Maske versehen.

Zum Abdecken der Halbzeuge kommen in den meisten Fällen "Resistauflagen" (Photolacke, Photoresists) und zwar
5 "Negativ-Resists" oder "Positiv-Resists" in Betracht. Sie sind allgemein bekannt (s. beispielsweise Günther Hermann, "Leiterplatten, Herstellung und Vorbehandlung", S. 98 - 103 und 125 - 127).

Im ersten Fall werden nach dem Belichten die unbelichteten Teile mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt,
10 im zweiten Fall die belichteten Teile. Zur Herstellung von Reliefs für die Elektronik bzw. für die Mikroelektronik können eine Reihe von speziellen Resistsystemen verwendet werden. In diesem Zusammenhang seien die mit
15 Hilfe von UV-Strahlung, Elektronenstrahlung und Laserstrahlung härtbaren Resistsysteme erwähnt (vgl. DE-A 2 007 267, DE-A 2 454 879 und DE-A 2 507 874).

Zum Herauslösen der nicht vernetzten Teile der Resistaufgabe eignen sich übliche organische Lösungsmittel,
20 in denen das Präpolymere der Lackauflagen gut löslich ist.

Das Aufbringen der Reliefmaske kann auch durch Siebdrucken, Beschichten oder Bestempeln erfolgen.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren eignen
25 sich Platten, vorzugsweise mit Normlöchern versehene Platten aus glasfaser- und glasmattenverstärkten Epoxidharzen (s. beispielsweise Kunststoffhandbuch,

Prof. R. Vieweg, XI, S. 180 - 246, Carl Hanser Verlag, München (1971)), fluorhaltigen Polymerisaten (s. beispielsweise o.a. Literaturstelle S. 673 - 674) wie PTFE (Polytetrafluorethylen), wärmehärtbaren Kunststoffen wie Phenol-Formalin- und/oder Melaminharze (s. beispielsweise Prof. R. Vieweg "Kunststoff-Handbuch" X, S. 19 - 59 und 63 - 128), Polypropylen, Polyethylen, ABS- (Acrylnitril-Butadien-Styrol)-Misch- oder Pfropfcopolymerisate und Polykondensate (z.B. Polycarbonate, aromatische und/oder aliphatische Polyamide, Polyester, aromatische und/oder aliphatische Polyamide bzw. Polyamid-Imide und deren Mischung- oder Cokondensate).

Die Polymerplatten müssen im Einzelfall vor der Metallisierung mit einem geeigneten Quellmittel angequollen werden.

Zur Behandlung von Platten auf der Basis von Polyamidkondensaten werden beispielsweise Lösungen eines Gemisches von Halogeniden von Elementen der 1. und/oder 2. Hauptgruppe des Periodensystems mit Salzen aus schwachen anorganischen Basen und starken anorganischen Säuren eingesetzt.

Geeignete Halogenide von Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe sind insbesondere die Chloride; bevorzugt sind LiCl , BeCl_2 , MgCl_2 und CaCl_2 .

Geeignete Salze schwacher Basen und starker Säuren sind Sulfate, Nitrate und vor allem Chloride von Metallen

der 3. und 4. Haupt- und Nebengruppe sowie von Nichtedelmetallen der 6. - 8. Nebengruppe. Bevorzugt sind FeCl_2 , FeCl_3 , TiCl_3 , TiCl_4 , BCl_3 und insbesondere AlCl_3 .

- 5 Geeignete Quell- und Lösungsmittel sind solche wie sie in üblichen Handbüchern über Polyamide beschrieben sind (vgl. z.B. "Die Polyamide" von Hopff. Müller, Wegner, Springer-Verlag (1954), sowie "Polymer Handbook" von Brandrup et al, New York, Band IV (1975)
- 10 sowie "Kunststoffhandbuch" von Vieweg/Müller; Band IV (1966)). Beispielsweise seien genannt: niedrige aliphatische und araliphatische Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Benzylalkohol und Phenylethylalkohol. Besonders bevor-
- 15 zugt ist Methanol. Auch Dimethylsulfoxid und amidgruppenhaltige Lösungsmittel wie Formamid und Dimethylformamid kommen in Betracht. Selbstverständlich sind auch Mischungen dieser Lösungsmittel einsetzbar.
- 20 Ein besonders bevorzugtes Quellmittelsystem ist eine Lösung von $\text{CaCl}_2/\text{AlCl}_3$ -Gemisch in Methanol.

