



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 37 669 B4** 2006.04.27

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 37 669.0**
(22) Anmeldetag: **08.08.2003**
(43) Offenlegungstag: **03.03.2005**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **27.04.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C25D 3/38** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489 Berlin

(72) Erfinder:

Dahms, Wolfgang, 13437 Berlin, DE; Fels, Carl Christian, 10115 Berlin, DE; Bauer, Günther, 10555 Berlin, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 40 32 864 A1

DE 34 20 999 A1

DE 27 46 938 A1

DE 25 41 897 A1

DE 20 39 831 A

DE 15 21 062 A

DE 12 46 347 A

EP 13 00 487 A1

EP 13 00 486 A1

EP 01 07 109 A2

EP 00 71 512 A1

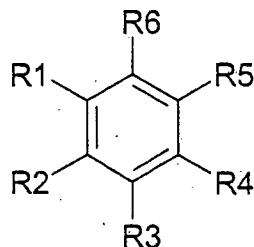
EP 00 68 807 A2

DE-B.: "Kupferschichten", Hanau, Lenze-Verlag, 2000, S. 76, 93ff;

DE-B.: "Handbuch der Galvanotechnik", Dettner, Elze, Carl Hanser Verlag, 1966, Bd. II, S. 65;

(54) Bezeichnung: **Wässrige, saure Lösung und Verfahren zum galvanischen Abscheiden von Kupferüberzügen sowie Verwendung der Lösung**

(57) Hauptanspruch: Wässrige saure Lösung zum galvanischen Abscheiden von Kupferüberzügen, enthaltend mindestens einen sauerstoffhaltigen, hochmolekularen, Hilfsstoff und mindestens eine wasserlösliche Schwefelverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung zusätzlich mindestens ein aromatisches Halogenderivat der allgemeinen Formel (I) enthält,



wobei

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander. Reste sind, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Wasserstoff, Aldehyd, Acetyl, Hydroxy, Hydroxyalkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen und Halo-

gen, mit der Maßgabe, dass die Anzahl der Reste R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆, welche Halogen sind, im Bereich von 1 bis 5 liegt, wobei die Konzentration des mindestens einen Halogenderivates im Bereich von 0,005 – 0,9 mg/l liegt

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige, saure Lösung und ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden von Kupferüberzügen sowie die Verwendung dieser Lösung. Die Lösung und das Verfahren dienen vorzugsweise der Produktion von dekorativ-glänzenden und eingeebneten Oberflächen auf großflächigen Metall- oder Kunststoffteilen sowie zur Beschichtung von Leiterplattenmaterial.

Stand der Technik

[0002] Zum Erzeugen dekorativ-glänzender und eingeebneter Oberflächen, insbesondere großflächiger Oberflächen, auf Metallen oder Kunststoffen oder zur Bildung von duktilen Schichten, beispielsweise für eine nachfolgende Metallisierung, werden verschiedene Verfahren und Abscheidelösungen verwendet.

[0003] Bis heute werden zum Bilden glänzender Kupferüberzüge saure, insbesondere die weit verbreiteten schwefelsauren, Kupferelektrolytlösungen verwendet. Zur Vermeidung einer unerwünschten kristallin-matten Abscheidung werden diesen Lösungen bestimmte organische Substanzen in geringen Mengen zugesetzt. So wurden zunächst beispielsweise Cellulose, Dextrin, Gelatine, Leim und Melasse, später Thioharnstoff und seine Derivate, organische Sulfide und quarternäre Stickstoffverbindungen verwendet. Ferner sind in der einschlägigen Literatur Polyvinylalkohol, organische Phosphorverbindungen und organische Farbstoffe, wie Janusgrün oder Kristallviolett, als Zusatzstoffe erwähnt (siehe „Kupferschichten-Abscheidung, Eigenschaften, Anwendung“, N. Kanani, Leuze-Verlag, Seiten 93 und 76 und „Handbuch der Galvanotechnik“, Dettner, Elze, Carl Hanser Verlag, Band II, Seite 65).

[0004] Im Zuge immer weiter steigender Anforderungen an die Beschaffenheit der gebildeten Metallschichten und -oberflächen besitzen diese Lösungen in der heutigen Praxis keinerlei Bedeutung mehr, da die Qualität der mit ihnen erhaltenen Kupferüberzüge nicht den heutigen Anforderungen entspricht. So sind diese Überzüge entweder zu spröde oder sie besitzen einen zu geringen Glanz bzw. fallen in bestimmten Stromdichtebereichen reliefartig aus.

[0005] Um den neuen Anforderungen gerecht zu werden, wurden verschiedene andere Lösungen untersucht. Bekannt ist der Zusatz von Polyalkylenimininen in Kombination mit organischen Thioverbindungen (DE 1 246 347 A) und Polyvinylverbindungen in Kombination mit sauerstoffhaltigen, hochmolekularen Verbindungen und organischen, insbesondere aromatischen Thioverbindungen (DE 1 521 062 A). Derartige Kupferelektrolytlösungen erlauben jedoch nicht den Einsatz höherer kathodischer Stromdichten. Weiterhin nachteilig ist, dass die abgeschiedenen Kupferüberzüge für eine nachfolgende Metallisierung, beispielsweise eine Vernickelung, zuvor eine Zwischenbehandlung erhalten müssen.

