



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461 (11)

1592 68

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 25 D 3/38

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

---

(21) WP C 25 D/ 2247 15

(22) 23.10.80

(45) 02.03.83

---

- (71) VEB KONTAKTBAUELEMENTE U. SPEZIALMASCHINENBAU, GORNSDORF;DD;  
(72) WUENSCHKE, EBERHARD,DIPL.-CHEM.;UHLMANN, STEPHAN;OHME, ROLAND,DR. DIPL.-CHEM.;  
RUSCHKE, JOCHEN,DR. DIPL.-CHEM.;DD;  
BALLSCHUH, DETLEF,DR. DIPL.-CHEM.;DD;  
(73) siehe (72)  
(74) JOACHIM BOBBER, VEB KONTAKTBAUELEMENTE U. SPEZIALMASCHINENBAU, BFS, 9163 GORNSDORF,  
KARL-MARX-STRASSE
- 

(54) VERFAHREN ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG VON KUPFERSCHICHTEN AUF LEITERPLATTEN

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren, womit durch neue Elektrolytzusätze die Abscheidung glatter, duktiler Schichten erreicht werden soll. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens, das das Verwerfen des Elektrolyten und Ausschluß vermeidet, eine Erhöhung des Durchsatzes sowie eine höhere Abscheidungsgeschwindigkeit gewährleistet und die Abscheidung glatter, gleichmäßiger und duktiler Kupferschichten in einem weiten Stromdichtebereich realisiert. Das erfindungsgemäße Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Kupferschichten aus schwefelsauren Glanzkupferelektrolyten, die als Glanzmittel Dialkyldisulfiddisulfonsäuren und wasserlösliche Polyäther enthalten, ist dadurch gekennzeichnet, daß bei kathodischen Stromdichten von 2 bis 6 A/dm<sup>2</sup> und Temperaturen von 20 bis 32°C polymere N,N-Dimethyl-3,4-dimethylenpyrrolidiniumverbindungen der allgemeinen Formel I, in welcher n Zahlen von 10 bis 300 und x<sup>-</sup> Anionen bedeuten, in Mengen von 0,3 bis 5 mg/l zugesetzt werden. Die Anwendung der Erfindung erstreckt sich auf die Leiterplattenherstellung. Formel I

224715 -1-

a) Titel der Erfindung

Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Kupferschichten auf Leiterplatten

b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Kupferschichten auf Leiterplatten, womit durch neue Elektrolytzusätze die Abscheidung glatter, duktiler Schichten bei höherer Badleistung erreicht werden soll.

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Seit langem ist die galvanische Abscheidung von Kupferschichten aus cyanidischen Elektrolyten bekannt. Die Kupferschichten sind matt, der anwendbare Stromdichtebereich ist klein und vorhandene Rauigkeiten des Grundmaterials werden durch diese Art der Kupferbeschichtung verstärkt, so daß Elektrolyseverfahren mit cyanidhaltigen Kupferelektrolyten heute nur noch zur Vorverkupferung mit ganz geringen Schichtdicken verwendet werden können.

Anstelle von cyanidischen Elektrolyten sind später pyrophosphathaltige Kupferelektrolyte eingeführt worden, welche aber wegen ihrer geringen Belastbarkeit heutigen Leistungsansprüchen nicht mehr genügen.

Schwefelsaure Kupferelektrolyte mit organischen Zusätzen sind seit mehr als zwei Jahrzehnten bekannt, womit hohe Abscheidungsleistungen möglich sind. Diese schwefelsauren Kupferelektrolyte enthalten organische Glanzbildner und Einebnungsmittel und werden zur Abscheidung gut haftender, porenfreier und glänzender Schichten eingesetzt, beispielsweise zur Herstellung der Kupferzwischen-schicht im dekorativen Korrosionsschutz bei der Druckwalzenfertigung und für galvanoplastische Verfahren.

Von sehr vielen vorgeschlagenen organischen Zusätzen hat sich eine Kombination von Mercaptoalkansulfonsäuren oder deren Oxydationsprodukten, den Dialkyldisulfid-disulfonsäuren, mit wasserlöslichen aliphatischen Polyäthern in der Praxis allgemein bewährt und bildet den heutigen Stand der Technik. Durch Kombination mit weiteren Zusätzen, beispielsweise durch den Zusatz von heterocyclischen Verbindungen, konnte der Stromdichte-Glanz-Bereich (SDG) solcher sauren Elektrolyte verbessert werden.

Für die Herstellung von Kupferschichten auf Leiterplatten sind schwefelsaure Hochleistungselektrolyte mit Zusätzen der vorher genannten Art nicht einsetzbar, da die hohe Einebnungsfähigkeit für diesen Zweck nicht erwünscht ist. Die mit diesen Elektrolyten erreichbare Duktilität des Kupfers reicht für die Leiterplattenfertigung bei weitem nicht aus. Verfahren zur Herstellung von durchkontaktierten Leiterplatten sollen vorrangig folgende Bedingungen erfüllen:

- Abscheidung duktilen Kupfers, um beim Lötprozeß das Reißen der Kupferschicht zu vermeiden,
- gleichmäßiger Aufbau glatter Schichten,
- großer Stromdichte-Glanz-Bereich,
- möglichst hohe Abscheidungsgeschwindigkeit.

Die für den dekorativen Korrosionsschutz entwickelten Verkupferungsverfahren erfüllen diese Bedingungen nicht, da besonders bei sehr niedrigen Stromdichten ungenügende Leistungen vorliegen. Die gleichzeitige Erzielung von Glanz und Einebnung bei sauren Hochleistungselektrolyten erfordert die Verwendung von organischen Glanzbildnern in einem solchen Konzentrationsbereich, der keine hervorragende Duktilität der abgeschiedenen Kupferschichten mehr ermöglicht. Die Glanzbildner beziehungsweise ihre elektrochemischen Abbauprodukte werden mit in die Kupferschicht eingebaut, was eine Verminderung der Duktilität, eine Erhöhung der Härte und eine Verstärkung der inneren Spannungen der Schicht zur Folge hat.

An ein galvanisches Verkupferungsverfahren für Leiterplatten ist aber an erster Stelle die Forderung nach besonders guter Duktilität zu stellen.

Es ist deshalb auch schon vorgeschlagen worden, die Glanzbildner bekannter Elektrolytzusätze durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid teilweise oxydativ zu zerstören (DD-PS 118 444), um die Duktilität der Kupferschichten zu verbessern.

Andere Verfahrensvorschläge wollen aus diesem Grund überhaupt ohne Zusätze galvanisieren (DE-PS 2 630 688), um die gute Duktilität des Mattkupfers aus schwefelsauren Elektrolyten zu erhalten. Durch diese Verfahrensvorschläge wird zwar die Duktilität verbessert, gleichzeitig jedoch ein mattes, teilweise rauhes Kupfer abgeschieden, was bei durchkontaktierten Leiterplatten den Qualitätsforderungen nicht entspricht.

Für die galvanische Abscheidung des Kupfers innerhalb der Bohrungen durchkontaktierter Leiterplatten sind Elektrolyte erforderlich, die in einem weiten Stromdichtebereich geeignete Schichten ergeben. Speziell müssen sie besonders bei niedrigen Stromdichten eine gleichmäßige, glatte und duktile Verkupferung ermöglichen.

Durch Kombination von Dialkyldisulfidsulfonsäuren und wasserlöslichen Polyäthern mit polymeren Basen, zum Beispiel Hydroxyalkylderivaten von Polyaminen (DD-PS 82 858), konnte eine Erweiterung des geeigneten Stromdichtebereiches erzielt werden. Spätere Vorschläge, solche Polyamine nachträglich mit Benzylchlorid (DE-OS 2 105 472) oder Epoxiden (DE-OS 2 818 725) zu alkylieren und die erhaltenen, teilweise quarternierten Polyamine als Elektrolytzusätze zu verwenden, brachten eine weitere Verbesserung des geeigneten Stromdichtebereiches, so daß solche Kombinationen in Verfahren der Leiterplattenverkupferung eingesetzt werden konnten.

Diese Elektrolytzusätze haben jedoch den Nachteil, daß die verwendeten Polyamine einen wechselnden und unvollständigen Quarternierungsgrad aufweisen, auch dann, wenn mit überschüssigem Alkylans gearbeitet wurde. Kupfer-elektrolyte dieser Art, welche teilweise quartäre Imine in Kombination mit Dialkyldisulfiddisulfonsäuren und einem Polyäther enthalten, haben den weiteren Nachteil, daß in ihnen der elektrochemische Abbau und der Verbrauch der Zusatzkomponenten ungleichmäßig sein kann und zum Beispiel eine Anreicherung reduzierender Substanzen (kenntlich an einem erhöhten Bromat-Titer) erfolgen kann, was eine Kontrolle, unter Umständen vorzeitige Regenerierungsarbeiten oder das Verwerfen des Elektrolyten erfordert.

d) Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Kupferschichten auf Leiterplatten zu entwickeln, das die Nachteile der bekannten technischen Lösungen nicht aufweist, zudem das Verwerfen des Elektrolyten ausschließt und Ausschluß vermeidet sowie eine Erhöhung des Durchsatzes gewährleistet.

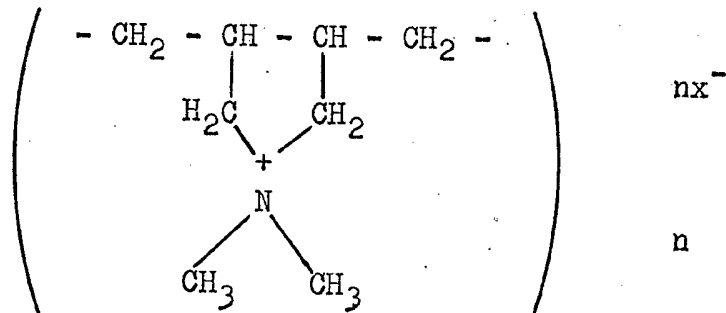
e) Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Kupferschichten auf Leiterplatten zu entwickeln, womit glatte, gleichmäßige und außerordentlich duktile Kupferschichten in einem weiten Stromdichtebereich abgeschieden werden können, so daß sowohl innerhalb der Bohrungen im Gebiet der geringsten Stromdichten, als auch auf den Flächen eine einwandfreie Schichtbildung erfolgt. Gleichzeitig soll eine höhere Abscheidungsgeschwindigkeit erreicht werden.

- Merkmale der Erfindung

Die technische Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der geeignete Stromdichtebereich saurer Kupfer- elektrolyte, welche als Glanzbildner eine Kombination von Dialkyldisulfiddisulfonsäure mit einem aliphatischen Polyäther enthalten, durch polymere N,N-Dimethyl-3,4- dimethylen-pyrrolidinium-Verbindungen der allgemeinen Formel I



bedeutend erweitert wird, wobei in der allgemeinen Formel I n Zahlen von 10 bis 300 und x<sup>-</sup> Anionen, wie

Chlorid, Bromid oder Äquivalente Sulfat oder Peroxodisulfat, bedeuten.

Durch Verfahren, welche Elektrolyte mit den vorher genannten Zusätzen in Kombination mit einer Verbindung der allgemeinen Formel I verwenden, werden glatte, gleichmäßige, außerordentlich duktile Kupferschichten sowohl in den Bohrungen als auch auf den Flächen abgeschieden.

Geeignete polymere Pyrrolidiniumsalze der Formel I sind durch radikalische Polymerisation von Dimethyl-diallylammoniumsalzen in bekannter Weise (DD-PS 141 028; DD-PS 141 029 und DD-WP C07C/210 852) leicht herstellbar.

Der Quarternierungsgrad dieser Polymeren beträgt immer 100 %. Verbindungen der Formel I bewirken neben der Erweiterung des anwendbaren Stromdichtebereiches auch eine Wirkungsverstärkung der glanzbildenden Zusätze, so daß mit sehr geringen Konzentrationen organischer Badzusätze galvanisiert werden kann.

Dadurch wird auch der Einbau elektrochemischer Abbauprodukte in die Kupferschichten vermindert, wodurch sich die Duktilität so erhöht, daß der beim Lötvorgang auftretende Thermoschock nicht zu Reißbildungen führt.

Erfindungsgemäß enthalten die verwendeten Kupferelektrolyte neben den Polymeren der Formel I gleichzeitig herkömmliche Kombinationen zur Glanzbildung aus Dialkyldisulfiddisulfonsäure entsprechend folgender Beispiele gemäß Tabelle 1 in Verbindung mit Tabelle A der DD-PS 82 858, wobei die Säuren bevorzugt in Form ihrer Alkalisalze verwendet werden.

Tabelle 1

1.  $\text{HO}_3\text{S} - (\text{CH}_2)_4 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_4 - \text{SO}_3\text{H}$
2.  $\text{HO}_3\text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{SO}_3\text{H}$
3.  $\text{HO}_3\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{S}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$
4.  $\text{HO}_3\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CHCH}_3 - \text{S}_2 - \text{CHCH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$
5.  $\text{HO}_3\text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{SO}_3\text{H}$
6.  $\text{HO}_3\text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$

und Polyäther entsprechend folgender Beispiele gemäß Tabelle 2 in Verbindung mit Tabelle C der DD-PS 82 858

Tabelle 2

1.  $\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - (\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$   
 $n = 75 - 250$
2.  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CHCH}_3 - (\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3)_n - \text{O} - \text{CH}_2\text{CHCH}_3 - \text{OH}$   
 $n = 8 - 20$
3.  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CHCH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CHCH}_3 - (\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n -$   
 $\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$   
 $n = 50 - 100$
4.  $\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OSO}_3\text{H}$   
 $n = 75 - 250$

Die verwendeten, vorzugsweise schwefelsauren Elektrolyte sollen folgende Zusammensetzung haben:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	60 - 150 g/Liter
$\text{H}_2\text{SO}_4$	225 - 150 g/Liter
HCl	0,02 - 0,1 g/Liter

Die bevorzugte kathodische Stromdichte beträgt 2 - 6 A/dm<sup>2</sup>, die bevorzugte Elektrolytttemperatur 20 - 32 °C und die anodische Stromdichte soll niedriger als die Kathodenstromdichte sein.

Die Elektrolytbewegung erfolgt bevorzugt in üblicher Weise durch Luft. Als Anodenmaterial wird phosphorlegiertes Kupfer verwendet. Bei hinreichender Dosierung führt die Kombination eines Stoffes der Tabelle 1 mit einem Polyäther der Tabelle 2 als Zusatz in einem schwefelsauren Elektrolyten in einem schmalen Stromdichtebereich zur Bildung glänzender aber nicht eingeebener und unzureichend duktiler Kupferschichten.

Der Stromdichte-Glanzbereich ist für unterschiedliche Kombinationen der Einzelsubstanzen verschieden.

So ist man in der Lage, durch Auswahl geeigneter Kombinationen den Umfang des Stromdichte-Glanzbereiches zu beeinflussen.

Es ist deshalb grundsätzlich zu empfehlen, mehrere Vertreter der Tabelle 1 mit mehreren Stoffen der Tabelle 2 zu kombinieren.

Im Gemisch mit solchen glanzbildenden Mehrstoffgemischen führen die erfindungsgemäßen Zusätze der allgemeinen Formel I zu hervorragenden Ergebnissen.

Die Testung zeigt, daß im Bereich von 0,1 - 10 A/dm<sup>2</sup> glatte, glänzende Kupferschichten erhalten werden können.

Darüber hinaus wurde gefunden, daß in Elektrolyten, welche Polyäther in Gemischen enthalten, von denen eine Komponente ein Vertreter der Gruppe Tabelle 2 - Typ 2 ist, eine Anreicherung reduzierender Abbauprodukte (kenntlich am Ansteigen des Bromat-Titers) nicht erfolgt, wodurch ein Mangel bisher bekannter Verfahren vermieden wird.

Die Zusätze werden vorzugsweise in folgenden Konzentrationsbereichen verwendet:

Poly-N,N-dimethyl-3,4-methylen-pyrrolidiniumsalze, allgemeine Formel I	0,0003 - 0,005 g/Liter	Elektrolyt
Disulfiddisulfonsäure, Tabelle 1	0,003 - 0,03 g/Liter	Elektrolyt
Polyäther, Tabelle 2	0,005 - 0,03 g/Liter	Elektrolyt

Die Dosierung erfolgt entweder einzeln oder im Gemisch als kombinierter, fertiger Elektrolytzusatz. Gegenüber bisher verwendeten Elektrolyten kann durch Anwendung höherer kathodischer Stromdichten ( $> 3 \text{ A/dm}^2$ ) die Abscheidungsgeschwindigkeit erhöht werden, wenn der Kupfersulfatgehalt auf ca. 120 g, der Schwefelsäuregehalt auf ca. 180 g/Liter und die Arbeitstemperatur auf 27 bis 32 °C erhöht werden.

Damit führt die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einer Erhöhung der Galvanisierungsleistung bei gleichbleibendem Elektrolytvolumen.

f) Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

a) Ein poliertes Messingblech wurde entfettet, dekapiert und im Kupfersulfatelektrolyten folgender Zusammensetzung 15 min. bei  $2 \text{ A/dm}^2$ , Luftbewegung und  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  Elektrolyttemperatur galvanisiert:

70 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$

175 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$

50 mg/l  $\text{Cl}^-$

7,5 mg/l  $\text{HO}_3\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CHCH}_3 - \text{S}_2 - \text{CHCH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$

12 mg/l Polyäthylenglykol MG 4000

Die Abscheidung ist matt und rauh.

b) Ein weiteres poliertes Messingblech wurde entfettet, dekapiert und im Kupferelektrolyten der bei a) genannten Zusammensetzung nach Zugabe von 1,3 mg/l des Zusatzes der allgemeinen Formel I galvanisiert. Die Abscheidung ist spiegelglänzend, glatt und gleichmäßig.

Beispiel 2:

Ein poliertes Messingblech wurde entfettet, dekapiert und im Kupferelektrolyten folgender Zusammensetzung 15 min. bei 5 A/dm<sup>2</sup> und 30 °C Elektrolyttemperatur galvanisiert:

125 g/l CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O

185 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

70 mg/l Cl<sup>-</sup>

20 mg/l Polyäthylenglykol MW 6000

20 mg/l HO<sub>3</sub>S-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H

5 mg/l Zusatz der allgemeinen Formel I

Die Abscheidung ist spiegelglänzend und gleichmäßig.

Beispiel 3:

Ein poliertes Messingblech wurde entfettet, dekapiert und im Kupferelektrolyten folgender Zusammensetzung 15 min. bei 3 A/dm<sup>2</sup> und 22 °C Elektrolyttemperatur galvanisiert:

70 g/l CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O

175 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

50 mg/l Cl<sup>-</sup>

7 mg/l Polyäthylenglykol MW 20000

7 mg/l Polypropylenglykol MW 700

5 mg/l HO<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H

5 mg/l HO<sub>3</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H

2,55mg/l Zusatz der allgemeinen Formel I

Die Abscheidung ist glatt, spiegelglänzend und gleichmäßig.

Beispiel 4:

a) Ein poliertes Edelstahlblech wird entfettet, passiviert und in folgendem Kupferelektrolyten 30 min. bei 3 A/dm<sup>2</sup>, Luftbewegung und 22 °C Elektrolyttemperatur galvanisiert:

70 g/l CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O

175 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

50 mg/l  $\text{Cl}^-$

8 mg/l Polyäthylenglykol 4000

8 mg/l Polypropylenglykol 700

5 mg/l  $\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{S}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$

5 mg/l  $\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$

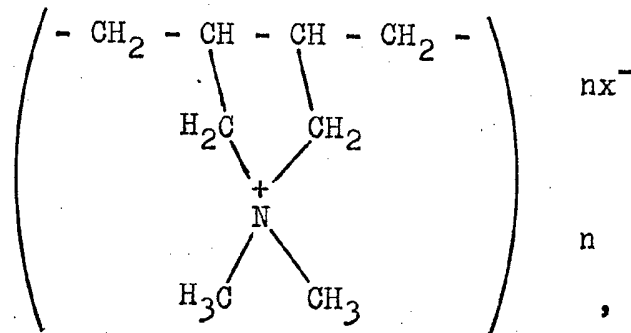
Die abgeschiedene Kupferschicht ist hart und wenig duktil.

b) Eine weitere Abscheidung erfolgte nach Zugabe von 5 mg/l Zusatz der allgemeinen Formel I.

Die Kupferschicht ist spiegelglänzend, glatt, gleichmäßig und weist eine sehr gute Duktilität auf.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Kupferschichten auf Leiterplatten aus schwefelsauren Glanzkupferelektrolyten, welche als Glanzmittel Dialkyldisulfiddisulfonsäuren und wasserlösliche Polyäther enthalten, gekennzeichnet dadurch, daß bei kathodischen Stromdichten von 2 - 6 A/dm<sup>2</sup> und Temperaturen von 20 bis 32 °C polymere N,N-Dimethyl-3,4-dimethylen-pyrrolidiniumverbindungen der allgemeinen Formel I



in welcher n Zahlen von 10 - 300 und x<sup>-</sup> Anionen, wie Chlorid, Bromid oder Äquivalente Sulfat oder Peroxodisulfat bedeuten, in Mengen 0,3 bis 5 mg/l zugesetzt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zwei oder mehr Dialkyldisulfiddisulfonsäuren mit zwei oder mehr aliphatischen Polyäthern zu einem Glanzmittel kombiniert und zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, und 2, gekennzeichnet dadurch, daß bei Verwendung von Gemischen von Polyäthern eine Komponente ein Polypropylenglykol mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 500 - 900 ist.