



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 03 426 T2 2005.06.09**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 341 951 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C25D 3/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 03 426.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/11734**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 987 822.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/033153**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.10.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.04.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.09.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.06.2005**

(30) Unionspriorität:

10052987	19.10.2000	DE
10058896	22.11.2000	DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

(72) Erfinder:

**URRUTIA DESMAISON, Gonzalo, 13503 Berlin,
DE; KRETSCHMER, Stefan, 12353 Berlin, DE;
SENGE, Gerd, 13409 Berlin, DE; ROSS, Thorsten,
13597 Berlin, DE; KÜSSNER, Torsten, 13409
Berlin, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489
Berlin**

(54) Bezeichnung: **KUPFERBAD UND VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG EINES MATTEN KUPFERÜBERZUGES**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein galvanisches Kupferabscheidebad sowie ein Verfahren zur Abscheidung einer Kupferschicht auf einem Substrat, insbesondere auf der Oberfläche einer Leiterplatte.

[0002] Kupferschichten werden zu vielfältigen Zwecken auf überwiegend elektrisch gut leitfähigen Unterlagen abgeschieden. Beispielsweise dienen Kupferschichten dazu, dekorative Überzüge auf Kunststoff- und Metallteilen zu erzeugen. Die Kupferschichten werden in diesem Anwendungsfall üblicherweise mit Schichten weiterer Metalle, beispielsweise mit Nickel und Chrom, überzogen. Außerdem werden Kupferschichten auch zu Funktionszwecken auf Substrate aufgebracht. Ein Beispiel hierfür ist die Herstellung von Leiterplatten. Zur Erzeugung von Leiterbahnen und von Landeplätzen auf den Leiterplattenoberflächen und von elektrisch leitfähigen Schichten auf den Wänden von durch eine Leiterplatte hindurchgeführte Bohrungen wird Kupfer auf die Oberfläche der Platte einschließlich der Wände der Bohrungen abgeschieden, da dieses eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit aufweist und außerdem leicht in hoher Reinheit abscheidbar ist.

[0003] In der Leiterplattentechnik werden üblicherweise hochglänzende Kupferschichten hergestellt. Es wird unter anderem gefordert, dass diese Schichten verschiedenen Anforderungen genügen müssen und vor allem sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen sollen, insbesondere eine hohe Bruchelongation und hohe Zugfestigkeit. Außerdem müssen die gebildeten Schichten an allen Stellen auf dem Leiterplattenmaterial möglichst gleich dick sein. Insbesondere in feinen Bohrungen soll die Stromdichte trotz der dort herrschenden geringen elektrischen Feldliniendichte nur wenig von der Stromdichte an den Außenseiten der Leiterplatten abweichen. Ferner sollen die genannten Eigenschaften insbesondere auch bei Anwendung einer hohen kathodischen Stromdichte erreichbar sein, um in einer kurzen Behandlungszeit eine möglichst dicke Kupferschicht abscheiden zu können. Mit einer stromlosen Kupferabscheidung wird die benötigte elektrische Leitfähigkeit von Leiterplattenschaltungen nicht erreicht.

[0004] Kupferabscheidebäder sind beispielsweise in US-A-3,682,788, US-A-4,376,685, US-A-4,134,803, US-A-4,336,114, US-A-4,555,315, US-A-4,781,801, US-A-4,975,159, US-A-5,328,589 und US-A-5,433,840 beschrieben. Im Allgemeinen handelt es sich bei diesen Bädern um Zusammensetzungen, die Kupfersulfat und Schwefelsäure sowie in geringer Menge ein Chlorid enthalten. Die dort angegebenen Zusammensetzungen dienen zum Abscheiden von glänzenden Schichten und sind im Wesentlichen dazu geeignet, Schichten mit guten mechanischen Eigenschaften zu bilden. Außerdem sollen die mit diesen Bädern hergestellten Kupferschichten an allen Stellen eines komplex geformten Substrats im Wesentlichen gleichmäßig dick sein.

[0005] Zur Herstellung von Leiterbahnen und anderen Strukturen wie zum Beispiel Landeplätzen sowie nach der Bildung dieser Strukturen werden die gebildeten Kupferschichten im Allgemeinen mittels organischer Schutzschichten überzogen, die entweder dazu dienen, die darunter liegende Kupferschicht gegen ein Ätzmittel zu schützen, das zur Strukturierung eingesetzt wird, oder dazu, beim Lötprozess einen Kontakt von flüssigem Lötzinn mit den Kupferoberflächen zu vermeiden. Als organische Schutzschichten werden üblicherweise Fotoresistschichten eingesetzt.

[0006] Organische Schutzschichten müssen auf die Kupferoberflächen haftfest aufgebracht werden. Hierzu werden die glänzenden Kupferschichten zunächst gereinigt, wobei Fett- und Staubverunreinigungen sowie Oxidschichten entfernt werden. Außerdem sollte die Kupferschicht eine gewisse Rauigkeit und Struktur aufweisen, da nur solche Oberflächen, die eine ausreichende Profiltiefe aufweisen, eine höhere Haftfestigkeit der organischen Schichten auf der Oberfläche ermöglichen als spiegelglatte und glänzende Oberflächen (Handbuch der Leiterplattentechnik, Band 3, Eugen G. Leuze-Verlag, Saulgau, Seite 480). Demnach können Resist-schichten nicht direkt auf Kupferoberflächen aufgebracht werden, ohne dass diese zuvor aufgeraut werden.

[0007] In Chemical Abstracts 82:112816 zu JP 49028571 A wird ein stromloses Kupferabscheidebad beschrieben, das ein Kupfersalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner, ein pH-Einstellmittel und 0,005 – 5 g/l einer die Lebensdauer des Bads verlängernden und die Abscheidung von Verunreinigungen auf die beschichteten Oberflächen verhindernden Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Polyglyzerin oder dessen Ester oder Sorbitanester, enthält. Mit einem solchen Bad können Kupferschichten mit einer Dicke von $\leq 1 \mu\text{m}$ abgeschieden und somit die Grundlage für die elektrolytische Abscheidung geschaffen werden.

[0008] Weiterhin ist ein saures galvanisches Kupferbad zur Abscheidung von feinkörnigem duktilem Kupfer aus EP 0 137 397 A2 bekannt, das Polymere aus bifunktionellen Propanderivaten enthält, die in Gegenwart von 1 bis 50 Mol-% eines oder mehrerer ungesättigter Alkohole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder mehrerer Doppel- und/oder Dreifachbindungen polymerisiert werden. Als bifunktionelle Propanderivate kom-

men insbesondere Monochlorhydrin, Epichlorhydrin und Glycidol in Frage. Zur Herstellung der dem Bad zugesetzten Polymerisate werden nach den in dieser Schrift genannten Beispielen Epichlorhydrin, Monochlorhydrin bzw. Glycidol mit Butin-1,4-diol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, Hexin-3-diol-2,5 bzw. 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol copolymerisiert. Durch Zugabe dieser Stoffe zu einem Kupferbad, das Kupfersulfat und Schwefelsäure sowie in geringer Konzentration Chloridionen enthält, sollen feinkristalline, duktile Kupferniederschläge mit hohen Bruchdehnungswerten und besserem Schocktestverhalten erhältlich sein als mit bis dahin bekannten Bädern.

[0009] Bei Verwendung dieser Bäder soll zudem das Streuvermögen verbessert werden. Als grundsätzlich anwendbare kathodische Stromdichte wird ein Bereich von 0,5 bis 10 A/dm² angegeben. Eine Schichtstärke von 90 % in Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,3 mm, bezogen auf die Schichtstärke auf den Plattenoberflächen, wird nach dem in dieser Schrift angeführten einzigen Beispiel dann erhalten, wenn eine kathodische Stromdichte von 0,5 bis 1,0 A/dm² eingestellt wird. Eine derart geringe Stromdichte ist bei der Herstellung von Leiterplatten ungünstig.

