



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 650 278 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 25 D 3/38

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	1893/82	㉗ Inhaber:	Hooker Chemicals & Plastics Corp., Warren/MI (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	26.03.1982		
㉓ Priorität(en):	26.03.1981 US 247577	㉘ Erfinder:	Mayer, Linda Jean (-Miller), Denville/NJ (US) Barbieri, Stephen Christopher, Rutherford/NJ (US)
㉔ Patent erteilt:	15.07.1985		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.07.1985	㉙ Vertreter:	Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Wässriger, saurer, kupferhaltiger Elektrolyt.**

⑤⑦ Der Elektrolyt enthält Kupfer zur elektrolytischen Ablagerung einem Substrat und ausserdem ein Glanz- und Egalisiersystem aus mindestens je einer der nachstehenden, im Elektrolyt löslichen Komponenten: a) ein substituiertes Phthalocyaninradikal, b) ein Addukt eines tertiären Alkylamins an Polyepichlorhydrin, c) eine organische zweiwertige Schwefelverbindung, d) ein Reaktionsprodukt von Polyäthylenimin und einem Alkylierungsmittel, das den Stickstoff des Polyäthylenimins unter Bildung von quaternärem Stickstoff alkyliert. Weiterhin kann als weitere Komponente e) mindestens eine im Elektrolyt lösliche Polyätherverbindung als zusätzliches Glanzmittel enthalten sein. Der Elektrolyt ergibt glänzende, gleichmässige, duktile, elektrolytische Ablagerungen von Kupfer und ist besonders geeignet für die Kupferplattierung von Platten für gedruckte elektronische Schaltungen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wässriger, saurer Elektrolyt mit einem zur elektrolytischen Ablagerung von Kupfer auf einem Substrat genügend hohen Kupfergehalt, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt ausserdem einen zur Erzeugung einer glänzenden und gleichmässigen Kupferablagerung genügend hohen Mengenanteil eines Glanz- und Egalisiersystems in Form eines Gemisches von mindestens je einer der nachstehenden, im Elektrolyt löslichen Komponenten enthält:

- a) ein substituiertes Phthalocyaninradikal,
- b) ein Addukt eines tertiären Alkylamins und Polyepichlorhydrin,
- c) eine organische, zweiwertige Schwefelverbindung,
- d) ein Reaktionsprodukt von Polyäthylenimin mit einem Alkylierungsmittel, das den Stickstoff des Polyäthylenimins unter Bildung von quaternärem Stickstoff alkyliert und aus der Gruppe von Benzylchlorid, Allylbromid, Propansulton und Dimethylsulfat ausgewählt ist.

2. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glanz- und Egalisiersystem eine weitere, im Elektrolyt lösliche Komponente:

- e) mindestens eine Polyätherverbindung als zusätzliches Glanzmittel, enthält.

3. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) die Formel $Pc-(X)_n$ aufweist, worin Pc ein Phthalocyaninradikal, X eine Gruppe der Formel $-SO_2NR_2$, $-SO_3M$ oder $-CH_2SC(NR_2)_2^+ Y^-$, wobei R für Wasserstoff, Alkyl mit 1-6 C-Atomen, Aryl mit 6 C-Atomen, Aralkyl mit 6 C-Atomen im Arylrest und 1-6 C-Atomen im Alkylrest, eine heterozyklische Gruppe mit 2-5 C-Atomen und mindestens einem Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom und mindestens einer Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe oder für eine ebensolche heterozyklische Gruppe, die ausserdem 1-5 Amino-, Hydroxy-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppe(n) enthält, M für Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium oder Magnesium, und Y für Halogen oder Alkylsulfat mit 1-4 C-Atomen im Alkylrest stehen, und n eine Zahl von 1-6 bedeuten, und dass die Komponente a) eine Löslichkeit im Elektrolyt von mindestens 0,1 mg/l aufweist.

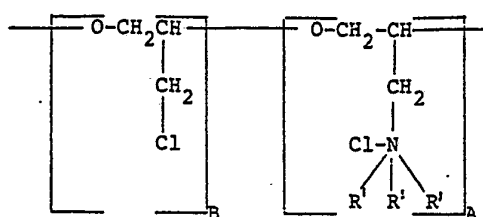
4. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ein metallfreies Radikal ist.

5. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ein stabiles, metallhaltiges Phthalocyaninradikal ist.

6. Elektrolyt nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ein zwei- oder dreiwertiges Metall aus der Gruppe von Kobalt, Nickel, Chrom, Eisen, Kupfer oder einem Gemisch von solchen Metallen, vorzugsweise Kupfer, enthält.

7. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er die Komponente a) in einem Mengenanteil von 0,1 mg/l bis zu 10 g/l, vorzugsweise 2-60 mg/l, enthält.

8. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) die Formel



aufweist, worin R' gleich oder verschieden Methyl oder Äthyl bedeutet, und A und B ganze Zahlen sind, deren Summe eine ganze Zahl von 4-500 ergibt, wobei das Verhältnis von A:B mindestens 1:5 beträgt.

9. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er die Komponente b) in einem Mengenanteil von 0,6-1000 mg/l, vorzugsweise 3-12 mg/l, enthält.

10. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) eine organische Polysulfidverbindung ist.

11. Elektrolyt nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) die Formel $XR_1-(S)_nR_2SO_3H$ oder $XR_1-(S)_nR_2PO_3H$ aufweist, worin R₁ und R₂ gleich oder verschieden Alkylen mit 1-6 C-Atomen, X Wasserstoff, SO₃H oder PO₃H und n eine ganze Zahl von 2-5 bedeuten.

12. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er die Komponente c) in einem Mengenanteil von 0,0005-1 g/l, vorzugsweise 15-60 mg/l, enthält.

13. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente d) Polybenzyläthylenimin ist.

14. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er die Komponente d) in einem Mengenanteil von 0,1-50 mg/l, vorzugsweise 0,75-3 mg/l, enthält.

15. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 2-14, dadurch gekennzeichnet, dass er die Komponente e) in einem Mengenanteil von bis zu 5 g/l, vorzugsweise 10-40 mg/l, enthält.

16. Verwendung eines Elektrolyts nach Anspruch 1 zur elektrolytischen Ablagerung einer glänzenden Kupferplattierung auf einem Substrat bei einer Elektrolyt-Temperatur im Bereich von 15-50 °C.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen wässrigen, sauren Elektrolyt mit einem zur elektrolytischen Ablagerung von Kupfer auf einem Substrat genügend hohen Kupfergehalt und auf dessen Verwendung zur elektrolytischen Ablagerung einer glänzenden Kupferplattierung, vorzugsweise aus Elektroplattierungsbädern, die das Kupfer in Form von Sulfat oder Fluorborat enthalten. Spezifisch bezieht sich die Erfindung auf einen Elektrolyt, der ein neues Glanz- und Egalisiersystem in Form eines Gemisches ausgewählter Verbindungen enthält, um die Herstellung glänzender, duktiler, gleichmässiger Kupferablagerungen mit gutem Glanz auch in Vertiefungen auf Metallsubstraten, insbesondere Platten für gedruckte Schaltungen, in einem weiten Bereich von Badkonzentrationen und Betriebsstromdichten zu ermöglichen.

Für die elektrolytische Ablagerung von glänzenden, gleichmässigen, duktilen Kupferplattierungen aus wässrigen, sauren Kupfer-Elektroplattierungsbädern wurden bisher eine Anzahl verschiedener Zubereitungen und Methoden unter Verwendung von verschiedenen Hilfsmitteln verwendet oder vorgeschlagen. Typische derartige Verfahren und Zubereitungen des Standes der Technik sind beispielsweise beschrieben in den US-PS 3 267 010, 3 328 273, 3 770 598 und 4 110 176 sowie in der US-Patentanmeldung 122 204. Nach der US-PS 3 267 010 wurde gefunden, dass glänzende, gleichmässige und duktile Kupferablagerungen erhältlich sind aus einem wässrigen, sauren Kupfer-Elektroplattierungsbad, dem ein im Bad lösliches Polymer von 1,3-Dioxolan, vorzugsweise in Kombination mit zusätzlichen Glanzmitteln, wie organischen Sulfidverbindungen, zugesetzt werden, erhältlich sind. in der US-PS