Gewünschtenfalls können auch übliche Polyamidweichmacher (0,2 - 10 Gew.-%, bzw. 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Flüssigkeitsmenge) zugesetzt werden.

- 25 Beispielhaft seien Benzolsulfonsäuremonoethylamid, p-Toluolsulfonsäureamid, Dioxidiphenylsulfon und Dibenzylalkohol genannt.

Gemäß einer bevorzugten Verfahrensvariante können die Arbeitsgänge "Aktivieren" und "Anquellen" kombiniert werden, indem man den Aktivator in dem Quellmittel löst und dieses System zur Anwendung bringt.

- 5 Nach der Lösungsmittelbehandlung werden die Platten von anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Das geschieht im allgemeinen durch Verdampfen, gegebenenfalls unter reduziertem Druck. Höher siedende Lösungsmittel werden zweckmäßigerweise durch Extraktion
10 oder Spülen mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln entfernt.

Werden Fluorpolymerisate als Substrate eingesetzt, geht man vorzugsweise bei der Durchführung dieser Variante so vor, daß man diese Polymerisate durch Tauchen in
15 einer organischen, vorzugsweise wasserfreien, Lösung wie THF (Tetrahydrofuran), Benzol und Toluol, die zusätzlich eine alkaliorganische Verbindung mit einem einsamen, zur Bildung von einem Carbanion oder Carb-
kation befähigten Elektronenpaar enthält, behandelt.
20 In diesem Zusammenhang sei auf die Literaturstellen "N. D. Scott et al.: Am. Soc. 58, 2443 (1936); N. D. Scott: USP 2 181 771; M. Szwarc: Nature 178, 1168 (1956); M. Szwarc: Am. Soc. 78, 2656 (1956)" hin-
gewiesen. Wobei Naphthalinnatrium, Naphthalinlithium,
25 Benzollithium, Benzolnatrium, Biphenyl-, Triphenyl- und Butyl-lithium bzw. natrium besonders zu bevor-
zugen sind. Die Konzentration der alkaliorganischen Verbindungen soll 0,01 bis 250, vorzugsweise 2,5 -
100, besonders bevorzugt 5 - 75 g pro Liter Löse-
30 mittel betragen.

Die zur Herstellung von erfindungsgemäßen Basismaterialien ebenso einsetzbaren Duroplaste auf der Basis von Phenol-, Epoxid- und Melaminharzen können selbstverständlich mit einem Haftvermittlerlack (s. beispielsweise G. Hermann, Leiterplatten, Herstellung und Vorbereitung. S. 164-168, Eugen G. Lenze Verlag, Saulgau/Württ. (1978)), der eine kautschukelastische Komponente enthält, beschichtet werden. Ebenso können sie nach ihrer Aktivität zur Erhöhung der Abzugsfestigkeit der im letzten Schritt abgeschiedenen Metallschicht in für die ABS-Polymerisate üblichen Löse- oder Quellmitteln (s. beispielsweise "Polymer Handbook" Brandrup et al. New York, Band IV (1975)) bzw. in oxidierend wirkenden Medien behandelt werden.

Die vorbehandelten und aktivierten Basisplatten müssen durch Reduktion sensibilisiert werden. Dazu können bevorzugt die in der Galvanotechnik üblichen Reduktionsmittel, wie Hydrazinhydrat, Formaldehyd, Hypophosphit oder Borane verwendet werden. Natürlich sind auch andere Reduktionsmittel möglich. Bevorzugt wird die Reduktion in wäßriger Lösung durchgeführt. Es sind aber auch andere Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Kohlenwasserstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können auch Suspensionen oder Aufschlämmungen der Reduktionsmittel verwendet werden.

Die so sensibilisierten Oberflächen können direkt zur stromlosen Metallisierung eingesetzt werden. Es kann aber auch erforderlich sein, die Oberfläche durch Spülen von den Reduktionsmittelresten zu befreien.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Reduktion im Metallisierungsbad gleich mit dem Reduktionsmittel der stromlosen Metallisierung durchgeführt wird.

