

spezifischen Thioharnstoffderivate aus der allgemeinen Formel im Dokument IV bedarf es der Tätigkeit der Kombination. Dieser Schritt hängt aber schon mit der Bewertung der erfinderischen Tätigkeit zusammen, die im vorliegenden Fall gemäß Artikel 56, Satz 2 EPÜ nicht zu betrachten ist. Dokument IV ist somit kein relevanter Stand der Technik.

Der neue Anspruch 2 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 6 und wurde nur unnummeriert. Das dort beanspruchte Verfahren stellt ein Analogieverfahren dar und wäre für sich allein nicht patentfähig. Da mittels dieses Verfahrens aber die neuen und auch auf einer erfinderischen Tätigkeit beruhenden kolloiden Lösungen nach Anspruch 1 hergestellt werden, bezieht dieser abhängige Verfahrensanspruch seine Patentfähigkeit aus Anspruch 1.

Der neue Anspruch 3 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 7. Dadurch, daß in diesem Anspruch betreffend die Anwendung der kolloiden Lösung der Bezug auf Anspruch 1 hergestellt wurde, ist dieser Anspruch neu. Da außerdem die bisher fakultativen Schritte der Behandlung mit Entwickler und der Zwischenspülung mit Wasser herausgenommen wurden, beruht dieses Verfahren auch auf einer erfinderischen Tätigkeit (zur Begründung siehe oben bei Anspruch 1).

Der neue Anspruch 4 entspricht dem bisherigen Anspruch 8. Dadurch, daß in ihm Bezug genommen wird auf den neuen Anspruch 3 ist seine Neuheit gewährt. Da es sich bei dem Verfahren des abhängigen Anspruchs 4 um ein Analogieverfahren handelt, das seine erfinderischen Qualitäten von Anspruch 4, auf das es bezogen ist, erhält, muß dieses Verfahren (wie auch das von Anspruch 2) selbst nicht erfinderisch sein.

Das gleiche trifft zu auf den neuen Anspruch 5, der durch den Rückbezug auf Anspruch 4 neu ist und seine erfinderischen Qualitäten von Anspruch 7 bezieht.

Weiterhin wurden die neuen Ansprüche 6 bis angefügt.

Der neu aufgestellte Anspruch 6 stützt sich auf Seite 4, Zeilen 15 bis 26, sowie Seite 5, Zeilen 10 bis 12, und bezieht sich auf die Verwendung der Verbindungen der Formel (1). Er ist neu.

Der neu aufgestellte Anspruch 7 bezieht sich auf die aktivierten dielektrischen Substrate, die erhältlich sind nach dem in Anspruch 3 beschriebenen Verfahren.

Der neu aufgestellte Anspruch 8 bezieht sich auf die Verwendung der neuen kolloiden Lösungen gemäß Anspruch 1 zum Aktivieren von dielektrischen Substraten. Er wird gestützt u. a. durch Seite 4, letzter Absatz der Beschreibung.

Der neu aufgestellte Anspruch 9 bezieht sich auf die Verwendung der neuen metallisierten Gegenstände als gedruckte Schaltungen (siehe Seite 6, 2. Absatz der Beschreibung).

Wir hoffen, daß damit die Bedenken der Prüfungsbeurteilung ausgeräumt sind.

Mit freundlichen Grüßen

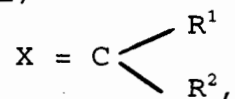
.....

Bemerkungen

- Auf die Ausarbeitung eines speziell auf den Vertragsstaat ES gerichteten Anspruchssatzes (nur Herstellverfahren, Vorbehalt von ES gemäß Art. 167 (2) a) EPÜ u. a. gegen chemische Erzeugnisse) wurde verzichtet.
- Falls im Prüfungsverfahren wider Erwarten der Neuheitsbegriff in bezug auf Dokument IV enger ausgelegt würde, was meines Erachtens nicht eintreten sollte, so müßte unter Umständen gleichzeitig noch ein Hilfsantrag aufgestellt werden. In diesem Hilfsantrag müßten dann im neu vorgelegten Anspruch 1 alle in Frage kommenden Verbindungen der allgemeinen Formel - Dokument IV ($R^1 = C_1-C_5$ -Alkyl, $R^2 = \text{Amino oder } C_1-C_5$ -Alkyl) per Disclaimer ausgeschlossen werden.
- Die neu aufgestellten Ansprüche 6 bis 9 befinden sich im vorliegenden Entwurf leider in ungeordneter Reihenfolge. Sie müßten noch in entsprechender Weise eingeordnet werden. Reihenfolge: 1, 2, 8, 3, 7, 4, 5, 9, 6.