[0010] Es hat sich jedoch herausgestellt, dass das Streuvermögen des Bades bei Erhöhung der kathodischen Stromdichte über den in dem in der EP 0 137 397 A2 angeführten Beispiel angegebenen Wert hinaus deutlich verringert wird. Daher muss die kathodische Stromdichte dann, wenn Leiterplatten mit Löchern mit derart geringem Durchmesser ($d \leq 0,3$ mm) hergestellt werden sollen, auf einen Wert von maximal 1 A/dm² eingestellt werden. Eine größere kathodische Stromdichte ist nicht vertretbar. Bei Einstellung einer derart geringen kathodischen Stromdichte wird allerdings nur eine geringe Produktivität des Verfahrens erreicht.

[0011] Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein galvanisches Kupferabscheidebad sowie ein Verfahren zur Abscheidung einer Kupferschicht auf einen Träger, insbesondere auf die Oberfläche einer Leiterplatte, zu finden, mit dem Kupferschichten mit sehr gleichmäßiger Schichtdicke auch in Bohrlöchern mit geringem Durchmesser in kurzer Zeit abgeschieden werden können.

[0012] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein galvanisches Kupferabscheidebad sowie ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung einer Kupferschicht zu schaffen, bei dem die Kupferschicht gute mechanische Eigenschaften, beispielsweise eine hohe Bruchelongation und eine hohe Zugfestigkeit, aufweist.

[0013] Darüber hinaus liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein galvanisches Kupferabscheidebad und ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung einer Kupferschicht zu schaffen, wobei auf die Kupferschicht organische Überzüge, insbesondere ein Fotoresist, ohne zusätzliche Aufrauung auf die Kupferschicht haftfest aufgebracht werden können.

[0014] Das erfindungsgemäße galvanische Kupferabscheidebad eignet sich zur Bildung von matten Kupferschichten, und das Verfahren dient der galvanischen Abscheidung einer matten Kupferschicht auf die Oberfläche eines Werkstückes. Das erfindungsgemäße galvanische Kupferabscheidebad weist mindestens eine Polyglyzerinverbindung auf, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Poly(1,2,3-propantriol) und Poly(2,3-epoxy-1-propanol) sowie deren Derivate.

[0015] Das Verfahren umfasst die folgenden Verfahrensschritte:

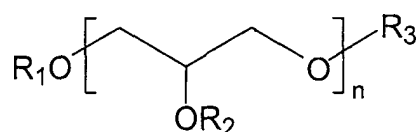
- a. Bereitstellen des Werkstücks, mindestens einer Anode und eines Kupferabscheidebades;
- b. In-Kontakt-Bringen der Werkstückoberfläche bzw. der mindestens einen Anode mit dem Kupferbad, wobei das Kupferbad mindestens eine Polyglyzerinverbindung aufweist, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Poly(1,2,3-propantriol) und Poly(2,3-epoxy-1-propanol) sowie deren Derivate; und
- c. Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen der Werkstückoberfläche und der mindestens einen Anode derart, dass die Werkstückoberfläche gegenüber der mindestens einen Anode kathodisch polarisiert wird.

[0016] Das erfindungsgemäße Kupferabscheidebad und das erfindungsgemäße Verfahren werden insbesondere zur Abscheidung von Kupferschichten bei der Herstellung von Leiterplatten eingesetzt. Grundsätzlich ist es natürlich auch denkbar, das Bad und das Verfahren zur Erzeugung von Schichten einzusetzen, die zu anderen funktionellen oder zu dekorativen Zwecken auf Oberflächen aufgebracht werden, beispielsweise zur Anwendung in der Sanitärindustrie, bei der Herstellung von Möbelbeschlägen, Leuchten und anderen Teilen für den Wohnbereich, von Accessoires im Modebereich sowie in der Automobilindustrie. Das erfindungsgemäße Bad sowie das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich nämlich nicht nur zur Erzeugung von matten Schichten, die ausschließlich zu funktionellen Zwecken auf Oberflächen abgeschieden werden, sondern auch zur

Herstellung von matten Schichten zur Erzielung dekorativer Effekte, da die mit dem erfindungsgemäßen Bad und Verfahren erzeugten Schichten sehr gleichmäßig matt sind, so dass ansprechende ästhetische Wirkungen erzielt werden können.

[0017] Das erfindungsgemäße Kupferabscheidebad und das erfindungsgemäße Verfahren werden insbesondere zur Herstellung von Kupferschichten bei der Herstellung von Leiterplatten eingesetzt. Da die abgeschiedenen Schichten matt sind, können organische Überzüge haftfest direkt auf diese Schichten aufgebracht werden. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein galvanisches Kupferabscheidebad und ein Verfahren, das als weiteren Verfahrensschritt das Bilden eines organischen Überzugs auf die matte Kupferschicht auf der Werkstückoberfläche umfasst. Der organische Überzug kann beispielsweise eine Fotoresistschicht sein. Insbesondere eine photostrukturierbare Lötstopmaske kann auf die matten Kupferschichten aufgetragen werden, ohne dass die Kupferschichten zuvor noch aufgeraut werden müssen. Gegebenenfalls ist lediglich eine Reinigung der Kupferoberflächen nötig, um Verunreinigungen, wie Fette, Staub und Oxidschichten, zu entfernen.

[0018] Das erfindungsgemäße elektrolytische Kupferabscheidebad enthält mindestens eine lineare Polyglyzerinverbindung mit der allgemeinen Formel



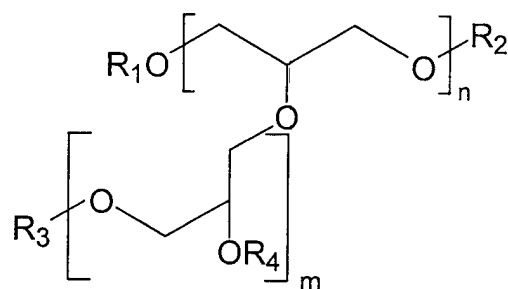
(I),

wobei

n eine ganze Zahl > 1, vorzugsweise > 2, ist und

R₁, R₂, und R₃ gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend H, Alkyl, Acyl, Phenyl und Benzyl, wobei Alkyl vorzugsweise entweder lineares oder verzweigtes C₁ – C₁₈-Alkyl ist und/oder Acyl vorzugsweise R₅-CO ist, wobei R₅ lineares oder verzweigtes C₁ – C₁₈-Alkyl, Phenyl oder Benzyl ist; Alkyl, Phenyl und Benzyl in Formel I können substituiert sein.

[0019] Vorzugsweise werden die mit Formel I dargestellten linearen Polyglyzerinverbindungen eingesetzt. Grundsätzlich kann das Bad auch andere Polyglyzerinverbindungen enthalten, insbesondere verzweigte Polyglyzerinverbindungen, vorzugsweise mit α-β-Verzweigung, gemäß folgender allgemeiner Formel II:



(II),

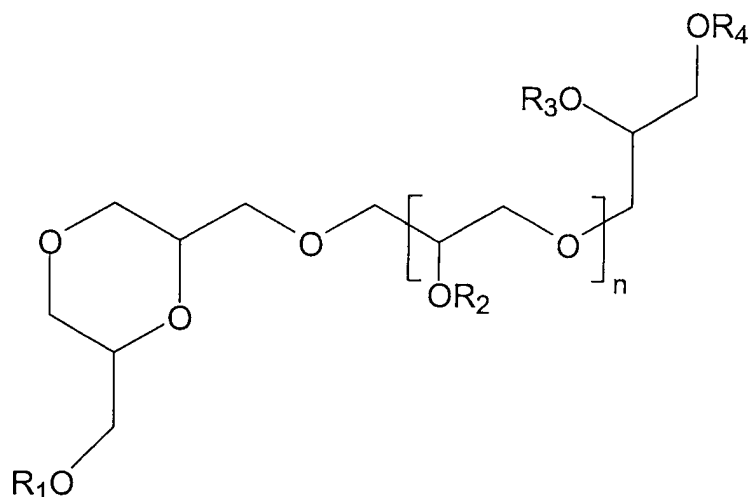
wobei

n eine ganze Zahl > 0 ist,

m eine ganze Zahl > 0 ist und

R₁, R₂, R₃, R₄ gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend H, Alkyl, Acyl, Phenyl und Benzyl, wobei Alkyl vorzugsweise lineares oder verzweigtes C₁ – C₁₈-Alkyl und/oder Acyl vorzugsweise R₅-CO ist, wobei R₅ lineares oder verzweigtes C₁ – C₁₈-Alkyl ist; Phenyl und Benzyl können substituiert sein.