- 5 Diese Ausführung stellt eine bisher nicht mögliche Vereinfachung der stromlosen Metallisierung dar.

Diese Ausführungsform ist ganz besonders für die bevorzugt einzusetzenden aminboranhaltigen Nickelbäder oder formalinhaltige Kupferbäder geeignet.

- 10 Als in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Metallisierungsbäder kommen handelsübliche Bäder von Nickelsalzen, Cobaltsalzen, Kupfersalzen, Gold- und Silbersalzen oder deren Gemische in Betracht.

- 15 Für die galvanische Verstärkung kommen folgende Metalle in Frage:

Ni, Co, Cu, Ag, Al, Cr und Au. Bevorzugt ist Cu.

- 20 Halbzeuge, d.h. die nach beliebigen Methoden mit einer stromlos-naßchemischen Dünnschichtmetallaufgabe versehenen Polymerplatten, auf der Basis von Polyamiden und Fluorpolymerisaten sind bisher nicht in der Literatur beschrieben worden und deshalb ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Halbzeugmaterialien zur Herstellung von Leiterplatten sollen folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Sie sollen im aktivierten Zustand an der Luft gegenüber Feuchtigkeit stabil sein.
2. Ihre Aktivatorauflage soll nicht während des Aufbringens bzw. des Entwickelns von Fotoresistauf-
5 lagen von der Oberfläche entfernbar oder gar desaktivierbar sein.
3. Ihre Aktivatorauflage soll nicht während einer Quell- oder Oxidantieneinwirkung von der Oberfläche entfernt bzw. desaktiviert werden.
- 10 4. Ebenso darf die Reliefauflage während des Quell- oder Abbauvorganges von der Materialoberfläche nicht abgeschwemmt werden.
5. Die Abzugsfestigkeit der Metallauflage nach DIN
15 53 494 soll mindestens 25, vorzugsweise 50 N/25 mm betragen.
6. Bei der Sensibilisierung bzw. Metallisierung dürfen keine Liganden freiwerden, die die Metallisierung- oder Sensibilisierungsbäder vergiften.

Die Weiterverarbeitung dieser Halbzeuge zu Leiterplatten
20 durch partielles Maskieren, gegebenenfalls galvanische Verstärkung bis zu 50 µm und Herauslösen der nicht benötigten Metallbereiche mit geeigneten Ätzlösungen erfolgt nach üblichen Methoden.

Grundsätzlich bieten sich für die Weiterverarbeitung zwei
25 Varianten an.

Die erste ist dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht-maskierten Bereiche auf dem Halbzeug mit der Ätzlösung herauslöst. Auf diese Weise erhält man Leiterplatten mit einer verhältnismäßig dünnen Metallauf-
5 lage, nämlich maximal 10 μm .

Die bevorzugte Verfahrensweise besteht dem gegenüber darin, daß man die nicht-maskierten Bereiche galvanisch bis maximal 50 μm verstärkt und gegebenenfalls anschließend mit einer Zinnauflage schützt, bevor die
10 Maske und die darunterliegende Dünnschichtauflage mit Hilfe einer Ätzlösung abgetragen werden.

Selbstverständlich können die nach dem besagten Verfahren abgeschiedenen Metallaufgaben auch nach dem Differenzätzverfahren rasterförmig entwickelt werden.

Beispiel 1

Eine 200 x 200 x 1 mm starke glasfaserverstärkte (30 %) und mit Normlöchern versehene Kunststoffplatte aus Polyamid-6 wird 5 Minuten in einer Lösung von 1 g 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydridpalladium(II)chlorid in 1 l CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur (RT) aktiviert, getrocknet und in einem Bad, welches

10 1400 ml Methanol
 123 g CaCl₂
 2,0 g AlCl₃
 400 ml H₂O_{dest.}

enthält, 5 Minuten bei RT behandelt. Anschließend wird die Platte in einem Bad, bestehend aus

15 1200 ml Ethanol
 25 ml NH₃-Lösung (25 %ig)
 50 ml 2n-DMAB-(Dimethylaminboran)

5 Min. bei RT sensibilisiert, mit destilliertem Wasser gespült und dann in einem handelsüblichen Verkupferungsbad bei 30°C bis zu einer Metallaufgabe von ca. 1 µm
20 verkupfert.

