



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **148920 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 3819/79

(51) Int.Cl.⁴: **C 23 C 18/38**

(22) Indleveringsdag: 12 sep 1979

(41) Alm. tilgængelig: 14 mar 1980

(44) Fremlagt: 18 nov 1985

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 sep 1978 US 941912

(71) Ansøger: *KOLLMORGEN TECHNOLOGIES CORPORATION; Dallas, US.

(72) Opfinder: John F. *McCormack; US, Francis J. *Nuzzi; US.

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor ApS

(54) **Fremgangsmåde til fremskyndelse af kobberaflejringen fra en strømløst arbejdende kobberaflejnings-badopløsning**

(57) Sammen drag:

3819-79

Strømløs aflejring af kobber fra en opløsning indeholdende kobberioner, et kompleksdannende middel for kobberioner, et reduktionsmiddel og et pH-regulerende middel forløber med større hastighed, når opløsningen indeholder et depolariserende middel, f.eks. en forbindelse med en delokaliseret pi-binding, såsom en heteroaromatisk nitrogen- eller svovlforbindelse, en ikke-aromatisk nitrogenforbindelse med mindst én delokaliseret pi-binding, eller en aromatisk amin, og anvendes ved et pH på over 10.

De opnåede kobberbelægninger viser god adhæsion til substratet og er i det væsentlige fri for indre spændinger.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art.

Tidligere processer til strømløs aflejring af kobber havde den fejl, at aflejningsopløsningen var ustabil fra begyndelsen eller blev det efter en relativ kort anvendelsesperiode, så der fremkom mørke og misfarvede aflejringer, hvis vedhæftning til det substrat, hvorpå aflejringen fandt sted, var utilstrækkelig.

Til afhjælpning af ustabiliteten er der foreslået en række stabiliseringsmidler, såsom 2-mercaptobenzothiazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiodiazol og 8-mercaptopurin eller o-phenanthrolin, 1-phenyl-5-mercaptotetrazol, 2,2'-dipyridyl og 2-(2-pyridyl)-benzimidazol eller lignende. Andre kendte stabiliseringsmidler er thiazoler, isothiazoler og thioziner, i US-patentskrift nr. 3.793.038 f.eks. benzotriazol, diazol, imidazol, pyrimidin og guanidin og andre såvel som 2,2'-biquinolin, 2,9-dimethylphenanthrolin og 4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin. Det måtte imidlertid konstateres, at sådanne stabiliseringsmidler medfører en betydelig nedsættelse af aflejringshastigheden (jfr. Schoenberg, The Journal of the Electrochemical Society, 118, s. 1571 (1971)). Endelig kendes følgende forbindelser som stabiliseringsmidler, men ikke som accelleratorer (jfr. US-PS 3.793.038): kaliumantimontartrat, 2',2'-biquinolin, benzotriazol, benzotriazol+kaliumantimontartrat, benzotriazol+2',2'-biquinolin, creatinin og kombinationer af creatinin og de forannævnte forbindelser.

Fra US-patentskrift nr. 3.708.329 er det kendt, at tilsætningen af en heterocyclisk aromatisk nitrogenforbindelse med 3 ringe og med en hydroxylgruppe bundet til en af ringene kan anvendes som accelleratorer uden at nedsætte metalaflejringshastigheden, idet denne i visse koncentrationintervaller endda kan forøges under tilstedeværelse af de nævnte forbindelser, uden at der her har kunnet ses nogen afhængighed af pH-værdien.

Den højeste beskrevne aflejringshastighed for de på det tidspunkt kommercielt tilgængelige opløsninger til strømløs kobberplettering er 5 μm pr. time. I US-patentskrift nr. 3.377.174 omtales en korttidspletteringsproces, der
5 giver en metalbelægningstykkelse på 0,5 μm inden for 5 minutter.