[0020] Das Bad kann auch andere Polyglyzerinverbindungen, vorzugsweise solche mit zyklischen Etheranteilen gemäß folgender allgemeiner Formel III enthalten:



(III),

wobei

n eine ganze Zahl > 0 ist und

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend H, Alkyl, Acyl, Phenyl und Benzyl, wobei Alkyl vorzugsweise entweder lineares oder verzweigtes $C_1 - C_{18}$ -Alkyl ist und/oder Acyl vorzugsweise R_5 -CO ist, wobei R_5 lineares oder verzweigtes $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder Benzyl ist, Phenyl und Benzyl können substituiert sein.

[0021] Die vorstehend angegebenen Formeln I, II und III umfassen sowohl unsubstituierte Polyglyzerinverbindungen als auch deren Derivate, nämlich Derivate mit Alkyl-, Phenyl- und/oder Benzyl-substituierten Endgruppen, Derivate mit Alkyl-, Phenyl- und/oder Benzyl-substituierten Alkoholgruppen sowie Derivate mit Endgruppen und Derivate mit Carbonsäure-substituierten Alkoholgruppen.

[0022] Die vorstehend dargestellten Polyglyzerinverbindungen sind im Gegensatz zu den in EP 0 137 793 A2 beschriebenen Copolymeren Homopolymere.

[0023] Das erfindungsgemäße galvanische Kupferabscheidebad und das erfindungsgemäße Verfahren weisen folgende Vorteile gegenüber bekannten Bädern und Verfahren auf:

a) Das Bad und das Verfahren ermöglichen eine sehr gleichmäßige Abscheidung von Kupferschichten auch bei hoher kathodischer Stromdichte, beispielsweise mit einer Stromdichte von $> 2,5 \text{ A/dm}^2$. Sollen Leiterplatten hergestellt werden, die Bohrungen mit sehr geringem Durchmesser aufweisen, beispielsweise 0,3 mm oder weniger, so ist die elektrische Feldstärke in den Bohrungen viel kleiner als an der Oberfläche der Leiterplatten. Daher würde die kathodische Stromdichte in den Bohrungen normalerweise nur sehr gering sein, verglichen mit der Stromdichte an der Leiterplattenoberfläche. Durch Steuerung der Überspannung bei der Kupferabscheidung kann dieser Unterschied teilweise ausgeglichen werden.

Daher wird mit bekannten Bädern und Verfahren mit einer geringen mittleren Stromdichte (Gesamtstrom/gesamte Plattenoberfläche einschließlich der Bohrlochwandflächen), beispielsweise im Bereich bis 1 A/dm^2 , eine Verringerung der Stromdichte an den Bohrlochwänden um maximal 10 %, bezogen auf die Stromdichte an den Plattenoberflächen, beobachtet. In EP 0 137 397 A2 ist hierzu beispielhaft angegeben, dass bei einer kathodischen Stromdichte von 0,5 bis $1,0 \text{ A/dm}^2$ in Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,3 mm eine Streuung von Kupfer von $> 90 \%$, bezogen auf Leiterbahnen auf den Außenseiten, erreichbar sei. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Bezugnahme auf die Schichtdicken von Leiterbahnen für die Angabe der Metallstreuung nicht allgemein anerkannt ist, weil auf gegebenenfalls stärker abgeschirmten Leiterbahnen ohnehin nur eine weniger dicke Kupferschicht als auf vollkommen beschichteten Flächen abgeschieden wird, so dass rechnerisch ein höherer Streuungswert erhalten wird.

Die in EP 0 137 397 A2 beispielhaft angewendete kathodische Stromdichte ist außerdem relativ gering, so dass dadurch günstigere Werte vermittelt werden. Bei niedriger Stromdichte werden erfahrungsgemäß generell gute Werte für die Streuung erhalten. Allerdings wird bei Anwendung einer derart geringen Stromdichte nur eine sehr niedrige Produktivität bei der Verkupferung erreicht. Bei Einstellung einer größeren mittleren Stromdichte sinkt die Streuung an den Bohrlochwänden relativ zu der an der Plattenoberfläche jedoch ab, so dass die Schichtdicke bei Verwendung der bekannten Bäder nicht innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereiches gehalten werden kann. Nach eigenen Erkenntnissen werden nur Werte von 60

bis 70 % erreicht, wenn die in EP 0 137 397 A2 beschriebenen Copolymere als Zusätze zu den Kupferbädern eingesetzt werden und 1,6 mm dicke Platten mit Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,3 mm mit einer kathodischen Stromdichte von 2,5 A/dm² verkupfert werden.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Kupferabscheidebades und des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dagegen auch bei Einstellung einer relativ hohen mittleren Stromdichte, beispielsweise von 4 A/dm², noch eine ausreichend hohe lokale Stromdichte an den Wänden in sehr engen Bohrlöchern festgestellt, so dass dort auch eine ausreichende Schichtdicke erreicht werden kann. Beispielsweise beträgt die Dicke der abgeschiedenen Schicht bei Anwendung einer mittleren kathodischen Stromdichte von 2,5 A/dm² in der Mitte von 0,3 mm weiten Bohrungen in 1,6 mm dicken Platten (Lochlänge: 1,6 mm) 80 %, bezogen auf die Dicke der ganzflächigen Schicht auf der Plattenoberseite, und nicht nur 60 bis 70 % wie bei Verwendung der in EP 0 137 397 A2 beschriebenen Zusätze.

Die genannten Bedingungen beziehen sich auf die Anwendung von Gleichstrom. Alternativ kann jedoch auch gepulster Gleichstrom (unipolarer Pulsstrom) angewendet oder ein Reverse-Puls-Verfahren (bipolarer Pulsstrom) eingesetzt werden. Hierzu wird die elektrische Spannung derart geändert, dass ein gepulster Strom zwischen dem Werkstück und der mindestens einen Anode zum Fließen gebracht wird. Bei Anwendung von gepulstem Strom kann die Schichtdicke weiter vergleichmäßigt werden.

b) Die abgeschiedenen Kupferschichten sind matt und weisen eine sehr gleichmäßige, feine Rauigkeit auf. Diese ist erforderlich, um auf den Kupferschichten ohne zusätzliche Vorbehandlung eine ausreichende Haftfestigkeit von auf die Oberflächen aufgetragenen organischen Überzügen, insbesondere Resisten, zu ermöglichen. Die Kupferschichten werden bei der Herstellung von Leiterplatten normalerweise zur Erzeugung von Leiterbahnen und anderen Leiterstrukturen, beispielsweise Bond- und Löt pads (Landeplätzen), gebildet. Nach Fertigstellung der Leiterstrukturen wird üblicherweise ein photostrukturierbarer Lötstopplack auf die Leiterplattenaußenseiten aufgetragen. Dieser Lack muss auf den Kupferoberflächen auch unter thermischer und chemischer Beanspruchung problemlos fest haften. Dadurch dass die Kupferschichten gleichmäßig rau sind, wird eine besonders gute Grundlage für Photolacke geschaffen, so dass ein fester Verbund zwischen dem Lötstopplack und den Kupferoberflächen gebildet werden kann.

