



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01817680.1

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1314839C

[22] 申请日 2001.10.10 [21] 申请号 01817680.1

[30] 优先权

[32] 2000.10.19 [33] DE [31] 10052987.9

[32] 2000.11.22 [33] DE [31] 10058896.4

[86] 国际申请 PCT/EP2001/011734 2001.10.10

[87] 国际公布 WO2002/033153 英 2002.4.25

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.21

[73] 专利权人 埃托特克德国有限公司

地址 德国柏林

[72] 发明人 贡萨洛·乌鲁蒂亚-德迈松

斯特凡·克雷奇默尔 格尔德·森格

托尔斯滕·罗斯 托尔斯滕·屈斯纳

[56] 参考文献

JP49028571B 1974.7.27

US5328589A 1994.7.12

SU1158621A 1985.5.30

US5433840A 1995.7.18

EO0137397A 1985.4.17

审查员 郑金

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

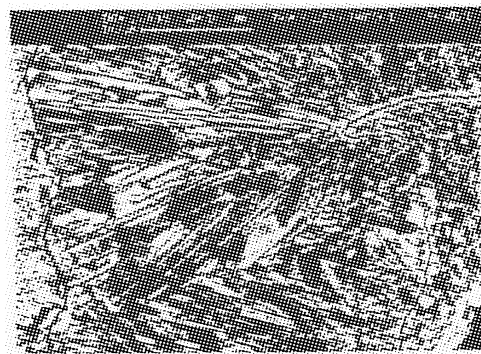
权利要求书 8 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称

沉积无光泽铜镀层的铜浴及方法

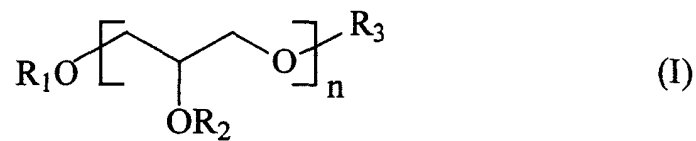
[57] 摘要

制造印刷电路板时，要求有机保护涂层紧密粘着于铜表面上。因此，无光泽铜层优于有光泽镀层。本发明的浴用于沉积无光泽铜层，并且具有在平均阴极电流密度下在极窄的孔内可沉积足够镀层厚度的铜层的额外优良性能。为此目的，该浴含有至少一种选自于以下组中的聚甘油化合物：聚(1,2,3-丙三醇)、聚(2,3-环氧-1-丙醇)及其衍生物。



1、一种沉积无光泽铜层的电解镀铜浴，其包括至少一种选自于以下组中的聚甘油化合物：聚（1,2,3-丙三醇）、聚（2,3-环氧-1-丙醇）及其衍生物。

2、如权利要求 1 的电解镀铜浴，其中所述至少一种聚甘油化合物具有以下通式 I：

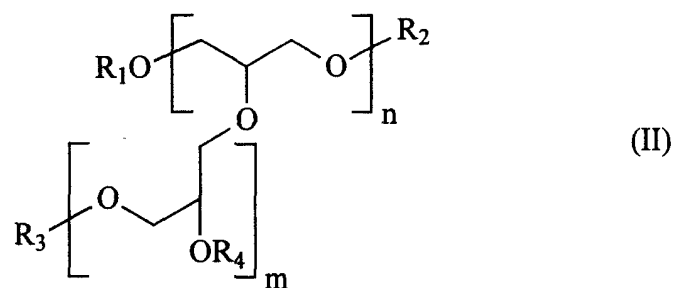


其中，

n 为 >1 的整数以及

R₁、R₂ 及 R₃ 为相同或不同的，且选自于以下组中：H、烷基、酰基、苯基及苄基。

3、如权利要求 1 的电解镀铜浴，其中所述至少一种聚甘油化合物具有以下通式 II：



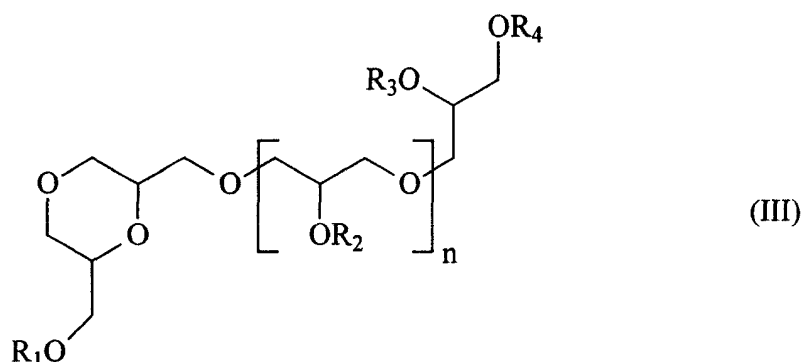
其中，

n 为 >0 的整数，

m 为 >0 的整数以及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为相同或不同的，且选自于以下组中：H、烷基、酰基、苯基及苄基。

4、如权利要求 1 的电解镀铜浴，其中所述至少一种聚甘油化合物具有以下通式 III：



其中

n 为 >0 的整数以及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为相同或不同的，且选自于以下组中：H、烷基、酰基、苯基及苄基。

5、如权利要求 2-4 之一的电解镀铜浴，其中烷基为直链或枝链 C_1-C_{18} 烷基和/或酰基为 R_5-CO ，而 R_5 为直链或枝链 C_1-C_{18} 烷基、苯基或苄基。

6、如权利要求 2-4 之一的电解镀铜浴，其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 A，每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 的至少之一，该混合物 A 含有至少 90 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物，及最多 10 重量%的 $n=3$ 和/或 5 的聚甘油化合物，混合物 A 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 A。

7、如权利要求 5 的电解镀铜浴，其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 A，每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 的至少之一，该混合物 A 含有至少 90 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物，及最多 10 重量%的 $n=3$ 和/或 5 的聚甘油化合物，混合物 A 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 A。

