

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1664/88

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **C25D 3/38**  
C07D 277/66

(22) Anmeldetag: 27. 6.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1993

(45) Ausgabetag: 27.12.1993

(30) Priorität:

30. 6.1987 DE 3721985 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A2-163131 EP-A2-107109

(73) Patentinhaber:

SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT  
BERLIN (W)+ BERGKAMEN (DE).

(54) WÄSSERIGES SAURES BAD ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG GLÄNZENDER UND EINGEEBNETER KUPFERÜBERZÜGE

(57) Die Erfindung betrifft ein wässriges saures Bad zur galvanischen Abscheidung glänzender und eingeebnetter Kupferüberzüge, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Benzthiazonium-Verbindung der allgemeinen Formel in der

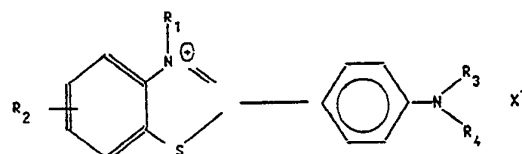
$R_1$  C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aralkyl,

$R_2$  Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-

C<sub>5</sub>-Alkoxy,

$R_3$  und  $R_4$  jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl und

X einen Säurerest darstellen.



Die Erfindung betrifft ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung glänzender und eingebneter Kupferüberzüge.

Es ist seit langem bekannt, daß sauren, insbesondere den am meisten verbreiteten, schwefelsäuren Kupferelektrolyten bestimmte organische Substanzen in geringen Mengen zugesetzt werden können, um statt einer kristallinen Abscheidung glänzende Kupferüberzüge zu erhalten. Für diesen Zweck sind zum Beispiel bekanntgeworden Polyäthylenglycol, Thioharnstoff, Gelatine, Melasse, Kaffee-Extrakt, "basische" Farbstoffe und Thiophosphorsäureester, die jedoch keinerlei praktische Bedeutung mehr besitzen, da die Qualität der mit Ihnen erhaltenen Kupferüberzüge nicht den heutigen Anforderungen entsprechen. So sind die Überzüge entweder zu spröde oder sie besitzen einen zu geringen Glanz beziehungsweise fallen in bestimmten Stromdichtebereichen reliefartig aus.

Gemische verschiedener chemisch unterschiedlicher Inhibitoren mit Thioverbindung verbesserten die Kupferabscheidung:

Vorgeschlagen wurde der Zusatz von Polyalkyliminen in Verbindung mit organischen Thioverbindungen (DE-PS 1246347) und Polyvinylverbindungen in Mischung mit sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindungen und organischen insbesondere aromatischen Thioverbindungen (DE-AS 15 21 062). Derartige Kupferelektrolyte erlauben aber nicht den Einsatz höherer kathodischer Stromdichten, und die abgeschiedenen Kupferüberzüge können außerdem nur nach einer vorausgegangenen Zwischenbehandlung vernickelt werden. In der genannten DE-AS 15 21 062 wird außerdem ein saures Kupferbad beschrieben, das neben einer polymeren sauerstoffhaltigen Verbindung mit wasserlöslich machender Gruppe noch mindestens eine substituierte Phenazoniumverbindung gelöst enthält.

Bei diesen monomeren Phenazoniumverbindungen ist die anwendbare Stromdichte sowie das Alterungsverhalten nicht ausreichend. Weitere Veröffentlichungen verwenden die Kombination von organischen Thioverbindungen und nichtionogenen Netzmitteln mit anderen Farbstoffen wie zum Beispiel Kristall-Violett (EU-PS 71512), Methylviolett (DE-PS 225584), Amiden (US-PS 4181582), Phthalocyanin-Delivaten mit Apo-Safranin (US-PS 3420999).

Anstelle des Farbstoffes wurden auch undefinierte Umsetzungsprodukte von Polyaminen mit Benzylchlorid (US-PS 4110176) beziehungsweise Epichlorhydrin (EU-PS 68807) oder solche mit Thioverbindungen und Acrylamid (EU-PS 107109) vorgeschlagen.

Sie ergeben alle ungleichmäßige Abscheidungen insbesondere in Kombination mit stickstoffhaltigen Thioverbindungen.

Einen wesentlichen Fortschritt erbrachten Bäder, die polymere Phenazoniumverbindungen (DE-PS 2039831) enthielten. Sie finden hauptsächlich in Kombination mit nichtionogenen Netzmitteln und organischen Schwefelverbindungen Anwendung.