c) Die gleichmäßig ebene Oberfläche hat zudem weitere Vorteile: Zum einen werden die Leiterplatten nach der Erzeugung der Leiterstrukturen mit optischen Methoden geprüft. Bei der optischen Prüfung können die normalerweise hochglänzenden Kupferschichten zu Fehlern bei der Erkennung von Strukturen führen. Durch matte Schichtoberflächen werden dagegen reflektionsbedingte Fehlerkennungen ausgeschlossen.

d) Die mit dem erfindungsgemäßen Kupferabscheidebad und dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Kupferschichten weisen eine sehr gleichmäßige, feine Rauigkeit auf, während bekannte Schichten zum Teil gröber strukturiert sind. Dies führt bei Anwendung der hergestellten Leiterplatten für Hochfrequenzzwecke zu ungünstigeren elektrischen Eigenschaften. Außerdem ist die Kantendefinition der Leiterbahnen weniger präzise. Die gröbere Oberflächenstruktur der mit bekannten Bädern abgeschiedenen Schichten ergibt sich aus der gröberen Kristallitgröße in der Schicht.

Beim Vergleich von Querschliffen durch mit bekannten Bädern und Verfahren hergestellte mit dem erfindungsgemäßen Kupferabscheidebad und dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schichten ist feststellbar, dass die mit den bekannten Bädern und Verfahren hergestellten Schichten deutlich größere Kristallite enthalten als die mit dem erfindungsgemäßen Kupferbad und dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schichten. Dies kann insbesondere dann gut sichtbar gemacht werden, wenn die Querschliffe elektropoliert werden. Die mit bekannten Bädern hergestellten Schichten zeigen wegen der gröberen Kristallitstruktur auch eine geringere Bruchelongation.

e) Die mechanischen Eigenschaften der mit dem erfindungsgemäßen Kupferabscheidebad und dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Kupferschichten sind sehr gut: Zum einen werden Schichten mit einer sehr hohen Bruchelongation, zum anderen mit einer hohen Zugfestigkeit erhalten. Für die Bruchelongation werden Werte von 19 % auch bei einer kathodischen Stromdichte über 2,5 A/dm² erhalten. Dies führt dazu, dass die Kupferschichten beim Löten der Leiterplatten nicht reißen, selbst wenn die Schichten mit einer hohen kathodischen Stromdichte erzeugt wurden. Würden die Bruchelongation und/oder die Zugfestigkeit nicht ausreichend hohe Werte aufweisen, so könnte die Kupferschicht der thermischen Ausdehnung des Kunstharzmaterials der Platte durch die schockartige Erwärmung nicht folgen und würde insbesondere an den Übergängen von der Plattenoberfläche zu den Bohrlochwänden reißen. Aus dem erfindungsgemäßen Kupferabscheidebad und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schichten überstehen übliche Schocktests, bei denen Leiterplatten mehrfach auf ein 288°C heißes Lotbad oder alternativ auf ein 288°C heißes Ölbad schwimmend aufgelegt und nach dem Entfernen von der Wärmequelle anschließend rasch abgekühlt werden, ohne Probleme.

[0024] Im Gegensatz dazu wird eine Bruchelongation von 6 bis 20 % an Folien erhalten, die eine Dicke von 50 µm aufweisen, wenn die in EP 0 137 397 A2 beschriebenen Bäder eingesetzt werden.

[0025] Die Polyglyzerinverbindungen werden nach bekannten Methoden hergestellt.

[0026] Beispielsweise sind in folgenden Veröffentlichungen Angaben zu den Herstellungsbedingungen enthalten: Cosmet. Sci. Technol. Ser., Glyzerine, Seite 106, 1991, Behrens, Mieth, Die Nahrung, Band 28, Seite 821, 1984, DE-A-25 27 701 und US-A-3,945,894.

[0027] Zur Herstellung der Polyglyzerinverbindungen können unter anderem Glyzerin, Glyzidol oder Epichlorhydrin verwendet werden. Diese werden beispielsweise bei einer Temperatur in einem Bereich von 200 bis 275°C in einer alkalischen Katalyse polymerisiert. Alternativ kann die Polymerisation auch in Gegenwart von Schwefelsäure oder von Bortrifluorid durchgeführt werden.

[0028] In einer ersten Herstellungsvariante wird Epichlorhydrin mit Natronlauge oder Sodalösung in der Wärme hydrolysiert. Dabei bilden sich Glyzerin sowie Oligomere des Glyzerins. Dann wird Glyzerin mit üblichen Methoden abgetrennt, das Roh-Polyglyzerin entwässert und Diglyzerin durch Feindestillation entfernt. Aus dem verbleibenden Rückstand wird durch Fraktionierung Tetraglyzerin mit Minderanteilen an höheren Oligomeren/ Polymeren erhalten. Dieses Polyglyzerin stellt ein Gemisch A dar, das mindestens 90 Gew.-% einer Polyglyzerinverbindung mit $n = 4$ und höchstens 10 Gew.-% von Polyglyzerinverbindungen mit $n = 3$ und/oder 5 enthält, wobei die Summe der Anteile an Polyglyzerinverbindungen im Gemisch A 100 Gew.-% des Gemischs A beträgt. Die Polyglyzerinverbindungen können linear, verzweigt sein und/oder zyklische Anteile haben. Das Kupferbad kann beispielsweise ein derartiges Polyglyzeringemisch A von mindestens zwei Polyglyzerinverbindungen enthalten, die jeweils eine der allgemeinen Formeln I, II und III aufweisen.

[0029] In einer zweiten Herstellungsvariante wird die Umsetzung des Epichlorhydrins ebenso wie in der ersten Variante durchgeführt. In gleicher Weise wird dann Glyzerin abgetrennt, das Roh-Polyglyzerin entwässert und Diglyzerin durch Feindestillation entfernt. Dieser Rückstand enthält neben Tetraglyzerin auch andere Polyglyzerine, insbesondere Triglyzerin und höher kondensierte Polyglyzerinverbindungen. Es handelt sich hierbei um ein Gemisch B, das mindestens 40 Gew.-% einer Polyglyzerinverbindung mit $n = 4$, höchstens 50 Gew.-% von Polyglyzerinverbindungen mit $n = 2, 3$ und/oder 5 und höchstens 20 Gew.-% von Polyglyzerinverbindungen mit $n = 6, 7, 8$ und/oder 9 enthält, wobei die Summe der Anteile an Polyglyzerinverbindungen im Gemisch B 100 Gew.-% des Gemischs B beträgt. Die Polyglyzerinverbindungen können linear, verzweigt sein und/oder zyklische Anteile haben. Das galvanische Kupferabscheidebad kann beispielsweise ein derartiges Gemisch B von mindestens zwei Polyglyzerinverbindungen enthalten, die jeweils eine der allgemeinen Formeln I, II und III aufweisen.

[0030] Die Zusammensetzung des aus Polyglyzerinverbindungen bestehenden Gemischs kann dadurch geändert werden, dass nach der Synthese der Gemische aus Polyglyzerinverbindungen verschiedene Destillationsbedingungen angewendet werden.