Neue Ansprüche

1. Wäßrige kolloide Lösung, enthaltend ein hydratisiertes Oxyd oder ein hydratisiertes Oxydgemisch von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt, ein hydratisiertes Oxyd von Antimon, einen Stabilisator der Formel (1)



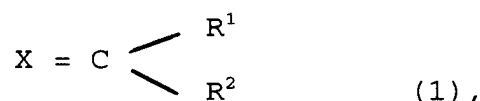
wobei X Schwefel und R^1 und R^2 eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe darstellen und 1,9 bis 2,6 g/l eines Reduktionsmittels.

2. Verfahren zur Herstellung einer kolloiden Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur von 55-75°C einer Lösung, welche ein Salz oder Salzgemisch von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt und zusätzlich ein Salz von Antimon enthält, eine Base bis zur Einstellung eines pH von 10,3 - 11,2 zufügt, bei dieser Temperatur und diesem pH-Bereich noch 5-7 Stunden reagieren läßt und die übrigen Komponenten beifügt.
3. Verfahren zur Aktivierung eines dielektrischen Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß ein benetzbares Substrat mit einer

.../...

kolloiden Lösung nach Anspruch 1 behandelt und einer Spülung mit Wasser unterworfen wird.

4. Verfahren zur Herstellung von metallisierten, dielektrischen Substraten durch Aktivierung der Substratoberfläche, Beschichtung mit einem Metall mittels stromloser Metallabscheidung und gegebenenfalls durch elektrolytische Verstärkung der dünnen Metallschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung nach dem Verfahren gemäß Anspruch 3 durchgeführt wird.
5. Metallisierte Gegenstände, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 4.
6. Verwendung von Verbindungen der Formel



worin X Schwefel und R¹ und R² eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe darstellen zum Stabilisieren der kolloiden Lösung gemäß Anspruch 1.

7. Aktivierte dielektrische Substrate, herstellbar nach dem Verfahren nach Anspruch 3.
8. Verwendung der kolloiden Lösung gemäß Anspruch 1 zum Aktivieren vor dielektrischen Substraten.
9. Verwendung der metallisierten Gegenstände gemäß Anspruch 5 als gedruckte Schaltungen.

Beschreibung

Titel: Kolloide Lösungen hydratisierter Metalloxyde, Verfahren zur Metallisierung dielektrischer Substrate und dadurch erhältliche metallisierte Gegenstände.

Die Erfindung betrifft zum Teil neue wäßrige kolloide Lösungen hydratisierter Metalloxyde, die Aktivierung von dielektrischen Substraten mittels vorgenannter kolloider Lösungen, die so aktivierten dielektrischen Substrate, die Beschichtung der aktivierten Substrate durch stromlose Metallabscheidung und eventuell die Verstärkung der dabei erhaltenen dünnen Metallschicht durch elektrolytische Metallabscheidung, die dadurch erhältlichen metallisierten Gegenstände, insbesondere gedruckte elektrische Schaltungen.

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 können nachdem in Dokument I beschriebenen Verfahren erhalten werden. Dabei wird die ggf. gereinigte, benetzbare Kunststoffoberfläche zunächst mit Silber oder Palladium "aktiviert" oder "bekeimt". Zum Beispiel taucht man sie für die Silberbekeimung zuerst in eine Zinn(II)chlorid-Lösung und nach Zwischenspülung in eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Zur Bekeimung mit palladium wird zuerst eine ionogene Palladiumsalz-Lösung und nach Zwischenspülung eine Reduktionsmittel-Lösung verwendet. Die Bekeimung mit 0,1 - 1,0 mg/dm² Edelmetall bildet die Voraussetzung für die spezifische Metallabscheidung bei der chemischen Metallisierung. Die heute üblichen chemischen Metallisierungsbäder enthalten das Metall (Cu oder Ni) als wäßrige Komplexsalz-Lösung und ein chemisches Reduktionsmittel, z. B. Natriumhypophosphit oder Diäthylaminoboran bei Nickelbädern, bzw. Formaldehyd bei Kupferbädern. Die Rezepturen sind so abgestimmt, daß die Metallabscheidung erst beginnt, wenn das bekeimte Werkstück eingetaucht wird, und aufhört, wenn es entfernt wird. Innerhalb von 10 Min. wird dabei üblicherweise eine ca. 0,3 mm dicke kohärente Metallschicht auf dem Kunststoff abgeschieden. Diese dünne Metallschicht kann anschließend in üblicher Weise elektrolytisch verstärkt werden.

