

Prüfungsarbeit des Bewerbers (Prüfungsaufgabe A/1990 Chemie)

Kolloide Lösung und Verfahren zur Metallisierung von dielektrischen Substraten unter Verwendung dieser Lösung

Die Erfindung betrifft eine ein hydratisiertes Metalloxid und einen Stabilisator enthaltende wäßrige kolloide Lösung. Weiterhin betrifft sie ein Verfahren zur Metallisierung von dielektrischen Substraten unter Verwendung einer solchen Lösung, sowie die Verwendung des Verfahren zur Herstellung gedruckter Schaltungen und zur Herstellung von metallischen Überzügen auf Substraten.

Allen Metallisierungstechniken gemeinsam ist, daß man ohne Verwendung einer äußeren Stromquelle auf einer nichtleitenden Kunststoffoberfläche eine sehr dünne Metallschicht abscheidet. Diese dünne Schicht genügt für viele Anwendungen den Anforderungen, aber sie ist extrem empfindlich gegen Abrieb und Korrosion. Sobald neben rein dekorativen Effekten zusätzliche Anforderungen, z. B. an Härte, Abrieb-, Korrosionsfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit, gestellt werden, müssen diese dünnen Metallschichten elektrolytisch verstärkt werden. Die dünnen Metallschichten werden üblicherweise nach dem in Dokument I beschriebenen Verfahren erhalten.

Dokument I beschreibt ein Verfahren zur Herstellung gedruckter Schaltungen, wobei die Kunststoffoberfläche mit Silber oder Palladium aktiviert wird und das Substrat dann in üblicher Weise metallisiert und elektrolytisch verstärkt wird.

Die Haftfestigkeit der mit diesem Verfahren erhaltenen Metallschichten ist nicht befriedigend. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem eine bessere Haftfähigkeit erreicht wird.

Eine Aktivierung einer Substratoberfläche, welche die Voraussetzung für die Metallabscheidung und die Haftung der Metallschicht bildet, wird nach den erfindungsgemäßen neuen Verfahren folgendermaßen durchgeführt:

- (a) Die benetzbare Oberfläche wird mit einer kolloiden wäßrigen Lösung eines hydratisierten Oxyds oder eines hydratisierten Oxydgemisches von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt behandelt.
- (b) Zur Entfernung von überschüssigem Kolloid wird eine Zwischenspülung mit Wasser durchgeführt.
- (c) Die Substratoberfläche wird dann gegebenenfalls mit einer wäßrigen Entwicklerlösung behandelt, die ein Reduktionsmittel enthält. Dadurch werden die Metallionen des an der Oberfläche des Substrats adsorbierten Kolloids in einen niedrigeren Oxydationszustand reduziert, um sie für die stromlose Metallabscheidung wirksam zu machen.
- (d) Das in dieser Weise aktivierte Substrat wird dann vor der stromlosen Metallisierung mit Wasser gespült.
- (e) Bei diesen Verfahrensschritten arbeitet man in der Regel im Tauchverfahren.

Die kolloide Lösung des hydratisierten Oxyds oder des hydratisierten Oxydgemisches kann nach dem in Dokument II beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die kolloiden, hydratisierten Oxydteilchen sind so klein, daß sie sich in vieler Hinsicht wie Moleküle verhalten, aber sie sind groß genug, um die Eigenschaften diskreter Partikel mit jeweiligen Grenzflächen zu zeigen. Dieser kolloide Verteilungszustand und die durch Wassermoleküle modifizierten Grenzflächen sind wahrscheinlich der wesentliche Grund für die erreichten Verbesserungen.

Zur Verbesserung der Stabilität setzt man der kolloiden Lösung stabilisierende Mittel zu, die auf den kolloiden Partikeln adsorbiert werden und deren Ladungseigenschaften verändern. Die Neigung zur Koagulation wird somit unterdrückt.

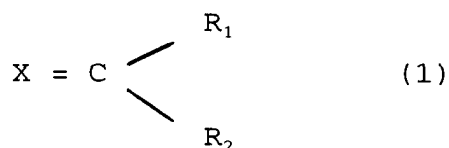
Dokument II offenbart eine wäßrige kolloide Lösung eines hydratisierten Kupferoxyds und seine Herstellung, wobei die kolloide Lösung durch übliche Stabilisatoren stabilisiert werden kann. Die wäßrige kolloide Lösung eignet sich besonders als Fungizid.

Als Stabilisatoren für die kolloiden Lösungen können die für die Stabilisierung von kolloiden Systemen üblichen Substanzen verwendet werden, z. B. Gelatine, Gummi Arabicum und Cellulosederivate, wie Carboxymethylcellulose und Hydroxypropylcellulose.