[0031] Ferner können noch weitere Gemische aus Polyglyzerinverbindungen hergestellt werden, indem entweder beliebige Gemische aus Polyglyzerinverbindungen, insbesondere die Gemische A und B, in einem entsprechenden Verhältnis gemischt werden und/oder indem die einzelnen Polyglyzerinverbindungen aus den Gemischen A und/oder B mittels herkömmlicher Trennverfahren isoliert werden, so dass ein beliebiges anderes Gemisch entsteht. So kann ein Gemisch C entstehen, in dem jede Polyglyzerinverbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, II und III aufweist, die linear oder verzweigt sein kann und/oder zyklische Anteile haben kann. Das Gemisch C enthält 30 bis 35 Gew.-% einer Polyglyzerinverbindung mit $n = 4$, 50 bis 60 Gew.-% von Polyglyzerinverbindungen mit $n = 2, 3$ und/oder 5 sowie 10 bis 15 Gew.-% von Polyglyzerinverbindungen mit $n \geq 6$, wobei die Summe der Anteile an Polyglyzerinverbindungen im Gemisch C 100 Gew.-% des Gemischs C beträgt.

[0032] Eine Substitution der Polyglyzerinverbindungen kann durch allgemeine organische chemische Reaktionen, beispielsweise eine Veresterung und eine Substitution an Alkoholen erzielt werden (Jerry March, Advanced Organic Reactions).

[0033] Vorteilhaft können noch höhere Homologe der Polyglyzerinverbindungen, die die allgemeine Formel I, II oder III aufweisen, eingesetzt werden, insbesondere Homologe mit $n > 9$, z.B. $n=16$.

[0034] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt die Konzentration des Gemisches A der Polyglyzerinverbindungen in dem galvanischen Kupferabscheidebad im Bereich von 0,3 g/l bis 1,3 g/l. Die Konzentration des Gemisches B der Polyglyzerinverbindungen im Kupferabscheidebad liegt vorzugsweise im Bereich von 0,7 g/l bis 2,6 g/l, insbesondere im Bereich von 0,8 bis 2 g/l. Die Konzentration des Gemisches C

der Polyglyzerinverbindungen im Kupferabscheidebad liegt vorzugsweise im Bereich von 0,7 g/l bis 2,6 g/l, insbesondere im Bereich von 0,8 bis 2 g/l.

[0035] Die Polyglyzerinverbindungen haben ein Molekulargewicht vorzugsweise im Bereich von 166 bis 6000 g/Mol, besonders bevorzugt im Bereich von 240 bis 1600 g/Mol.

[0036] Das erfindungsgemäße galvanische Kupferabscheidebad enthält mindestens ein Kupfersalz und mindestens eine Säure. Das Kupfersalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Kupfersulfat und Kupferfluoroborat. Die Säure ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Schwefelsäure und Fluoroborsäure. Außerdem kann das Bad ein Chlorid enthalten. Beispielsweise kann ein Alkalisalz eingesetzt werden, insbesondere Natriumchlorid oder Kaliumchlorid. Selbstverständlich kann auch Salzsäure verwendet werden. Anstelle der vorgenannten Salze bzw. der Säure können grundsätzlich auch andere Verbindungen eingesetzt werden.

[0037] Die Konzentration der Badbestandteile ist wie folgt:

Kupfergehalt: 18 bis 30 g/l, bezogen auf $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	vorzugsweise 20 bis 30 g/l
Schwefelsäure, konz. 180 bis 250 g/l	vorzugsweise 220 bis 250 g/l
Chloridgehalt: 35 bis 130 mg/l	vorzugsweise 50 bis 70 mg/l.

[0038] Ferner kann das erfindungsgemäße galvanische Kupferabscheidebad auch Eisen(II)-Verbindungen enthalten. Beispielsweise können Eisen(II)-Salze enthalten sein, insbesondere FeSO_4 . Derartige Salze werden u.a. eingesetzt, um anstelle von löslichen unlösliche Anoden zu verwenden. In diesem Falle dienen an den Anoden gebildete Eisen(III)-Ionen dazu, über in einem vorzugsweise separaten Behälter enthaltene Kupferteile Eisen(II)-Ionen zu produzieren, indem die Eisen(III)-Ionen mit den Kupferteilen zu Eisen(II)- und Kupfer(II)-Ionen reagieren. Auf diese Weise wird in dem Bad Cu^{2+} erzeugt.

[0039] Ferner können in dem Kupferabscheidebad auch weitere Badbestandteile enthalten sein, beispielsweise Grundeinebnern aus der Klasse, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Polyethylen- und Polypropylen-glykole sowie deren Blockcopolymere. Außerdem können Streuungs- und Kornverbesserungshilfsstoffe enthalten sein, beispielsweise Verbindungen aus der Klasse, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend merochinoide Farbstoffe, Pyridine und Pyridiniumsulfobetaine.

[0040] Die kathodische Stromdichte kann höher eingestellt werden als bei bekannten Verfahren, wobei die Schichtdicke an allen Stellen einer Leiterplatte innerhalb eines engen Toleranzbereiches gehalten werden kann (80 bis 100 %). Üblicherweise werden weitgehend gleichmäßig dicke Kupferschichten erhalten, wenn die kathodische Stromdichte im Bereich von 0,5 bis 4 A/dm² eingestellt wird. Bei Einstellung von Werten in diesem Bereich werden auch Schichten erhalten, die gleichmäßig matt sind. Mit einer kathodischen Stromdichte, die einen Wert von 0,5 A/dm² nicht überschreitet, werden seidenmatte Schichten abgeschieden. Sehr gute Ergebnisse werden dann erhalten, wenn die Stromdichte im Bereich von 1 bis 4 A/dm² eingestellt wird. Typischerweise werden hervorragende Ergebnisse mit einer kathodischen Stromdichte von etwa 2,5 A/dm² erhalten.

[0041] Die Temperatur des Kupferbades wird während des Betriebes auf einen Wert vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40°C, vorzugsweise im Bereich von 25 bis 35°C, eingestellt.

[0042] Das galvanische Kupferabscheidebad wird durch starke Anströmung und gegebenenfalls durch Einblasen von sauberer Luft derart bewegt, dass sich die Badoberfläche in starker Bewegung befindet. Dadurch wird der Stofftransport in der Nähe des Werkstücks und der Anoden maximiert, so dass größere Stromdichten ermöglicht werden. Auch eine Bewegung des Werkstücks bewirkt eine Verbesserung des Stofftransportes an den jeweiligen Oberflächen. Durch die erhöhte Konvektion und Elektrodenbewegung wird eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung erzielt. Die Substrate können horizontal, vertikal und/oder durch Vibration bewegt werden. Eine Kombination mit der Lufteinblasung in das Kupferabscheidebad ist besonders wirksam.

[0043] Das beim Abscheidungsprozess verbrauchte Kupfer wird über Kupferanoden elektrochemisch ergänzt. Für die löslichen Anoden wird Kupfer vorzugsweise mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,067 Gew.-% Phosphor verwendet. Die Anoden können direkt in den Elektrolyten eingehängt werden oder in Form von Kugeln oder Stücken verwendet und hierzu in Titankörbe, die sich im Bad befinden, eingefüllt werden. Grundsätzlich können in dem Kupferbad auch unlösliche Anoden eingesetzt werden, deren äußere geometrische Form sich beim Abscheidungsprozess nicht verändert. Diese Anoden können beispielsweise aus Titan oder Blei bestehen, die jedoch zur Vermeidung einer hohen anodischen Überspannung mit katalytisch wirksamen Metallen, beispiels-

weise Platin, beschichtet werden können.