8、如权利要求 6 的电解镀铜浴，其中所述铜浴中聚甘油混合物 A 的浓度为 0.3 克/升—1.3 克/升。

9、如权利要求 2—4 之一的电解镀铜浴，其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 B，每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 的至少之一，该混合物 B 含有至少 40 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物、最多 50 重量%的 $n=2、3$ 和/或 5 的聚甘油化合物以及至多 20 重量% $n=6、7、8$ 和/或 9 的聚甘油化合物，混合物 B 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 B。

10、如权利要求 5 的电解镀铜浴，其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 B，每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 的至少之一，该混合物 B 含有至少 40 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物、最多 50 重量%的 $n=2、3$ 和/或 5 的聚甘油化合物以及至多 20 重量% $n=6、7、8$ 和/或 9 的聚甘油化合物，混合物 B 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 B。

11、如权利要求 9 的电解镀铜浴，其中所述铜浴中聚甘油化合物的混合物 B 的浓度为 0.7 克/升—2.6 克/升。

12、如权利要求 2—4 之一的电解镀铜浴，其中所述铜浴含有至

少两种聚甘油化合物的混合物 C，每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 的至少之一，该混合物 C 含有 30—35 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物、50—60 重量%的 $n=2、3$ 和/或 5 的聚甘油化合物以及 10—15 重量%的 $n\geq 6$ 的聚甘油化合物，混合物 C 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 C。

13、如权利要求 5 的电解镀铜浴，其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 C，每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 的至少之一，该混合物 C 含有 30—35 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物、50—60 重量%的 $n=2、3$ 和/或 5 的聚甘油化合物以及 10—15 重量%的 $n\geq 6$ 的聚甘油化合物，混合物 C 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 C。

14、如权利要求 12 的电解镀铜浴，其中所述铜浴中聚甘油化合物的混合物 C 的浓度为 0.7 克/升—2.6 克/升。

15、如权利要求 2—4 之一的电解镀铜浴，其中所述聚甘油化合物的分子量为 166—6000 克/摩尔。

16、如权利要求 5 的电解镀铜浴，其中所述聚甘油化合物的分子量为 166—6000 克/摩尔。

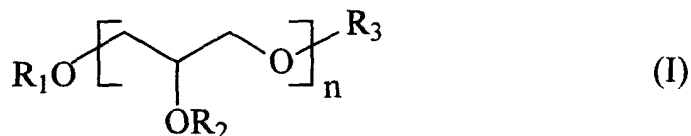
17、一种在工作件表面上电沉积无光泽铜层的方法，其包括以下方法步骤：

- a、提供工作件、至少一个阳极以及电解镀铜浴；
- b、使该工作件表面及该至少一个阳极分别接触镀铜浴；
- c、在该工作件表面与该至少一个阳极之间施加电压，其施加方式

是相对于该至少一个阳极施加阴极极性于该工件；

其中该铜浴含有至少一种选自于以下组中的聚甘油化合物：聚（1,2,3-丙三醇）、聚（2,3-环氧-1-丙醇）及其衍生物。

18、如权利要求 17 的方法，其中所述至少一种聚甘油化合物具有以下通式 I：

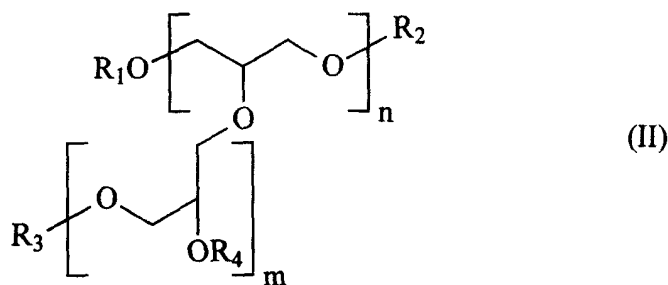


其中

n 为 >1 的整数；以及

R_1 、 R_2 及 R_3 为相同或不同的，且选自于以下组中：H、烷基、酰基、苯基及苄基。

19、如权利要求 17 的方法，其中所述至少一种聚甘油化合物具有以下通式 II：



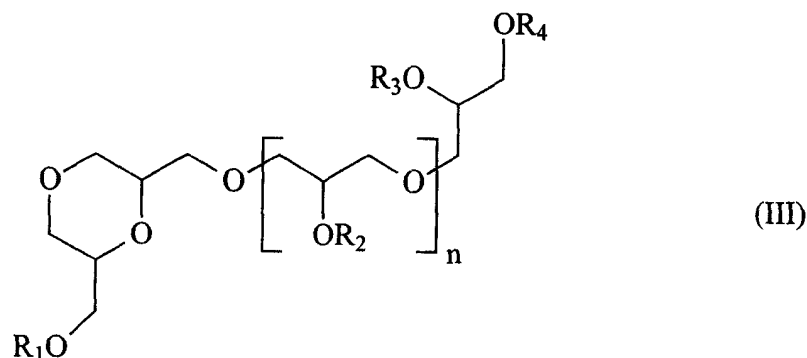
其中，

n 为 >0 的整数；及

m 为 >0 的整数；以及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为相同或不同的，且选自于以下组中：H、烷基、酰基、苯基及苄基。

20、如权利要求 17 的方法，其中所述至少一种聚甘油化合物具有以下通式 III：



其中，

n 为 >0 的整数；以及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为相同或不同的，且选自于以下组中：H、烷基、酰基、苯基及苄基。

21、如权利要求 18—20 之一的方法，其中烷基为直链或枝链 C_1 — C_{18} 烷基和/或酰基为 R_5 -CO，而且 R_5 为直链或枝链 C_1 — C_{18} 烷基、苯基或苄基。

22、如权利要求 18—20 之一的方法，其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 A，每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 中的至少之一，该混合物 A 含有至少 90 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物及最多 10 重量%的 $n=3$ 和/或 5 的聚甘油化合物，混合物 A 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 A。

23、如权利要求 21 的方法，其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 A，每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 中的至少之一，该混合物 A 含有至少 90 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物及最多

10 重量%的 $n=3$ 和/或 5 的聚甘油化合物, 混合物 A 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 A。