[0006] EP 1 300 487 A1 offenbart eine Abscheidelösung zum Abscheiden verschiedener Metalle, z.B. Kupfer, auf Substrate zur Herstellung von dekorativen Oberflächen, PCB's oder Wafern. Dabei kann die Abscheidelösung unter anderem Metallsalze, Schwefelsäure, Polyethylene und Sulfonsäuren enthalten. Die Lösung enthält zusätzlich alkoholische Verbindungen, z.B. 3-Chlorphenol, welche den Verbrauch von Additiven, beispielsweise Glanzbildnern, inhibieren oder verzögern soll. Die Konzentration der alkoholischen Verbindungen liegt in einem Bereich von 0,001 bis 100 g/l, vorzugsweise 0,01 bis 20 g/l. EP 1 300 486 A1 offenbart eine ähnliche Abscheidelösung zur Herstellung von beispielsweise dekorativen Oberflächen wie EP 1 300 487 A1, wobei anstelle der alkoholischen Verbindungen hier aldehydische Verbindungen, z.B. 2-Chlor-4-Hydroxy-Benzaldehyd, verwendet werden, um den Verbrauch von Additiven zu inhibieren oder zu verzögern. Deren Konzentration liegt ebenfalls im vorgenannten Bereich.

[0007] In DE 1 521 062 A wird ein saures Kupferbad beschrieben, das neben einer polymeren, sauerstoffhaltigen Verbindung noch mindestens eine substituierte Phenaziniumverbindung enthält.

[0008] Bei der Verwendung der beschriebenen monomeren Phenaziniumverbindungen in galvanischen Kupferelektrolyten treten jedoch Probleme bei der Prozessführung auf. So hat sich gezeigt, dass die anwendbare Stromdichte sowie das Alterungsverhalten der aufgetragenen Metallschichten noch optimiert werden können.

[0009] Weiterhin werden Kombinationen von organischen Thioverbindungen und nichtionogenen Netzmitteln mit anderen Farbstoffen, beispielsweise Kristall-Violett (EP 0 071 512 A1), Amidinen (DE 2 746 938 A1) oder Phthalocyanin-Derivaten mit Apo-Safranin (DE 3 420 999 A1), bei der Abscheidung von Kupfer verwendet.

[0010] Anstelle des Farbstoffes werden auch undefinierte Umsetzungsprodukte von Polyaminen mit Benzyl-

chlorid (DE 25 41 897 A1) bzw. Epichlorhydrin (EP 0 068 807 A1) oder solche mit Thioverbindungen und Acrylamid (EP 0 107 109 A1) verwendet.

[0011] Der wesentliche Nachteil der zuletzt genannten Lösungen, insbesondere in Kombination mit stickstoffhaltigen Thioverbindungen, liegt in einer ungleichmäßigen Abscheidung der Kupferschicht auf die Oberfläche eines Substrates.

[0012] In DE 2 039 831 C wird eine Verbesserung in der Qualität der abgeschiedenen Metalloberflächen unter Verwendung von polymeren Phenaziniumverbindungen beschrieben. Diese polymeren Phenaziniumverbindungen werden im Abscheidebad hauptsächlich mit nichtionogenen Netzmitteln und organischen Schwefelverbindungen kombiniert eingesetzt.

[0013] Zum Erzeugen glatter Oberflächen ist eine Voraussetzung, dass die Lösung eine hohe Einebnung der zu beschichtenden Oberfläche ermöglicht. Allerdings findet man bei einer hohen Einebnung die Entstehung einer nachteilig wirkenden feinen Rauheit (Pittings, Nodules) auf der Oberfläche, welche das dekorative Aussehen besonders großflächiger Teile empfindlich stört.

[0014] Wie sich gezeigt hat, ist diese Rauheit nicht auf Schwebeteilchen im Elektrolyten zurückzuführen, da diese durch eine Filtration des Elektrolyten leicht vermeidbar wäre. Die Ursache der Entstehung von feinen Rauheiten bei hoher Einebnung ist auf eine spontan gestörte Abscheidung – auch als verdeckte Whiskerbildung diskutiert – in der kathodischen Doppelschicht zurückzuführen und tritt besonders bei dickeren Kupferschichten über 5 µm auf. Im Querschliff der abgeschiedenen Metallschicht ist eine entsprechende Störung zu erkennen, die sich im weiteren Schichtaufbau durch Nodules (Knötchen) oder Pittings (Grübchen) auf der Oberfläche bemerkbar macht. Diese Pittings und Nodules sind auf großflächigen, polierten Stahlteilen und auch auf Kunststoffteilen besonders deutlich zu erkennen, da die spiegelglänzende Abscheidung dieses noch verstärkt.

[0015] Dieses Phänomen wurde besonders bei der Verwendung von stickstoffhaltigen Schwefelverbindungen (Thioharnstoffderivaten) und Phenaziniumverbindungen in galvanischen Elektrolytlösungen beobachtet. Zur Umgehung dieses Nachteils wird in DE 40 32 864 A1 die Verwendung spezieller nichtionogener Netzmittel, hier besonders von Naphthoethoxylaten, offenbart.

[0016] Allerdings hat sich gezeigt, dass die Naphthoethoxylate bei wirksamen Konzentrationen störende Anodeneffekte verursachen, wobei der Anodenfilm vollständig abfallen kann und es zu einer unerwünschten, ungleichmäßigen Anodenauflösung kommt.