Nachteilig bei dem bekannten Verfahren ist, daß die Haftung der stromlos abgeschiedenen dünnen Metallschicht sowie die der elektrolytisch verstärkten Schicht noch nicht befriedigend ist, und daß zur Aktivierung teure Edelmetallsalze nötig sind.

Dokument III beschreibt wäßrige kolloide Lösungen, die verwendet werden zur Aktivierung von dielektrischen Substraten, um sie für eine Metallisierung geeignet zu machen. Sie enthalten ein hydratisiertes Oxyd von Kupfer, Eisen, Nickel oder Kobalt.

Die wäßrigen kolloiden Lösungen können weiterhin zusätzlich ein hydratisiertes Oxyd von Zinn oder Antimon, einen Stabilisator, insbesondere eine Verbindung der Formel $RCONH_2$ ($R = NH_2$ oder eine Alkylgruppe) und ein Reduktionsmittel enthalten.

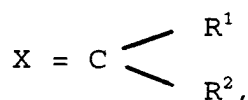
Nachteilig hierbei ist, daß bei der Metallisierung des aktivierten dielektrischen Substrats zusätzlich eine Behandlung mit einem Entwickler und eine anschließende Spülung mit Wasser vorgenommen werden muß.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung einer Aktivierungszusammensetzung, sowie eines Aktivierungsverfahrens, wobei eine Aktivierung der Oberfläche von dielektrischen Substraten zwecks stromloser Metallabscheidung erzielt wird, ohne daß die dem bekannten Verfahren anhaftenden Nachteile auftreten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Aktivierung der dielektrischen Substrate eine Zusammensetzung verwendet wird, die edelmetallsalzfrei ist und die es ermöglicht, die Aktivierung mit den unten angegebenen weiteren Vorteilen durchzuführen.

Die erfindungsgemäße wäßrige kolloide Lösung enthält ein hydratisiertes Oxyd oder ein hydratisiertes Oxydgemisch von Kupfer,

Nickel und/oder Kobalt, ein hydratisiertes Oxyd von Antimon, einen Stabilisator der Formel (1)



wobei X Schwefel und R1 und R2 eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe darstellen, und 1,9 bis 2,6 g/l eines Reduktionsmittels.

Die kolloide Lösung kann prinzipiell nach dem in Dokument II oder III beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Nach diesen bekannten Verfahren wird eine wäßrige kolloide Lösung eines hydratisierten Oxyds von Kupfer und Antimon dadurch hergestellt, daß man ein Kupfersalz, insbesondere ein Chlorid, Sulfat, Nitrat oder Acetat des Metalls und ein Antimonsalz in einem wäßrigen Medium löst und mit einer Base eine genau gesteuerte Hydrolyse, Keimbildung und Wachstum durchführt.

Dabei entsteht z. B. ein hydratisiertes Kupferoxyd und ein hydratisiertes Antimonoxid, die wegen des Überschreitens der Löslichkeitsgrenze in Form einer kolloiden Lösung anfallen. Der pH-Wert des wäßrigen Mediums wird dabei so eingestellt, daß eine Ausfällung des hydratisierten Oxyds vermieden wird, weil die Oxydteilchen nach dem Ausfallen nicht mehr in den kolloiden Zustand zurückgebracht werden können. Diese bekannte kolloide Lösung wird vom Schutzbegehren ausgeschlossen.