3 328 273 ist die Verwendung einer im Bad löslichen Polyätherverbindung mit mindestens 6 C-Atomen als Glanzmittel, vorzugsweise in Kombination mit aliphatischen Polysulfidverbindungen, beschrieben. In der US-PS 3 770 598 ist die Verwendung eines im Bad löslichen Reaktionsproduktes von Polyäthylenimin und einem quaternären Stickstoff erzeugenden Alkylierungsmittel als Glanzmittel, vorzugsweise in Kombination mit aliphatischen Polysulfiden, organischen Sulfiden und/oder Polyätherverbindungen, beschrieben. In der US-PS 4 110 176 ist die Verwendung eines im Bad löslichen Poly(alkanol-quaternären-ammoniumsalzes) als Glanzmittel, das durch Reaktion eines Polyalkylenimins mit einem Alkylenoxid erhältlich ist, beschrieben. In der US-Patentanmeldung 122 204 ist die Verwendung eines substituierten Phthalocyaninradikals als Glanzmittel in sauren Kupferplattierungsbädern, vorzugsweise in Kombination mit sekundären, zusätzlichen Glanzmitteln, beschrieben.

Obwohl die im genannten Stand der Technik beschriebenen Zubereitungen und Methoden hervorragend glänzende, duktile und gleichmässige Kupferablagerungen ergeben, traten einige Schwierigkeiten in der Erzielung gleichmässiger Beläge auf, Unvollkommenheiten in den Löchern von Platten für gedruckte Schaltungen einschliesslich vertiefter Bereiche niedriger Stromdichte.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Elektrolyt aufzuzeigen, der besonders geeignet ist für die Kupferplattierung von Platten für gedruckte elektronische Schaltungen und glänzende, gleichmässige, duktile Ablagerungen ergibt und die unerwartete, spezielle Fähigkeit aufweist, gleichmässige Ablagerungen auch über Unvollkommenheiten in den Öffnungen derartiger Platten für gedruckte Schaltungen zu ergeben.

Diese Aufgabe wird durch den erfindungsgemässen, im Patentanspruch 1 definierten Elektrolyt gelöst, der ein neues Glanz- und Egalisiersystem enthält.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Elektrolyts, der noch weitere Verbesserungen der Gleichmässigkeit und des Glanzes der Kupferablagerung ermöglicht, ist im Patentanspruch 2 definiert. Der erfindungsgemässe Elektrolyt kann in einem Temperaturbereich von 10–50 °C, bei einer Stromdichte im Bereich von 0,05–40 A/dm² betrieben werden.

Im nachstehenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beispielsweise erläutert.

Der erfindungsgemässe Elektrolyt enthält das Kupfer in der Regel in Form des Sulfats oder Fluorborats. In Übereinstimmung mit konventioneller Praxis enthalten wässrige Kupfersulfatbäder üblicherweise 180–250 g/l Kupfersulfat und 30–80 g/l Schwefelsäure und wässrige Kupfer-fluorboratbäder 150–600 g/l Kupfer-fluorborat und bis zu 60 g/l Fluorborsäure. Es wurde gefunden, dass wässrige, saure Plattierungsbäder der vorstehend genannten Art, welche das Glanz- und Egalisiersystem nach der Erfindung enthalten, unter Bedingungen von hohem Säure- und niedrigem Kupfergehalt betrieben werden können. Demzufolge werden sogar dann, wenn derartige Bäder so wenig wie etwa 7,5 g/l Kupfer und so viel wie 350 g/l Schwefelsäure oder Fluorborsäure enthalten, trotzdem noch gute Plattierungsergebnisse erhalten.

Der erfindungsgemässe Elektrolyt wird zweckmässig bei einer Stromdichte im Bereich von 1–10 A/dm² betrieben, obwohl unter zweckmässigen Bedingungen eine Stromdichte im Bereich von 0,05–40 A/dm² zum Einsatz gelangen kann.