[0017] Mit den bekannten Verfahren und Behandlungslösungen ist es daher nicht möglich, dekorativ-glänzende und eingeebnete Metalloberflächen zu erzeugen, welche frei von unerwünschten Effekten, wie Pittings und Nodules sind. Mit den bekannten Lösungen kann eine hohe Einebnung nicht erreicht werden, ohne gleichzeitig das brillante Aussehen der Oberflächenschicht zu beeinträchtigen. Darüber hinaus sollen Lösung und Verfahren Kosten sparen und eine hohe Prozesssicherheit aufweisen.

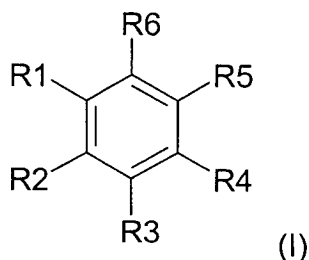
Aufgabenstellung

[0018] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden. Insbesondere sollen eine Lösung und ein Abscheideverfahren bereitgestellt werden, welche eine hohe, vorteilhafte Einebnung der zu beschichtenden Oberfläche ermöglichen und gleichzeitig zu feine Rauheiten vermeiden, wobei sowohl dekorativ-glänzende Metalloberflächen auf Metall- oder Kunststoffsubstraten als auch duktile Metallschichten auf Leiterplattenmaterial gebildet werden sollen.

[0019] Gelöst werden diese Probleme durch die Lösung zum Abscheiden von Kupferüberzügen nach Anspruch 1, das Verfahren nach Anspruch 23, und die Verwendung der Lösung nach Anspruch 20, 21 und 22. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0020] Die erfindungsgemäße Lösung ist eine wässrige, saure Lösung (Elektrolytlösung) und dient zum galvanischen Abscheiden von insbesondere glänzenden Kupferüberzügen, von vorzugsweise dekorativ-glänzenden Kupferüberzügen auf großflächigen Metall- oder Kunststoffoberflächen, beispielsweise in der Auto-, Möbel- oder Sanitärindustrie, z.B. bei der Metallisierung von Stoßstangen oder auch Duschköpfen, und zum Abscheiden von Kupfer auf Leiterplattenmaterial. Die erfindungsgemäße Lösung enthält mindestens einen sauerstoffhaltigen, hochmolekularen Hilfsstoff und mindestens eine wasserlösliche Schwefelverbindung, wobei

die Lösung zusätzlich mindestens ein aromatisches Halogenderivat der allgemeinen Formel (I) enthält,



wobei

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Reste sind, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Wasserstoff, Aldehyd, Acetyl, Hydroxy, Hydroxyalkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen und Halogen, mit der Maßgabe, dass die Anzahl der Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 , welche Halogen sind, im Bereich von 1 bis 5 liegt.

[0021] Im Falle mehrerer Halogen-Reste liegt die bevorzugte Anzahl der Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 , welche Halogen sein können, im Bereich von 1 bis 3 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 2. Ganz besonders bevorzugt ist ein Halogen-Rest.

[0022] Überraschenderweise konnte schon mit geringen Mengen an aromatischen Halogenderivaten die Bildung von feinen Rauheiten vermieden werden. Der Wirksamkeitsnachweis der Kupferabscheidung gelingt mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie. Die erfindungsgemäße Zugabe von aromatischen Halogenderivaten inhibiert die Kupferabscheidung, was sich durch Verschieben des Strippingpeaks zu anodischen Potentialen bemerkbar macht. Außerdem nimmt der Quotient aus der anodischen Ladung im Auflösebereich (Strippingpeak) und der kathodischen Ladung im Abscheidebereich (Platingpeak) bei Zugabe von aromatischen Halogenderivaten von 93 auf 100% zu. Dadurch werden hochglänzende und eingeebnete (nodule- und pitting-freie) Kupferüberzüge erzeugt.

[0023] Während die aromatischen Halogenderivate mit Hydroxy-Gruppen am Aromaten (Halogen-Phenolderivate) spontan wirken, tritt die Wirkung der aldehydisch substituierten aromatischen Halogenderivate etwas verzögert auf. Dies deutet darauf hin, dass die Hydroxyverbindungen die Wirkstoffe darstellen und auch durch Reduktion der Aldehyd-Derivate in der Lösung gebildet werden können. Während der Abscheidung verändert sich die Struktur der Kupferkristallite auf der zu beschichtenden Oberfläche. Die Korngrenzen werden feiner ausgebildet und die Kristallite sind im Durchschnitt kleiner.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach, leicht durchführbar und billig. Es dient zum Abscheiden von hochglänzenden Kupferüberzügen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen, wobei die Oberflächen mit der erfindungsgemäßen Lösung in Kontakt gebracht werden.

[0025] Zu den zu beschichtenden Metall- oder Kunststoffoberflächen gehören vorzugsweise großflächige Oberflächen, beispielsweise im Bereich der Auto-, Spielzeug-, Möbel- oder Sanitärindustrie. Die glänzenden Kupferüberzüge dienen hier im Besonderen dekorativen Zwecken, beispielsweise auf beschichteten Autostoßstangen, Autospoilern bzw. Windabweisern, Spielzeugen, Duschköpfen, Handtuchhaltern usw.

[0026] Zu den Metall- oder Kunststoffoberflächen gehören ebenfalls Oberflächen von Leiterplatten. Hier verbessert sich sowohl bei der Gleichstrom- als auch bei Pulsstromabscheidung die Streuung bei der Kupferabscheidung.