24、如权利要求 22 的方法, 其中所述铜浴中聚甘油化合物的混合物 A 的浓度为 0.3 克/升—1.3 克/升。

25、如权利要求 18—20 之一的方法, 其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 B, 每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 的至少之一, 该混合物 B 含有至少 40 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物及最多 50 重量%的 $n=2、3$ 和/或 5 的聚甘油化合物及最多 20 重量%的 $n=6、7、8$ 和/或 9 的聚甘油化合物, 混合物 B 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 B。

26、如权利要求 21 的方法, 其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 B, 每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 的至少之一, 该混合物 B 含有至少 40 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物及最多 50 重量%的 $n=2、3$ 和/或 5 的聚甘油化合物及最多 20 重量%的 $n=6、7、8$ 和/或 9 的聚甘油化合物, 混合物 B 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 B。

27、如权利要求 25 的方法, 其中所述铜浴中聚甘油化合物的混合物 B 的浓度为 0.7 克/升—2.6 克/升。

28、如权利要求 18—20 之一的方法, 其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 C, 每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 中的至少之一, 该混合物 C 含有 30—35 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物、50—60 重量%的 $n=2、3$ 和/或 5 的聚甘油化合物以及 10 至 15

重量%的 $n \geq 6$ 的聚甘油化合物, 混合物 C 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 C。

29、如权利要求 21 的方法, 其中所述铜浴含有至少两种聚甘油化合物的混合物 C, 每种聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 中的至少之一, 该混合物 C 含有 30—35 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物、50—60 重量%的 $n=2, 3$ 和/或 5 的聚甘油化合物以及 10 至 15 重量%的 $n \geq 6$ 的聚甘油化合物, 混合物 C 中各种聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 C。

30、如权利要求 28 的方法, 其中所述铜浴中聚甘油化合物的混合物 C 的浓度为 0.7 克/升—2.6 克/升。

31、如权利要求 18—20 之一的方法, 其中所述聚甘油化合物的分子量为 166—6000 克/摩尔。

32、如权利要求 18—20 之一的方法, 其中改变所述电压, 使得脉冲电流在所述工作件与所述至少一个阳极间流动。

33、如权利要求 18—20 之一的方法, 其中所述方法进一步包括于工作件表面的无光泽铜层上形成有机涂层。

34、如权利要求 33 的方法, 其中所述有机涂层为光致抗蚀剂层。

沉积无光泽铜镀层的铜浴及方法

技术领域

本发明涉及一种电解镀铜浴以及一种沉积铜镀层至基底上、更具体为印刷电路板表面上的方法。

背景技术

沉积于底板上的铜层大部分具有良好导电性能可用于多项目的。铜层例如用于制造塑料及金属部件上的装饰镀层。在此应用中，铜层通常涂覆其它诸如镍及铬的金属层。此外铜层涂覆于基底上实施功能。其实例为制造印刷电路板。为了在印刷电路板表面上形成导线及地以及在印刷电路板的孔壁上形成导电层，由于铜具有极佳导电性能且可以高纯度形式方便地沉积，故镀铜于包括孔壁的印刷电路板表面上。

在印刷电路板技术中，所制铜层通常为光滑的。这些层必须满足多项需求，包括极佳机械性能，更具体为高断裂伸长率及高拉伸强度。所制造的层于印刷电路板材料上的各个位置必须尽可能具有相等的厚度。更特别在细孔处，尽管孔内电场线密度小，但孔内电流密度与印刷电路板外侧的电流密度仅有微小差异。此外，特别当施加高阴极电流密度以允许在一段短的处理时间内沉积尽可能厚的铜层时，也可达成所述性能。无电沉积铜无法提供所要求的 PCT 互连结构的导电性。

美国专利第 3,682,788、4,376,685、4,134,803、4,336,114、4,555,315、4,781,801、4,975,159、5,328,589 及 5,433,840 号描述了镀铜浴。以一般术语来说，所述浴通常为含硫酸铜及硫酸以及少量氯化物的组合物。该组合物用以沉积光亮的镀层，实质上适合形成具有良好机械性能层。此外，使用这些浴制造的铜层在形成复杂形状的基底各个位置处

具有基本一致的厚度。

为了制造导线及其它结构例如地，且在形成所述结构后，通常利用有机保护镀层涂覆所制造的铜层，该有机保护镀层用来保护下方铜层不接触用来建立结构的蚀刻剂或防止焊接过程中流体焊料接触铜表面。常用的有机保护镀层为光致抗蚀剂层。

有机保护镀层须紧密粘合于铜表面上。为此目的，光亮铜层首先经清洁，于此过程中除去脂肪及灰尘杂质及氧化物膜。此外铜层须具有一定粗糙度及结构，原因在于只有具有足够轮廓深度的表面才比光滑明亮表面允许有机层更好地与表面粘附（印刷电路板技术手册 (Handbuch der Leiterplattentechnik)，第3期，Eugen G. Leuze—Verlag, Saulgau, 480页）。因此，抗蚀层无法直接施加于铜表面上，铜表面必须事先粗化。

涉及 JP 49028571 A 的化学摘要 82:112816 公开了一种无电镀铜浴，该浴含有铜盐、还原剂、络合剂、pH 调节剂及 0.005—5 克/升选自以下组中的化合物：聚甘油或其酯或脱水山梨糖醇酯，该化合物可延长浴寿命并防止杂质沉积于电镀表面上。此型浴可沉积 ≤ 1 微米厚的铜层，并可因此作为电镀基础。

EP 0 137397 A2 提出沉积细粒延展性铜的酸性电镀铜浴，该浴含有得自丙烷双官能衍生物的聚合物，丙烷双官能衍生物在 1—50 摩尔 % 的一种或几种具有 3—10 个碳原子以及一个或数个双键和/或三键的不饱和醇存在下聚合。所选的丙烷双官能衍生物具体为一氯醇、表氯醇及缩水甘油。根据该文献的实例，为了制造添加至浴的聚合物，表氯醇、一氯醇及缩水甘油分别与丁炔-1,4-二醇，3-甲基-1-戊炔-3-醇，己炔-3-二醇-2,5 以及 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇共聚合。通过添加这些物质至含有硫酸铜及硫酸以及低浓度氯离子的铜浴，揭示可获得微晶延展性铜沉积物，以及于冲击试验中比使用过去已知浴获得的沉积物具有更高断裂伸长率及更佳耐冲击性。利用这些浴可额外改良深