Die galvanische Verstärkung dieser Auflage bis zu einer Gesamtschichtdicke von 5 µm erfolgt in einem üblichen Galvanisierungsbad.

Die so hergestellte Dünnschichtplatte wird mit Hilfe eines Siebdrucklackes auf der Basis eines Styrolbutadiencopolymerisats, welche freie kammförmige Bahnen von etwa 500 μm Breite aufweist, bedeckt und dann in einem
5 Bad, welches aus

50 g H_2O_2
50 g FeCl_3
1000 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$

besteht, 10 Min. nachbehandelt.

10 Man erhält eine durchkontaktierte Leiterbahnplatte mit 500 μm breiten und 4,0 μm starken Leiterbahnen. Die Metallauflage haftet an der Substratoberfläche so gut, daß sie trotz einer 1-minütiger Nachbehandlung bei 265°C in einem Trockenschrank nicht von der Polymeroberfläche zu
15 entfernen ist.

Beispiel 2

Eine 200 x 200 x 1 mm große handelsübliche kautschukgepfropfte Polyamid-6-Platte wird mit 0,2 mm großen Löchern versehen, in einem Bad aus 1 ltr. CH_2Cl_2 und 0,9 g
20 Mesityloxid-palladiumchlorid im Verlaufe von 4 Minuten bei 18°C aktiviert, getrocknet, in einem Bad aus

1500 ml EtOH
120 g CaCl_2
20 ml p-Toluolsulfonamid
3 g AlCl_3

- 5 bei 20°C 5 Minuten behandelt, gemäß Beispiel 1 sensibilisiert und dann in einem handelsüblichen Verkupferungsbad auf dem chemischen Wege verkupfert.

Nach etwa einigen Minuten färbt sich die Probenoberfläche dunkel und nach ca. 30 Min. wird eine gut elektrisch
10 leitende Cu-Auflage abgeschieden. Diese wird auf galvanischem Wege auf ca. 7,5 μm verstärkt.

Die so hergestellte Dünnschichtleiterplatte wird mit einer UV-härtbaren Lack auf der Basis von oligomerem 1,4-Polyisopren (ca. 5 gew.-%ig in Xylol) der Fa. Agfa
15 Gevaert AG, Leverkusen) besprüht und dann getrocknet. Nach einer Woche wird die Halbzeugoberfläche mit einer Fotomaske bedeckt und mit Hilfe von UV-Bestrahlung partiell vernetzt. Der nicht vernetzte Präpolymeranteil wird nach Entfernen der Maske vom Probekörper in Methanol
20 (reinst) entfernt. Anschließend wird die Dünnschichtplatte bei 25°C in einem Bad aus

30 g CuCl_2
80 ml Salzsäure 32 Gew.-%
50 ml Wasserstoffperoxid 35 Gew.-%
25 1000 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$

bildmäßig entwickelt.

Man erhält eine durchkontaktierte Leiterplatte mit
40 µm breiten und 7,5 µm starken Leiterbahnen. Die Ab-
zugsfestigkeit der Metallaufgabe gemessen nach
DIN 53 494 beträgt ca. 60 N/25 mm und besteht den
5 15 sekundigen Lötbadtest bei 255°C.

Beispiel 3

Eine 200 x 200 x 1 mm große handelsübliche Polytetra-
fluorethylen-Folie wird mit Normlöchern versehen und in
einer Lösung, welche aus

10 1 Mol Natrium,
 1 Mol Naphthalin,
 1 ltr. Tetrahydrofuran

angesetzt wird, 5 Min. vorbehandelt.

15 Anschließend wird die Platte mit Methanol neutral-
 gewaschen und dann in einem Bad, welches aus

 0,9 g n-3-Hepten-2-on-palladiumchlorid
 1000 ml $\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$

20 besteht, bei 30°C 6 Minuten behandelt und anschließend
 getrocknet. Die so aktivierte Platte wird in einem Bad,
 welches aus

 1000 ml Methanol
 40 ml Hydrazin
 12 ml NH_3 -Lösung (25 %ig)

besteht bei RT 5 Min. sensibilisiert, gewaschen und dann in einem handelsüblichen Vernickelungsbad vernickelt.