[0027] Mit der erfindungsgemäßen Lösung und dem Verfahren können die Probleme, die sich bei der Anwendung der bekannten Mittel einstellen, beseitigt werden. Insbesondere können hochglänzende, dekorative Oberflächen auf Metall- und Kunststoffoberflächen gebildet werden, wobei die Entstehung von qualitätsmindernden Effekten wie Nodules und Pittings vermieden wird. Gleichzeitig wird neben einer hohen Einebnung die Entstehung von feinen Rauheiten vermieden.

[0028] Um die beschriebene Abscheidewirkung der erfindungsgemäßen Lösung zu erreichen, enthalten die aromatischen Halogenderivate unabhängig von einander substituierte Reste. Dabei können an den aromatischen Halogenderivaten gleichzeitig sowohl verschiedene als auch gleiche Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 vorhanden sein.

[0029] Die Halogen-Reste sind vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, umfassend Fluor, Chlor, Brom und Jod, besonders bevorzugt sind Chlor und Brom.

[0030] Die Aldehyd-Reste sind dabei vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, umfassend Formyl (-CHO), Methylformyl (-CH₂-CHO) und Ethylformyl (-C₂H₄-CHO).

[0031] Die Alkyl-Reste sind vorzugsweise aus einer Gruppe verzweigter und unverzweigter Kohlenstoffketten mit 1-4 Kohlenstoffatomen ausgewählt, umfassend Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl und tert-Butyl.

[0032] Die Hydroxyalkyl-Reste enthalten vorzugsweise verzweigte oder unverzweigte Kohlenstoffketten mit 1-4 Kohlenstoffatomen, entsprechend den vorgenannten Kohlenstoffketten der obigen Alkyl-Reste, wobei jeder der genannten Alkyl-Reste mindestens eine Hydroxygruppe enthält. Vorzugsweise ist mindestens ein Hydroxyalkyl-Rest ein Hydroxymethyl.

[0033] Bei der Verwendung der aromatischen Halogenderivate entsprechend der allgemeinen Formel (I) in der erfindungsgemäßen Lösung sind die folgenden Verbindungen besonders geeignet.

Aromatische Halogenderivate

2-Chlorbenzaldehyd
 2-Chlorphenol
 4-Chlor-3-methylphenol
 2-Chlor-4,5-dimethylphenol
 4-Chlor-3,5-dimethylphenol
 4-Chlorphenol
 3-Chlorphenol
 o-Chloracetophenan
 2-Chlorbenzylalkohol
 4-Brom-2,6-dimethylphenol
 4-Bromphenol
 2,4-Dichlorbenzylalkohol
 2,6-Dibrom-4-methylphenol
 2,5-Dichlorphenol
 3,5-Dibrombenzaldehyd
 2,5-Dibrombenzoesäure
 2,4,6-Trichlorphenol
 2,3,6-Trichlorbenzaldehyd

[0034] Vor der Verwendung werden die aromatischen Halogenderivate vorzugsweise in Methanol oder in anderen Alkoholen (z.B. Glykol) oder Polyalkoholen (z.B. Polyethylenglykol) gelöst und dann der erfindungsgemäßen Lösung zugesetzt. Häufig ist es zur Auflösung der aromatischen Halogenderivate in der erfindungsgemäßen Lösung hilfreich, diese zuvor in eine alkalische Lösung zu überführen, wobei sich in bestimmten Mengen gut wasserlösliche Salze, beispielsweise Alkalihalogenphenolate, bilden. Ebenso kann eine Bisulfitaddukt-bildung mit der CO-Gruppe des Aldehyd-Restes genutzt werden, um die Wasserlöslichkeit zu verbessern, wobei sich teilweise α-Hydroxysulfonate bilden können. Ebenfalls kann es zu einer teilweisen Acetalbildung kommen, wenn aldehydhaltige aromatische Halogenderivate in Alkohol aufgelöst werden.

[0035] Die Menge des mindestens einen aromatischen Halogenderivates bzw. deren Salz, welche zugegeben werden muss, um eine deutliche Verbesserung der Kupferabscheidung zu erzielen, ist extern niedrig. Sie liegt vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich von 0,005-0,9 mg/l, bevorzugt sind Konzentrationen ab 0,02 mg/l.

[0036] Die aromatischen Halogenderivate sind an sich bekannt und können zumeist käuflich erworben oder nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

[0037] Die in der erfindungsgemäßen Lösung enthaltenen üblichen Glanzbildner, Netzmittel oder Einebner verbessern auch die anderen physikalischen Eigenschaften, beispielsweise die Duktilität der Schichten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um sauerstoffhaltige, hochmolekulare Hilfsstoffe und wasserlösliche Schwefelverbindungen.