Nachteilig ist die hohe Einebnung im hohen Stromdichtebereich im Vergleich zur geringen Einebnung im niedrigen Bereich, was bei der Verkupferung von gedruckten Schaltungen zu Lochrandabflachungen an den Bohrlöchern führt. In der dekorativen Kupferabscheidung machen sich die unterschiedlichen Bereiche in der Stromdichte unschön bemerkbar.

Aufgabe dieser Erfindung ist es, diese Nachteile zu vermeiden und darüber hinaus die Einebnung und gleichmäßige Abscheidung im Bereich niedriger Stromdichte zu verbessern.

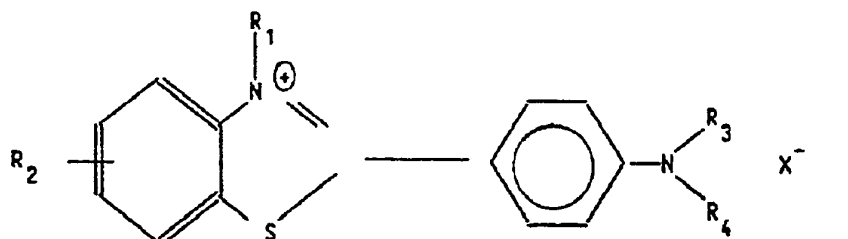
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein saures Bad gemäß dem kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs gelöst.

Vorteilhafte Weiterentwicklungen sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

Zusätzlich können noch Einebner, wie zum Beispiel Thioharnstoffderivate oder polymere Phenazoniumverbindungen von Fall zu Fall die Einebnung im hohen Bereich verbessern.

Die Mengen, in denen die Benzthiazolium-Verbindungen zugegeben werden müssen, um eine deutliche Verbesserung der Kupferabscheidung zu erzielen, sind gering und betragen etwa 0,0005 bis 0,3 g/Liter vorzugsweise 0,002 bis 0,05 g/Liter. Tabelle 1 enthält Beispiele für erfindungsgemäß zu verwendende Substanzen und Angaben über die bevorzugten Konzentrationen im Bad.

Tabelle I



Thiazolium- Verbindungen Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sup>-</sup>	R <sub>3</sub> und R <sub>4</sub>	bevorzugte Konzentration g/Liter
1	CH <sub>3</sub>	H	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0,006 - 0,030
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	6-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0,010 - 0,040
3	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0,003 - 0,020
4	CH <sub>3</sub>	H	MS	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,005 - 0,025
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0,010 - 0,050
6	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	MS	CH <sub>3</sub>	0,005 - 0,020
7	CH <sub>3</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0,002 - 0,015

(MS = CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

Die Benzthiazolium-Verbindungen sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren beispielsweise wie folgt hergestellt werden.

Zunächst wird das entsprechende Benzthiazolderivat am Stickstoff alkyliert, dieser Ring mit Hydrazin-hydrat geöffnet und mit Diaalkylaminobenzoylchlorid zum gewünschten Produkt umgesetzt.

#### Herstellungsvorschrift für Verbindung Nr. 1

In einem 4-1-Drehhalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit Druckausgleich werden 587 g (3,20 mol) 4-Dimethylamino-benzoylchlorid in 2,4 l Toluol suspendiert, auf 60 °C erwärmt und unter Stickstoff in 30 min mit einer Lösung von 445 g (3,20 mol) N-Methyl-2-mercaptoanilin versetzt. Man rührt 1 h bei Siedetemperatur, läßt abkühlen und saugt das ausgefallene Produkt ab. Nach Waschen mit ca. 2 l Toluol und Trocknen bei 50 °C im Vakuum erhält man 940 g (96 % der Theorie) hellgelbes Pulver, das zwischen 180 und 220 °C unter Zersetzung schmilzt.