[0044] Üblicherweise werden Beschichtungsanlagen eingesetzt, bei denen die Leiterplatten während des Abscheideprozesses normalerweise in vertikaler oder horizontaler Lage gehalten werden. Vorteilhaft sind Beschichtungsanlagen, bei denen die Leiterplatten in horizontaler Richtung durch die Anlage hindurch transportiert und dabei verkupfert werden. Hierzu sind beispielsweise in den DE 32 36 545 C2, DE 36 24 481 C2 und EP 0 254 962 A1 konstruktive Lösungen vorgeschlagen worden, um die Leiterplatten elektrisch zu kontaktieren und gleichzeitig durch die Anlage zu befördern.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

[0045] Ein Gemisch C aus Polyglyzerinverbindungen, enthaltend 10,2 % Diglyzerin, 12,7 Triglyzerin, 32,1 % Tetraglyzerin, 31,4 % Pentaglyzerin, 8,9 % Hexaglyzerin, 4,7 % Heptaglyzerin und Minderanteile von höheren Homologen, wurde gemäß der zweiten Herstellungsverfahren für ein Gemisch C aus Polyglyzerinverbindungen hergestellt. Die Angaben in [%] sind Relativwerte, die für die Polyglyzerinverbindungen mit $n = 2 - 7$ zusammen 100 % ergeben. Die Werte beziehen sich auf die Gewichtsanteile in der Mischung.

[0046] Unter Verwendung des vorstehend bezeichneten Gemisches C der Polyglyzerinverbindungen wurde ein Kupferbad durch Auflösen der Bestandteile in Wasser mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

CuSO ₄ ·5H ₂ O	80 g (= 20 g Cu ²⁺)
Schwefelsäure, konz.	240 g
NaCl	52 mg

Gemisch C der Polyglyzerinverbindungen in 1 l Wasser. 1 g

[0047] Innerhalb von 75 min wurde dann eine Kupferschicht aus dem vorstehend beschriebenen Bad mit einer mittleren kathodischen Stromdichte von 2,5 A/dm² bei einer Badtemperatur von 25°C auf einem Kupferträger abgeschieden, der zuvor stromlos mit Nickel überzogen worden war. Es wurde eine Kupferanode eingesetzt. Es entstand eine gleichmäßig matte Schicht, die eine gleichmäßige Dicke von 33 µm auf dem gesamten Träger aufwies.

[0048] In [Fig. 1](#) ist eine mit einem Rasterelektronenmikroskop mit einer 1000-fachen Vergrößerung hergestellte Aufnahme der Oberfläche der Schicht wiedergegeben. Auf der Aufnahme sind gut ausgebildete Kristallite erkennbar.

[0049] Die Kupferschicht konnte danach von dem vernickelten Träger leicht abgezogen werden, so dass eine Kupferfolie entstand. Die mechanischen Eigenschaften der Kupferfolie konnten somit leicht bestimmt werden. Die Folie wies eine Bruchelongation von 19 % und eine Zugfestigkeit von 39 kN/cm² auf.

[0050] Dann wurde Leiterplattenmaterial mit einer Dicke von 1,6 mm mit Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,3 mm mit demselben Bad mit einer mittleren Stromdichte von 2,5 A/dm² verkupfert.

[0051] In [Fig. 2](#) ist eine nach Anfertigung eines elektropolierten Querschliffes erhaltene Mikroskopaufnahme eines Überganges der Kupferschicht von der Materialaußenseite zur Bohrlochwand in 2500-facher Vergrößerung wiedergegeben. Auf der Aufnahme sind gut ausgebildete Kristallite erkennbar.

[0052] Die Schichtdickenverteilung in den Bohrungen wurde durch Messung der Schichtdicken in der Mitte der Bohrungen und auf der Außenseite des Materials bestimmt, indem polierte Querschliffe angefertigt wurden. Hierzu wurde die Dicke in der Mitte jeder Bohrung zur Dicke an der Außenseite des Materials in Beziehung gesetzt, indem das Verhältnis der jeweiligen Schichtdicken gemessen wurde. Nach dieser Methode wurde eine Streuung von 80 % ermittelt.

[0053] Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Kupferschicht auf dem Leiterplattenmaterial wurden verkupferte Plattenstücke mit einem Lötschocktest untersucht. Hierzu wurden die Plattenstücke 10 sec lang auf ein 288°C heißes Zinn/Blei-Lotbad aufgelegt und anschließend abgekühlt. Dieser Zyklus wurde zehnmal durchgeführt.

[0054] Die Integrität der Kupferschicht wurde danach durch Anfertigen von polierten Querschliffen durch die Kupferschicht in den Bohrungen untersucht. Es wurden keine Risse in der Kupferschicht am Übergang von den Außenseiten zu den Bohrungswänden an den Bohrungseingängen festgestellt. Auch Abrisse an Übergängen von der Kupferschicht in den Bohrungen zu Kupferinnenlagen, die von den Bohrungen angeschnitten waren, wurden nicht beobachtet.

Beispiel 2:

[0055] Es wurde ein Gemisch aus Polyglyzerinverbindungen nach dem zur Herstellung des Gemisches A verwendeten Verfahren bereitgestellt. Diese Mischung enthielt mindestens 90 Gew.-% Tetraglyzerin und höchstens 10 Gew.-% Triglyzerin und/oder Pentaglyzerin. Diese Mischung wurde in einem galvanischen Kupferabscheidebad der folgenden Zusammensetzung in Wasser angesetzt:

CuSO ₄ ·5H ₂ O	72 g (= 18 g Cu ²⁺)
Schwefelsäure, konz.	180 g
Cl ⁻	50 mg
Gemisch A der Polyglyzerinverbindungen in 1 l Wasser.	0,1 bis 1,3 g

[0056] Der Anteil an im Kupferabscheidebad enthaltenen Polyglyzerinverbindungen wurde im oben angegebenen Bereich geändert.

[0057] Der Versuch wurde zunächst in einem 10 l Bad und danach in einem 110 l Bad durchgeführt. Die Temperatur des Kupferbades lag im Bereich von 20 bis 24°C. Die kathodische Stromdichte wurde auf 2,5 A/dm² eingestellt.

[0058] Anschließend wurde 1,6 mm dickes Leiterplattenmaterial mit dem Kupferbad behandelt. Das Leiterplattenmaterial wies Durchgangsbohrungen mit einem Durchmesser von 0,3 mm auf (Aspect Ratio von 5,3 : 1).

[0059] Bevor die abgeschiedenen Kupferschichten auf Erscheinungsbild, Lötleistung und Streuung geprüft wurden, wurde das Leiterplattenmaterial so lange behandelt, bis jedem Liter des Bades 20 Amperestunden Ladung zugeführt worden waren.

[0060] Nach der Kupferabscheidung entstanden gleichmäßig matte Schichten, wobei diese leicht rosa bis lachsfarben waren und kein Pitting zeigten. Ein Lötschocktest ergab, dass die Kupferschichten die IPC 6 Vorschriften erfüllten. Die Streuung wurde wie in Beispiel 1 beschrieben getestet. Sie betrug 76 ± 5 %.

Vergleichsbeispiel:

[0061] Es wurde ein Kupferbad mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Kupfersulfat	75 g
Schwefelsäure, konz.	200 g
NaCl	55 mg
Marktüblicher Mattkupferbadzusatz in 1 l Wasser.	6 ml

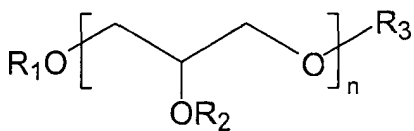
[0062] Bei einer mittleren Stromdichte von 2,5 A/dm² wurde aus diesem Bad bei einer Badtemperatur von 26°C eine Kupferschicht auf ein Leiterplattenmaterial abgeschieden, das 1,6 mm dick war und Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,3 mm aufwies. Nach 30 min betrug die Dicke der abgeschiedenen Kupferschicht auf der Außenseite des Materials 16 µm und in den Bohrungen 10 µm. Es wurden Kupferanoden verwendet.

[0063] Die Schichtdickenverteilung in den Bohrungen wurde durch Messung der Schichtdicke in der Mitte der Bohrungen und auf der Außenseite des Materials in der gleichen Weise wie im vorstehenden Beispiel bestimmt. Nach dieser Methode wurde eine Streuung von 60 bis 70% erhalten.

Patentansprüche

1. Kupferabscheidebad zur elektrolytischen Abscheidung einer matten Kupferschicht, enthaltend mindestens eine Polyglyzerin-Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Poly(1,2,3-propantriol), Poly(2,3-epoxy-1-propanol) und deren Derivate.

2. Kupferabscheidebad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Polyglyzerin-Verbindung die allgemeine Formel I



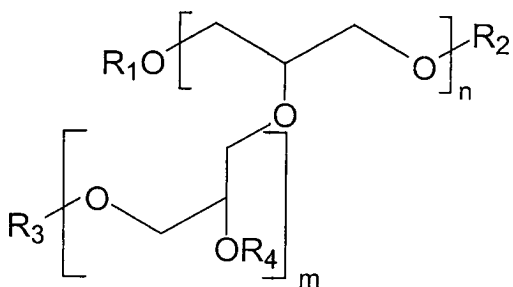
(I)

aufweist, wobei

n eine ganze Zahl > 1 ist und

R₁, R₂, R₃ gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend H, Alkyl, Acyl, Phenyl und Benzyl.

3. Kupferabscheidebad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Polyglyzerin-Verbindung die allgemeine Formel II



(II)

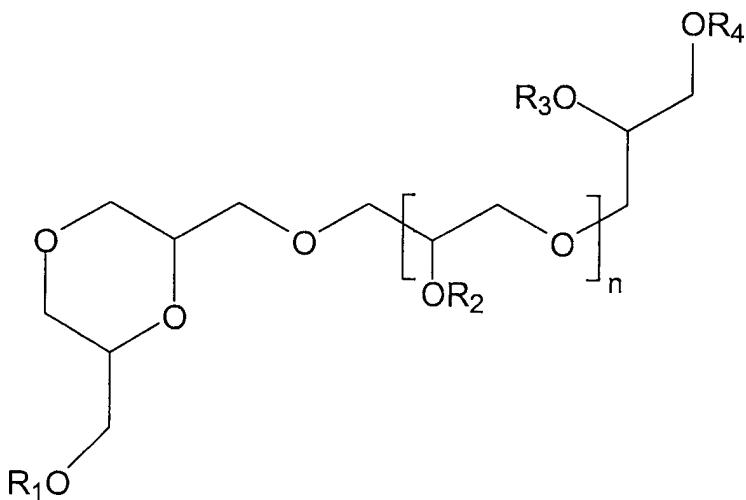
aufweist, wobei

n eine ganze Zahl > 0 ist,

m eine ganze Zahl > 0 ist und

R₁, R₂, R₃, R₄ gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend H, Alkyl, Acyl, Phenyl und Benzyl.

4. Kupferabscheidebad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Polyglyzerin-Verbindung die allgemeine Formel III



(III)

aufweist, wobei

n eine ganze Zahl > 0 ist und

R₁, R₂, R₃, R₄ gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend H, Alkyl, Acyl, Phenyl und Benzyl.

5. Kupferabscheidebad nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Alkyl entweder lineares oder verzweigtes $C_1 - C_{18}$ -Alkyl ist und/oder Acyl R_5 -CO ist, wobei R_5 lineares oder verzweigtes $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder Benzyl ist.

6. Kupferabscheidebad nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupferbad ein Gemisch A von mindestens zwei Polyglyzerin-Verbindungen enthält, die jeweils eine der allgemeinen Formeln I, II und III aufweisen, wobei das Gemisch A mindestens 90 Gew.-% einer Polyglyzerin-Verbindung mit $n = 4$ und höchstens 10 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n = 3$ und/oder 5 enthält und die Summe der Anteile an Polyglyzerin-Verbindungen in dem Gemisch A 100 Gew.-% des Gemisches A beträgt.

7. Kupferabscheidebad nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Gemisches A der Polyglyzerine im Kupferbad im Bereich von 0,3 g/l bis 1,3 g/l liegt.

8. Kupferabscheidebad nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupferbad ein Gemisch B von mindestens zwei Polyglyzerin-Verbindungen enthält, die jeweils eine der allgemeinen Formeln I, II und III aufweisen, wobei das Gemisch B mindestens 40 Gew.-% einer Polyglyzerin-Verbindung mit $n = 4$, höchstens 50 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n = 2, 3$ und/oder 5 und höchstens 20 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n = 6, 7, 8$ und/oder 9 enthält und die Summe der Anteile an Polyglyzerin-Verbindungen in dem Gemisch B 100 Gew.-% des Gemisches B beträgt.

9. Kupferabscheidebad nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Gemisches B der Polyglyzerin-Verbindungen im Kupferbad im Bereich von 0,7 g/l bis 2,6 g/l liegt.

10. Kupferabscheidebad nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupferbad ein Gemisch C von mindestens zwei Polyglyzerin-Verbindungen enthält, die jeweils eine der allgemeinen Formeln I, II und III aufweisen, wobei das Gemisch C zwischen 30 und 35 Gew.-% einer Polyglyzerin-Verbindung mit $n = 4$, 50 bis 60 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n = 2, 3$ und/oder 5 und 10 bis 15 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n \geq 6$ enthält und die Summe der Anteile an Polyglyzerin-Verbindungen in dem Gemisch C 100 Gew.-% des Gemisches C beträgt.

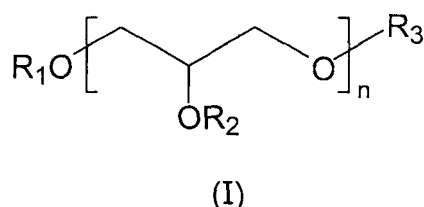
11. Kupferabscheidebad nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Gemisches C der Polyglyzerin-Verbindungen im Kupferbad im Bereich von 0,7 g/l bis 2,6 g/l liegt.

12. Kupferabscheidebad nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyglyzerin-Verbindungen ein Molekulargewicht im Bereich von 166 bis 6000 g/Mol haben.

13. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung einer matten Kupferschicht auf der Oberfläche eines Werkstückes, umfassend folgende Verfahrensschritte:

- Bereitstellen eines Werkstückes, mindestens einer Anode und eines Kupferabscheidebades;
- In-Kontakt-Bringen der Werkstückoberfläche und der mindestens einen Anode mit dem Kupferbad;
- Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen der Werkstückoberfläche und der mindestens einen Anode derart, dass die Werkstückoberfläche gegenüber der mindestens einen Anode kathodisch polarisiert wird; dadurch gekennzeichnet, dass das Kupferbad mindestens eine Polyglyzerin-Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Poly(1,2,3-propantriol) und Poly(2,3-epoxy-1-propanol) und deren Derivate enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Polyglyzerin-Verbindung die allgemeine Formel I