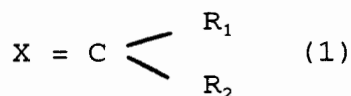
Für die Hydrolyse muß die Base langsam (bevorzugt) tropfenweise und unter Rühren der wäßrigen Kupfersalzlösung bei einer Temperatur von 55-75°C zugefügt werden, bis ein pH-Wert von 10,3-11,2 erreicht wird. Man läßt dann unter diesen Bedingungen noch 5-7 Stunden weiter reagieren. Die so erhaltene Lösung wird dann durch die Stabilisatoren der Formel (1) stabilisiert.

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.

Es ist im allgemeinen wünschenswert, die Stabilität der kolloiden Lösung zu erhöhen. Wenn die Lösung längere Zeit gelagert oder über einen längeren Zeitraum verwendet wird, ist dies unbedingt notwendig. Zur Verbesserung der Stabilität setzt man der kolloiden Lösung stabilisierende Mittel zu, die auf den kolloiden Partikeln absorbiert werden und deren Ladungseigenschaften verändern. Die Neigung zur Koagulation wird somit unterdrückt.

Wie oben ausgeführt wird die Stabilisierung besser und mit einer geringeren Konzentration an Stabilisatoren erreicht, 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.

Als Stabilisatoren für die erfindungsgemäßen kolloiden Lösungen eignen sich, wie oben bereits ausgeführt, die an sich bekannten Verbindungen der folgenden Formel



wobei X Schwefel ist und R_1 und R_2 eine Aminogruppe oder eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Das Verfahren zur Aktivierung eines dielektrischen Substrats ist dadurch gekennzeichnet, daß ein benetzbares Substrat mit einer erfindungsgemäßen kolloiden Lösung behandelt und eine Spülung mit Wasser durchgeführt wird.

Als Reduktionsmittel in der erfindungsgemäßen kolloiden Lösung können die üblichen Mittel verwendet werden, wie Alkalimetallborhydride, Erdalkalimetallborhydride und Diäthylaminoboran. Sie werden bevorzugt in einer Konzentration von 1,2 - 2,5 g/l eingesetzt. 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 Anwesenheit eines Reduktionsmittels in der kolloiden Lösung erlaubt einen schnelleren Verlauf des gesamten Metallisierungsprozesses, weil die notwendigen Behandlungszeiten mit der kolloiden Lösung im Aktivierungsverfahren viel kürzer sind.

Die Konzentration des Reduktionsmittels in der kolloiden Lösung ist abhängig von der stabilisierenden Wirkung der Verbindungen der Formel (1). Diese Verbindungen der Formel (1) 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.

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.

Das Metallisierungsverfahren nach der Erfindung 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 Aktivie-

rungsmittel 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.

Beispiel A: (Vergleich)

Eine wäßrige kolloide Lösung wurde dadurch hergestellt, daß 0,5 molares Ammoniumhydroxyd zu 200 ml von 0,25 molarem Kupferacetat unter gutem Mischen bei 63°C zugegeben wurde, bis sich ein pH von 10,4 eingestellt hatte. Danach ließ man noch 5 1/2 Stunden bei 65°C unter Rühren reagieren, wobei er pH durch Zugeben von Ammoniumhydroxyd auf 10,3 - 11,0 gehalten wurde. Die erhaltene kolloide Lösung wurde dann mit 7 g/l Hydroxypropylcellulose stabilisiert.

Beispiel B: (Vergleich)

Es wurde eine wäßrige kolloide Lösung hergestellt nach Beispiel A, wobei aber die Kupferacetatlösung noch 0,1 Mol/l $SbCl_3$ enthielt. Für die gleiche Stabilisierung brauchte man nur 3,7 g/l Hydroxypropylcellulose.

Beispiel C: (Vergleich)

Zur Herstellung einer kolloiden Lösung wurde eine wäßrige Lösung, die

| | |
|---------------|---------|
| $CuCl_2$ | 7,3 g/l |
| $SbCl_3$ | 7,3 g/l |
| $(NH_2)_2 CO$ | 2,0 g/l |
| $NaBH_4$ | 1,4 g/l |

enthielt, nach Beispiel A mit NaOH als Base hydrolysiert.

Beispiel D: (erfindungsgemäß)

Man stellte eine kolloide Lösung her nach Beispiel A, wobei die Kupfersalzlösung die folgende Zusammensetzung hatte:

| | |
|--------------|----------|
| $CuCl_2$ | 7,3 g/l |
| $SbCl_3$ | 7,3 g/l |
| CH_3CSNH_2 | 1,96 g/l |
| $NaBH_4$ | 2,4 g/l |

Beispiel E: (erfindungsgemäß)

Es wurde nach Beispiel D eine kolloide Lösung hergestellt, wobei statt CH_3CSNH_2 die Verbindung $(NH_2)_2CS$ in einer Menge von 2,5 g/l verwendet wurde.

Unter Verwendung der hergestellten kolloiden Lösungen A-E wurde ein ABS-Substrat (Copolymer aus Acrylonitril-Butadien-Styrol) aktiviert, das durch Ätzen in einer Lösung benetzbar gemacht wurde, die 400 g/l Chromoxyd und 350 g/l konzentrierte Schwefelsäure enthielt. Dazu wurde das Substrat zuerst in die betreffende kolloide Lösung eingetaucht, dann mit entsalztem Wasser gespült. (Im

Fall der Vergleichsversuche wurde das Substrat anschließend zusätzlich in eine Entwicklerlösung eingetaucht, die 1,9 g/l KBH_4 enthielt.

Die Eintauchzeiten sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Das aktivierte Substrat wurde dann erneut gespült.) Das aktivierte Substrat wurde dann in ein stromloses, wäßriges Kupferbad bekannter Zusammensetzung, dessen Temperatur auf 40°C gehalten wurde, 10 Min. eingetaucht. Das Kupferbad enthielt folgende Komponenten:

| | |
|---|--------|
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 15 g/l |
| EDTA (40 %) | 68 g/l |
| NaOH | 9 g/l |
| Tergitol TMN | 20 g/l |
| HCOH (37 %) | 25 g/l |

Es wurde dabei eine ca. 0,3 mm dicke Kupferschicht auf dem Kunststoff abgeschieden. Diese dünne Metallschicht wurde dann anschließend in üblicher Weise elektrolytisch verstärkt, wobei für jeden Versuch die gleichen Bedingungen beibehalten wurden.

An ebenen Flächen wurde, als Maß für die Haftfestigkeit der verstärkten Kupferschichten, jeweils die Abzugskraft nach DIN 53 494 gemessen. Die Meßwerte wurden verglichen mit der Abzugskraft, die bei einer Kupferschicht nötig war, deren Herstellung sich nur durch die Aktivierung nach Dokument I unterschied, wobei eine Zinn(II)chlorid-Lösung und eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung verwendet wurden. Dabei wurde festgestellt, daß durch die Verwendung der kolloiden Lösungen A-E jeweils eine etwa 2,7 mal bessere Haftfestigkeit erreicht wurde. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Lösungen A-E hatten keinen Einfluß auf die Haftfestigkeit und die Qualität der Metallschichten.

Bei weiteren Versuchen, wobei als kolloide Lösung jeweils eine Lösung verwendet wurde, die ein hydratisiertes Oxyd von Nickel oder Kobalt enthielt, wurden analoge Effekte festgestellt. Die erreichten Haftfestigkeiten waren aber etwa 15 % geringer als bei Gebrauch von hydratisiertes Kupferoxyd enthaltenden kolloiden Lösungen.

Für die Lösungen A-E sind die notwendigen Behandlungszeiten im Aktivierungsverfahren in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle

| Kolloide Lösung | Behandlungszeit mit der kolloiden Lsg. (Min.) | Behandlungszeit mit der Entwickler-Lsg. (Min.) |
|---------------------|--|---|
| A (Vergleich) | 13 | 15 |
| B (Vergleich) | 13 | 11 |
| C (Vergleich) | 7 | 5 |
| D (erfindungsgemäß) | 3 | - |
| E (erfindungsgemäß) | 3 | - |

Bezüglich der in der Tabelle angegebenen Versuchsergebnisse wird darauf hingewiesen, daß die mit den erfindungsgemäßen kolloiden Lösungen D und E erreichten kurzen Behandlungszeiten für eine wirtschaftliche großtechnische Metallisierung äußerst wichtig sind. Auch der Verzicht auf das Entwicklungsbad ist sehr günstig, weil dadurch nicht nur zwei Aktivierungsstufen, nämlich die Zwischenspülung und die Entwicklungsstufe, nicht mehr nötig sind, sondern auch eine einheitlichere Qualität gewährleistet ist.