[0038] Der in der erfindungsgemäßen Lösung enthaltene mindestens eine sauerstoffhaltige, hochmolekulare Hilfsstoff ist vorzugsweise eine Polyalkylenglycol-Verbindung, beispielsweise ein Polyalkylenglycol oder ein Säureester, insbesondere Carbonsäureester, oder Alkoholether, beispielsweise Alkanol- oder Phenolether, eines Polyalkylenglycols. Der Hilfsstoff ist insbesondere aus einer Gruppe ausgewählt, umfassend:

Sauerstoffhaltige, hochmolekulare Hilfsstoffe

Polyvinylalkohol
 Carboxymethylcellulose
 Polyethylenglycol
 Polypropylenglycol
 Stearinsäure-Polyglycolester
 Ölsäure-Polyglycolester
 Stearylalkohol-Polyglycolether
 Nonylphenol-Polyglycolether
 Oktanolpolyalkylenglycolether
 Oktandiol-bis-(polyalkylenglycolether)
 Poly-(ethylenglycol-ran-propylenglycol)
 Poly-(ethylenglycol)-block-poly-(propylenglycol)-block-poly-(ethylenglycol)
 Poly-(propylenglycol)-block-poly-(ethylenglycol)-block-poly-(propylenglycol)

[0039] Die Menge des mindestens einen sauerstoffhaltigen, hochmolekularen Hilfsstoffes liegt vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich von 0,005-20 g/l, besonders bevorzugt sind 0,01-5 g/l.

[0040] Die in der erfindungsgemäßen Lösung enthaltene mindestens eine wasserlösliche Schwefelverbindung ist vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, umfassend organische, stickstofffreie Thioverbindungen und deren Salze. Die Salze enthalten vorzugsweise Alkali oder Erdalkalimetallionen, welche aus einer Gruppe ausgewählt sind, umfassend Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Kalzium-Ionen.

[0041] Besonders geeignet sind die Salze der folgenden organischen, stickstofffreien Thioverbindungen:

Organische, stickstofffreie Thioverbindungen

3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, als Natriumsalz
 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, als Natriumsalz
 Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(ω-sulfopropyl)-ester, als Dinatriumsalz
 Thiophosphorsäure-tris-(ω-sulfopropyl)-ester, als Trinatriumsalz
 Ethylendithiodipropylsulfonsäure, als Natriumsalz
 Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, als Dinatriumsalz
 Bis-(ω-sulfopropyl)-sulfid, als Dinatriumsalz
 Bis-(ω-sulfopropyl)-disulfid, als Dinatriumsalz
 Bis-(ω-sulfohydroxypropyl)-disulfid, als Dinatriumsalz
 Bis-(ω-sulfobutyl)-disulfid, als Dinatriumsalz
 Methyl-(ω-sulfopropyl)-disulfid, als Natriumsalz
 Methyl-(ω-sulfobutyl)-trisulfid, als Natriumsalz
 O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω-sulfopropyl)-ester, als Kaliumsalz Thioglycolsäure

[0042] Die Menge der mindestens einen wasserlöslichen Schwefelverbindung oder deren Salze liegt vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich von 0,0005-0,4 g/l, besonders bevorzugt sind 0,001-0,15g/l.

[0043] In der erfindungsgemäßen Lösung ist ferner mindestens eine Säure enthalten. Diese ist vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, umfassend Schwefelsäure, Salzsäure, Fluorborsäure und Methansulfonsäure.

[0044] Die Menge der mindestens einen Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, liegt vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich von 50-350 g/l, besonders bevorzugt sind 180-220 g/l oder 50-90 g/l.

[0045] In der erfindungsgemäßen Lösung können zusätzlich Chloridionen enthalten sein. Vorzugsweise werden die Chloridionen in Form von Natriumchlorid und/oder Salzsäure der Lösung zugesetzt. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in anderen Zusätzen bereits Chloridionen enthalten sind.

[0046] Die zum Abscheiden von Kupferüberzügen benötigten Kupferionen werden entweder durch Kupfersalze, vorzugsweise Kupfersulfat, oder durch lösliche Kupferanoden bereitgestellt, welche sich vorzugsweise in den bekannten Anodenkörbchen innerhalb oder außerhalb der Lösung befinden. Kupferionen können der Lösung auch durch chemische Auflösung von Kupferstückchen in einem separaten Behälter mittels Luftsauerstoff oder Eisen(III)-Ionen zugeführt werden.

[0047] Die Grundzusammensetzung der erfindungsgemäßen Lösung kann, wie angegeben, in weiten Grenzen schwanken. Neben den angegebenen Konzentrationsbereichen für die sauerstoffhaltigen, hochmolekularen Hilfsstoffe, wasserlöslichen Schwefelverbindungen, Säuren, vorzugsweise Schwefelsäure, und aromatischen Halogenderivate enthält die erfindungsgemäße wässrige saure Lösung im Allgemeinen daher weiterhin: Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) in einem Konzentrationsbereich von vorzugsweise 20-250 g/l, besonders bevorzugt sind 60-80 g/l oder 180-220 g/l und Chloridionen in einem Konzentrationsbereich von vorzugsweise 0,02-0,25 g/l, besonders bevorzugt sind 0,05-0,12 g/l.

[0048] Anstelle von Kupfersulfat können zum Teil auch andere Kupfersalze verwendet werden. Auch die Schwefelsäure kann ganz oder teilweise durch Fluorborsäure, Methansulfonsäure, Salzsäure oder andere Säuren ersetzt werden.

[0049] Um die Einebung der zu beschichtenden Oberflächen weiter zu verbessern kann die erfindungsgemäße Lösung weitere zusätzliche Einebner gleichzeitig oder einzeln enthalten. Vorzugsweise werden der erfindungsgemäßen Lösung mindestens eine stickstoffhaltige Thioverbindung, mindestens eine polymere Phenaziniumverbindung und/oder mindestens eine polymere Stickstoffverbindung zugesetzt.

