



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 264 030 A1

4(51) C 25 D 3/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | | |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 25 D / 308 348 2 | (22) | 26.08.87 | (44) | 18.01.89 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

(71) VFB Galvanotechnik Leipzig, Torgauer Straße 76, Leipzig, 7050, DD
 (72) Strauch, Alexander, Dr., DD; Striegler, Claus, Dr., DD; Vieweger, Ulrich, Dr., DD; Runge, Martina, DD; Stoitschev, Dimitar, Dr., BG; Vitanova, I'ka, Dipl.-Ing., BG; Stantschev, Stefan, Dipl.-Chem., BG; Posharliev, Iwan, Dr., BG; Raschkow, Stefan, Dr., BG

(54) **Elektrolyt zur Abscheidung von Glanzkupferschichten mit erhöhter Mikrohärt**

(55) Glanzkupferschichten, Kupferelektrolyt, mechanisch-physikalische Eigenschaften, Mikrohärt, Polyazo-N,N'-Diethylsaffranin, Na-salz der Dithio-bis-methansulfonsäure, Polypropylenglykol, Polyethylenglykol
 (57) Die Erfindung betrifft einen Elektrolyten zur Abscheidung von Glanzkupferschichten mit hoher Mikrohärt, die durch spezifische mechanisch-physikalische Eigenschaften gekennzeichnet sind. Charakteristisch ist die 2 bis 2,5fach höhere Mikrohärt, die über einen Zeitraum von 6-12 Monaten und länger konstant bleibt. Diese Eigenschaften gewährleisten die Anwendung der Schichten für funktionelle Zwecke, z. B. für Druckzylinder in der Polygraphie und Textilindustrie und bei der Herstellung von Hohlleitern. Diese funktionellen Eigenschaften werden erfindungsgemäß dadurch erzeugt, daß einem Grundelektrolyten Polyazo-N,N'-Diethylsaffranin, Na-salz der Dithio-bis-methansulfonsäure und ein Gemisch von Polypropylenglykol und Polyethylenglykol zugegeben wird.

Erfindungsansprüche:

1. Elektrolyt zur Abscheidung von Glanzkupferschichten mit hoher Mikrohärtigkeit, die über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten konstant bleibt, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem Grundelektrolyten aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 und NaCl als Zusatz Polyazo-N,N-Diethylsaffranin, Na-Salz der Dithio-bis-methansulfonsäure und in einem Mischungsverhältnis von 100:1 bis 5:1 Polypropylenglykol (MG 620) und Polyethylenglykol (MG 4000 bis 1 500 000) zugegeben wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß 4,2 bis 4,8 mg/l Polyazo-N,N'-Diethylsaffranin, 4,5 bis 5,1 mg/l Na-Salz der Dithio-bis-methansulfonsäure und 30 bis 60 mg/l der Mischung aus Polypropylenglykol und Polyethylenglykol zugegeben wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung von Glanzkupferschichten, die durch spezifische mechanisch-physikalische Eigenschaften gekennzeichnet sind. Charakteristisch ist die 2- bis 2,5fach höhere Mikrohärtigkeit, die über einen Zeitraum von 6 bis 12 Monaten und länger konstant bleibt. Diese Eigenschaften gewährleisten die Anwendung der Schichten für funktionelle Zwecke.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Es sind verschiedene Kupferelektrolyte zur Abscheidung von Kupferschichten mit bestimmten physikalisch-mechanischen Eigenschaften bekannt. Am häufigsten sind Elektrolyte für dekorative Zwecke, deren Schichten sich durch hohen Glanz und gute Einebnung auszeichnen. In Verbindung mit der verstärkten Anwendung von Kupferschichten auf dem Gebiete der Elektrotechnik/Elektronik wurde in den letzten Jahren besonderer Wert auf Duktilität, geringe innere Spannungen und gute Streufähigkeit gelegt. Eine besondere Stellung in der Galvanotechnik nehmen funktionelle Kupferelektrolyte ein, die in bezug auf die abgeschiedenen Schichtdicken mit Verfahren für Galvanoplastik vergleichbar sind. Solche Elektrolyte dienen zur Abscheidung von Kupferschichten auf Druckzylindern der Polygraphie und Textilindustrie, der Herstellung verschiedener Arten von Hohlleitern u. ä.