镀能力。原则上应用的阴极电路密度为 0.5—10 安培/平方分米。根据该参考文献的独特实例，当采用的阴极电流密度达 0.5—1.0 安培/平方分米时，于直径 0.3 毫米的孔获得的镀层厚度可达到板表面镀层厚度的 90%。此种低电流密度构成印刷电路板的制作上的一项缺点。

已经证实当提高阴极电流密度超过 EP 0 137 397 A2 实例指示数值时，电镀浴的深镀能力显著降低。因此，当欲制造具有极小直径如 $d \leq 0.3$ 毫米的印刷电路板时，阴极电流密度须设定为 1 安培/平方分米的最大值。无法承受更高的阴极电流密度。当将阴极电流密度设定于如此小数值时，该方法达成的生产力低。

发明内容

因此本发明的主要目的是找出一种电解镀铜浴以及沉积铜镀层于基底上、特别沉积于印刷电路板表面上的方法，该方法允许甚至在直径极小的孔中于极短时间内沉积具有极为一致镀层厚度的铜层。

本发明的又一目的是提供一种电解镀铜浴以及一种电镀铜层的方法，该铜层具有良好机械性能例如高断裂伸长率以及高拉伸强度。

本发明的另一目的是提供一种电解镀铜浴以及电镀铜层的方法，该铜层可涂覆以有机涂层，更特别涂覆以光致抗蚀剂层，光致抗蚀剂层可紧密粘合至铜层上而无需额外粗化。

根据本发明的电解镀铜浴适合制造无光泽铜层，该方法用于电沉积无光泽铜层于工作件表面上。根据本发明的电解镀铜浴包含至少一种选自于以下组中的聚甘油化合物：聚（1,2,3-丙三醇）、聚（2,3-环氧-1-丙醇）及其衍生物。

该方法包含下列方法步骤：

- a、提供工作件、至少一个阳极以及镀铜浴；
- b、工作件表面以及至少一个阳极分别接触铜浴，该铜浴包括至少一种选自于以下组中的聚甘油化合物：聚（1,2,3-丙三醇）、聚（2,3-

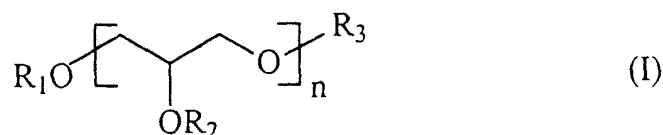
环氧-1-丙醇)及其衍生物;以及

c、在工作件表面与该至少一个阳极间施加电压,其施加方式是相对于至少一个阳极施加阴极极性于工作件。

根据本发明的镀铜浴及方法更特别用于在电路板制造过程中沉积铜层。原则上也可接受利用浴及该方法来制造施加于表面的层以用于其它功能或装饰目的,例如用于卫生用具、制造家具配件、灯具以及有关生活领域、时髦附件以及汽车业等的其它部件。实际上,根据本发明的浴的方法不仅适合制造可专门沉积于表面用于功能目的的无光泽层,同时也可制造意图达成装饰效果的无光泽层,原因在于使用本发明浴及方法形成的层极为均匀地无光泽,因此可达成引人注目的审美效果。

根据本发明的镀铜浴及方法更特别用于印刷电路板制造铜层。由于沉积层无光泽,故有机涂层可直接紧密粘合于铜层上。因此,本发明也涉及电解镀铜浴及进一步包含在工作件表面上的无光泽铜层上形成有机涂层的方法。有机涂层可例如为光致抗蚀剂层。更具体而言,光结构防焊罩可沉积于粗糙铜层上而无需事先粗化铜表面。如果需要,铜表面仅需清洁以除去诸如脂肪、灰尘及氧化物膜等杂质。

根据本发明的电解镀铜浴含有至少一种具有通式 I 的线性聚甘油化合物



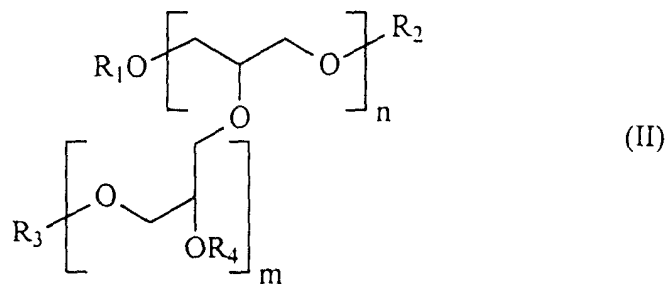
其中

n 为 >1 的整数,优选 >2; 以及

R₁、R₂ 及 R₃ 为相同或不同的,且选自于以下组中: H、烷基、酰基、苯基及苄基,其中烷基优选为直链的或枝链的 C₁-C₁₈ 烷基和/或

酰基优选为 R_5-CO ，其中 R_5 为直链的或枝链的 C_1-C_{18} 烷基、苯基或苄基；式 I 中的烷基、苯基及苄基可经取代。

优选采用式 I 表示的线性聚甘油化合物。原则上，浴也可含有其它聚甘油化合物，更特别是枝链的聚甘油化合物，最优选具有通式 II 的 $\alpha-\beta$ -枝链

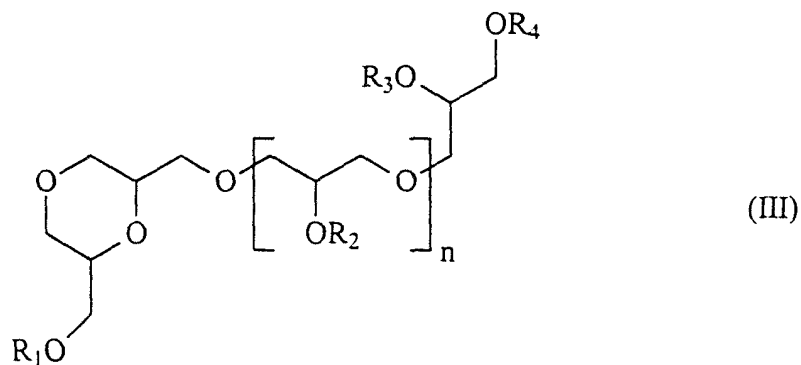


其中 n 为 >0 的整数；

m 为 >0 的整数；以及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为相同或不同的，且选自于以下组中：H、烷基、酰基、苯基及苄基，其中烷基优选为直链或枝链的 C_1-C_{18} 烷基，和/或酰基优选为 R_5-CO ，而且 R_5 为直链或枝链的 C_1-C_{18} 烷基；苯基及苄基可经取代。