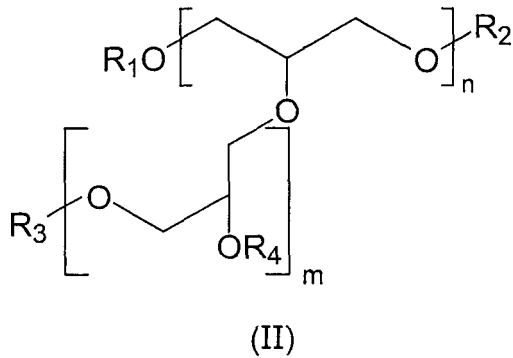
aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass

n eine ganze Zahl > 1 ist und

R_1, R_2, R_3 gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend H, Alkyl, Acyl, Phenyl und Benzyl.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Polyglyzerin-Verbin-

ung die allgemeine Formel II



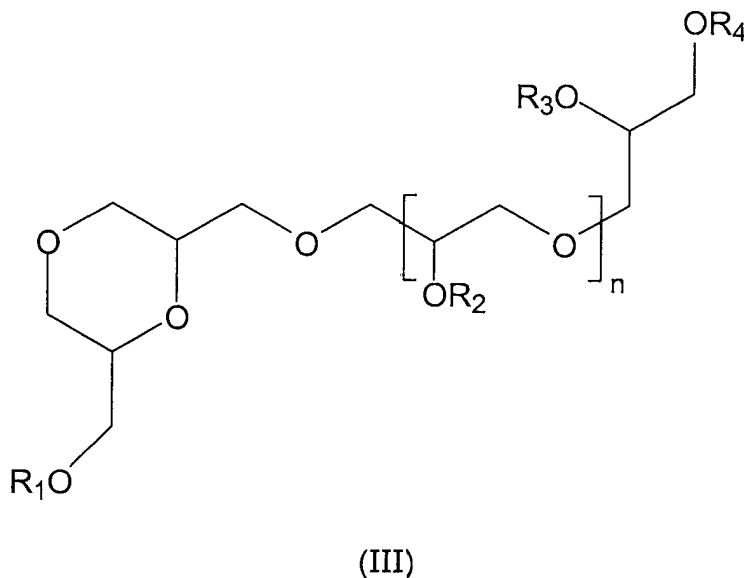
aufweist, wobei

n eine ganze Zahl > 0 ist,

m eine ganze Zahl > 0 ist und

R_1, R_2, R_3, R_4 gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend H, Alkyl, Acyl, Phenyl und Benzyl.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Polyglyzerin-Verbindung die allgemeine Formel III



aufweist, wobei

n eine ganze Zahl > 0 ist und

R_1, R_2, R_3, R_4 gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, umfassend H, Alkyl, Acyl, Phenyl und Benzyl.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass Alkyl entweder lineares oder verzweigtes $C_1 - C_{18}$ -Alkyl ist und/oder Acyl R_5-CO ist, wobei R_5 lineares oder verzweigtes $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder Benzyl ist.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupferbad ein Gemisch A von mindestens zwei Polyglyzerin-Verbindungen enthält, die jeweils eine der allgemeinen Formeln I, II und III aufweisen, wobei das Gemisch A mindestens 90 Gew.-% einer Polyglyzerin-Verbindung mit $n = 4$ und höchstens 10 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n = 3$ und/oder 5 enthält und die Summe der Anteile an Polyglyzerin-Verbindungen in dem Gemisch A 100 Gew.-% des Gemisches A beträgt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Gemisches A der Polyglyzerin-Verbindungen im Kupferbad im Bereich von 0,3 g/l bis 1,3 g/l liegt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupferbad ein Ge-

misch B von mindestens zwei Polyglyzerin-Verbindungen enthält, die jeweils eine der allgemeinen Formeln I, II und III aufweisen, wobei das Gemisch B mindestens 40 Gew.-% einer Polyglyzerin-Verbindung mit $n = 4$, höchstens 50 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n = 2, 3$ und/oder 5 und höchstens 20 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n = 6, 7, 8$ und/oder 9 enthält und die Summe der Anteile an Polyglyzerin-Verbindungen in dem Gemisch B 100 Gew.-% des Gemisches B beträgt.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Gemisches B der Polyglyzerin-Verbindungen im Kupferbad im Bereich von 0,7 g/l bis 2,6 g/l liegt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupferbad ein Gemisch C von mindestens zwei Polyglyzerin-Verbindungen enthält, die jeweils eine der allgemeinen Formeln I, II und III aufweisen, wobei das Gemisch C zwischen 30 und 35 Gew.-% einer Polyglyzerin-Verbindung mit $n = 4$, 50 bis 60 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n = 2, 3$ und/oder 5 und 10 bis 15 Gew.-% von Polyglyzerin-Verbindungen mit $n \geq 6$ enthält und die Summe der Anteile an Polyglyzerin-Verbindungen in dem Gemisch C 100 Gew.-% des Gemisches C beträgt.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Gemisches C der Polyglyzerin-Verbindungen im Kupferbad im Bereich von 0,7 g/l bis 2,6 g/l liegt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyglyzerin-Verbindungen ein Molekulargewicht im Bereich von 166 bis 6000 g/Mol haben.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Spannung derart variiert wird, dass ein gepulster Strom zwischen dem Werkstück und der mindestens einen Anode fließt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ferner den Verfahrensschritt umfasst:

Bilden eines organischen Überzuges auf der matten Kupferschicht auf der Werkstückoberfläche.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Überzug eine Fotoresistschicht ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

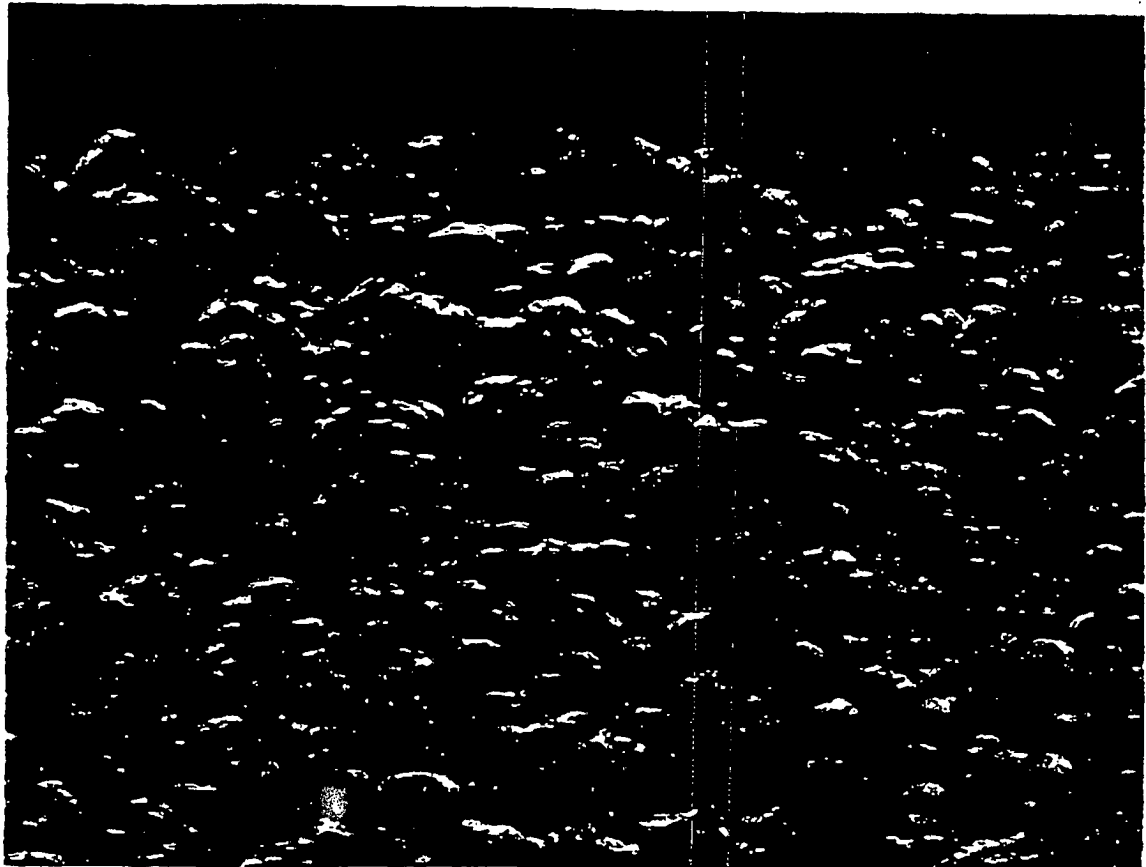


Fig. 1



Fig. 2