Man har hidtil fundet det nødvendigt at lade opløsninger til strømløs kobberplettering arbejde med lav hastighed, f.eks. med mindre end 6 μm pr. time, for at der skal
10 kunne dannes en kobberaflejring af god kvalitet, f.eks. en sammenhængende, strukturstabil, tynd kobberbelægning, som hæfter til den belagte overflade. Man har endvidere gjort den erfaring, at højere pletteringshastigheder resulterer i dannelse af en kobberaflejring med dårlig kvalitet, f.eks.
15 én som afskaller eller har tendens til at afskalle fra overfladen.

Det skal også nævnes, at det er kendt, jfr. US-patentskrift nr. 3.720.525, at der for strømløse kobberpletteringsbade i al almindelighed kendes accelerationstilsætninger, så-
20 som f.eks. NaCH_3CO_2 og KNO_3 . Disse uorganiske natrium- og kaliumsalte tjener her som rene ioniske accelleratorer, som ikke anvendes i forbindelse med pålægning af meget tynde lag på palladium med en aflejringshastighed, som kun er høj til at begynde med.

25 I tidsskrifter "Plating 60" (1973) omtales i en artikel på side 43-46 hhv. 135-137 et forsøg på at påvise en eksakt afhængighed af aflejringshastigheden fra strømløst arbejdende metalliseringsbade af badets temperatur. Heri konstaterer forfatterne, at de strømløst arbejdende kobber-
30 aflejringsbade åbenbart er for komplekse og afhænger af for mange parametre, til at det er muligt at opstille alment gyldige formler for alle strømløst arbejdende kobberaflejringsbade.

Endelig er det fra US-patentskrift nr. 3.915.718 også kendt

at arbejde med alkalisk cyanidisk strømløst arbejdende forsølvningsbade, og især fremskyndelsen af sølvaflejrings- ringen fra sådanne bade ved tilsætning af fortrinsvis mono- eller divalente svovl- eller selenforbindelser.

- 5 Med udgangspunkt i det udviklingstrin i teknikken, ifølge hvilket det med henblik på strømløs kobberaflejrings- ring ikke mere er nyt at gøre kobberaflejringshastigheden afhængig, ikke alene af temperaturændringer, men også af badets sammensætning, og til dette formål anvende be-
10 stemte tilsætninger, som - alt andet lige - fremskynder aflejrings- ringen, er det opfindelsens formål at anvise en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art, hvormed det er muligt at opnå fasthæftende kobberbelægnin-
15 ger af en tilstrækkelig tykkelse med en hurtigere aflejrings- hastighed end det hidtil har forekommet muligt.

Dette formål opnås ved at gå frem på den i krav 1's kendetegnende del angivne måde.

- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er således baseret på, at de forbindelser, der bevirker en stabilisering ved
20 lave pH-værdier, i for store koncentrationer kan bringe aflejrings- ringen til at gå helt i stå, fordi de fuldstændigt dækker katodens overflade. Ved højere pH-værdier er de rettet vinkelret på katodeoverfladen, som de altså ikke dækker, men virker derimod på grund af det bevægelige
25 elektronpars depolarisering på overfladen og bevirker dermed en ganske betydelig forøgelse af aflejringshastigheden. Den særlige fordel opnås således på grund af anvendelsen af en bestemt gruppe af organiske forbindelser, som alle udviser en delokaliseret π -binding ved svovl-
30 eller nitrogenatomet, og som i reglen bevirker en nedsættelse af aflejringshastigheden eller endog kan sætte aflejringsbadet helt ud af drift, men som på den anden side under visse betingelser kan bevirke en forøgelse af aflejringshastighed med op til 1000%, uden at det har
35 nogen forringende virkning på det aflejrede kobberlags

fysiske egenskaber.

Med hensyn til udtrykket "delokaliseret π -binding" henvises til definitionen i O.-A. Neumüller, BASIS-RÖMPP, bind 1, s. 123, hvor det angives: "DELOKALISERING; i
5 konjugerede systemer af umættede organiske forbindelser tilhører de såkaldte π -elektroner ikke mere bestemte carbonhydridatomer, men alle deltagerne i konjugationen, i benzen således alle 6. Som følge af delokaliseringen er opholdssandsynligheden for en elektron ved hvert
10 enkelt C-atom lavere. Energimæssigt set har en forbindelse, hvis elektronsystemer står i indbyrdes vekselvirkning, en til størrelsen af delokaliseringsenergien lavere energi (forbindelsen er altså mindre reaktiv) end den formelmæssigt identiske, hypotetiske forbindelse med lokaliserede
15 dobbeltbindinger."

Ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er det muligt at fremstille kobberlag med fremragende egenskaber med hensyn til metallisering af plast og med en lagtykkelse svarende til tykkelsen af lederne i f.eks. trykte
20 kredsløb.

Ved en fremgangsmåde ifølge opfindelsen har det for første gang vist sig, at vedhæftende kobberlag kan aflejres strømløst fra en kobberaflejringsopløsning med en pH-værdi på over 10 og indeholdende et middel, som frembringer de-
25 polarisation af den anodiske og/eller af den katodiske partialreaktion i opløsningen, og at opløsningen anvendes ved en højere pH-værdi end den pH-værdi, hvor opløsningen giver den maksimale pletteringshastighed uden tilstedeværelse af det depolariserende middel, således at kobberet
30 aflejres strømløst med en større hastighed end det var muligt uden dette middel ved den samme pH-værdi og den samme temperatur.

Generelt skal depolarisationsmidlet være i stand til at bevirke en depolarisation på mindst 20% op til 100% eller

mellem ca. 35% og 90% af den anodiske og/eller af den katodiske partialreaktion i opløsningen. Med andre ord skal depolarisationsmidlet være i stand til at accelerere den katodiske partialreaktion og/eller den anodiske partialreaktion i opløsningen med mindst 20% og op til 100% eller med mellem ca. 35% og 90%.

Forøgelsen af den hastighed, hvormed vedhæftende kobber kan aflejres strømløst fra en given kobberopløsning ved udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan variere indenfor et stort område afhængigt af den anvendte badsammensætning og af den ønskede kobberaflejrings kvalitet. Generelt opnås der ved udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen en overraskende hastighedsforøgelse på op til 300% eller derover, afhængigt af opløsningens sammensætning. Imidlertid har man kunnet iagttage hastighedsforøgelser på op til 10 gange (5000%). Opnåelsen af sådanne hastighedsforøgelser var uventet og overraskende.

Pletteringshastigheden er ved stuetemperatur over 7 μm pr. time og generelt på over 9 μm pr. time, især mellem 9 μm og 25 μm pr. time og derover. Hastigheder ved forhøjet temperatur på op til 70 μm pr. time eller endnu højere er imidlertid mulige, selv ved kontinuerlig drift, f.eks. over tidsrum på op til 8 timer og derover. Med passende efterfyldning kan opløsningerne anvendes fortsat i længere perioder f.eks. i uger. Det skal bemærkes, at opløsningernes hurtighed generelt gør længere kontinuerede pletteringsperioder unødvendige.

Strømløs dannelse af kobber ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen vil resultere i mange arbejdsmæssige fordele, herunder kortere pletteringstider og samtidig forøget produktionskapacitet, hvad der tillader anvendelsen af mindre udstyr, lavere kapitalinvestering og mindre energi. I modsætning til de for tiden anvendte kommercielle metoder er fremgangsmåden ifølge opfindelsen egnet til anvendelse i automatiske pletteringssystemer med relativt

korte opholdstider.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen udøves som følger:

Der begyndes med en kobberbadopløsning med mindst ét af de nedenfor omtalte accelerationsmidler, der her sam-
5 tidigt udgør depolarisationsmidler, hvorpå pH-værdien i opløsningen indstilles til en højere pH-værdi end den pH-værdi, hvor opløsningen har den maksimale pletteringshastighed, hvorved der opnås en højere pletteringshastighed ved den samme pH-værdi og den samme temperatur.

10 Det accelererende eller depolariserende middel vælges fortrinsvis blandt forbindelser, der indeholder en delokaliseret π -binding, som f.eks.

- (a) heterocycliske, aromatiske nitrogen- og svovlforbindelser,
- 15 (b) ikke-aromatiske nitrogenforbindelser med mindst én delokaliseret π -binding,
- (c) aromatiske aminer, og
- (d) blandinger af de nævnte forbindelser.