Die folgende Tabelle II enthält Beispiele für sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen zur Verwendung als zusätzliche Komponente und deren bevorzugte Anwendungskonzentrationen:

Tabelle II

Sauerstoffhaltige hochmolekulare Verbindungen	Bevorzugte Konzentrationen g/Liter
Polyvinylalkohol	0,05 - 0,4
Carboxymethylcellulose	0,05 - 0,1
Polyäthylenglycol	0,1 - 5,0
Polypropylenglycol	0,05 - 1,0
Stearinsäure-Polyglycolester	0,5 - 8,0
Ölsäure-Polyglycolester	0,5 - 5,0
Stearylalkohol-Polyglycoläther	0,5 - 8,0
Nonylphenol-Polyglycoläther	0,5 - 6,0
Oktanolpolyalkylenglycoläther	0,05 - 0,5
Oktandiol-bis-(polyalkylenglycoläther)	0,05 - 0,5
Polyoxypropylenglycol	0,05 - 0,5
Polyäthylen-propylenglycol	0,02 - 5,0
(Misch- oder Blockpolymerisat)	
β-Naphthol-Polyglycoläther	0,02 - 4,0

Die folgende Tabelle III enthält Beispiele für organische stickstofffreie Thioverbindungen mit wasserlöslichen Gruppen zur zusätzlichen Verwendung als Komponente und deren bevorzugte Anwendungskonzentration:

Tabelle III

	Thioverbindungen	bevorzugte Konzentration g/Liter
5	3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz	0,005 - 0,1
10	Thiophosphorsäure-O-äthyl-bis-(w-sulfonpropyl)-ester, Dinatriumsalz	0,01 - 0,15
	Thiophosphorsäure-tris-(w-sulfonpropyl)-ester, Trinatriumsalz	0,02 - 0,15
	Thioglycolsäure	0,001 - 0,003
15	Äthylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz	0,01 - 0,1
	Di-n-propylthioäther-di-w-sulfonsäure, Dinatriumsalz	0,01 - 0,1 0,01 - 0,1
20	Bis(w-sulfopropyl)disulfid, Dinatriumsalz	0,002 - 0,02
	Bis(w-sulfohydroxypropyl)disulfid, Dinatriumsalz	0,003 - 0,02
25	Bis(w-sulfobutyl)disulfid, Dinatriumsalz	0,004 - 0,02
	Bis(p-sulfonphenyl)disulfid, Dinatriumsalz	0,01 - 0,1
	Methyl-(w-sulfopropyl)disulfid, Natriumsalz	0,007 - 0,03
30	Methyl-(w-sulfobutyl)trisulfid, Natriumsalz	0,005 - 0,02
Die Einzelkomponenten des erfindungsgemäßen Kupferbades können im allgemeinen vorteilhaft innerhalb folgender Grenzkonzentrationen im anwendungsfertigen Bad enthalten sein.		
35	Thiazolium-Verbindung vorzugsweise	0,0005 - 0,3 g/Liter 0,002 - 0,05 g/Liter
	Sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen vorzugsweise	0,005 - 20 g/Liter 0,01 - 5 g/Liter
40	Organische Thioverbindungen mit wasserlöslich machenden Gruppen vorzugsweise	0,0005 - 0,2 g/Liter 0,001 - 0,03 g/Liter
Die Grundzusammensetzung des erfindungsgemäßen Bades kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird eine wäßrige Lösung folgender Zusammensetzung benutzt:		
45	Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) vorzugsweise	20 - 250 g/Liter, 60 - 80 g/Liter oder 180 - 220 g/Liter
50	Schwefelsäure vorzugsweise	50 - 350 g/Liter, 180 - 220 g/Liter oder 50 - 90 g/Liter
55	Natriumchlorid vorzugsweise	0,02 - 0,25 g/Liter, 0,05 - 0,12 g/Liter

Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenionen enthalten sind.

5 Außerdem können im Bad auch zusätzlich übliche Glanzbildner, Einebner, wie zum Beispiel Thioharnstoffderivate oder polymere Phenazoniumverbindungen, und/oder Netzmittel enthalten sein.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bades werden die Einzelkomponenten der Grundzusammensetzung hinzugefügt.

Die Arbeitsbedingungen des Bades sind wie folgt:

10

pH - Wert: < 1

Temperatur: 15 - 45 °C, vorzugsweise 25 °C

kath. Stromdichte: 0,5 - 12 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 2 - 4 A/dm<sup>2</sup>

15

Elektrolytbewegung erfolgt durch Einblasen von sauberer Luft, so stark, daß die Elektrolytoberfläche in starker Wallung sich befindet.