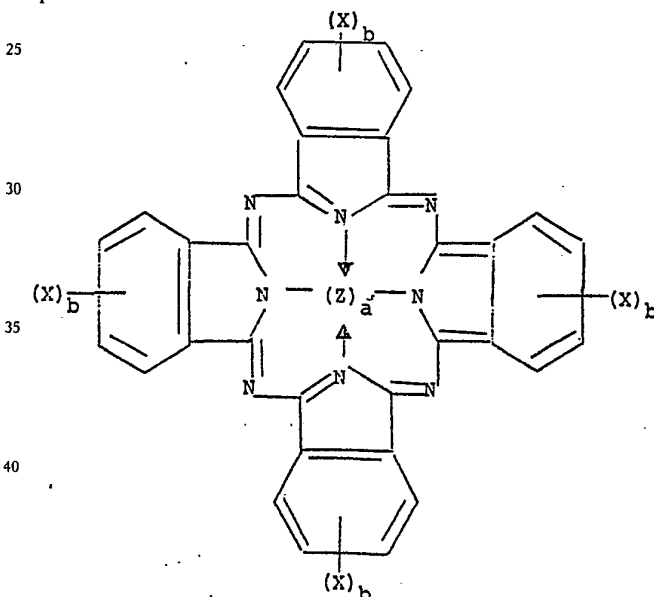
Vorzugsweise liegt die Stromdichte im Bereich von 1–5 A/dm². Bei Plattierung unter hoher Badbewegung kann auch eine höhere Stromdichte von bis zu etwa 40 A/dm² zum Einsatz gelangen, wobei das Bad zweckmässig mittels Luftstrahl, Kathodenstab und/oder Badströmung bewegt wird.

Im Betrieb kann eine Badtemperatur im Bereich von 15–50 °C zum Einsatz gelangen, wobei ein Temperaturbereich von 21–36 °C typisch ist.

Zweckmässig enthält das saure, wässrige Bad Halogenidionen, wie Chlorid- und/oder Bromid-anionen, in einem Mengenanteil von nicht mehr als 0,5 g/l.

Zweckmässige Ausführungsformen und Mengenanteile der Komponente a) sind in den Patentansprüchen 3–7 definiert. Der erfindungsgemässe Elektrolyt kann als Komponente a) eine oder mehrere der beschriebenen Phthalocyaninverbindungen mit gleichen oder unterschiedlichen Metallen der angeführten Gruppe enthalten.

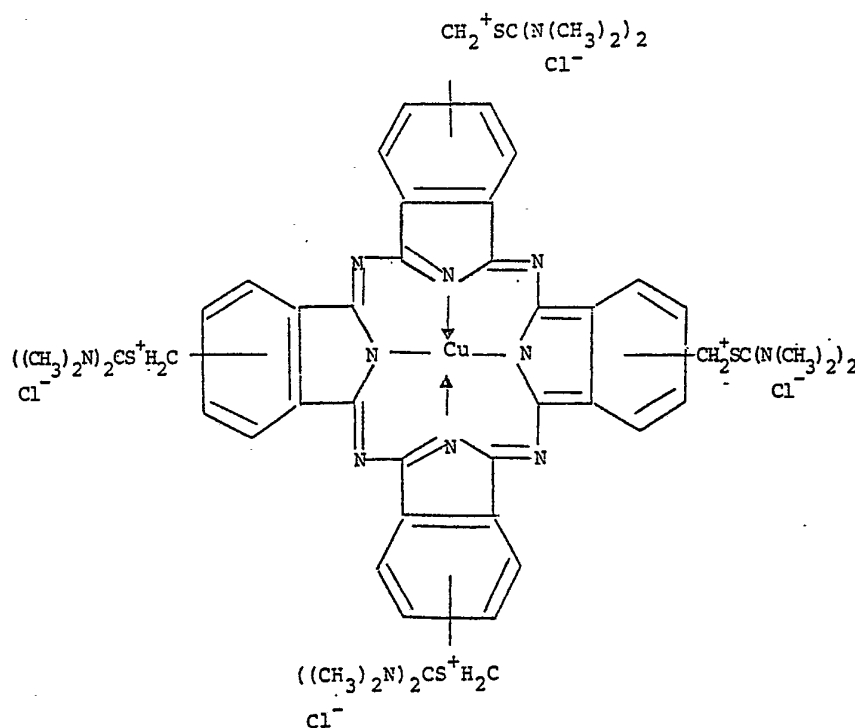
Eine für die Komponente a) bevorzugte Verbindung entspricht der Formel



worin X die angegebene Bedeutung hat, Z für Ni, Co, Cr, Fe oder Cu steht und a null oder 1 und b null oder 2 mit der Massnahme bedeuten, dass die Anzahl Substituenten X insgesamt 1–6 beträgt.