De foretrukne depolariserende eller accelererende midler
20 ifølge den foreliggende opfindelse har et frit elektronpar på nitrogenatomet i nabostilling til en π -binding.

Som eksempler skal her nævnes heterocycliske, aromatiske nitrogenforbindelser ifølge (a) fra gruppen af pyridiner, f.eks. pyridin, cyanopyridin, chlorpyridin, vinylpyridin,
25 aminopyridin, 2-pyrazolo-(4,3-c)-pyridin, 3-v-triazolo-(4,5-b)-pyridin, 2,2'-dipyridyl, picoliner og lignende, pyridazin, pyrimidiner, f.eks. m-diazin, 2-hydroxypyrimidin, 2-oxy-6-aminopyrimidin (cytosin) og lignende, pyraziner, triazin, tetrazin, indoler, f.eks. indol, tryptamin,
30 amin, tryptophan, 2,3-indolindion, indolin og lignende, puriner, f.eks. 6-aminopurin (adenin), phenanthroliner, f.eks. o-phenanthrolin, quinoliner, f.eks. 8-hydroxyquinolin, azoler, f.eks. pyrrol, dibenzopyrrol, pyrrolin og

lignende, diazoler, f.eks. 1,2-pyrazol, 1,3-imidazol og lignende, triazoler, f.eks. pyrrodiazol, benzotriazol, diphenyltriazol, isotriazol og lignende, tetrazoler og benzodiazoler, f.eks. indazol, benzimidazol og lignende.

- 5 Anvendelige er også mercapto-derivater og thio-derivater af enhver af disse forbindelser, såsom mercaptopyridiner, mercaptopyrimidiner, thiazoler, thiazolin, thiazolidin, mercaptothiazoler, imidazolthioler, mercaptoimidazoler, mercaptopuriner, mercaptoquinazolinoner, thiodiazoler, 10 mercaptothiodiazoler, mercaptotriazoler, mercaptoquinoliner og lignende.

Som eksempler på gruppen (A)(b) skal her nævnes urinstof-derivater samt guanidiner og derivater deraf.

- For gruppen (A)(c) skal eksempelvis nævnes p-nitrobenzyl- 15 amin, aniliner, phenylendiaminer og blandinger deraf.

- De nævnte depolariserende eller accelererende midler anvendes i almindelighed i meget små koncentrationer, f.eks. generelt mindst ca. 0,0001 til ca. 2,5 g pr. liter, mere specifikt ca. 0,0005 til 1,5 g pr. liter og fortrinsvis 20 fra ca. 0,001 til ca. 0,5 g pr. liter. I praksis vil den anvendte mængde af det depolariserende eller accelererende middel afhænge af det anvendte middel og opløsningens sammensætning.

- I en anden udførelsesform af opfindelsen kan opløsningen 25 til strømløs metalaflejring foruden kobberioner også indeholde ioner af et eller flere metaller valgt blandt overgangsgruppemetallerne fortrinsvis fra gruppe VIII, og særlig foretrukket er cobalt og/eller nikkel. Disse kan til sættes i form af metalsalte, f.eks. halogenider eller 30 sulfater, eventuelt sammen med et egnet kompleksdannende middel, f.eks. et tartrat. Generelt anvendes disse metalioner i koncentrationer fra ca. 0,005 til ca. 30 ion-% af metallet fra VIII. gruppe, beregnet på kobberionkoncentrationen.

Kobberionerne tilføres normalt i form af et vandopløseligt kobbersalt. Saltet vælges hovedsagelig ud fra økonomiske betragtninger. Kobbersulfat foretrækkes ofte, men kobberhalogenider, f.eks. chlorid og bromid, kobbernitrat, kobberacetat, såvel som andre kommercielt tilgængelige kobbersalte af organiske og uorganiske syrer kan også anvendes. Skønt vandopløselige metalsalte er foretrukne, kan forbindelser, der normalt er vandopløselige, såsom kobberoxid eller kobberhydroxid, anvendes, da disse gøres opløselige af det eller de kompleksdannende middel eller midler i aflejringsopløsningen.