Eine spezielle Forderung an die Kupferschichten, die auf Tiefdruckzylindern für die Polygraphie oder die Textilindustrie abgeschieden werden, ist die hohe Härte, die im Falle der elektronischen Gravur $\text{HV}_{80} = 175 \text{ kp/mm}^2$ betragen soll. Es ist z. B. ein Elektrolyt aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 und NaCl bekannt, dem eine Mischung aus Poly-N,N'-diethylsaffranin mit einer Endgruppe Dimethyl-poly-N,N'-diethylsaffranin, Polyethylenglykol und 3,3'-Dithiobis-propansulfonsäure zugesetzt wird. Dieser Elektrolyt erlaubt die Abscheidung von Kupferschichten die den Anforderungen an Glanz, Einebnung, innere Spannungen, Mikrohärtigkeit und Abriebfestigkeit für den Tiefdruck entsprechen. Ein Nachteil dieser Elektrolyte ist, daß die gewünschte Mikrohärtigkeit nur über den Zeitraum einiger Tage gehalten werden kann und danach als Folge von Rekristallisations- und Relaxationsprozessen die Mikrohärtigkeit auf unzulässige Werte von $\text{HV}_{80} = 125$ bis 135 kp/mm^2 absinkt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Erzeugung von Kupferschichten die den Einsatz der elektronischen Gravur in der graphischen Industrie möglich machen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Elektrolyten zu entwickeln, der die Abscheidung glänzender, eingebneter, harter und abriebfester Kupferschichten erlaubt und deren Mikrohärtigkeit im Laufe von 6 bis 12 Monaten nicht unter Werte von $\text{HV}_{80} = 175$ bis 180 kp/mm^2 absinkt.

Entsprechend der Erfindung wird diese Aufgabe durch die Verwendung eines Elektrolyten folgender Zusammensetzung gelöst:

| | |
|---------------------------------------------|-------------------|
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: | 190 bis 220 g/l |
| H_2SO_4 : | 15 bis 30 g/l |
| NaCl : | 0,03 bis 0,05 g/l |

In diesem Elektrolyten soll die Konzentration der Schwefelsäure vorzugsweise 15 bis 30 g/l betragen. Als Zusätze werden erfindungsgemäß verwendet:

| | |
|-------------------------------------------|------------------|
| Polyazo-N,N'-Diethylsaffranin: | 4,2 bis 4,8 mg/l |
| Na-Salz der Dithio-bis-methansulfonsäure: | 4,5 bis 5,1 mg/l |

Polypropylenglykol PPG (MG 620)
 und Polyethylenglykol PEG
 (MG 4 000 bis 1 500 000) in einem
 Mischungsverhältnis von 100:1
 bis 5:1: 30 bis 60 mg/l

Der Vorteil der Erfindung besteht in der Möglichkeit der Abscheidung hochqualitativer Überzüge, die auch der Forderung einer konstanten Mikrohärtigkeit über einen Zeitraum von 6 bis 12 Monaten entspricht.

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen demonstriert:

Beispiel 1:

Die Abscheidung von Glanzkupfer mit einer Schichtdicke von 120 bis 150 µm auf Tiefdruckzylindern für die Polygraphie erfolgt aus einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung:

| | |
|-------------------------------------------------------------|----------------------|
| CuSO ₄ · 5 H ₂ O: | 205 g/l |
| H ₂ SO ₄ : | 20 g/l |
| NaCl: | 30 mg/l |
| Polyazo-N,N'-Diethylsafranin- poly-N,N'-Diethylsafranin: | 4,2 mg/l |
| Na-Salz der Dithio-bis- methansulfonsäure: | 4,5 mg/l |
| Polypropylen-Polyethylenglykol (PPG/PEG): | 30 mg/l |
| Temperatur: | 23°C |
| Drehzahl: | 60 U/min |
| Katodische Stromdichte: | 12 A/dm ² |
| Anodische Stromdichte: | 5 A/dm ² |
| Phosphorlegierte Knüppelanoden: | 0,04 bis 0,07 % P |

Mit diesem Elektrolyten werden Glanzkupferschichten abgeschieden, deren Mikrohärtigkeit von 190 HV₈₀ über einen Zeitraum von 8 Monaten konstant blieb.

Beispiel 2:

Die Abscheidung der Glanzkupferschichten mit 500 bis 700 µm auf Druckzylindern für die Textilindustrie und andere Anwendungszwecke erfolgt aus einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung:

| | |
|-------------------------------------------------------------|----------|
| CuSO ₄ · 5 H ₂ O: | 220 g/l |
| H ₂ SO ₄ : | 30 g/l |
| NaCl: | 0,05 g/l |
| Polyazo-N,N'-Diethylsafranin- poly-N,N'-Diethylsafranin: | 4,6 mg/l |
| Na-Salz der Dithio-bis-methan- sulfonsäure: | 4,9 mg/l |
| PPG/PEG: | 50 mg/l |

Mit diesem Elektrolyten wurden Glanzkupferschichten abgeschieden, deren Mikrohärtigkeit von 210 HV₈₀ über einen Zeitraum von 9 Monaten konstant blieb.