Phthalocyaninverbindungen der vorstehenden Formel und deren Herstellung sind dem Fachmann wohlbekannt. Beispielhaft dafür ist der Rückblick in «Rodds Chemical Carbon Compounds», 2. Aufl., 1977, Bd. 4B, S. 334–339, und unter «Colour Index» Nr. 74 280 der «Society of Dyers and Colourers», Grossbritannien, unter den dort angeführten Referenzen.

Eine besonders bevorzugte Phthalocyaninverbindung, die unter die vorstehende Formel fällt, ist Alcianblau der Formel



Alcianblau ist erhältlich durch Reaktion von Kupferphthalocyanin mit Formaldehyd in Gegenwart von AlCl_3 und HCl und Reaktion des erhaltenen Produktes mit N-Tetra-Methylthioharnstoff.

Der Gehalt an Phthalocyanin-Glanzmittel ergibt verbesserte Egalisierung und verbesserten Glanz des elektrolytisch abgelagerten Kupfers, insbesondere in elektroplattierten vertieften Bereichen.

Eine Ausführungsform und zweckmässige Mengenanteile der Komponente b) sind in den Patentansprüchen 8 und 9 definiert.

Die polyquaternären Amine der im Patentanspruch 8 angegebenen Formel können ein Molekulargewicht im Bereich von 600–100 000 aufweisen und werden so ausgewählt, dass sie im wässrigen, sauren Elektrolyt löslich sind. Derartige quaternäre Addukte von Polyepichlorhydrin und tertiären Alkylaminen können zweckmässig hergestellt werden durch Kontaktierung eines Polyepichlorhydrins mit einer Lösung eines tertiären Alkylamins in einem Lösungsmittel bei 50–120 °C, vorzugsweise etwa 100 °C. Hierfür geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Wasser und Alkohol und die Reaktion wird vorzugsweise unter heftigem Rühren während 2–8 h oder mehr ausgeführt. Bei Verwendung von Aminen die, wie beispielsweise Trimethylamin, relativ stark flüchtig sind, wird die Reaktion zweckmässig in einem geschlossenen Behälter, beispielsweise einem Autoclav, unter Druck ausgeführt. Andererseits kann die Reaktion bei Verwendung von Aminen mit höherem Siedepunkt, beispielsweise Triäthylamin, bei normalem Atmosphärendruck unter Rückfluss ausgeführt werden. In jedem Fall kann das quaternäre Addukt aus dem Reaktionsgemisch durch Abdestillieren des Lösungsmittels und von allfällig unreaktiertem Amin abgeschieden werden.

Die Herstellung und Eigenschaften derartiger quaternärer Addukte sind ausführlich beschrieben in der US-PS 3 320 317, auf welche hier hinsichtlich weiterer Einzelheiten über im erfindungsgemässen Elektrolyt verwendbare derartige Produkte Bezug genommen wird.

Die Komponente c) umfasst organische, zweiwertige Schwefelverbindungen einschliesslich sulfonierter oder