Det kompleksdannende middel for kobberioner kan vælges blandt forbindelser, der konventionelt anvendes til dette formål, herunder f.eks. kaliumnatriumtartrat, mono-, di-, tri- og tetranatrium-saltene af ethylendiamintetraeddikesyre (i det følgende kort betegnet med "EDTA"), diethylen-diaminpentaeddikesyre, nitriloeddikesyre og dens alkali-metalsalte, gluconsyre, gluconater, triethanolamin, diethylaminoethanol og glucono- γ -lacton, såvel som modificerede ethylendiaminacetater, f.eks. N-hydroxyethylethylendiamintriacetat, fosphonater, f.eks. ethylendiamintetramethylen-phosphonsyre og hexamethylendiamintetramethylen-phosphonsyre.

Det kompleksdannende middel er fortrinsvis af alkanolamintypen. Eksempelvis kan nævnes N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin (i det følgende betegnet som "Quadrol"), triethanolamin, ethylenitrilotetraethanol, nitrilotri-2-propanol, tetrahydroxyethylen-diamin og N-hydroxyethyl-N,N',N'-(trihydroxypropyl)-ethylendiamin. Disse er kommercielt tilgængelige eller kan fremstilles ved anvendelse af fra litteraturen kendte fremgangsmåder.

Reduktionsmidlet vælges eksempelvis blandt følgende form-
aldehyd- og formaldehydderivater, f.eks. para-formaldehyd,
trioxan, dimethylhydrantoin, glyoxal, boraner, boranater,
hydroxylaminer, hydraziner og hypophosphit.

- 5 pH kan reguleres ved anvendelse af et pH-indstillingsmiddel,
fortrinsvis et vandopløseligt alkalimetal- eller jordalkali-
metalhydroxid, f.eks. magnesiumhydroxid, calciumhydroxid,
kaliumhydroxid, natriumhydroxid, eller lignende. Blandt
disse er natriumhydroxid foretrukket, hovedsagelig af øko-
10 nomiske grunde. pH følges under operationen og hæves eller
sænkes som nødvendigt ved tilsætning af egnede mængder af
pH-indstillingsmidlet.

- Det kan være ønskeligt at anvende en mindre, effektiv mæng-
de befugtningsmiddel eller -midler, fortrinsvis i mængder
15 på under 5 g pr. liter. Eksempler på sådanne kommercielt
tilgængelige overfladeaktive midler omfatter en ikke-ionisk
blok-copolymer af ethylenoxid og propylenoxid eller en an-
ionisk phosphatester.

- Koncentrationerne af de forskellige bestanddele i stam-
20 opløsningen til strømløs kobberaflejring til anvendelse ved
den omhandlede fremgangsmåde kan variere stærkt indenfor
visse områder, der kan defineres som følger:

	Kobbersalt	0,002 til 1,20 mol
	Reduktionsmiddel	0,03 til 3,00 mol
25	Cupriionkompleksdannende middel	0,5 til 20 gange antal mol af Cu
30	Alkalimetalhydroxid	tilstrækkeligt til at give et pH på 10 til 14 og fortrinsvis på 11 til 14, målt ved stuetempe- ratur
	Vand	ad 1 liter

Når ikke-vandige opløsningsmidler anvendes i stedet for vand, vælges disse fortrinsvis blandt f.eks. dimethylformamid, dimethylsulfoxid og acetylacetat.

Pletteringsbadene ifølge den foreliggende opfindelse indeholder fortrinsvis:

	Et opløseligt cuprisalt, fortrinsvis cuprisulfat	0,002 til 0,4 mol
10	Alkalimetallhydroxid, fortrinsvis natriumhydroxid	til et pH på 11,2 til 13,7, målt ved stuetemperatur
	Formaldehyd (reduktionsmiddel)	0,06 til 0,50 mol
	Cupriionkompleksdannende middel	0,002 til 2,00 mol
15	Vand	ad 1 liter

Med henblik på masseproduktion kan koncentrerede opløsninger eller sammensætninger fremstilles til efterfølgende fortynding under dannelse af de beskrevne anvendte opløsninger.