[0050] Unter den stickstoffhaltigen Thioverbindungen sind besonders geeignet:

Stickstoffhaltige Thioverbindungen

(Thioharnstoffderivate)

Thioharnstoff
N-Acetylthioharnstoff
N-Trifluoroacetylthioharnstoff
N-Ethylthioharnstoff
N-Cyanoacetylthioharnstoff
N-Allylthioharnstoff
o-Tolylthioharnstoff
N,N'-Butylenthioharnstoff
Thiazolidinthiol-2
4-Thiazolinthiol-2
Imidazolidinthiol-2-(N,N'-Ethylenthioharnstoff)
4-Methyl-2-pyrimidinthiol
2-Thiouracil

[0051] Die Menge der mindestens einen stickstoffhaltigen Thioverbindung liegt vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich von 0,0001-0,5 g/l, besonders bevorzugt sind 0,005-0,04 g/l.

[0052] Unter den polymeren Phenaziniumverbindungen sind besonders geeignet:

Polymere Phenaziniumverbindungen

Poly(6-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenaziniumsulfat)
Poly(2-methyl-7-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumchlorid)
Poly(2-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenaziniumsulfat)
Poly(5-methyl-7-dimethylamino-phenaziniumacetat)
Poly(2-methyl-7-anilino-5-phenyl-phenaziniumsulfat)
Poly(2-methyl-7-dimethylamino-phenaziniumsulfat)
Poly(7-methylamino-5-phenyl-phenaziniumacetat)
Poly(7-ethylamino-2,5-diphenyl-phenaziniumchlorid)
Poly(2,8-dimethyl-7-diethylamino-5-p-tolyl-phenaziniumchlorid)
Poly(2,5,8-triphenyl-7-dimethylamino-phenaziniumsulfat)

Poly(2,8-dimethyl-7-amino-5-phenyl-phenaziniumsulfat)
Poly(7-Dimethylamino-5-phenyl-phenaziniumchlorid)

[0053] Die Menge der mindestens einen polymeren Phenaziniumverbindung liegt vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich von 0,0001-0,5 g/l, besonders bevorzugt sind 0,005-0,04 g/l.

[0054] Unter den polymeren Stickstoffverbindungen sind besonders geeignet:

Polymere Stickstoffverbindungen

Polyethylenimin
Polyethylenimid
Polyacrylsäureamid
Polypropylenimin
Polybutylenimin
N-Methylpolyethylenimin
N-Acetylpolyethylenimin
N-Butylpolyethylenimin

[0055] Die Menge der mindestens einen polymeren Stickstoffverbindung liegt vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich von 0,0001-0,5 g/l, besonders bevorzugt sind 0,005-0,04 g/l.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Lösung neben der beschriebenen Grundzusammensetzung sauerstoffhaltige, hochmolekulare Hilfsstoffe, wasserlösliche Schwefelverbindungen, Säuren, Kupfersulfat, Chloridionen und aromatische Halogenderivate, weiterhin zusätzlich mindestens eine der benannten stickstoffhaltigen Thioverbindungen, mindestens eine der benannten polymeren Phenaziniumverbindungen oder mindestens eine der benannten polymeren Stickstoffverbindungen enthalten.

[0057] Die galvanische Abscheidung von Kupferüberzügen wird vorzugsweise unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

pH-Wert:	< 1;
Temperatur:	15°-50°C, besonders bevorzugt sind 20°-33°C;
kath. Stromdichte:	0,5-12 A/dm ² , besonders bevorzugt sind 2-4 A/dm ² .

[0058] Eine ausreichende Durchmischung der erfindungsgemäßen Lösung während der Abscheidung wird durch eine starke Anströmung und ggf. durch Einblasen von gereinigter Luft erreicht, wobei die Lösungsoberfläche in starke Bewegung versetzt wird. Dadurch wird der Stofftransport in Elektrodennähe maximiert, wodurch größere Stromdichten ermöglicht werden. Außerdem ist es möglich, durch eine Bewegung der Kathoden eine Verbesserung des Stofftransportes an den jeweiligen Oberflächen zu bewirken. Durch die damit erhöhte Konvektion und die Elektrodenbewegung wird eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung durchgeführt. Die Elektroden können beispielsweise horizontal, vertikal und/oder durch Vibration bzw. Ultraschall bewegt werden. Eine Kombination mit der Luftfeinblasung ist besonders wirksam.

[0059] Der Kupfergehalt der erfindungsgemäßen Lösung kann während der Abscheidung elektrochemisch durch lösliche Kupferanoden ergänzt werden. Als Anodenmaterial wird vorzugsweise Kupfer mit einem Gehalt von 0,02-0,06 % Phosphor (m/m) verwendet. Die Kupferanoden sollten zur Vermeidung von Verschmutzung durch Anodenbeutel vom Elektrolyten abgetrennt sein. Alternativ können inerte Anoden verwendet werden. In diesem Fall muss der Kupfergehalt durch ein separates Löseabteil ergänzt werden.

[0060] Um die Qualität der erfindungsgemäßen Lösung zu erhalten, können in die Lösungskreisläufe Filter zur Abscheidung mechanischer und/oder chemischer Rückstände eingefügt werden. Bei der Verwendung löslicher Kupferanoden ist eine Filtration sehr empfehlenswert, weil ein phosphorbedingter Anodenschlamm anfällt und die Abscheidung stören kann. Bei der Verwendung inerte Anoden ist der Aufwand zur Qualitätssicherung der Lösung geringer.