phosphonierter organischer Sulfide, d.h. organische Sulfidverbindungen mit mindestens einer Sulfon- oder Phosphonsäuregruppe. Diese organischen Sulfidverbindungen mit Sulfon- oder Phosphonsäuregruppen können auch durch weitere Gruppen oder Atome, wie Methyl, Chlor, Brom, Methoxy, Äthoxy, Carboxy, Hydroxy, am Molekül, insbesondere an den aromatischen und heterocyclischen Sulfid-sulfon- oder phosphonsäuren, weiterhin substituiert sein. Diese organischen Sulfidverbindungen können in Form der freien Säuren, der Alkalimetallsalze, organischen Amminsalze oder dergleichen zum Einsatz gelangen. Spezifische Beispiele von sulfonierten organischen Sulfiden, die eingesetzt werden können, sind die in Tabelle I der US-PS 3 267 010 und in Tabelle III der US-PS 4 181 582 beschriebenen wie auch deren Phosphonsäurederivate. Andere geeignete organische, zweiwertige Schwefelverbindungen, sind beispielsweise $\text{HO}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{PO}_3\text{H}$, wie auch Mercaptane, Thiocarbamate, Thiolcarbamate, Thioxanthate und Thiocarbonate, die mindestens eine Sulfon- oder Phosphonsäuregruppe enthalten.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von organischen, zweiwertigen Schwefelverbindungen sind die organischen Polysulfidverbindungen. Derartige Polysulfidverbindungen können die Formel $\text{XR}_1-(\text{S})_n\text{R}_2\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{XR}_1-(\text{S})_n\text{R}_2\text{PO}_3\text{H}$ aufweisen, worin R_1 und R_2 gleich oder verschiedenen Alkylen mit 1–6 C-Atomen, X Wasserstoff, SO_3H oder PO_3H , und n eine ganze Zahl von 2–5 bedeuten. Diese organischen, zweiwertigen Schwefelverbindungen sind aliphatische Polysulfide, in denen mindestens zwei zweiwertige Schwefelatome benachbart sind, und das Molekül eine oder zwei endständige Sulfon- oder Phosphonsäuregruppe(n) aufweist. Der Alkylrest des Moleküls kann mit Gruppen oder Atomen, wie Methyl, Äthyl, Chlor, Brom, Äthoxy, Hydroxy und dergleichen, substituiert sein. Diese Verbindungen können in Form der freien Säure oder eines Alkalimetall- oder Amminsalzes zum Einsatz gelangen. Spezifische Beispiele solcher organischer Polysulfidverbindungen sind in Tabelle I, Kolonne 2 der US-PS 3 328 273 beschrieben und geeignet sind auch deren Phosphonsäurederivate.

Zweckmässige Mengenanteile der Komponente c) im

erfindungsgemässen Elektrolyt sind im Patentanspruch 12 angeführt.

Ein als Komponente d) im erfindungsgemässen Elektrolyt besonders befriedigendes Reaktionsprodukt ist dasjenige von Polyäthylenimin mit Benzylchlorid. Bevorzugte Mengenanteile dieser Komponente d) sind im Patentanspruch 14 angeführt.

Das im erfindungsgemässen Elektrolyt als Komponente d) eingesetzte Reaktionsprodukt, Verfahren zu dessen Synthese und zweckentsprechende Alkylierungsmittel sind eingehend erläutert in der US-PS 3 770 598, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird und auf welche auch weiterhin Bezug genommen wird hinsichtlich zusätzlicher Einzelheiten von befriedigenden Reaktionsprodukten für den Einsatz im erfindungsgemässen Elektrolyt.

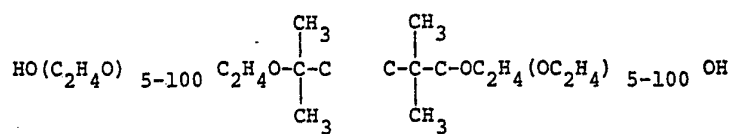
Es wurde auch gefunden, dass es gegebenenfalls vorteilhaft ist, dem erfindungsgemässen Elektrolyt als weitere Komponente e) ein zusätzliches Glanzmittel in Form einer im Elektrolyt löslichen Polyätherverbindung beizufügen, um die Eigenschaften der elektrolytischen Kupferablagerung weiterhin zu verbessern. Hierzu bestgeeignete Polyäther sind solche mit mindestens 6 Äthersauerstoffatomen und einem Molekulargewicht von 150 bis 1 Mio. Von der zahlreichen verwendbaren Polyätherverbindungen wurden hervorragende Resultate erzielt mit Polypropylen- und -äthylen-glykonen sowie Mischungen davon, mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 600–4000, sowie mit alkoxylierten aromatischen Alkoholen mit einem Molekulargewicht von 300–2500. Beispiele der zahlreichen bevorzugten Polyätherverbindungen,

die im erfindungsgemässen Elektrolyt zusätzlich eingesetzt werden können, sind nachstehend in Tabelle I angeführt. Der Mengenanteil der zusätzlichen Komponente e) im erfindungsgemässen Elektrolyt liegt beispielsweise im Bereich von 0,001–5 g/l, wobei Mengenanteile der unteren Grenze im allgemeinen für die Polyäther mit höherem Molekulargewicht zum Einsatz gelangen. Typisch liegt der Mengenanteil derartiger Polyäther in einem Bereich von 10–40 mg/l.