浴也含有其它聚甘油化合物，优选具有环醚部分，该化合物具有通式 III：



其中，

n 为>0 的整数；以及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为相同或不同的，且选自于以下组中：H、烷基、酰基、苯基及苄基，其中烷基优选为直链或枝链 C_1-C_{18} 烷基，和/或酰基优选为 R_5-CO ，其中 R_5 为直链或枝链 C_1-C_{18} 烷基；苯基及苄基可经取代。

以上所示式 I、II 及 III 包含未经取代的聚甘油化合物及其衍生物，换言之带有烷基、苯基和/或苄基取代的端基的衍生物、带有烷基、苯基和/或苄基取代的醇基的衍生物、以及带有端基的衍生物、以及醇基经羧酸取代的衍生物。

与 EP 0 137 793 A2 所述共聚物相反，上文表示的聚甘油化合物为均聚物。

根据本发明的电解镀铜浴及方法具有下列优于已知浴及方法的优点：

a) 即使于高阴极电流密度例如>2.5 安培/平方分米时，本发明的浴及方法也允许沉积为均匀的铜层。若欲制造的印刷电路板有直径极小如 0.3 毫米或以下的孔，则孔中的电场强度远小于印刷电路板表面的电场强度。结果，通常孔的阴极电流密度比印刷电路板表面的电流密度小很多。此种差异可通过控制铜沉积过程的过电压而部分补偿。

此乃为何使用极小平均电流密度（板的整体电流/整体表面包括孔壁表面）例如高达 1 安培/平方分米的已知浴及方法，孔壁的电流密度比印刷电路板表面的电流密度最高降低 10% 的原因。例如 EP 0 137397 A2 指出就此方面而言，当直径 0.3 毫米的孔内的阴极电流密度达 0.5 至 1.0 安培/平方分米时，可达成于侧壁上导线的铜的深镀能力>90%。但必须考虑参考导线镀层厚度来指示金属的深镀能力通常不被认可，原因在于与完全电镀区的铜相比，屏蔽较好的导线的沉积铜层厚度较薄，因此于数学上将获得较高的深镀能力值。

例如于 EP 0 137 397 A2 中利用的阴极电流密度相对小, 结果获得更有利数值。经验显示, 在小电流密度时, 所得深镀能力值通常优异。但利用如此低电流密度对镀铜达成的生产力极低。选择较高平均电流密度时, 孔壁上的深镀能力比板表面上的深镀能力降低, 故镀层厚度无法维持于使用本领域的浴所容许的公差范围内。就发明人了解, 当 EP 0137 397 A2 所述共聚物添加至铜浴时, 以及当带有直径 0.3 毫米孔的厚度为 1.6 毫米的板于 2.5 安培/平方分米阴极电流密度镀铜时, 仅能达成 60 至 70% 的值。

相反地, 当使用根据本发明的镀铜浴及方法时, 在极为狭窄的孔壁, 甚至在相对高的平均电流密度例如 4 安培/平方分米仍可确保获得足够高的局部电流密度, 因此于该处可达成足够镀层厚度。于 1.6 毫米厚的板 (孔长度: 1.6 毫米) 中于 0.3 毫米宽的孔中心使用平均阴极电流密度 2.5 安培/平方分米, 沉积层厚度相对于板上部的层的总面积的厚度可达 80%, 而非如同使用 EP 0 137 397 A2 所述添加剂时仅能达成 60 至 70%。

所述条件是使用直流电。另外, 可使用脉冲直流电 (单极脉冲电流) 或反相脉冲技术 (双极脉冲电流)。为此目的, 电压以这样一种方式改变, 即使得脉冲电流在工作件与至少一个阳极间流动。通过使用脉冲电流, 镀层厚度可更进一步均匀。

b) 铜沉积物为无光泽的, 且显示极为一致且精细的粗糙度。此种粗糙度是必须的, 以便不经额外预处理, 提供施加于铜层表面的有机涂层更特别为光致抗蚀剂镀层的充分粘合。制造印刷电路板时, 铜层通常是形成为制造导线及其它电流结构例如接线垫及焊接垫 (地)。完成电流结构时, 光结构防焊剂通常施加于印刷电路板外侧上。即使在热应力及化学应力下, 所述抗蚀剂仍可紧密粘着于铜表面上而无任何问题。铜层的一致粗糙度构成特优光敏抗蚀剂的基底, 因此在防焊剂与铜表面间可形成强力接合。

c) 一致均匀表面还具有其它优点：当制造电路结构时，印刷电路板可利用光学方法测试。当以光学方式测试时，通常很有光泽的铜层可能导致结构辨识错误。相反地，无光泽镀层表面可排除错误辨识。

d) 使用本发明的镀铜浴及方法制造的铜层显示非常一致且精细的粗糙度，而已知层的结构部分具有较粗糙性能。当制造的印刷电路板用于高频目的时，这导致较为不利的电性能。此外，导线边缘的限定更不准确。利用已知浴沉积的层的较粗糙表面结构原因在于该层晶粒的尺寸较为粗大。