Als Anode wird Kupfer mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,067 % Phosphor verwendet.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

20

#### Beispiel 1

Einem Kupferbad der Zusammensetzung

80 g/Liter Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O)

180 g/Liter Schwefelsäure konz.

25

0,08 g/Liter Natriumchlorid

werden als Glanzbildner

30

0,6 g/Liter Polypropylenglycol und

0,02 g/Liter 3-Mercaptopropan-sulfonsäure, Natriumsalz

zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von 30 °C enthält man in der Hull-Zelle bei einer Stromdichte oberhalb 0,8 A/dm<sup>2</sup> glänzende Abscheidungen, bei einer Stromdichte unterhalb 0,8 A/dm<sup>2</sup> dagegen matte Abscheidungen.

35

Setzt man dem Bad

0,02 g/Liter Verbindung Nr. 1 oder

0,01 g/Liter Verbindung Nr. 2 oder

0,01 g/Liter Verbindung Nr. 3 oder

40

0,02 g/Liter Verbindung Nr. 4 oder

0,04 g/Liter Verbindung Nr. 5 oder

0,01 g/Liter Verbindung Nr. 6 oder

0,01 g/Liter Verbindung Nr. 7 aus Tabelle I

45

zu, so ist der gesamte Stromdichtebereich auf dem Hull-Zellen-Prüfblech glänzend.

#### Beispiel 2

Einem Kupferbad folgender Zusammensetzung

50

60 g/Liter Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O)

220 g/Liter Schwefelsäure konz.

0,1 g/Liter Natriumchlorid

werden

55

1,0 g/Liter β-Naphthol-polyglycoläther und

0,01 g/Liter Bis(w-sulfohydroxypropyl)disulfid, Dinatriumsalz zugegeben.

Bei einer mittleren Stromdichte von  $2 \text{ A/dm}^2$  wird eine gedruckte, nach der Additivtechnik verkupferte Schaltung 60 Minuten verstärkt. Hierbei zeigen sich um die Bohrlöcher matte abgeflachte Höfe, die nach dem Verzinnen deutliche Risse aufweisen.

Setzt man dem Bad außerdem  $0,02 \text{ g/Liter}$  Verbindung 7 aus Tabelle I zu, so sind die Bohrlöcher auch nach dem Verzinnen einwandfrei.

### Beispiel 3

Einem Kupferbad der Zusammensetzung

200 g/Liter Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
 65,0 g/Liter Schwefelsäure  
 0,2 g/Liter Natriumchlorid

werden als Glanzbildner  $0,2 \text{ g/Liter}$  Polyäthylenglycol  $0,01 \text{ g/Liter}$  Bis(w-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz, und

$0,02 \text{ g/Liter}$  polymeres 7-Dimethylamino-5-phenyl-phenazonium-chlorid

zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von  $27^\circ \text{C}$  erhält man bei einer Stromdichte von  $1 \text{ A/dm}^2$  und Luft einblasung zwar glänzende Kupferüberzüge, die Einebnung beträgt bei einer Schichtdicke von  $3,4 \mu\text{m}$  nur 27 %. Gibt man dem Bad zusätzlich  $0,01 \text{ g/Liter}$  der Substanz 1 (Tabelle I) zu, so steigt die Einebnung unter gleichen Arbeitsbedingungen auf 35 % an. Sie erhöht sich also um 30 %.

### Beispiel 4

Ein Kupferbad folgender Zusammensetzung

80 g/Liter Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
 200 g/Liter Schwefelsäure, konz.  
 0,06 g/Liter Natriumchlorid

werden

$0,4 \text{ g/Liter}$  Oktanolpolyalkylenglykoläther  
 $0,01 \text{ g/Liter}$  Di-n-propylthioäther-di-w-sulfonsäure, Dinatriumsalz und  
 $0,01 \text{ g/Liter}$  polymeres 7-Dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid

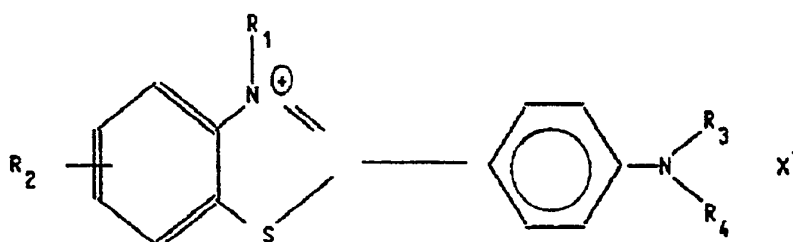
zugegeben.