Nach etwa zwei Minuten färbt sich der Versuchskörper silbergrau und nach ca. 20 Min. wird eine elektrisch
5 gut leitende Ni-Auflage abgeschieden, die mit galvanischem Silber auf 3,5 µm verstärkt wird.

Die so hergestellte Dünnschichtplatte wird mit einem UV-härtbaren Resistlack beschichtet, getrocknet und anschließend mit einer Photomaske bedeckt bzw. mit Hilfe
10 von UV-Bestrahlung partiell vernetzt. Der nicht vernetzte Präpolymeranteil wird nach Entfernen der Maske vom Basismaterial in einer handelsüblichen Entwicklerlösung entfernt. Anschließend wird die Platte in der in Beispiel 1 angegebenden Metallätzlösung nachbehandelt.

15 Man bekommt eine durchkontaktierte Leiterplatte. Die Metallauflage haftet an der Polymeroberfläche so gut, daß sie die Temperatur nach DIN 53 436 besteht. Diese Platte läßt sich in einem handelsüblichen Zinn-Lötbad problemlos bei erhöhter Temperatur (250-260°C) in Verlaufe von
20 einigen Minuten löten.

Beispiel 4

Eine 200 x 300 mm große aromatische Polyimidfolie (Kapton^(R)) wird gemäß Beispiel 1 mit Löchern versehen, in einer Lösung, welche aus 1,0 g 4-Cyclohexen-1,2-
25 dicarbonsäureimid-palladiumchlorid und 1 ltr. CH₂Cl₂

besteht aktiviert, gemäß Beispiel 1 sensibilisiert, metallisiert und dann die Metallaufgabe gemäß Beispiel 2 entwickelt.

Man erhält eine Leiterplatte, deren Metallaufgabe an der Substratoberfläche so gut haftet, daß sie trotz einer 1 minütigen Nachbehandlung in einem handelsüblichen Lötbad bei 250°C nicht von der Polymeroberfläche zu entfernen ist.

Beispiel 5

10 Eine 100 x 100 x 1 mm große 40 % mineralfüllstoffverstärkte Polymerplatte aus Polyamid-6 wird in einem Bad aus 0,8 g 4-Cyclohexen-1,2-dicarbon säure-imid-palladium-(II)-chlorid, 1500 ml Methanol, 120 g CaCl_2 und 3 g AlCl_3 bei 30°C 5 Minuten haftaktiviert. Anschließend
15 wird die Platte in einem Bad, bestehend aus 1200 ml Ethanol, 24 ml NH_3 -Lösung (25 %ig) und 500 ml 2n-DMAB (Dimethylaminboran)-Lösung 5 Min. sensibilisiert, gewaschen, in einem handelsüblichen naßchemischen Verkupferungsbad mit einer ca. 5 μm starken Cu-Aufgabe ver-
20 kupfert und dann mit einem UV-härtbaren Resistfilm der Fa. BASF AG beschichtet. Nun wird diese Halbzeugoberfläche mit einer Photomaske, welche freie, durchgehende Bahnen von ca. 200 μm aufweist, bedeckt und mit Hilfe von UV-Bestrahlung partiell vernetzt. Der nicht
25 vernetzte Präpolymeranteil wird nach Entfernen der Maske vom Basismaterial in einer handelsüblichen Entwicklerlösung entfernt. Danach wird die freie Metalloberfläche

auf galvanischem Wege mit einer 35 μm starken Cu-Auflage und anschließend mit einer 2 μm starker Zinn-Auflage versehen. Nun wird der Polymer-Metall-Verbundwerkstoff in Methylenchlorid von der polymeren Resistauflage befreit
5 und 35 Minuten in einer Cu-Ätzlösung bestehend aus 100 ml HCl (37 %ig), 30 ml H₂O₂ (40 %ig) und 1000 ml H₂O nachbehandelt.

Man erhält eine elektrische Leiterplatte mit 200 μm breiten und ca. 42 μm starken durchgehenden Leiterbahnen
10 bestehend aus ca. 5 μm chemischen und ca. 35 μm galvanischem Kupfer bzw. aus ca. 1 μm galvanischen Zinn. Die Metallauflage haftet an der Substratoberfläche so gut, daß sie trotz einer zweistündigen Nachbehandlung bei 160°C nicht von der Polymeroberfläche zu entfernen ist.

15 Beispiel 6

4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid-palladium-(II)-chlorid

10 g 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid werden in der fünffachen Menge Dimethylformamid gelöst, im Verlaufe von 3 Stunden mit der äquimolaren Menge Acetonitril-
20 palladiumdichlorid bei 45°C versetzt. DMF und Acetonitril werden bei 45°C/25 mbar abestilliert. Man erhält mit 95 %iger Ausbeute einen gelb-bräunlichen Feststoff vom Schmelzpunkt 102°C.

Beispiel 7

Eine mit Löchern versehene Polyamidplatte wird gemäß Beispiel 5 aktiviert und mit einem UV-härtbaren Resistfilm (® Nylotron LN der Firma BASF AG) beschichtet. Nun wird
5 die Substratoberfläche mit einer Maske bedeckt, mit Hilfe von UV-Bestrahlung partiell vernetzt. Der nicht vernetzte Präpolymeranteil wird nach Entfernen der Maske von der Plattenoberfläche durch Behandeln mit 1,1,1-Trichlor-
ethan entfernt. Danach wird der Probekörper nach Bei-
10 spiel 1 in einer methanolischen Lösung gequollen, sensibilisiert, mit destilliertem Wasser gespült und dann in einem handelsüblichen Verkupferungsbad bei 60°C bis zu einer Metallaufgabe von ca. 17,5 µm partiell verkupfert.

Man erhält eine fertige Leiterplatte, deren Cu-Auflage
15 so gut an der Plattenoberfläche haftet, daß sie trotz einer eintägigen Nachtemperung bei 140°C nicht von der Plattenoberfläche zu entfernen ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten durch
naßchemische Metallisierung von Basisplatten mit
Hilfe von metallorganischen Aktivatoren, dadurch
5 gekennzeichnet, daß man
- a) die Basisplatten, mit einem Aktivatorsystem,
enthaltend Komplexverbindungen der Elemente
der I. oder VIII. Nebengruppe des Perioden-
systems, die mindestens eine haftvermittelnde
10 funktionelle Gruppe aufweisen, behandelt,
- b) auf den so aktivierten Platten naßchemisch-
stromlos oder kombiniert naßchemisch-strom-
los/galvanisch eine elektrisch leitfähige
Metallaufgabe mit einer Schichtdicke von
15 0,05-10 µm aufbringt und
- c) die auf diese Weise metallisierten Basis-
platten, die sog. Halbzeuge in üblicher Weise
zu Leiterplatten weiterverarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
20 daß man die gegebenenfalls Normlöcher aufweisenden
Basisplatten mit einem Quellmittel behandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Aktivatorsystem außerdem ein Quell-
mittel für die Basisplatten enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die aktivierten Basisplatten zunächst naß-
chemisch-stromlos und danach galvanisch mit einer
elektrisch leitenden Metallschicht von maximal
5 10 µm Dicke versieht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die aktivierte Basisplatte zunächst naß-
chemisch-stromlos vernickelt oder verkupfert und
danach auf diese Metallaufgaben galvanisch mit
10 Kupfer verstärkt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Halbzeuge maskiert und die nicht mas-
kierten Bereiche chemogalvanisch bis zum Erreichen einer
Gesamtmetallschichtdicke von 50 µm verstärkt.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Aktivatoren Palladiumkomplexe von
konjugierten Dienen oder α , β -ungesättigten Keto-
nen verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
20 daß man Halbzeuge auf der Basis von Plattenmaterial
aus Polyamiden oder Fluorpolymerisaten herstellt.
9. Verwendung von naßchemisch metallisierten Basis-
platten mit einer Metallaufgabe von 0,05-10 µm und
einer Abzugsfestigkeit nach DIN 53 494 von min-
25 destens 25 N/25 mm zur Herstellung von Leiterplatten.

10. Polyamid- und Fluorpolymerisat-Platten mit einer naßchemisch erzeugten Metallaufgabe von 0,05 - 10 μm und einer Abzugsfestigkeit nach DIN 53 494 von mindestens 25 N/25 mm.