比较使用已知浴及方法以及根据本发明的镀铜浴及方法制造的贯穿各层的截面的抛光程度，可确定使用已知浴及方法制造的层比根据本发明的浴及方法形成的层含有显著更大的晶粒。当电抛光截面时，可特别好地目测。使用已知浴制造的各层也由于晶粒的较粗糙结构而显示较低断裂伸长率。

e) 使用本发明的镀铜浴及方法沉积的铜层的机械性能极为良好：一方面所得层具有极高断裂伸长率，另一方面他们具有高拉伸强度。即使阴极电流密度超过 2.5 安培/平方分米时，所获得断裂伸长率值仍高达 19%。结果在印刷电路板焊接过程中，即使层是在高阴极电流密度制造，铜层也不会断裂。若断裂伸长率和/或拉伸强度不够高，则铜层无法追随由于温度剧增造成板的树脂材料的热膨胀，铜层将断裂，特别在由电路板表面至孔壁的转变处铜层将断裂。由根据本发明的镀铜浴及方法制造的层可毫无问题地忍受普通冲击试验，于该试验中印刷电路板重复漂浮于 288°C 温度的焊料浴上，或漂浮于 288°C 的油浴上，以及随后由热源移开他们时快速冷却。

相反地，当利用 EP 0 137397 所述浴时，使用 50 微米厚的薄膜获得断裂伸长率为 6 至 20%。

具体实施方式

聚甘油化合物是根据已知方法制造。关于生产条件的说明含于如下公开文献例如：Cosmet. Sci. Technol. Ser., 甘油, 106 页, 1991 年, Behrens, Mieth, Die Nahrung (食物), 28 期, 821 页, 1984 年, DE-A-25 27 701 及美国专利第 3,945,894 号。

可使用甘油、缩水甘油或表氯醇来制造聚甘油化合物。

例如在 200 至 275°C 温度下使用碱性物质催化可使这些物质聚合。或者, 聚合可于硫酸或三氟化硼存在下进行。

于该制造方法的第一变化中, 表氯醇是使用苛性苏打碱水或苏打溶液加热水解。由此获得甘油及甘油低聚物。然后通过常用方法分离甘油, 粗聚甘油经脱水, 双甘油通过精制蒸馏除去。分馏残余物获得带有小量高级低聚物/聚合物的四甘油。此种聚甘油组成混合物 A, 含有至少 90 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物, 以及至多 10 重量%的 $n=3$ 和/或 5 的聚甘油化合物, 混合物 A 中聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 A。聚甘油化合物可为直链的、枝链的和/或具有环状部分。铜浴可例如含有各自具有通式 I、II 及 III 之一的至少两种聚甘油化合物的聚甘油混合物 A。

于制造方法的第二变化中, 表氯醇的反应是以第一变化的相同方式进行。然后分离甘油, 粗聚甘油经脱水, 双甘油以相同方式通过精制蒸馏除去。此残余物除了四甘油外也含有其它聚甘油, 特别为三甘油及高级缩合聚甘油化合物。如此所得混合物 B 含有至少 40 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物, 至多 50 重量%的 $n=2, 3$ 和/或 5 的聚甘油化合物, 以及至多 20 重量%的 $n=6, 7, 8$ 和/或 9 的聚甘油化合物, 混合物 B 中聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 B。聚甘油可为直链的、枝链的和/或具有环状部分。电解镀铜浴可例如含有各自分别具有通式 I、II 及 III 之一的至少两种聚甘油化合物的此种混合物 B。

聚甘油化合物的混合物的组成可在合成聚甘油化合物的混合物后通过使用多种蒸馏条件改变。

甚至通过以适当比例混合聚甘油化合物的混合物、特别是混合物 A 及 B，或利用已知分离技术由混合物 A 和/或 B 中分离个别聚甘油化合物而进一步组合成任何混合物，还可生产其它聚甘油化合物的混合物。如此可制造混合物 C，其中个别聚甘油化合物具有通式 I、II 及 III 中的至少之一，可为直链、枝链和/或具有环状部分。混合物 C 含有 30 至 35 重量%的 $n=4$ 的聚甘油化合物、50 至 60 重量%的 $n=2$ 、3 和/或 5 的聚甘油化合物、以及 10 至 15 重量%的 $n \geq 6$ 的聚甘油化合物，混合物 C 中聚甘油化合物的比例总和达 100 重量%混合物 C。

聚甘油化合物的取代可通过诸如醇的酯化及取代的一般有机化学反应获得 (Jerry March, *Advanced Organic Reactions*)。

有利地采用更高碳的通式 I、II 或 III 的聚甘油化合物的同系物，更特别为 $n > 9$ 例如 $n=16$ 的同系物。

本发明的优选实施方案中，电解镀铜浴中聚甘油化合物的混合物 A 的浓度为 0.3 克/升至 1.3 克/升的范围。电解镀铜浴中聚甘油化合物的混合物 B 的浓度优选为 0.7 克/升至 2.6 克/升，更特别为 0.8 克/升至 2 克/升的范围。铜浴的聚甘油化合物的混合物 C 的浓度为 0.7 克/升至 2.6 克/升，及特别为 0.8 至 2 克/升的范围。

聚甘油化合物优选具有分子量在 166 至 6000 克/摩尔的范围，特佳优选实施方案中是在 240 至 1600 克/摩尔的范围。

根据本发明的电解镀铜浴含有至少一种铜盐以及至少一种酸。优选地铜盐选自于以下组中：硫酸铜及氟硼酸铜。优选地酸选自于以下组中：硫酸及氟硼酸。此外，浴可含有氯离子。例如可使用碱金属盐，更具体为氯化钠或氯化钾。当然也可使用盐酸。原则上可利用其它化合物来分别取代前述盐或酸。

浴各组分的浓度如下：

铜含量:	18 至 30 克/升, 以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 计 优选为 20 至 30 克/升
硫酸浓度:	180 至 250 克/升 优选 220 至 250 克/升
氯离子含量:	35 至 130 毫克/升 优选 50 至 70 毫克/升。

本发明的电解镀铜浴还可含有铁(II)化合物。例如可包括铁(II)盐类, 更具体为 FeSO_4 。此盐类例如用于使用不溶性阳极替代可溶性阳极。此例中, 在阳极形成的铁(III)离子经由优选分离容器中所含铜片反应而产生铁(II)离子, 让铁(III)离子与铜片反应形成铁(II)离子及铜(II)离子。以此方式在浴溶液中产生 Cu^{2+} 。