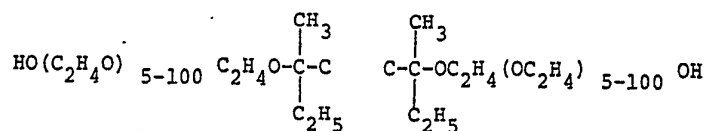
Tabelle I

Polyäther

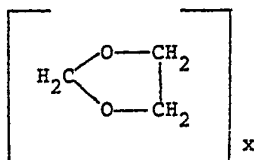
1. Polyäthylenglykole mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 400–1 Mio.
2. Äthoxylierte Naphthole mit 5–45 mol Äthylenoxidgruppen.
3. Propoxylierte Naphthole mit 5–25 mol Propylenoxidgruppen.
4. Äthoxyliertes Nonylphenol mit 5–30 mol Äthylenoxidgruppen.
5. Polypropylenglykole mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 350–1000.
6. Blockcopolymere von Polyoxyäthylen- und Polyoxypropylenglykolen mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 350–250 000.
7. Äthoxylierte Phenole mit 5–100 mol Äthylenoxidgruppen.
8. Propoxylierte Phenole mit 5–25 mol Propylenoxidgruppen.
9. Verbindungen der Formel



10. Verbindungen der Formel



11. Verbindungen der Formel



worin x eine Zahl von 4–375 bedeutet und deren durchschnittliches Molekulargewicht 320–30 000 beträgt.

In den nachstehenden Beispielen werden Ausführungsformen der Erfindung eingehend erläutert.

Beispiel 1

Aus den nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen wurde eine für die Kupferplattierung von Platten für gedruckte elektronische Schaltungen besonders befriedigende Ausführungsform des erfindungsgemässen Elektrolyts hergestellt:

Komponente	Konzentrationsbereich
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	60–75 g/l
H_2SO_4	150–225 g/l
Cl^-	20–100 mg/l
«Basic blue C.I. 33,1»*	
Quaternisiertes Polyepichlorhydrin	5–14 mg/l
Zweiwertige Schwefelverbindung	26–63 mg/l
Polybenzyläthylenimin	1,5–3 mg/l
Polyäther	15–40 mg/l

Im vorstehenden Elektrolyt wurden die Chloridionen mittels Salzsäure eingeführt, als Polyätherverbindung «Carbowax» 4000 und als zweiwertige Schwefelverbindung eine solche der Formel $\text{NaSO}_3(\text{CH}_3)_2\text{--S--S--}(\text{CH}_3)_2\text{--SO}_3\text{--Na}$, verwendet.

Ein wässriges, die angegebenen Komponenten in den angeführten Konzentrationsbereichen enthaltendes Bad ergab in einem Bereich der Stromdichte von 1–5 A/dm², ins-

besondere befriedigend bei 3 A/dm² glänzende, gleichmässige und duktile Kupferablagerungen. Derartige Kupferablagerungen zeigen die besondere Fähigkeit, sich über Unvollkommenheiten in den Bohrungen der Platten für gedruckte Schaltungen in gleichmässiger Schichtdicke abzulagern.

Beispiel 2

Es wurde ein wässriger Elektrolyt, enthaltend die nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen hergestellt:

Komponente	Konzentrationsbereich
CuSO ₄ · 5H ₂ O	67,5 g/l
H ₂ SO ₄	172,5 g/l
Cl ⁻	70 mg/l
«Basic blue C.I. 33,1»*	
Quaternisiertes Polyepichlorhydrin	6 mg/l
Zweiwertige Schwefelverbindung	32 mg/l
Polybenzyläthylenimin	1,5 mg/l
«Carbowax» 4000	20 mg/l

* «Basic blue C.I. 33,1» ist der Phthalocyaninfarbstoff: Kupferphthalocyanin-tris-(sulfon-dimethylamino-propylamid) der ICI Ltd.

Eine Platte von 5 × 5 cm für eine gedruckte Schaltung wurde gereinigt, entfettet und mit Wasser gespült und danach im vorstehenden Elektrolytbad durch Eintauchen während einer Zeitdauer von 30 min bei einer Stromdichte von 3 A/

25 dm² bei 22 °C unter Verwendung von Luftstrahlbewegung plattiert. Die erhaltene, kupferplattierte Platte zeigte eine glänzende Kupferablagerung guter Gleichmässigkeit und Duktilität.