Kolloide Lösungen des Standes der Technik sind nicht optimal stabil und benötigen eine relativ große Menge an Stabilisator. Es ist daher eine weitere Aufgabe der Erfindung diese Nachteile zu überwinden und geeignetere kolloide Lösungen zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß die Stabilisierung besser und mit einer geringeren Konzentration an Stabilisatoren erreicht werden kann, wenn die kolloide Lösung zusätzlich ein hydratisiertes Oxyd von Antimon, bevorzugt in einer Menge von 15-50 Mol-%, bezogen auf die totale Menge hydratisierter Metalloxyde, enthält. Die Herstellung solcher kolloiden Lösungen geschieht ebenfalls nach dem in Dokument II beschriebenen Verfahren.

Festgestellt wurde, daß die an sich bekannten Verbindungen der folgenden Formel



wobei X Sauerstoff oder Schwefel ist und R_1 und R_2 eine Aminogruppe oder eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen bedeuten, in den kolloiden Lösungen, die zusätzlich ein hydratisiertes Oxyd von Antimon enthalten, eine ganz besondere stabilisierende Wirkung haben.

Die stabilisierende Wirkung dieser Verbindungen ist nämlich so ausgeprägt, daß die kolloiden Lösungen zusätzlich ein Reduktionsmittel enthalten können. Die Anwesenheit eines Reduktionsmittels in der kolloiden Lösung erlaubt einen schnelleren Verlauf des gesamten Metallisierungsprozesses, weil die notwendigen Behandlungszeiten

mit der kolloiden Lösung und mit der Entwicklerlösung im Aktivierungsverfahren viel kürzer sind.

Als Reduktionsmittel in der kolloiden Lösung und in der Entwicklerlösung können die üblichen Mittel verwendet werden, wie Alkalimetallborhydride, Erdalkalimetallborhydride und Diäthylaminoborran.

In der Entwicklerlösung wird das Reduktionsmittel bevorzugt eingesetzt in einer Konzentration von 1,2 - 2,5 g/l. Bei niedrigeren Konzentrationen verlängert sich die notwendige Behandlungszeit der Entwicklungsstufe in einem technisch unannehmbaren Maße. Höhere Konzentrationen bringen keine Vorteile und würden daher das Verfahren unnötig teurer machen.

Die Konzentration des Reduktionsmittels in der kolloiden Lösung ist abhängig von der stabilisierenden Wirkung der Verbindungen der Formel (1). Diese Verbindungen, die übrigens bevorzugt in einer Menge von 0,5 - 2,5 g/l verwendet werden, zeigen nämlich eine unterschiedliche stabilisierende Aktivität.

Verbindungen der Formel (1), worin $X=S$ ist, ermöglichen eine Konzentration des Reduktionsmittels von maximal 2,6 g/l, ohne die Stabilität der kolloiden Lösung wesentlich zu verringern. Bei höheren Werten wird die kolloide Lösung aber so instabil, daß sie schnell altert und technisch unbrauchbar wird. Wichtig ist, daß bei einer Konzentration von wenigstens 1,9 g/l des Reduktionsmittels die Benutzung einer separaten Entwicklerlösung wegfallen kann.

Andererseits kann die Konzentration der Reduktionsmittel in Anwesenheit von Verbindungen der Formel (1), worin $X=O$ ist, wegen der geringeren stabilisierenden Wirkung dieser Verbindungen, höchstens 1,5 g/l betragen.

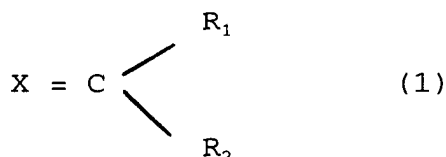
In jedem Fall ist bei den Reduktionsmittel enthaltenden kolloiden Lösungen die Anwesenheit eines hydratisierten Oxyds von Antimon notwendig, weil die kolloiden Lösungen ohne diese Komponente schon bei einer sehr geringen Konzentration an Reduktionsmittel irreversibel destabilisiert werden. Die Beifügung eines üblichen Stabilisators, wie Gelatine, hat so gut wie keinen Einfluß auf die destabilisierende Wirkung des Reduktionsmittels.

Unser Verfahren eignet sich nicht nur zur Herstellung von gedruckten Schaltungen, sondern ganz allgemein auch zur Herstellung von metallischen Überzügen auf unterschiedlichen Substraten wie Kunststoff- und Glasoberflächen.

Nachstehend folgen einige Ausführungsbeispiele für die Herstellung der kolloiden Lösungen. Die kolloiden Lösungen enthalten immer soviel Stabilisator, daß sie bei Zimmertemperatur fast unbegrenzt stabil sind und unter den Verwendungsbedingungen als Aktivierungskomponente stabil genug sind für eine technisch einwandfreie Funktionsweise. Die Beifügung des Stabilisators ist nötig, weil das kolloide System irreversibel ist, d. h. nach Ausfällen oder Eintrocknen lassen sich die hydratisierten Oxyde nicht mehr in den kolloiden Zustand zurückbringen.