[0061] Das Behandlungsgut kann in Vertikal- oder Horizontalanlagen beschichtet werden.

Ausführungsbeispiel

[0062] Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Vergleichsbeispiel 1a

[0063] Es wurde eine wässrige saure Lösung durch Zusammenmischen folgender Bestandteile hergestellt:

Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{N}_2\text{O}$)	200,0 g
Schwefelsäure (96 %ig, (Gew.-%))	65,0 g
Natriumchlorid	0,2 g
Polyethylenglycol	0,2 g
Dinatrium-Bis-(ω -sulfopropyl)-disulfid	0,01 g
7-Dimethylamino-5-phenyl-phenaziniumchlorid (polymer)	0,02 g
Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

[0064] Die Lösung wurde auf 27°C erwärmt. Dann wurde ein poliertes Messingblech entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren mit der Lösung in Kontakt gebracht. Die Stromdichte betrug 4 A/dm². Während der Abscheidung wurde Luft zur Durchmischung der Lösung eingeblasen.

[0065] Auf dem Messingblech war ein gut eingeebener glänzender Kupferüberzug sichtbar, welcher aber beim genauen Hinsehen feine Rauheiten (Pittings) zeigte.

Beispiel 1b – Erfindungsgemäßes Beispiel

[0066] Vergleichsbeispiel 1a wurde mit obiger Lösung wiederholt, wobei nun erfindungsgemäß folgendes aromatisches Halogenderivat zugesetzt wurde:

4-Chlor-3,5-dimethylphenol	0,1 mg
----------------------------	--------

[0067] Die Abscheidung erzeugte einen spiegelglänzenden Kupferüberzug, welcher gut eingeebnet war. Auf dem Überzug waren keine Fehlstellen erkennbar.

Vergleichsbeispiel 2a

[0068] Es wurde eine wässrige saure Lösung durch Zusammenmischen folgender Bestandteile hergestellt:

Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	80,0 g
Schwefelsäure (96 %ig, (Gew.-%))	180,0 g
Natriumchlorid	0,08 g
Polypropylenglycol	0,6 g
Natrium-3-Mercaptopropan-1-sulfonat	0,02 g
N-Acetylthioharnstoff	0,003 g
Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

[0069] Die Lösung wurde auf 30°C erwärmt. Dann wurde ein gekratztes Kupferlaminat entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren mit der Lösung in Kontakt gebracht. Die Stromdichte betrug 2 A/dm². Während der Abscheidung wurde Luft zur Durchmischung der Lösung eingeblasen.

[0070] Auf dem Kupferlaminat war ein glänzender Kupferüberzug sichtbar, welcher aber feine Rauheiten (Pittings) zeigte.

Beispiel 2b – Erfindungsgemäßes Beispiel

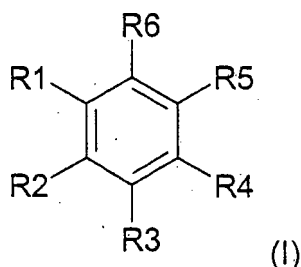
[0071] Vergleichsbeispiel 2a wurde mit obiger Lösung wiederholt, wobei nun erfindungsgemäß folgendes aromatisches Halogenderivat zugesetzt wurde:

2-Chlorbenzaldehyd	0,5 mg
--------------------	--------

[0072] Die Abscheidung erzeugte einen spiegelglänzenden Kupferüberzug, welcher gut eingeebnet war. Auf dem Überzug waren keine Fehlstellen erkennbar.

Patentansprüche

1. Wässrige saure Lösung zum galvanischen Abscheiden von Kupferüberzügen, enthaltend mindestens einen sauerstoffhaltigen, hochmolekularen Hilfsstoff und mindestens eine wasserlösliche Schwefelverbindung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung zusätzlich mindestens ein aromatisches Halogenderivat der allgemeinen Formel (I) enthält,



wobei

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander. Reste sind, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Wasserstoff, Aldehyd, Acetyl, Hydroxy, Hydroxyalkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen und Halogen, mit der Maßgabe, dass die Anzahl der Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 , welche Halogen sind, im Bereich von 1 bis 5 liegt, wobei die Konzentration des mindestens einen Halogenderivates im Bereich von 0,005 – 0,9 mg/l liegt

2. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Formyl (-CHO), Methylformyl (-CH₂-CHO) und Ethylformyl (-C₂H₄-CHO).

3. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl verzweigt oder unverzweigt ist und aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl und tert-Butyl.

4. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkyl in Hydroxyalkyl verzweigt oder unverzweigt ist.

5. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Hydroxyalkyl Hydroxymethyl ist.

6. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine aromatische Halogenderivat aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend

2-Chlorbenzaldehyd,
2-Chlorphenol,
4-Chlor-3-methylphenol,
2-Chlor-4,5-dimethylphenol,
4-Chlor-3,5-dimethylphenol,
4-Chlorphenol,
3-Chlorphenol,
o-Chloracetophenon,
2-Chlorbenzylalkohol,
4-Brom-2,6-dimethylphenol,
4-Bromphenol,
2,4-Dichlorbenzylalkohol,
2,6-Dibrom-4-methylphenol,
2,5-Dichlorphenol,
3,5-Dibrombenzaldehyd,
2,5-Dibrombenzoesäure,
2,4,6-Trichlorphenol und
2,3,6-Trichlorbenzaldehyd.

7. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine sauerstoffhaltige, hochmolekulare Hilfsstoff aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend
Polyvinylalkohol,
Carboxymethylcellulose,

Polyethylenglycol,
 Polypropylenglycol,
 Stearinsäure-Polyglycolester,
 Ölsäure-Polyglycolester,
 Stearylalkohol-Polyglycolether,
 Nonylphenol-Polyglycolether,
 Oktanolpolyalkylenglycolether,
 Oktandiol-bis-(polyalkylenglycolether),
 Poly-(ethylenglycol-ran-propylenglycol),
 Poly-(ethylenglycol)-block-poly-(propylenglycol)-block-poly-(ethylenglycol) und
 Poly-(propylenglycol)-block-poly-(ethylenglycol)-block-poly-(propylenglycol).

8. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine wasserlösliche Schwefelverbindung aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend organische, stickstofffreie Thioverbindungen und deren Salze.

9. Lösung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze Alkali- oder Erdalkalimetallionen enthalten, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Kalzium-Ionen.

10. Lösung nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine organische, stickstofffreie Thioverbindung aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend

3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, als Natriumsalz
 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, als Natriumsalz
 Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(ω-sulfopropyl)-ester, als Dinatriumsalz
 Thiophosphorsäure-tris-(ω-sulfopropyl)-ester, als Trinatriumsalz
 Ethylendithiodipropylsulfonsäure, als Natriumsalz
 Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, als Dinatriumsalz
 Bis-(ω-sulfopropyl)-sulfid, als Dinatriumsalz
 Bis-(ω-sulfopropyl)-disulfid, als Dinatriumsalz
 Bis-(ω-sulfohydroxypropyl)-disulfid, als Dinatriumsalz
 Bis-(ω-sulfobutyl)-disulfid, als Dinatriumsalz
 Methyl-(ω-sulfopropyl)-disulfid, als Natriumsalz
 Methyl-(ω-sulfobutyl)-trisulfid, als Natriumsalz
 O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω-sulfopropyl)-ester, als Kaliumsalz Thioglycolsäure

11. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Lösung enthaltene Säure aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Schwefelsäure, Salzsäure, Fluorborsäure und Methansulfonsäure.

12. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung zusätzlich Chloridionen enthält.

13. Lösung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Chloridionen in Form von Natriumchlorid und/oder Salzsäure zugegeben sind.

14. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung zusätzlich mindestens eine organische, stickstoffhaltige Thioverbindung enthält.

15. Lösung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine stickstoffhaltige Thioverbindung aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend

Thioharnstoff,
 N-Acetylthioharnstoff,
 N-Trifluoroacetylthioharnstoff,
 N-Ethylthioharnstoff,
 N-Cyanoacetylthioharnstoff,
 N-Allylthioharnstoff,
 o-Tolylthioharnstoff,
 N,N'-Butylenthioharnstoff,
 Thiazolidinthiol-2,
 4-Thiazolinthiol-2,

Imidazolidinthiol-2-(N,N'-Ethylenthioharnstoff),
4-Methyl-2-pyrimidinthiol und
2-Thiouracil.

16. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung zusätzlich mindestens eine polymere Phenaziniumverbindung enthält.

17. Lösung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine polymere Phenaziniumverbindung aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend
Poly(6-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenaziniumsulfat)
Poly(2-methyl-7-diethylamino-5-phenyl-phenaziniumchlorid)
Poly(2-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenaziniumsulfat)
Poly(5-methyl-7-dimethylamino-phenaziniumacetat)
Poly(2-methyl-7-anilino-5-phenyl-phenaziniumsulfat)
Poly(2-methyl-7-dimethylamino-phenaziniumsulfat)
Poly(7-methylamino-5-phenyl-phenaziniumacetat)
Poly(7-ethylamino-2,5-diphenyl-phenaziniumchlorid)
Poly(2,8-dimethyl-7-diethylamino-5-p-tolyl-phenaziniumchlorid)
Poly(2,5,8-triphenyl-7-dimethylamino-phenaziniumsulfat)
Poly(2,8-dimethyl-7-amino-5-phenyl-phenaziniumsulfat)
Poly(7-Dimethylamino-5-phenyl-phenaziniumchlorid)

18. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung zusätzlich mindestens eine polymere Stickstoffverbindung enthält.

19. Lösung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine polymere Stickstoffverbindung aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Polyethylenimin, Polyethylenimid, Polyacrylsäureamid, Polypropylenimin, Polybutylenimin, N-Methylpolyethylenimin, N-Acetylpolyethylenimin und N-Butylpolyethylenimin.

20. Verwendung der Lösung nach einem der Ansprüche 1-19 zur Abscheidung eines hochglänzenden, eingeebneten Kupferüberzuges zur Erzeugung dekorativglänzender Kupferoberflächen.

21. Verwendung der Lösung nach einem der Ansprüche 1-19 zur Abscheidung von Kupfer auf Leiterplattenmaterial.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 und 21 zur Herstellung glänzender Kupferüberzüge in Vertikal- und/oder Horizontalanlagen.

23. Verfahren zum galvanischen Abscheiden von glänzenden Kupferüberzügen auf Metall- oder Kunststoffoberflächen, bei dem die Oberflächen elektrisch kontaktiert mit der Lösung nach einem der Ansprüche 1-19 in Kontakt gebracht und mit Kupfer beschichtet werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen