



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 045 451 B4** 2007.05.03

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 045 451.5**
(22) Anmeldetag: **20.09.2004**
(43) Offenlegungstag: **30.03.2006**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.05.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H05K 3/42** (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)
C25D 5/18 (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:
**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(72) Erfinder:
**Reents, Bert, 10407 Berlin, DE; Pliet, Thomas,
10435 Berlin, DE; Roelfs, Bernd, Dr., 14050 Berlin,
DE; Fujiwara, Toshiya, 10715 Berlin, DE; Wenzel,
René, 13597 Berlin, DE; Youkhanis, Markus, 10437
Berlin, DE; Kim, Soungsoo, 12105 Berlin, DE**

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

DE 199 15 146 C1
DE 42 25 961 C2
DE 41 26 502 C1
DE 6 521 C2
DE 103 25 101 A1
DE 102 36 200 A1
DE 102 23 957 A1
DE 101 13 767 A1
DE 27 39 427 A1
EP 12 64 918 A1
EP 12 19 729 A1
EP 11 94 023 A1
EP 06 45 950 B1
JP 2004-2 04 351 A
=EP 14 75 463 A2

(54) Bezeichnung: **Galvanisches Verfahren zum Füllen von Durchgangslöchern mit Metallen, insbesondere von Leiterplatten mit Kupfer**

(57) Hauptanspruch: Galvanisches Verfahren zum Füllen von Durchgangslöchern eines Werkstückes mit Metallen umfassend durch die folgenden Stufen:

(i) In-Kontakt-Bringen des Werkstücks enthaltend Durchgangslöcher mit einem Metallabscheide-Elektrolyten enthaltend organische Zusätze und Anlegen einer Spannung zwischen dem Werkstück und mindestens einer Anode, so dass dem Werkstück ein Stromfluss zugeführt wird, wobei der Stromfluss so gewählt wird, dass eine bevorzugte Abscheidung in der Mitte der Durchgangslöcher erfolgt und die Durchgangslöcher in Folge dessen vollständig oder annähernd vollständig zusammenwachsen,

(ii) weiteres In-Kontakt-Bringen des Werkstücks mit einem Metallabscheide-Elektrolyten und Anlegen einer Spannung zwischen dem Werkstück und mindestens einer Anode, so dass dem Werkstück ein Stromfluss zugeführt wird, wobei die gemäß Stufe (i) erhaltenen vollständig oder annähernd vollständig in zwei Hälften geteilten Durchgangslöcher durch das Metall aufgefüllt werden, wobei der Stromfluss gemäß Stufe (i) ein Pulsumkehrstrom ist und in jedem Zyklus des Stromes mindestens ein Vorwärts-Strompuls und mindestens ein Reverse-Strompuls auftritt und dass der Stromfluss...



Beschreibung**BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein galvanisches Verfahren zum Füllen von Durchgangslöchern mit Metallen. Das Verfahren ist insbesondere geeignet zur Füllung von Durchgangslöchern von Leiterplatten mit Kupfer. Das Verfahren liefert haltbare Füllungen auch bei kleinen Lochdurchmessern, unerwünschte Einschlüsse im Durchgangsloch können verhindert werden. Außerdem besitzt die Füllung eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit.

[0002] Die zunehmende Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen führt gleichzeitig zur Zunahme der Integrationsdichte. Bei Leiterplatten spiegelt sich der Trend zur Miniaturisierung in folgenden Konstruktionsparametern: Reduktion von Paddurchmesser und Leiterbreite/Leiterabstand sowie einer verbesserten Registrierung und einer Erhöhung der Lagenzahl (vgl. Der europäische Technologie- und Trendbericht 2001/2002 über Leiterplatten mit hohen Integrationsdichten).

[0003] Man bezeichnet Leiterplatten mit diesen Eigenschaften im Allgemeinen als Leiterplatten mit hoher Integrationsdichte (sogenannte High Density Interconnection oder HDI).

[0004] Ein wichtiger Aspekt bei solchen HDI-Schaltungen in der Leiterplattentechnik ist das Füllen von Durchgangslöchern (sogenannten Via-Holes). Das Füllen der Durchgangslöcher stellt erhebliche Anforderungen an die Prozessführung. Es muss die unterschiedlichsten Arten von Bohrlöchern berücksichtigen, den verschiedenen Anforderungen an die Füllmaterialien genügen und die nachgelagerten Bearbeitungsschritte bei einer Leiterplatte berücksichtigen.

[0005] Die vorliegende Erfindung beschreibt schwerpunktmäßig das Füllen von Durchgangslöchern in Leiterplatten, die durch die gesamte Platte gehen (Plated Through Hole, PTH) und von innenliegenden Durchkontaktierungen (Buried Vias).

[0006] Das Verfahren ist im Prinzip zum Füllen von Durchgangslöchern in verschiedensten Werkstücken geeignet, insbesondere von plattenförmigen Werkstücken und plattenförmigen elektrischen Schaltungsträgern, die Durchgangslöcher enthalten.

[0007] Das Verschließen der Durchgangslöcher ist unter anderem erforderlich, um das Durchsteigen von Lötten auf die Bauelemente zu verhindern, eine hohe Integrationsdichte zu erreichen und die elektrischen Eigenschaften zu verbessern. Bei Mehrschichtleiterplatten kann es beim Auflaminieren der nächsten Aufbau- lage zu Einschlüssen (durch Luft, Lösemittel etc.) in den Löchern kommen, die bei späteren thermischen Belastungen zu Aufwölbungen und in der Konsequenz Rissen in der nächsten Lage führen.

[0008] Hauptanforderungen an Füllmaterialien für Durchgangslöcher sind deshalb:

- Lösungsmittelfreiheit
- Gute Hafteigenschaften zur Hülse und zum Lötstopplack
- Beständigkeit gegen Prozesschemikalien in nachfolgenden Schritten (zum Beispiel galvanische Metallisierung mit Nickel, Gold oder Zinn).
- Beständigkeit in Hot-air-levelling-Prozessen.

Stand der Technik

[0009] Im Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zum Füllen von Durchgangslöchern beschrieben.

[0010] Im einfachsten Fall werden die Löcher mit einem speziell eingestellten Lötstopplack gefüllt. Ihr Vorteil ist, dass bei hoher Integrationsdichte keine Beeinträchtigung in der Auflösung durch den zwangsweise wie einen Nietenkopf überstehenden Durchsteigerfüller gegeben ist. Von Nachteil ist allerdings die Gefahr von Lösemittelschlüssen, die bei nachfolgenden Prozessschritten wie einer Verzinnung schlagartig verdampfen können und dabei die Abdeckung aufreißen.

[0011] Für das Verschließen von Durchgangslöchern in Innenlagen ist diese Methode allerdings ungeeignet. Hier müssen die Innenlagen vollständig verschlossen werden, um Einschlüsse zu verhindern. Für diesen Prozess ist das Plugging weit verbreitet, denn dieses Verfahren ermöglicht es, durch eine Verkupferung des gefüllten Durchgangslochs eine Innenlage zu erzeugen, die ohne Einschränkung strukturiert werden kann.

[0012] Als Füllmaterial werden verschiedene Dielektrika wie zum Beispiel harzbeschichtete Kupferfolien (Resin Coated Copper Foils, RCC) oder photodielektrische Flüssig- oder Trockenfilme verwendet.

[0013] Die EP 0 645 950 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Schaltungssubstrate. Als Füllmaterial für Durchgangslöcher werden wärmehärtbare Harze verwendet, die aus der Gruppe gewählt sind, die aus Phenolharz und Epoxidharz besteht. Ferner wird dem Harz als eine leitfähige Substanz mindestens ein Metallpulver beigegeben, das aus der Gruppe gewählt ist die aus Silber, Nickel, Kupfer und einer Legierung daraus besteht.

[0014] Das Pluggen erfolgt in der Regel, nachdem die Leiterplatte gebohrt und die Bohrlöcher abschließend metallisiert worden sind, aber noch vor der Strukturierung. Nach dem Füllen der Durchkontaktierungen und dem Aushärten der Plugging-Paste wird diese mechanisch eingeebnet, da sie durch den Verfüllvorgang einen leichten Nietenkopf aufweist. Oft erfolgt anschließend eine Metallisierung der Paste mit Kupfer, so dass eine durchgängige Kupferlage als Abschlusschicht erzeugt wird. Vereinfachend sind die folgenden Schritte erforderlich:

- Bohren
- Metallisieren der Hülse
- Pluggen
- Bürsten, Schleifen
- Metallisieren der Plugging-Paste
- Aufbringen der nächsten Aufbau- lage.

[0015] Die EP 1 194 023 A1 beschreibt die Herstellung von HDI-Leiterplatten durch Füllen von Durchgangslöchern mit leitfähigen Pasten, wobei das Härten der Paste gleichzeitig mit der Verpressung des Basismaterials erfolgen kann, wodurch ein elektrischer Kontakt innenliegender Lagen erzeugt wird.

[0016] Die Verfahren sind jedoch sehr aufwendig und haben einen erheblichen Anteil an den Prozesskosten bei der Herstellung von HDI-Leiterplatten. Weiterhin muss für jedes Layout auf der Leiterplatte eine eigene Druckschablone verwendet werden. Dadurch ist das Verfahren nicht universell einsetzbar.

[0017] Bei stark unterschiedlichen Bohrlochdurchmessern auf der Leiterplatte ist das Druckverfahren schwierig.

[0018] Die DE 102 36 200 A1 betrifft ein Verkupferungsverfahren für eine Durchgangsöffnung, die bei einem Mehrschichtsubstrat ausgebildet ist, wobei die Durchgangsöffnung leitfähige Schichten des Mehrschichtsubstrats verbindet, welches die folgenden Schritte umfasst: Ausführen einer chemischen Verkupferung bei einer Innenwand der Durchgangsöffnung, Ausführen einer elektrolytischen Verkupferung bei der Innenwand der Durchgangsöffnung, bei der die chemische Verkupferung ausgeführt worden ist, wobei die elektrolytische Verkupferung eine erste Stufe und eine zweite Stufe umfasst, wobei die erste Stufe mit einer Stromdichte ausgeführt wird, die kleiner oder gleich $1,5 \text{ A/dm}^2$ ist, um eine Kupferschicht mit einer Dicke von $1 \text{ }\mu\text{m}$ oder mehr aufzubringen, wobei die zweite Stufe bei einer Stromdichte ausgeführt wird, die größer als die bei der ersten Stufe ist.

[0019] Die DE 102 23 957 A1 betrifft ein Verfahren zum Elektroplattieren von Kupfer auf einer strukturierten dielektrischen Schicht, welches die folgenden Schritte umfasst: Bereitstellen eines Elektrolytbads mit einem Suppressoradditiv und einem Beschleunigeradditiv; Anordnen des Substrats in dem Elektrolytbad; Erzeugen mehrerer Vorwärtstimpulse jeweils mit einer ersten Zeitdauer und mehrerer inverser Strompulse jeweils mit einer zweiten Zeitdauer in dem Elektrolytbad, um Metall auf dem Substrat abzuscheiden, wobei die Vorwärtspulse und die inversen Strompulse in abwechselnder Weise bereitgestellt werden; und Erzeugen eines Gleichstroms für eine vordefinierte dritte Zeitdauer in dem Elektrolytbad, um Metall auf dem Substrat abzuscheiden, wobei die erste und die zweite Zeitdauer kleiner als die dritte Zeitdauer sind.

[0020] Die DE 101 13 767 A1 betrifft ein elektrolytisches Plattierungsverfahren mit den folgenden Schritten: Verwenden einer Leiterbahnplatte als erstem Pol und einer unlöslichen Elektrode als dem anderen Pol; und Durchführen einer elektrolytischen Plattierung durch Anlegen eines Durchlass-/Sperrstroms unter Verwendung einer Metallplattierungslösung, die $0,1 \text{ g/l}$ oder mehr Eisenionen enthält, so dass Mikrodurchverbindungen auf der Leiterbahnplatte durch eine Metallplattierung aufgefüllt werden.

[0021] Die EP 1 475 463 A2 betrifft eine Zusammensetzung und ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung eines Metalls auf einem Substrat. Die Zusammensetzung weist ein Konzentrationsverhältnis von Chlorid zu

Glanzbildner im Bereich von 20:1 zu 125:1 auf. Das Verfahren, bei dem diese Zusammensetzung eingesetzt wird, macht von einem Umkehrpulsstrom Gebrauch, welcher die physikalischen Eigenschaften der Metalloberflächen verbessern soll.

[0022] Die DE 199 15 146 C1 betrifft ein Verfahren zum galvanischen Bilden von Leiterstrukturen aus hochreinem Kupfer bei der Herstellung von integrierten Schaltungen.

Aufgabenstellung

[0023] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, das die genannten Nachteile nicht aufweist und eine einfache Methode zum zuverlässigen und weitgehend einschlussfreien Füllen von Durchgangslöchern eines Werkstückes bietet. Das Verfahren ist insbesondere anwendbar zum Füllen von Durchgangslöchern in Leiterplatten mit Kupfer.

[0024] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine hohe Leistungsfähigkeit bei der elektrolytischen Metallisierung zu erzielen. Das bedeutet im vorliegenden Fall, dass zum einen die Stromdichte bei der elektrolytischen Metallisierung einer Leiterplatte möglichst hoch sein muss, um eine kurze Bearbeitungszeit zu erreichen, zum anderen, dass die auf der Oberfläche einer Leiterplatte abgeschiedene Metallmenge möglichst gering sein soll.

[0025] Das Ziel wird erreicht durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Füllen von Durchgangslöchern eines Werkstückes mit Metallen umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

- (i) In-Kontakt-Bringen des Werkstücks enthaltend Durchgangslöcher mit einem Metallabscheide-Elektrolyten enthaltend organische Zusätze und Anlegen einer Spannung zwischen dem Werkstück und mindestens einer Anode, so dass dem Werkstück ein Stromfluss zugeführt wird, wobei der Stromfluss so gewählt wird, dass eine bevorzugte Abscheidung in der Mitte der Durchgangslöcher erfolgt und die Durchgangslöcher in Folge dessen vollständig oder annähernd vollständig zusammenwachsen,
- (ii) weiteres In-Kontakt-Bringen des Werkstücks mit einem Metallabscheide-Elektrolyten und Anlegen einer Spannung zwischen dem Werkstück und mindestens einer Anode, so dass dem Werkstück ein Stromfluss zugeführt wird, wobei die gemäß Stufe (i) erhaltenen vollständig oder annähernd vollständig in zwei Hälften geteilten Durchgangslöcher durch das Metall aufgefüllt werden.

wobei der Stromfluss gemäß Stufe (i) ein Pulsumkehrstrom ist und in jedem Zyklus des Stromes mindestens ein Vorwärts-Strompuls und mindestens ein Reverse-Strompuls auftritt und dass der Stromfluss gemäß Stufe (ii) entweder ein Pulsumkehrstrom, ein Gleichstrom oder ein Wechselstrom ist, und wobei in Stufe (i) das Verhältnis der Dauer des mindestens einen Vorwärts-Strompulses zur Dauer des mindestens einen Reverse-Strompulses auf 5–75, die Dauer des mindestens einen Vorwärts-Strompulses auf 5–250 ms und die Dauer des mindestens einen Reverse-Strompulses auf höchstens 20 ms eingestellt wird.

[0026] Durch Anwendung des erfindungsgemäßen zweistufigen Verfahrens wird erstmals eine Möglichkeit geschaffen, ein Durchgangsloch mit einer reinen Metallschicht zu füllen. Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zum Füllen verwenden Pasten – meist leitfähig – da bisher die Auffassung herrschte, dass die Herstellung einer kompakten Metallschicht nicht mit der erforderlichen Haltbarkeit und den gewünschten Eigenschaften möglich ist.

[0027] Bei der konventionellen Metallisierung von Löchern beispielsweise in Leiterplatten wird nämlich zunächst eine annähernd gleiche Streuung an den Enden der Löcher sowie ihrer Mitte beobachtet. Während der Metallabscheidung ändert sich das Aspektenverhältnis und im Bohrloch wird die Streuung geringer. Dies führt zur vermehrten Metallabscheidung an den Bohrlochenden, die zuwachsen, bevor der Innenraum füllend metallisiert ist. In den Löchern bleiben dann unerwünschte Einschlüsse zurück, insbesondere Reste des Metallisierungsbades.

[0028] Die vorliegende Erfindung bedient sich der Idee, aus dem Durchgangsloch durch eine spezielle Abscheidetechnik im ersten Schritt durch vollständige oder annähernd vollständige Füllung der Lochmitte zwei Löcher zu erzeugen, die jeweils an einem Ende annähernd in der Lochmitte geschlossen sind (vgl. **Abb. 1**). Die Form der Abscheidung im Bereich der Durchgangslochmitte kann dabei V-förmig sein, wie in **Abb. 1a** gezeigt oder die Form einer rundlichen Verdichtung haben (siehe **Abb. 1b**). Diese Form der Abscheidung kann erreicht werden durch eine höhere Streuung im Bereich der Durchgangslochmitte, wodurch hier vermehrte Abscheidung von Metall im Vergleich zu den Durchgangslochenden beobachtet wird.

[0029] In der Leiterplattentechnik, einem bevorzugten Anwendungsgebiet der vorliegenden Erfindung, werden diese Löcher auch als Sacklöcher oder Blind Vias bezeichnet. In einem zweiten Metallisierungsschritt werden die so erzeugten Sacklöcher dann mit Metall aufgefüllt (vgl. [Abb. 2](#)).

[0030] Verfahren zum Füllen von Sacklöchern sind an und für sich bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

[0031] Die EP 1 264 918 A1 beschreibt ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer, das besonders zur Füllung von μ -Blind-Vias geeignet ist. Die Verwendung von inerten Anoden in einer Dummyplatingphase führt hier zur Beibehaltung und Verbesserung der Füllfähigkeit des Elektrolyten.

[0032] Gemäß EP 1 219 729 A1 werden chemische Substanzen wie Formaldehyd aber auch Oxidationsmittel verwendet, um die Lebensdauer des Metallisierungsbades zu verlängern, das besonders zur Füllung von μ -Blind-Vias geeignet ist. Als Additive werden dabei schwefelhaltige Substanzen mit Sulfonsäuregruppen sowie Thiol-reaktive Verbindungen verwendet.

[0033] Die DE 103 25 101 beschreibt ein Verfahren zum Füllen von μ -Blind-Vias, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen:

- (i) Verwendung eines Bad-Elektrolyten zur galvanischen Beschichtung mit metallischen Überzügen, umfassend Metallsalze, Säuren und organische Zusätze, wobei das Bad eine anorganische Matrix umfassend 15–60 g/l Kupfer, 40–300 g/l Schwefelsäure und 20–150 mg/l Chlorid enthält und die organischen Zusätze Glanzbildner, Netzmittel und weitere Zusätze ausgewählt aus Polyamiden, Polyaminen, Lactamalkoxylationen, Thioharnstoffen, oligomeren und polymeren Phenazoniumderivaten und Aminotriphenylmethan-Farbstoffen umfassen,
- (ii) Betrieb des Bades mit Gleichstrom bei einer Stromdichte von 0,5–2,5 A/dm² oder Strompulsen mit einer effektiven Stromdichte von 0,5–10 A/dm²,
- (iii) Entnahme eines Teils des Elektrolyten aus dem galvanischen Bad,
- (iv) Zugabe eines Oxidationsmittels zu dem entnommenen Teil,
- (v) gegebenenfalls Bestrahlen des entnommenen Elektrolyten mit UV-Licht und
- (vi) Rückführen des entnommenen Teils in das galvanische Bad und Ergänzen der durch die Oxidationsbehandlung zerstörten organischen Zusätze.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dient das Verfahren dem Füllen von Durchgangslöchern in Leiterplatten mit einer maximalen Höhe von 3,5 mm, einer bevorzugten Höhe von 0,025–1 mm und einer besonders bevorzugten Höhe von 0,05–0,5 mm sowie einem Durchmesser von maximal 1000 μ m, bevorzugt 30–300 μ m und besonders bevorzugt von 60–150 μ m.

[0035] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Füllen von Durchgangslöchern eines Werkstückes mit Metallen kann im Prinzip jeder für die galvanische Metallabscheidung geeignete Elektrolyt zum Einsatz kommen, wie beispielsweise Elektrolyte zur Abscheidung von Gold, Zinn, Nickel oder Legierungen derselben. Bevorzugt wird Kupfer als Metall verwendet.

[0036] Es hat sich herausgestellt, dass zur Abscheidung von Kupfer verwendete Elektrolyte mit folgender Zusammensetzung die besten Ergebnisse liefern: Kupfer kann als Kupfersulfatpentahydrat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) oder als Kupfersulfatlösung in den Elektrolyten gegeben werden. Der Arbeitsbereich liegt zwischen 15–75 g/l Kupfer.

[0037] Schwefelsäure (H_2SO_4) wird als 50–6% Lösung zugegeben. Der Arbeitsbereich liegt zwischen 20–400 g/l, vorzugsweise 50–300 g/l.

[0038] Chlorid wird als Natriumchlorid (NaCl) oder als Salzsäurelösung (HCl) zugegeben. Der Arbeitsbereich von Chlorid liegt hier zwischen 20–200 mg/l, vorzugsweise 30–60 mg/l.

[0039] Des Weiteren umfasst der Elektrolyt organische Zusatzstoffe und vorzugsweise Glanzbildner, Einebner und Netzmittel.

[0040] Netzmittel sind üblicherweise sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen in Konzentrationen von 0,005–20 g/l, vorzugsweise 0,01–5 g/l. Beispiele sind in der Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1
<u>Netzmittel</u>
Carboxymethylcellulose
Nonylphenol-polyglykolether
Octandiol-bis-(polyalkylenglykolether)
Octanolpolyalkylenglykolether
Ölsäure-polyglykolester
Polyethylenglykol-polypropylenglykol
Copolymerisat)
Polyethylenglykol
Polyethylenglykol-dimethylether
Polypropylenglykol
Polyvinylalkohol
β-Naphthol-polyglykolether
Stearinsäure-polyglykolester
Stearylalkohol-polyglykolether

[0041] Als Glanzbildner werden im allgemeinen schwefelhaltige Substanzen verwendet, die in der Tabelle 2 aufgelistet sind:

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

[0042] Als Einebner können polymere Stickstoffverbindungen (z.B. Polyamine oder Polyamide) oder stickstoffhaltige Schwefelverbindungen z.B. Thioharnstoffderivate oder Lactamalkoxylate, wie in Patent DE 38 36

521 C2 beschrieben, verwendet werden. Die Konzentrationen der verwendeten Substanzen liegen in einem Bereich von 0,1–100 ppm.

[0043] Des Weiteren können auch polymere Phenazoniumderivate, die in dem Patent DE 41 26 502 C1 beschrieben sind, verwendet werden. Weitere Substanzen, die für das Füllen von Sacklöchern verwendet werden, sind Farbstoffe auf Basis einer Amino-triphenylmethanstruktur wie beispielsweise Malachitgrün, Rosalinin oder Kristallviolett.

[0044] Als Anoden können beispielsweise inerte Anoden ohne und mit Redoxsystem (d.h. zum Beispiel mit $\text{Fe}^{2+/3+}$ -System) verwendet werden. Bei Verwendung eines Eisen-Redoxsystem beträgt die bevorzugte Konzentration an Eisen(II)ionen 8–12 g/l und an Eisen(III)ionen 1–5 g/l.

[0045] Für saure Kupfer-, DC- und AC-Elektrolyte können auch lösliche Anoden zum Einsatz kommen.

[0046] Bei der Metallisierung mit Kupfer scheidet sich das Metall nicht nur in den Durchgangslöchern, sondern auch auf der Oberfläche des Substrats ab. Wenn gewünscht, kann die oberflächliche Kupferschicht mit in der Leiterplattentechnik bekannten Ätzverfahren wieder entfernt werden. Dazu sind beispielsweise Lösungen enthaltend Eisen(III)chlorid geeignet.

[0047] Des Weiteren hat sich herausgestellt, dass die Füllung mit Metallen insbesondere bei horizontalen Verfahren besonders gute Ergebnisse unter Verwendung einer speziellen Art der Metallisierung mittels eines Pulssumkehrstroms liefert. Diese besondere Technik zeichnet sich durch eine Phasenverschiebung von 180° zwischen den beiden, durch zwei getrennte Pulsgerichter erzeugte Pulsformen aus. Mittels der beiden Gleichrichter können die zwei Seiten einer Leiterplatte getrennt metallisiert werden. Eine weitere Besonderheit besteht in der Verwendung einer sich periodisch wiederholenden Pulspause für beide Gleichrichter, welche so gewählt wird, dass zur gleichen Zeit der Rückwärts- oder Reverse-Strompuls auf der anderen Seite wirkt, siehe [Abb. 3](#).

[0048] Das Reverse-Pulse-Plating wurde für die elektrolytische Abscheidung insbesondere von Kupfer auf Leiterplatten mit einem hohen Aspektverhältnis entwickelt und ist beispielsweise in DE 42 25 961 C2 und DE 27 39 427 A1 beschrieben. Durch die Verwendung von hohen Stromdichten wird eine verbesserte Oberflächenverteilung und Streuung in den Durchgangslöchern erreicht.

[0049] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die folgenden Parameter eingestellt:
Das Verhältnis der Dauer des mindestens einen Vorwärts-Strompulses zur Dauer des mindestens einen Reverse-Strompulses wird auf mindestens 5, vorzugsweise auf mindestens 15 und weiter bevorzugt auf mindestens 18 eingestellt. Dieses Verhältnis kann bis auf höchstens 75 und vorzugsweise auf höchstens 50 eingestellt werden. Besonders bevorzugt wird das Verhältnis auf etwa 20 eingestellt.

[0050] Die Dauer des mindestens einen Vorwärts-Strompulses wird auf mindestens 5 ms bis 250 ms eingestellt.

[0051] Die Dauer des mindestens einen Reverse-Strompulses wird auf höchstens 20 ms, besonders bevorzugt 1–10 ms eingestellt.

[0052] Die Peak-Stromdichte des mindestens einen Vorwärts-Strompulses am Werkstück wird bevorzugt auf einen Wert von höchstens 15 A/dm^2 eingestellt werden. Besonders bevorzugt beträgt die Peak-Stromdichte des mindestens einen Vorwärts-Strompulses am Werkstück etwa $1,5\text{--}8 \text{ A/dm}^2$ bei horizontalen Verfahren. Bei vertikalen Verfahren beträgt die besonders bevorzugte Peak-Stromdichte des mindestens einen Vorwärts-Strompulses am Werkstück maximal 2 A/dm^2 .

[0053] Die Peak-Stromdichte des mindestens einen Reverse-Strompulses am Werkstück wird bevorzugt auf einen Wert von höchstens 60 A/dm^2 eingestellt werden. Besonders Bevorzugt beträgt die Peak-Stromdichte des mindestens einen Reverse-Strompulses am Werkstück etwa $30\text{--}50 \text{ A/dm}^2$ bei horizontalen Verfahren. Bei vertikalen Verfahren beträgt die besonders bevorzugte Peak-Stromdichte des mindestens einen Vorwärts-Strompulses am Werkstück maximal $3\text{--}10 \text{ A/dm}^2$.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

- a. eine erste Spannung wird zwischen einer ersten Seite des Werkstücks und mindestens einer ersten An-

ode angelegt, so dass der ersten Seite des Werkstücks ein erster Pulsumkehrstrom zugeführt wird, wobei in jedem Zyklus dieses ersten Pulsumkehrstroms mindestens ein erster Vorwärts-Strompuls und mindestens ein erster Reverse-Strompuls fließen.

b. eine zweite Spannung wird zwischen einer zweiten Seite des Werkstücks und mindestens einer zweiten Anode angelegt, so dass der zweiten Seite des Werkstücks ein zweiter Pulsumkehrstrom zugeführt wird, wobei in jedem Zyklus dieses zweiten Pulsumkehrstroms mindestens ein zweiter Vorwärts-Strompuls und mindestens ein zweiter Reverse-Strompuls fließen.

[0055] Was diese letztere Ausführungsform angeht, so können der mindestens eine erste Vorwärts-Strompuls bzw. der mindestens eine erste Reverse-Strompuls zu dem mindestens einen zweiten Vorwärts-Strompuls bzw. zu dem mindestens einen zweiten Reverse-Strompuls versetzt sein. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt dieser Versatz zwischen den ersten und den zweiten Strompulsen etwa 180°.

[0056] Zur weiteren Verbesserung der Streuung kann der Stromfluss in jedem Zyklus zwei Vorwärts-Strompulse umfassen, wobei zwischen den zwei Vorwärts-Strompulsen und einem Reverse-Strompuls eine Nullstromunterbrechung vorgesehen ist.

[0057] Im weiteren Verlauf des Metallisierungsprozesses kann mindestens ein Parameter des Pulsumkehrstroms variiert werden, wobei dieser Parameter ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend das Verhältnis der Dauer des Vorwärts-Strompulses zur Dauer des Reverse-Strompulses und das Verhältnis der Peak-Stromdichte des Vorwärts-Strompulses zur Peak-Stromdichte des Reverse-Strompulses. Es hat sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, das Verhältnis der Peak-Stromdichte des Vorwärts-Strompulses zur Peak-Stromdichte des Reverse-Strompulses beim Metallisieren des Werkstücks zu erhöhen und/oder das Verhältnis der Dauer des Vorwärts-Strompulses zur Dauer des Reverse-Strompulses zu verringern.

[0058] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Horizontales Metallisierungsverfahren

[0059] Die verwendeten Impulse 2-Module der Atotech Deutschland GmbH zur horizontalen Behandlung von Leiterplatten (in denen Platten zur Behandlung auf einem horizontalen Weg und in horizontaler Transportebene befördert werden) haben einen Abstand von 15 mm zwischen dem Sprühdüsenstock und der Kathode (Werkstück) und einen Abstand von 8 mm zwischen Anode und Kathode.

[0060] Für die Metallisierung wird eine Leiterplatte aus FR4-Material, den Abmessungen 18" × 24" = 457 mm × 610 mm und mit einem Durchgangslochdurchmesser von 150 µm und einer Höhe von 200 µm verwendet, wenn nicht anders angegeben.

[0061] Vor der Metallisierung wird die Oberfläche der Leiterplatte zunächst für 45 Sekunden mit dem Reiniger Cuprapro CF der Firma Atotech Deutschland GmbH gereinigt und danach mit 5%iger Schwefelsäure für 45 Sekunden behandelt.

[0062] Die verwendeten Elektrolyte besitzen die folgende Zusammensetzung. Die Konzentration an Kupferionen und Schwefelsäure ist in den Versuchen individuell angegeben. Die Metallisierung erfolgt in allen Fällen bei einer Temperatur von 40°C.

Kupfersulfat

Schwefelsäure

Chloridionen: 50 mg/l

Eisen(II): 10 g/l

Eisen(III): 2 g/l

Einebnere Impulse H6: 4 ml/l; Glanzbildner Impulse H6: 7 ml/l

Einebnere Impulse HF: 4 ml/l; Glanzbildner Impulse HF: 7 ml/l

Impulse Einebnere und Glanzbildner sind Produkte der Atotech Deutschland GmbH.

Ausführungsbeispiel 1

[0063] Gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Durchführungsvorschrift für horizontale Verfahren wird die Leiterplatte zunächst für 30 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Impulse H6-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 1a behandelt.

Man erhält eine Abscheidung von Kupfer in den Durchgangslöchern wie in [Abb. 1a](#) dargestellt.

[0064] Danach wird die Leiterplatte für weitere 30 Minuten in einem zweiten Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Impulse HF-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 1b behandelt. Man erhält eine Abscheidung von Kupfer in den Durchgangslöchern wie in [Abb. 2](#) dargestellt.

[0065] Danach ist die Füllung der Durchgangslöcher vollständig. Einschlüsse werden nicht beobachtet.

Versuch	$I_{\text{vorwärts}}/I_{\text{reverse}}$ in A/dm ²	Pulsparameter in ms Vorwärts- / Reverse- Puls	Puls- pause in ms	Phasen- verschie- bung in °	Kupfer g / l	Schwefel- säure g / l
1a	6 / 40	108 / 6	6	180	40	200
1b	6 / 40	72 / 4	4	180	60	150

Tabelle 1: Pulsparameter bei der Metallisierung mit Kupfer

Ausführungsbeispiel 2

[0066] Gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Durchführungsvorschrift für horizontale Verfahren wird die Leiterplatte zunächst für 30 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Impulse H6-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 2a behandelt.

[0067] Danach wird die Leiterplatte für weitere 30 Minuten in einem zweiten Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Impulse HF-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 2b behandelt.

[0068] Danach ist die Füllung der Durchgangslöcher vollständig. Einschlüsse werden nicht beobachtet.

Versuch	$I_{\text{vorwärts}}/I_{\text{reverse}}$ in A/dm ²	Pulsparameter in ms Vorwärts- / Reverse- Puls	Puls- pause in ms	Phasen- verschie- bung in °	Kupfer g / l	Schwefel- säure g / l
2a	6 / 40	216 / 12	12	180	40	200
2b	6 / 40	72 / 4	4	180	60	150

Tabelle 2: Pulsparameter bei der Metallisierung mit Kupfer

Ausführungsbeispiel 3

[0069] Gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Durchführungsvorschrift für horizontale Verfahren wird die Leiterplatte für 60 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Impulse HF-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 3 behandelt.

[0070] Danach ist die Füllung der Durchgangslöcher vollständig. Einschlüsse werden nicht beobachtet.

Versuch	$I_{\text{vorwärts}}/I_{\text{reverse}}$ in A/dm ²	Pulsparameter in ms Vorwärts- / Reverse- Puls	Puls- pause in ms	Phasen- verschie- bung in °	Kupfer g / l	Schwefel- säure g / l
3	6 / 40	72 / 4	4	180	60	150

Tabelle 3: Pulsparameter bei der Metallisierung mit Kupfer

Ausführungsbeispiel 4

[0071] Gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Durchführungsvorschrift für horizontale Verfahren wird eine Leiterplatte mit einem Durchgangslochdurchmesser von 200 µm und einer Höhe von 300 µm zunächst für 30 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Impulse H6-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 4a behandelt.

[0072] Danach wird die Leiterplatte für weitere 30 Minuten in einem zweiten Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Impulse HF-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 4b behandelt.

[0073] Danach ist die Füllung der Durchgangslöcher vollständig. Einschlüsse werden nicht beobachtet.

Versuch	$I_{\text{vorwärts}}/I_{\text{reverse}}$ in A/dm ²	Pulsparameter in ms Vorwärts- / Reverse- Puls	Puls- pause in ms	Phasen- verschie- bung in °	Kupfer g / l	Schwefel- säure g / l
4a	6 / 40	108 / 6	6	180	40	200
4b	6 / 40	72 / 4	4	180	60	150

Tabelle 4: Pulsparameter bei der Metallisierung mit Kupfer

[0074] In allen Versuchen wurde eine Pulspause und eine Phasenverschiebung von 180° beim Pulsparameter eingestellt. Dies bedeutet, dass der Reverse-Puls an die Anoden an der einen Seite der Testplatte angelegt wurde und dass gleichzeitig die Pulspause an die Anoden der anderen Seite angelegt wurde. Die schematische Darstellung der Pulsform in [Abb. 3](#) (Strom als Funktion der Zeit) zeigt die Einstellung mit einer Phasenverschiebung zwischen den oberen und den unteren Anoden (obere Kurve: Strom an der oberen Seite der Kathode, untere Kurve: Strom an der Unterseite der Kathode).

Vertikale Metallisierungsverfahren

[0075] Für die vertikale Metallisierung wird eine Leiterplatte aus FR4-Material, den Abmessungen 18" × 24" = 457 mm × 610 mm und mit einem Durchgangslochdurchmesser von 150 µm und einer Höhe von 200 µm verwendet.

[0076] Vor der Metallisierung wird die Oberfläche der Leiterplatte zunächst für 3 Minuten mit einem sauren Reiniger S der Firma Atotech Deutschland GmbH gereinigt und danach mit 5%iger Schwefelsäure für 60 Sekunden behandelt.

[0077] Die verwendeten Elektrolyte besitzen die folgende Zusammensetzung. Die Konzentration an Kupferionen und Schwefelsäure ist in den Versuchen individuell angegeben. Die Metallisierung erfolgt in allen Fällen bei einer Temperatur von 23°C.

Kupfersulfat

Schwefelsäure

Chloridionen: 60 mg/l im ersten Schritt, 35 mg/l im zweiten.

Einebner Cuprapulse XP7: 20 ml/l; Glanzbildner Cuprapulse S3: 1 ml/l

Einebner Inplate DI: 15 ml/l; Glanzbildner Inplate DI: 0,5 ml/l

Cuprapulse und Inplate Einebner und Glanzbildner sind Produkte der Atotech Deutschland GmbH.

[0078] Ein Redoxsystem wird nur im zweiten Schritt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

Eisen(II): 5 g/l

Eisen(III): 1 g/l

Ausführungsbeispiel 5

[0079] Gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Durchführungsvorschrift für vertikale Verfahren wird die Leiterplatte zunächst für 90 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Cuprapulse XP7-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 5a behandelt. Danach wird die Leiterplatte in einem zweiten Schritt für weitere 85 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Inplate DI-Verfahren und einem Gleichstrom mit den Parametern gemäß Tabelle 5b behandelt. Danach ist die Füllung der Durchgangslöcher vollständig. Einschlüsse werden nicht beobachtet.

Versuch	$I_{\text{vorwärts}}/I_{\text{reverse}}$ in A/dm ²	Pulsparameter in ms Vorwärts- / Reverse- Puls	Puls- pause in ms	Phasen- verschie- bung in °	Kupfer g / l	Schwefel- säure g / l
5a	2 / 8	20 / 1	-	0	17	260
5b	1,5 DC	DC	-	-	40	140

Tabelle 5: Pulsparameter bei der Metallisierung mit Kupfer

Ausführungsbeispiel 6

[0080] Gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Durchführungsvorschrift für vertikale Verfahren wird die Leiterplatte zunächst für 90 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Cuprapulse XP7-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 6a behandelt. Danach wird die Leiterplatte in einem zweiten Schritt für weitere 85 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Inplate DI-Verfahren und einem Gleichstrom mit den Parametern gemäß Tabelle 6b behandelt. Danach ist die Füllung der Durchgangslöcher vollständig. Einschlüsse werden nicht beobachtet.

Versuch	$I_{\text{vorwärts}}/I_{\text{reverse}}$ in A/dm ²	Pulsparameter in ms Vorwärts- / Reverse- Puls	Puls- pause in ms	Phasen- verschie- bung in °	Kupfer g / l	Schwefel- säure g / l
6a	2 / 8	40 / 2	-	0	17	260
6b	1,5 DC	DC	-	-	40	140

Tabelle 6: Pulsparameter bei der Metallisierung mit Kupfer

Ausführungsbeispiel 7

[0081] Gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Durchführungsvorschrift für vertikale Verfahren wird die Leiterplatte zunächst für 90 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Cuprapulse XP7-Verfahren und einem Pulsumkehrstromverfahren mit den Parametern gemäß Tabelle 7a behandelt. Danach wird die Leiterplatte in einem zweiten Schritt für weitere 85 Minuten in einem Bad zur elektrolytischen Metallisierung mit Kupfer mit dem Inplate DI-Verfahren und einem Gleichstrom mit den Parametern gemäß Tabelle 7b behandelt. Danach ist die Füllung der Durchgangslöcher vollständig. Einschlüsse werden nicht beobachtet.

Versuch	$I_{\text{vorwärts}}/I_{\text{reverse}}$ in A/dm ²	Pulsparameter in ms Vorwärts- / Reverse- Puls	Puls- pause in ms	Phasen- verschie- bung in °	Kupfer g / l	Schwefel- säure g / l
7a	1,5 / 6	20 / 1	-	0	17	260
7b	1,5 DC	DC	-	-	40	140

Tabelle 7: Pulsparameter bei der Metallisierung mit Kupfer

Patentansprüche

1. Galvanisches Verfahren zum Füllen von Durchgangslöchern eines Werkstückes mit Metallen umfassend durch die folgenden Stufen:

(i) In-Kontakt-Bringen des Werkstücks enthaltend Durchgangslöcher mit einem Metallabscheide-Elektrolyten enthaltend organische Zusätze und Anlegen einer Spannung zwischen dem Werkstück und mindestens einer Anode, so dass dem Werkstück ein Stromfluss zugeführt wird, wobei der Stromfluss so gewählt wird, dass eine bevorzugte Abscheidung in der Mitte der Durchgangslöcher erfolgt und die Durchgangslöcher in Folge dessen vollständig oder annähernd vollständig zusammenwachsen,

(ii) weiteres In-Kontakt-Bringen des Werkstücks mit einem Metallabscheide-Elektrolyten und Anlegen einer Spannung zwischen dem Werkstück und mindestens einer Anode, so dass dem Werkstück ein Stromfluss zugeführt wird, wobei die gemäß Stufe (i) erhaltenen vollständig oder annähernd vollständig in zwei Hälften geteilten Durchgangslöcher durch das Metall aufgefüllt werden,

wobei der Stromfluss gemäß Stufe (i) ein Pulsumkehrstrom ist und in jedem Zyklus des Stromes mindestens ein Vorwärts-Strompuls und mindestens ein Reverse-Strompuls auftritt und dass der Stromfluss gemäß Stufe (ii) entweder ein Pulsumkehrstrom, ein Gleichstrom oder ein Wechselstrom ist, und wobei in Stufe (i) das Verhältnis der Dauer des mindestens einen Vorwärts-Strompulses zur Dauer des mindestens einen Reverse-Strompulses auf 5–75 die Dauer des mindestens einen Vorwärts-Strompulses auf 5–250 ms und die Dauer des mindestens einen Reverse-Strompulses auf höchstens 20 ms eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallisierungsschritte (i) und (ii) in verschiedenen Elektrolyten durchgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallisierungsschritte (i) und (ii) in demselben Elektrolyten durchgeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Dauer des mindestens einen Vorwärts-Strompulses zur Dauer des mindestens einen Reverse-Strompulses auf etwa 20 eingestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer des mindestens einen Reverse-Strompulses auf 1–10 ms eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Peak-Stromdichte des mindestens einen Vorwärts-Strompulses am Werkstück auf bevorzugt höchstens 15 A/dm², besonders bevorzugt auf 1,5–8 A/dm² bei horizontalen Verfahren und besonders bevorzugt auf höchstens 2 A/dm² bei vertikalen Verfahren eingestellt wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Peak-Stromdichte des mindestens einen Reverse-Strompulses am Werkstück auf bevorzugt höchstens 60 A/dm², besonders bevorzugt auf 30–50 A/dm² bei horizontalen Verfahren und besonders bevorzugt auf 3–10 A/dm² bei vertikalen Verfahren eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine erste Spannung zwischen einer ersten Seite des Werkstücks und mindestens einer ersten Anode angelegt wird, so dass der ersten Seite des Werkstücks ein erster Pulsumkehrstrom zugeführt wird, wobei in jedem Zyklus dieses ersten Pulsumkehrstroms mindestens ein erster Vorwärts-Strompuls und mindestens ein erster Reverse-Strompuls fließen, eine zweite Spannung zwischen einer zweiten Seite des Werkstücks und mindestens einer zweiten Anode angelegt wird, so dass der zweiten Seite des Werkstücks ein zweiter Pulsumkehrstrom zugeführt

wird, wobei in jedem Zyklus dieses zweiten Pulsumkehrstroms mindestens ein zweiter Vorwärts-Strompuls und mindestens ein zweiter Reverse-Strompuls fließen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten Strompulse zu den zweiten Strompulsen um etwa 180° versetzt werden.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elektrolyt einen sauren Kupferelektrolyt verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine anorganische Matrix umfassend 15–75 g/l Kupfer, 20–400 g/l Schwefelsäure und 20–200 mg/l Chlorid umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Zusätze Glanzbildner, Ein-ebner und/oder Netzmittel sind.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Elektrolyten mit inerten Anoden mit einem Redoxsystem betreibt.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elektrolyt einen sauren Kupferelektrolyt und als Anoden lösliche Anoden verwendet.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchgangslöcher eine maximale Höhe von 3,5 mm, eine bevorzugte Höhe von 0,025 mm–1 mm und eine besonders bevorzugte Höhe von 0,05–0,5 mm aufweisen.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchgangslöcher einen Durchmesser von maximal 1000 µm, bevorzugt 30 µm–300 µm und besonders bevorzugt von 60 µm–150 µm aufweisen.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück plattenförmig ist und Durchgangslöcher enthält.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück eine Leiterplatte oder ein anderer plattenförmiger elektrischer Schaltungsträger ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Abbildung 1a: Bildung einer Verengung durch bevorzugtes Verkupfern in der Mitte eines Durchgangsloches in einer Leiterplatte.

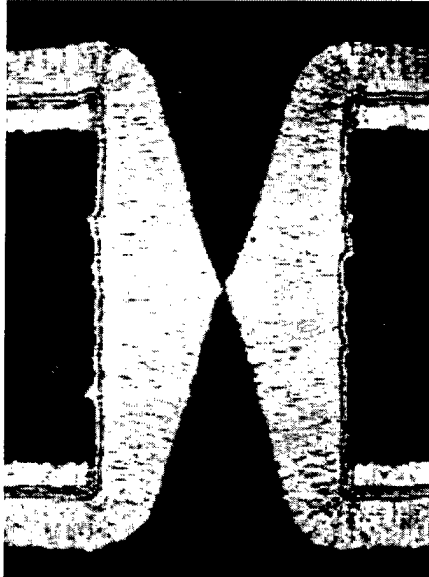


Abbildung 1b: Bildung einer Verengung durch bevorzugtes Verkupfern in der Mitte eines Durchgangsloches in einer Leiterplatte.

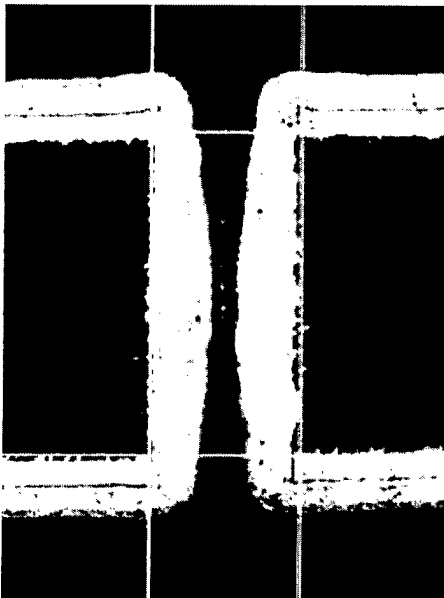


Abbildung 2: Aufgefülltes Durchgangslot nach Bildung einer Verengung in der Lochmitte und anschließendem Füllen desselben.

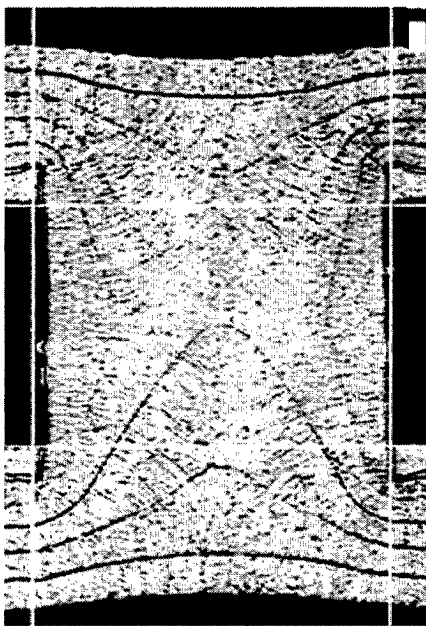


Abbildung 3: Pulsumkehrstromdiagramm mit Phasenverschiebung und Pulspause.