Ansprüche

1. Wäßrige kolloide Lösung enthaltend ein hydratisiertes Metalloxyd und einen Stabilisator, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein hydratisiertes Oxyd von Antimon enthält.
2. Kolloide Lösung nach Anspruch 1, wobei das Antimonoxid in einer Menge von 15-50 Mol-%, bezogen auf die totale Menge hydratisierter Metalloxide, vorliegt.
3. Kolloide Lösung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das hydratisierte Metalloxyd Kupfer, Nickel- oder Kobaltoxyd oder ein Gemisch von Kupfer-, Nickel- und/oder Kobaltoxyd ist.
4. Kolloide Lösung nach Anspruch 3, wobei das Metalloxyd Kupferoxyd ist.
5. Kolloide Lösung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei sie als Stabilisator eine Verbindung der folgenden Formel



enthält,

wobei X Sauerstoff oder Schwefel ist und R₁ und R₂ eine Amino- oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe bedeuten.

6. Kolloide Lösung nach Anspruch 5, wobei die Verbindung (1) in einer Menge von 0,5 - 2,5 g/l vorliegt.
7. Kolloide Lösung nach einem der vorangehenden Ansprüche, die zusätzlich ein Reduktionsmittel enthält.
8. Kolloide Lösung nach Anspruch 7, wobei in der Verbindung (1) X=S ist und das Reduktionsmittel in einer Menge von maximal 2,6 g/l vorliegt.
9. Kolloide Lösung nach Anspruch 7, wobei in der Verbindung (1) X=O ist und das Reduktionsmittel in einer Menge von maximal 1,5 g/l vorliegt.
10. Herstellung der kolloiden Lösung nach einem der Ansprüche 1-9, wobei man ein Metallsalz in einem wäßrigen Medium löst, mit einer Base unter Erwärmen hydrolysiert, wobei der pH-Wert im alkalischen Bereich gehalten wird und gegebenenfalls weitere Zusätze zufügt und schließlich die kolloide Lösung mit einem Stabilisator stabilisiert.
11. Verfahren zur Metallisierung von dielektrischen Substraten, wobei man die Substratoberfläche (1) aktiviert, (2) metallisiert und (3) elektrolytisch verstärkt, dadurch gekennzeichnet, daß man im Aktivierungsschritt (1):

- (a) die benetzbare Oberfläche mit einer einen Stabilisator enthaltenden kolloiden wäßrigen Lösung eines hydratisierten Oxids oder eines hydratisierten Oxidgemisches von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt behandelt,
 - (b) zur Entfernung von überschüssigem Kolloid mit Wasser spült,

und gegebenenfalls
 - (c) die Substratoberfläche mit einer wäßrigen Entwicklerlösung, die ein Reduktionsmittel enthält, behandelt

und
 - (d) das aktivierte Substrat mit Wasser spült,

wobei die Schritte vorzugsweise im Tauchverfahren durchgeführt werden.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Reduktionsmittel in Schritt 1 (c) in einer Konzentration von 1,2 - 2,5 g/l eingesetzt wird.
 - 13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die kolloide Lösung zusätzlich hydratisiertes Antimonoxid enthält.
 - 14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die kolloide Lösung zusätzlich ein Reduktionsmittel enthält.
 - 15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Stabilisator eine Verbindung gemäß Anspruch 5 ist.
 - 16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei in der Verbindung (1) $X=S$ ist und die Konzentration des Reduktionsmittels mindestens 1,9 g/l und höchstens 2,6 g/l beträgt, wobei die fakultativen Schritte (c) und (d) nicht notwendig sind.
 - 17. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 11-16 zur Herstellung von gedruckten Schaltungen.
 - 18. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 11-16 zur Herstellung von metallischen Überzügen auf Substratoberflächen.
 - 19. Gedruckte Schaltung erhältlich gemäß den Verfahren nach einem der Ansprüche 11-16.
 - 20. Verwendung der kolloidalen Lösung nach einem der Ansprüche 1-9 zur Metallisierung von dielektrischen Substraten, insbesondere zur Herstellung gedruckter Schaltungen.

Anmerkungen:

1. Da der Mandant die Benennung aller Staaten wünscht, müssen für Spanien gesonderte Ansprüche für die kolloide Lösung aufgestellt werden.
2. Bei den Ansprüchen auf Seite 12 könnten sich evtl. Probleme mit der Einheitlichkeit ergeben.
3. Beschreibung und Patentansprüche stimmen in der Reihenfolge (kolloide Lösung - Verfahren) nicht überein, aus Zeitgründen konnte ich das nicht mehr angleichen.
4. Auf die kolloide Lösung gemäß den Beispielen D + E evtl. auch Stoffansprüche.