此外, 在镀铜浴中可含有其它浴成分, 例如选自于以下组中的碱性均化剂: 聚乙二醇类及聚丙二醇类及其嵌段共聚物。浴也可包括深镀添加剂 (throwing agent) 及晶粒细化剂, 例如选自于以下组中的化合物: 部醌 (meriquinoid) 化合物类、吡啶类及磺基甜菜碱吡啶鎓类。

可选择高于已知方法的阴极电流密度, 其中在印刷电路板的各个位置维持涂覆厚度于狭窄公差范围 (80 至 100%)。通常当阴极电流密度选择为 0.5 至 4 安培/平方分米时, 所得铜层相当均匀。当数值设定于此范围时, 可获得均匀粗糙层。当阴极电流密度不超过 0.5 安培/平方分米时, 沉积物具有丝状无光泽表面。1 至 4 安培/平方分米的电流密度可获得很好结果。典型地, 在阴极电流密度约 2.5 安培/平方分米时获得极好结果。

操作过程中, 优选铜浴温度调整至 20 至 40°C, 更优选在 25 至 35°C 的范围。

电解镀铜浴可通过强力流搅动, 且可能通过将干净空气吹送入浴让浴表面强烈移动。结果, 于工作件及阳极附近物质的输送变成最大, 因而可能获得较高电流密度。移动工作件也改良了物质在各表面的输

送。增加电极的对流及移动允许以控制扩散达成恒定沉积。在水平、垂直方向移动和/或通过摆动可移动基底。将其与吹送空气至镀铜浴结合是特别有效的。

沉积过程用掉的铜可由铜阳极作电化学方式补充。用于可溶性阳极的铜可含有 0.02 至 0.067 重量%的磷。阳极可直接悬浮于电解液中或以球体或小片形式使用，以及填装至位于浴内的钛篮中。原则上，不溶性阳极也可用于铜浴，沉积过程中其几何外形保持不变。所述阳极可例如由钛或铅组成，但可以例如铂等金属催化剂涂覆，以便防止高阳极过电压。

在通常采用的涂覆装备中，印刷电路板在沉积过程中通常维持在垂直或水平位置。涂覆设备的优点为印刷电路板经水平方向的管线输送且在该过程中镀铜。例如并入此处作为参考的 DE 32 36 545 C2、DE 36 24 481 C2 及 EP 0 254 962 A1 建议组成溶液以电接触印刷电路板并同时输送它们通过设备。

以下实施例用于说明本发明：

实施例 1：

根据形成聚甘油化合物的混合物 C 的制造方法的第二变化法制造包括 10.2% 双甘油、12.7% 三甘油、32.1% 四甘油、31.4% 五甘油、8.9% 六甘油、4.7% 七甘油以及较少量更高碳同系物的聚甘油混合物 C。以[%]表示的数值为相对数值，其总和为 100% 的具有 $n=2-7$ 的聚甘油化合物。该数值是以混合物的重量百分比计。

利用前述聚甘油化合物的混合物 C，通过将组分溶解于水制造具有如下组成的铜浴：

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80 克 ($\triangle 20$ 克 Cu^{2+})
浓硫酸	240 克
NaCl	52 毫克

聚甘油化合物的混合物 C 1 克

在 1 升水中。

于 75 分钟内，一铜层以平均阴极电流密度 2.5 安培/平方分米于浴温 25℃由上述浴沉积于事先经无电电镀镍的铜载体上。利用铜阳极。所得铜层为均匀无光泽的，且在全部载体表面上提供 33 微米的均匀厚度。

图 1 表示利用扫描电子显微镜以 1000 倍放大获得镀层表面相片。在相片上可观察到明确形成的晶粒。

随后，该铜层可容易地由镀镍载体上撕离，如此获得铜膜。铜膜的机械强度可容易地由测试结果决定。该膜断裂伸长率为 19%，以及拉伸强度为 39 千牛顿/平方厘米。

然后厚度为 1.6 毫米及具有直径 0.3 毫米孔的印刷电路板材料以平均电流密度 2.5 安培/平方分米使用相同浴镀铜。

图 2 表示制造铜层由材料外侧变换至孔壁的电抛光截面时放大 2500 倍的显微相片。由相片可观察到明确形成的晶粒。

制造抛光截面，测量孔心及材料外侧的镀层厚度来测定孔的镀层厚度分布。为此目的，每个孔的中心厚度是通过测量个别镀层厚度比例而关联至材料外侧厚度。根据此种方法测得深镀能力达 80%。

为了测定印刷电路板材料上的铜层机械性能，印刷电路板的镀铜件利用焊接冲击试验测试。为此目的，板件置于 288℃温度的锡/铅焊料浴内 10 秒，随后冷却。此周期进行 10 次。

然后，通过经由孔的铜层制作抛光截面来查验铜层完整性。确定铜层由外侧变化至孔入口的孔壁未出现裂痕。由孔铜层变化至由孔切割的铜内层未观察到撕离。

实施例 2:

根据前文所述的步骤制备聚甘油化合物的混合物而获得混合物 A。此混合物含有至少 90 重量%四甘油及最多 10 重量%三甘油和/或五甘油。此混合物应用于具有以下水中组成的电解镀铜浴:

CuSO ₄ · 5H ₂ O	72 克 (△18 克 Cu ²⁺)
浓硫酸	180 克
Cl ⁻	50 毫克
聚甘油化合物的混合物 A	0.1 至 1.3 克

于 1 升水中。

镀铜浴中聚甘油化合物的量是在上述范围内改变。

试验首先在 10 升浴及随后在 110 升浴中进行。铜浴温度为 20 至 24°C。阴极电流密度设定为 2.5 安培/平方分米。

然后使用铜浴处理厚度为 1.6 毫米的印刷电路板材料。电路板材料设置直径为 0.3 毫米的通孔 (长宽比: 5.3: 1)。

在测试所得镀铜层的视觉外观、焊接性能以及深镀能力之前, 在浴中处理板材直到每升浴已经传递 20 安培·小时电荷为止。

当形成镀铜的均匀无光泽铜层时, 该层为淡玫瑰色至橙红色且未显示凹坑。焊接冲击试验显示铜层通过 IPC 6 标准。如实例 1 所述测试深镀能力。证实深镀能力为 76±5%。

