

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1990

PRÜFUNGSaufGABE B CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | |
|---------------------------------------|-----------------|
| • Anweisungen an die Bewerber | 90/B(C)/d/1-2 |
| • Beschreibung | 90/B(C)/d/3-12 |
| • Ansprüche | 90/B(C)/d/13-14 |
| • Bescheid | 90/B(C)/d/15-16 |
| • Dokument III
(Stand der Technik) | 90/B(C)/d/17-18 |
| • Dokument IV | 90/B(C)/d/19-20 |

ANWEISUNGEN AN DIE BEWERBER

Gehen Sie bitte bei der nunmehr durchzuführenden Prüfungsarbeit davon aus, daß eine europäische Patentanmeldung für alle Vertragsstaaten mit den beigefügten Unterlagen *) eingereicht worden ist und daß das Europäische Patentamt den beigefügten ersten Bescheid übermittelt hat.

Setzen Sie bitte die in der Prüfungsaufgabe genannten Tatsachen als gegeben voraus und gehen Sie bei der Beantwortung von diesen Angaben aus. Ob und inwieweit Sie diese Angaben verwenden, bleibt Ihnen selbst überlassen.

Sie sollten besondere Kenntnisse, die Sie möglicherweise über den Gegenstand der Erfindung besitzen, nicht einsetzen, sondern davon ausgehen, daß der angegebene Stand der Technik tatsächlich vollständig ist.

Ihre Aufgabe besteht nun darin, eine umfassende Erwiderung auf den Bescheid auszuarbeiten. Der amtliche Bescheid kann eine Änderung der Beschreibung oder der Ansprüche oder beider sowie eine Argumentation, z. B. hinsichtlich der Relevanz des entgegengehaltenen Standes der Technik, erforderlich machen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Ansprüche in jedem Falle so abzufassen sind, daß sie den größtmöglichen Schutzzumfang bieten. Die Erwiderung sollte als Schreiben an das EPA abgefaßt sein, jedoch ist hierfür keine bestimmte Form vorgeschrieben. Die Änderungen sollten in der Erwiderung deutlich als Streichungen oder Ergänzungen gekennzeichnet sein oder in einem gesonderten Schriftstück aufgeführt werden. In jedem Fall sollten die vorgeschlagenen Änderungen den Anforderungen des Übereinkommens an die Ansprüche und die Beschreibung hinreichend gerecht werden.

*) Diese Unterlagen stellen nicht notwendigerweise die einzige und beste Lösung der in Prüfungsaufgabe A (Chemie) gestellten Aufgabe dar.

Falls Sie in Ihrer Erwiderung vorschlagen, einen Teil der Anmeldung zum Gegenstand einer Teilanmeldung zu machen, sollten Sie zumindest einen Vorschlag für die Fassung des Hauptanspruches der Teilanmeldung machen und ggf. die Gründe für die Gewährbarkeit dieses Anspruchs angeben. Sie brauchen jedoch keine Einleitung für die Teilanmeldung vorzuschlagen.

Zusätzlich zu Ihrer ausgearbeiteten Lösung können Sie - dies ist jedoch nicht obligatorisch - auf einem gesonderten Blatt die Gründe für die gewählte Form der Lösung angeben, z. B. warum Sie sich für eine bestimmte Anspruchsform, ein bestimmtes Merkmal für einen unabhängigen Anspruch oder einen bestimmten Teil des Stands der Technik als Ausgangspunkt entschieden haben oder warum Sie einen bestimmten Stand der Technik nicht erwähnt bzw. vorgezogen haben. Derartige Angaben sollten jedoch kurz sein.

Es wird davon ausgegangen, daß Sie die Prüfungsaufgabe in der Sprache studiert haben, in der Sie Ihre Arbeit abgefaßt haben. Sollte dies nicht zutreffen, so geben Sie bitte auf der ersten Seite Ihrer Arbeit an, in welcher Sprache Sie die Prüfungsaufgabe studiert haben. Dies ist immer von Bewerbern anzugeben, die - nach Stellung eines entsprechenden Antrags in der Anmeldung zur Prüfung - ihre Arbeit in einer anderen Sprache als Deutsch, Englisch oder Französisch anfertigen.

Beschreibung

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

5

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

15

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
20 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.

25

Die dünnen Metallschichten können nach dem 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
30 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 Reduktionsmittellösung 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 µm 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.

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 Zusammensetzung besteht aus einer wäßrigen kolloiden Lösung eines hydratisierten Oxyds oder eines hydratisierten Oxydgemisches von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt.

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

Dabei entsteht ein hydratisiertes Kupferoxyd, das wegen des Überschreitens der Löslichkeitsgrenze in Form einer kolloiden Lösung anfällt. 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 kolloide Lösung kann dann durch geeignete Stabilisatoren, wie Gelatine und Gummi Arabicum, stabilisiert werden.

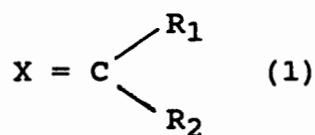
Die kolloiden, hydratisierten Oxydteilchen sind so klein, daß sie sich in vieler Hinsicht wie Moleküle verhalten, aber sie sind groß genug, um die Eigenschaften diskreter Partikel mit jeweiligen Grenzflächen zu zeigen. Dieser kolloide Verteilungszustand und die durch Wassermoleküle modifizierten Grenzflächen sind wahrscheinlich der wesentliche Grund für die erreichten Verbesserungen.

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 adsorbiert werden und deren Ladungseigenschaften verändern. Die Neigung zur Koagulation wird somit unterdrückt.

Es wurde gefunden, 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.

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.

Eine ganz besondere stabilisierende Wirkung haben die an sich bekannten Verbindungen der folgenden Formel



wobei X Sauerstoff oder Schwefel ist und R₁ und R₂ eine Aminogruppe oder eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen bedeuten, in kolloiden Lösungen, die zusätzlich ein hydratisiertes Oxyd von Antimon enthalten.

Das Verfahren zur Aktivierung eines dielektrischen Substrats ist dadurch gekennzeichnet, daß ein benetzbares Substrat mit einer erfindungsgemäßen kolloiden Lösung behandelt wird und gegebenenfalls anschließend, nach einer Zwischenspülung mit Wasser, eine Behandlung mit einem Reduktionsmittel enthaltenden Entwicklerlösung durchgeführt wird.

Als Reduktionsmittel in der Entwicklerlösung 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.

- 5 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.
- 10 Die stabilisierende Wirkung der Verbindungen der Formel (1) ist 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
- 15 die notwendigen Behandlungszeiten mit der kolloiden Lösung und mit der Entwicklerlösung im Aktivierungsverfahren viel kürzer sind.

- Als Reduktionsmittel in der kolloiden Lösung können die gleichen
- 20 Reduktionsmittel verwendet werden wie in der Entwicklerlösung. 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
- 25 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
- 30 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 nur höchstens 1,5 g/l betragen.

5

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 Aktivierungsmittel 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:

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 der 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:

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:

20

Zur Herstellung einer kolloiden Lösung wurde eine wäßrige Lösung, die

25

CuCl_2	7,3 g/l
SbCl_3	7,3 g/l
$(\text{NH}_2)_2 \text{CO}$	2,0 g/l
NaBH_4	1,4 g/l

30

enthielt, nach Beispiel A mit NaOH als Base hydrolysiert.

Beispiel D:

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

5

CuCl ₂	7,3 g/l
SbCl ₃	7,3 g/l
CH ₃ CSNH ₂	1,96 g/l
NaBH ₄	2,4 g/l

10

Beispiel E:

Es wurde nach Beispiel D eine kolloide Lösung hergestellt, wobei
15 statt CH₃CSNH₂ die Verbindung (NH₂)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)
20 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, und danach eventuell in eine Entwicklerlösung
25 eingetaucht, die 1,9 g/l KBH₄ enthielt.

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

35

CuSO ₄ . 5H ₂ 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 μm 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.

5

An ebenen Flächen wurde, als Maß für die Haftfestigkeit der verstärkten Kupferschichten, jeweils die Abzugkraft nach DIN 53 494 gemessen. Die Meßwerte wurden verglichen mit der Abzugkraft, 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 erfindungsgemäßen 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.

10

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.

15

20

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

5

Tabelle

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

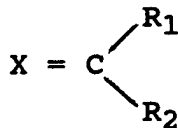
20

Bezüglich der in der Tabelle angegebenen Versuchsergebnisse wird darauf hingewiesen, daß kurze 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.

25

Ansprüche

1. Wäßrige kolloide Lösung eines hydratisierten Oxyds oder eines hydratisierten Oxydgemisches von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt, wobei eine Lösung eines hydratisierten Kupferoxyds ausgeschlossen ist.
2. Wäßrige kolloide Lösung eines hydratisierten Oxyds oder eines hydratisierten Oxydgemisches von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt, welche zusätzlich ein hydratisiertes Oxyd von Antimon enthält.
3. Kolloide Lösung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Stabilisator enthält.
4. Kolloide Lösung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisator eine Verbindung der folgenden Formel
(1)



wobei X Sauerstoff oder Schwefel und R_1 und R_2 eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe darstellen,

enthält.

5. Kolloide Lösung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Reduktionsmittel enthält.
6. Verfahren zur Herstellung einer kolloiden Lösung nach den Ansprüchen 1-5, 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 gegebenenfalls 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 gegebenenfalls die übrigen Komponenten beifügt.

7. Verfahren zur Aktivierung eines dielektrischen Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß ein benetzbares Substrat mit einer kolloiden Lösung nach den Ansprüchen 1-5, oder mit einer Lösung eines hydratisierten Oxyds von Kupfer, behandelt wird und gegebenenfalls anschließend, nach einer Zwischenspülung mit Wasser, eine Behandlung mit einer ein Reduktionsmittel enthaltenden Entwicklerlösung durchgeführt wird.

8. 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 7 durchgeführt wird.

9. Metallisierte Gegenstände, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.

Bescheid

Die Prüfung hat ergeben, daß die Anmeldung den Erfordernissen des Europäischen Patentübereinkommens aus den nachstehend angeführten Gründen nicht genügt. Sie werden gebeten, ihre Stellungnahme und, soweit erforderlich, geänderte Anmeldungsunterlagen einzureichen.

1. 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. Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist daher nicht neu (Art. 54 (1) und (2) EPÜ).

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) (vgl. insbesondere das Beispiel) und ein Reduktionsmittel (vgl. ebenfalls insbesondere das Beispiel) enthalten. Ansprüche 2-5 sind daher wegen mangelnder Neuheit nicht gewährbar.

2. Dokument IV, eine frühere Europäische Anmeldung, ist ebenfalls relevant für die Neuheit der Gegenstände der Ansprüche 4 und 5. Es beschreibt als Stand der Technik die Verwendung von Stabilisatoren der Formel $RCONH_2$, wobei R eine Aminogruppe oder eine niedere Alkylgruppe bedeutet, und als erfindungsgemäße Stabilisatoren Verbindungen der Formel R_1CSR_2 , wobei R_1 u. a. eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen und R_2 u. a. eine Aminogruppe oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen darstellen.

3. Die Verfahren nach den Ansprüchen 6, 7 und 8 sind ebenfalls bekannt aus den Dokumenten III (vgl. insbesondere das Beispiel) und IV (insbesondere das Beispiel).
4. Der Gegenstand von Anspruch 9 ist nicht neu, weil das Verfahren nach Anspruch 8 bekannt ist und die metallisierten Gegenstände die direkt gemäß diesem bekannten Verfahren erhaltenen Produkte darstellen.
5. Beim Einreichen neu abgefaßter Ansprüche werden Sie gebeten, die Beschreibung damit in Einklang zu bringen.

Dokument III (Stand der Technik)

Diese Publikation betrifft ein neues Verfahren zur Metallisierung dielektrischer Substratoberflächen, wie Kunststoff- oder Glasoberflächen.

- 5 Das neue Verfahren unterscheidet sich von den üblichen Metallisierungsverfahren dadurch, daß die Aktivierung der Substratoberfläche mit einer kolloiden Lösung eines hydratisierten Nichtedelmetalloxyds und mit einer wäßrigen Lösung, die ein Reduktionsmittel enthält, durchgeführt wird. Auf
10 der aktivierten Oberfläche des Substrats kann dann mittels eines stromlos arbeitenden Metallisierungsbades eine sehr dünne Metallschicht abgeschieden werden, die anschließend elektrolytisch verstärkt werden kann.
- 15 Die Nichtedelmetalle, die im neuen Verfahren verwendbar sind, sind Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt, bevorzugt aber Kupfer und Nickel.

Die Herstellung der kolloiden Lösungen erfolgt dadurch, daß man
20 ein Salz eines der vorher genannten Metalle in einem wäßrigen Medium löst und mit einer Base unter sehr bestimmten Reaktionsbedingungen (nämlich pH: 10,4-11,3; Temperatur: etwa 60-70° C und Reaktionszeit: etwa 6 Stunden) umsetzt.

- 25 Bevorzugt wird die Stabilität der kolloiden Lösungen mit Hilfe von Stabilisatoren verbessert. Dabei kann die Stabilisierung mit weniger Stabilisator erreicht werden, wenn die kolloiden Lösungen ein Gemisch eines hydratisierten Oxyds der oben genannten Metalle mit einem hydratisierten Oxyd von Zinn oder Antimon enthalten.
30 Zusätzlich kann der Aktivierungsvorgang dadurch etwas verkürzt werden.

Als Stabilisatoren können die für die Stabilisierung von kolloiden Lösungen üblichen Stabilisatoren, wie Gelatine und

Gummi Arabicum, verwendet werden. Besonders geeignet als Stabilisatoren sind aber Harnstoffverbindungen der Formel $RCONH_2$, wobei R eine Aminogruppe oder eine Alkylgruppe mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt.

5

Diese Harnstoffverbindungen bewirken nämlich in den hydratisiertes Zinn- oder Antimonoxyd enthaltenden kolloiden Lösungen eine so gute Stabilisierung, daß in diesen Lösungen zusätzlich eine geringe Menge eines Reduktionsmittels aufgenommen werden kann. Dadurch kann der Aktivierungsvorgang noch mehr verkürzt werden.

Beispiel:

15 Einer wäßrigen Lösung von 0,2 molarem $CuCl_2$ und 0,1 molarem $SbCl_3$ wurde bei $60^\circ C$ langsam unter ständigem Rühren NaOH zugefügt, bis der pH auf 11,0 eingestellt war. Man ließ noch 6 Stunden bei einer Temperatur von $65^\circ C$ weiter reagieren, wobei durch Beifügung von NaOH der pH auf 11,0 gehalten wurde. Der erhaltenen kolloiden Lösung wurde dann 2,2 g/l $(NH_2)_2CO$ und 1,3 g/l KBH_4 zugefügt.

Zur Aktivierung wurde ein Substrat aus einem ABS-Copolymer 6 Min. in die so hergestellte kolloide Lösung getaucht, anschließend mit 25 entsalztem Wasser gespült und danach 5 Min. mit einer 1,2 g/l Dimethylaminoboran enthaltenden wäßrigen Lösung behandelt.

Das aktivierte Substrat wurde dann in ein übliches, stromlos arbeitendes Kupferabscheidungsbad getaucht, wobei eine dünne Kupferschicht von etwa $0,3 \mu m$ erhalten wurde. Die dünne Kupferschicht wurde danach mit einem bekannten elektrolytisch arbeitenden Kupferabscheidungsbad verstärkt. Die Kupferschicht zeigte eine ausgezeichnete Haftfestigkeit.

Dokument IV

Bei diesem Dokument gilt:

Anmeldetag: vor dem Anmeldetag der zu bearbeitenden Anmeldung.

Veröffentlichung: nach dem Anmeldetag der zu bearbeitenden

5 Anmeldung.

Benannte Vertragsstaaten: die gleichen wie in der zu bearbeitenden Anmeldung.

Europäische Patentanmeldung

10 Metallisierung dielektrischer Gegenstände

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Aktivierung und Metallisierung von dielektrischen Substratoberflächen.

15 Es ist bekannt, daß dielektrische Substrate, um sie für eine Beschichtung mit einem Metall geeignet zu machen, aktiviert werden können durch eine Behandlung mit einer kolloiden Lösung eines hydratisierten Metalloxydgemisches und durch eine anschließende Behandlung mit einer sogenannten Entwicklerlösung,
20 die ein Reduktionsmittel enthält.

Die dabei verwendete kolloide Lösung enthält ein hydratisiertes Oxyd oder ein hydratisiertes Oxydgemisch von Kupfer, Eisen, Nickel und/oder Kobalt, ein hydratisiertes Oxyd von Antimon, ein
25 Reduktionsmittel und ein Stabilisierungsmittel der Formel $RCONH_2$, wobei R eine Aminogruppe oder eine niedrigere Alkylgruppe bedeutet.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Aktivierung ebenfalls sehr zweckmäßig durchgeführt werden kann mittels einer
30 entsprechenden kolloiden Lösung, die als Stabilisierungsmittel eine Verbindung der Formel



35 worin R_1 eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen oder eine aromatische Gruppe mit 6-8 Kohlenstoffatomen und R_2 eine Aminogruppe, eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom darstellen, enthält.

40 Bevorzugte Verbindungen der obenstehenden Formel (1) sind die

Verbindungen, welche ein Halogenatom enthalten.

Die Herstellung der kolloiden Lösung ist an sich bekannt, z. B. aus Dokument III. Die Verbindungen der Formel (1) werden
5 bevorzugt in einer Konzentration von 0,3-2,7 g/l, und das Reduktionsmittel bevorzugt in einer Konzentration von höchstens 2,2 g/l verwendet.

Die Herstellung der kolloiden Lösungen, die Aktivierung des
10 dielektrischen Substrats und die Metallisierung des aktivierten Substrats werden im folgenden Beispiel näher erläutert.

Beispiel

15 Zur Herstellung einer kolloiden Lösung wurde eine wäßrige Lösung, die

	CuCl ₂	8,0 g/l
	SbCl ₃	8,1 g/l
20	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-C} \begin{array}{l} \text{// S} \\ \text{\textbackslash Cl} \end{array}$	2,0 g/l
	NaBH ₄	2,0 g/l

25 enthielt, nach dem Beispiel von Dokument III mit NaOH hydrolysiert.

Zur Aktivierung wurde dann ein ABS-Copolymer-Substrat 3 Min. in
30 die so hergestellte kolloide Lösung getaucht, anschließend mit Wasser gespült und danach 3 Min. in eine 1,4 g/l Diäthylaminoboran enthaltende wäßrige Lösung getaucht.

Das aktivierte Substrat wurde erneut mit Wasser gespült und mit
35 einem üblichen, stromlos arbeitenden Kupferabscheidungsbad behandelt. Die erhaltene, sehr dünne Kupferschicht wurde danach elektrolytisch mit einem ebenfalls bekannten Kupferabscheidungsbad verstärkt. Die Kupferschicht zeigte eine verbesserte Haftfestigkeit (gemessen nach DIN 53 494) im
40 Vergleich mit Schichten, die unter Verwendung der bekannten kolloiden Lösungen hergestellt wurden.