Bei einer mittleren Stromdichte von  $2,4 \text{ A/dm}^2$  wird eine gedruckte durchkontaktierte Schaltung 50 Minuten verkupfert. Die Platte sieht speckig glänzend aus und hat sehr starke Fehlstellen an den Bohrlochanten.

Ersetzt man das polymere Produkt durch  $0,01 \text{ g/Liter}$  der Verbindung 4 aus Tabelle I, so ist die Schaltung glänzend und hat gute Bohrlochanten.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Wässriges saures Bad zur galvanischen Abscheidung glänzender und eingeebneter Kupferüberzüge, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Benzthiazonium-Verbindung der allgemeinen Formel



in der

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aralkyl,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy,

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl und

X einen Säurerest darstellen.

2. Wäßriges saures Bad gemäß Anspruch 1, worin

R<sub>1</sub> Methyl, Äthyl, n-Propyl, i-Propyl, Phenyl oder Benzyl,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Methyl, Äthyl, n-Propyl oder i-Propyl,

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> jeweils Methyl, Äthyl, n-Propyl oder i-Propyl und X einen Säurerest darstellen.

3. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 1 und 2, worin die R<sub>2</sub>-Gruppe in 5- oder 6-Stellung angeordnet ist.

4. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 1 und 2, worin X einen Rest der Salzsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Essigsäure, Toluolsulfonsäure oder Methanschweifelsäure darstellt.

5. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend die Thiazonium-Verbindungen in Konzentrationen von 0,0005 bis 0,3 g/Liter, vorzugsweise 0,002 bis 0,05 g/Liter.

6. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an mindestens einer sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindung.

7. Wäßriges saures Bad gemäß Anspruch 6, enthaltend Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Polyäthylenglycol, Polypropylenglycol, Stearinsäure-Polyglycolester, Ölsäure-Polyglycolester, Stearylalkohol-Polyglycoläther, Nonylphenol-Polyglycoläther, Oktanolpolyalkylenglycoläther, Oktandiol-bis-(polyalkylenglycoläther), Polyoxypropylenglycol, Polyäthylen-propylenglycol oder β-Naphthol-Polyglycoläther.

8. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 6 und 7, enthaltend die sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindungen in Konzentrationen von 0,005 bis 20 g/Liter, vorzugsweise 0,01 bis 5 g/Liter.

9. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an einer organischen stickstofffreien Thioverbindung mit wasserlöslich machenden Gruppen.

10. Wäßriges saures Bad gemäß Anspruch 9, enthaltend 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz Thiophosphorsäure-O-äthyl-bis-(w-sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz, Thiophosphorsäure-tris-(w-sulfopropylester, Trinatriumsalz, Thioglycolsäure, Äthylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz Di-n-propylthioäther-di-w-sulfonsäure, Dinatriumsalz, Bis(w-sulfopropyl)disulfid, Dinatriumsalz, Bis(w-sulfohydroxypropyl)disulfid, Dinatriumsalz, Bis(w-sulfobutyl)disulfid, Dinatriumsalz, Methyl-(w-sulfopropyl)disulfid, Natriumsalz oder Methyl-(w-sulfobutyl)trisulfid, Natriumsalz.

11. Wäßriges saures Bad gemäß Ansprüchen 9 und 10, enthaltend die organischen stickstofffreien Thioverbindungen mit wasserlöslich machenden Gruppen in Konzentrationen von 0,0005 bis 0,2 g/Liter, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 g/Liter.

12. Wäßriges saures Bad, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Thiazoniumverbindungen gemäß Ansprüchen 1 bis 5, sauerstoffhaltigen hochmolekularen Verbindungen gemäß Ansprüchen 6 bis 8 und organischen stickstofffreien Thioverbindungen mit wasserlöslich machenden Gruppen gemäß Ansprüchen 9 bis 11.

13. Wäßriges saures Bad gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß dieses einen pH-Wert < 1 aufweist.

14. Verfahren zur galvanischen Abscheidung glänzender und eingeebener Kupferüberzüge, dadurch gekennzeichnet, daß galvanische Kupferbäder gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 bei Temperaturen von 15 bis 45 °C und Stromdichten von 0,5 bis 12 A/dm<sup>2</sup> verwendet werden.