比较例:

制备具如下组成的铜浴:

硫酸铜	75 克
浓硫酸	200 克
氯化钠	55 毫克
市售无光泽铜浴添加剂	6 毫升

于 1 升水中。

在平均电流密度 2.5 安培/平方分米、浴温 26℃的条件下，铜层由此浴沉积在具有直径为 0.3 毫米的孔的厚 1.6 毫米的印刷电路板材上。30 分钟后，于材料外侧沉积的铜的厚度达 16 微米而孔内部为 10 微米。使用铜阳极。

孔内镀层厚度分布是以前述实例的相同方式通过测量孔中心及材料外侧的镀层厚度而测定。根据该方法，深镀能力达 60 至 70%。

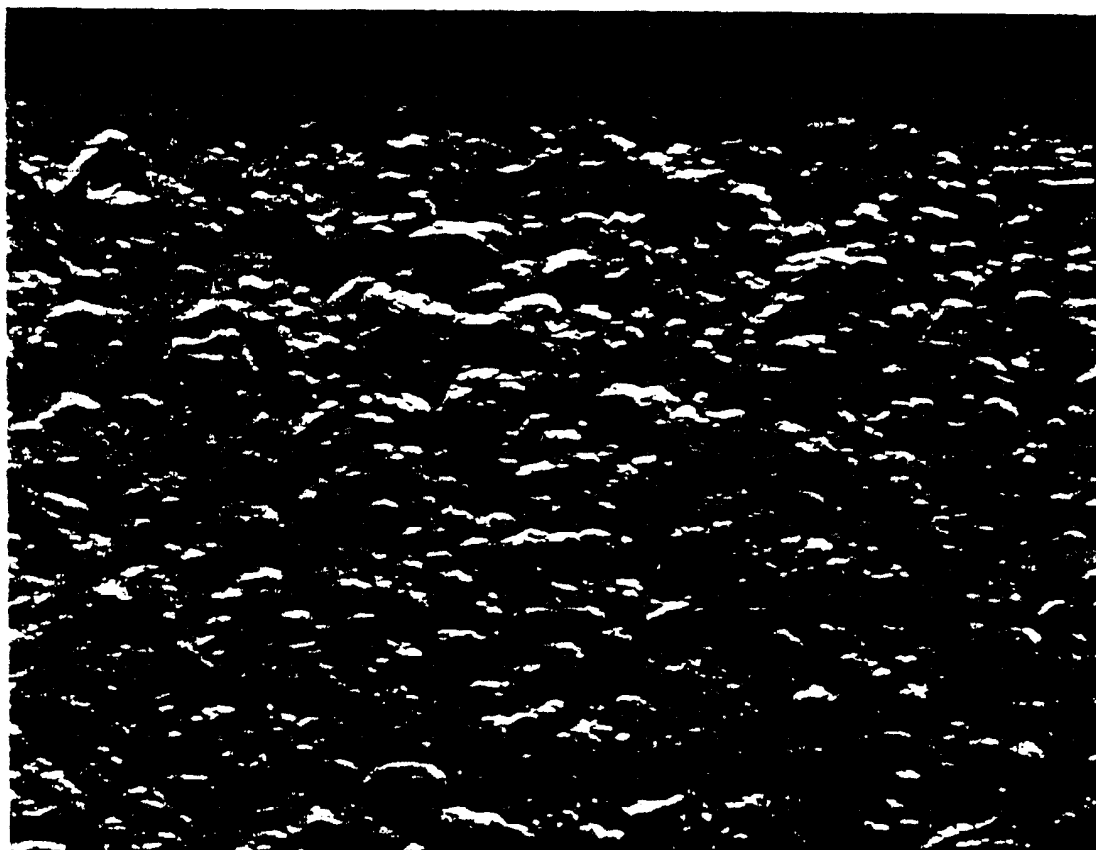


图 1

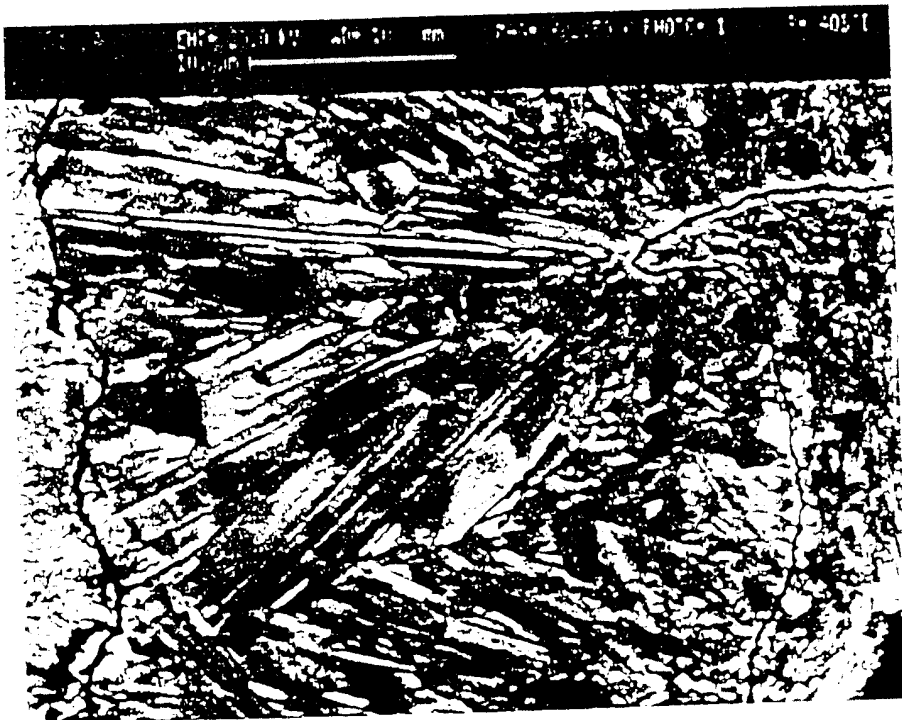


图 2