Det skal bemærkes, at der, efterhånden som badene opbruges til plettering, kan efterfyldes med cuprisalt, reduktionsmiddel, cupriionkompleksdannende middel, depolariserende forbindelse og andre forbindelser, der er til stede i den friske pletteringsbadopløsning.

Under anvendelsen kontrolleres og indstilles til stadighed opløsningens pH og koncentrationen af depolariserende forbindelse i opløsningen. Den depolariserende forbindelse til sættes i en mængde på mindst 0,0001, fortrinsvis på mindst 0,0005 og op til 2,5 g pr. liter. Efter tilsætning af den depolariserende forbindelse indstilles opløsningens pH som ønsket til opnåelse af en større pletteringshastighed end den, der opnås med opløsningen uden accelerende middel ved samme pH.

Ved anvendelse af badene skal overfladen, der skal plette-

res, være fri for fedt og andet forurenende materiale.

Når en ikke-metallisk overflade skal pletteres, må de overfladeområder, der skal modtage aflejringen, først behandles som i konventionelle processer for at gøre dem modtagelige for den strømløse kobberaflejring.

Når en metaloverflade, såsom kobberfolie, skal behandles, må den affedtes og behandles til fjernelse af enhver form for oxid fra overfladen.

På inerte metaller, f.eks. rustfrit stål, opnås forbedret aflejring, hvis metalfolien neddyppes i en palladium-chlorid/saltsyre-opløsning i ca. 1 minut inden den udsættes for pletteringsbadopløsningen.

Efter forbehandling og/eller sensibilisering neddyppes fladen, der skal pletteres, i eller udsættes på anden måde, såsom ved påsprøjtning eller slæmning, for de autokatalytiske kobberbade og forbliver i badet, indtil en kobberaflejring af den ønskede tykkelse er opbygget. I praksis kan substratet, genstanden eller delen, der skal belægges, være stationær og opløsningen bringes i kontakt dermed, eller alternativt kan substratet, genstanden eller delen, der skal pletteres, føres kontinuert gennem en tank eller snarere et reservoir indeholdende pletteringsopløsningen eller et sprøjtetæppe af pletteringsopløsningen.

Generelt fremstilles opløsningen til strømløs metaludskillelse fortrinsvis ved at sætte det kompleksdannende middel til en vandig opløsning af kobbersaltet eller -saltene til dannelsen af et vandopløseligt kompleks eller chelat af kobberkationen. Det kompleksdannende middel kan tilsættes som en base, et salt eller et andet vandopløseligt derivat. De andre bestanddele opløses derefter i opløsningen i ønsket rækkefølge.

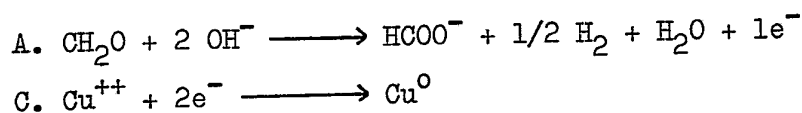
Den omhandlede fremgangsmåde kan gennemføres over et bredt temperaturområde. Der kan f.eks. anvendes temperaturer på mellem 15°C og kogetemperaturen, f.eks. 100°C, idet temperaturer på mellem 20 og 80°C er foretrukne. Det skal bemærkes, at vedhæftende kobberaflejringer opnås med god hastighed, selv ved stuetemperatur, f.eks. ved 25°C.

Den omhandlede fremgangsmåde kan f.eks. anvendes til hurtig påføring af ledende metallag på normalt ikke-ledende materialer til undgåelse af statisk elektricitet eller på isolerede kabler til dannelse af coaxialkabler eller på glas til dannelse af kobberspejle.

Den høje aflejringshastighed, der kan opnås ifølge opfindelsen, muliggør dannelse af metallag ved strømløs aflejring med hastigheder, som er sammenlignelige med de ved konventionelle galvaniske kobberteknikker og strømløse nikkelteknikker opnåede hastigheder.

Den foreliggende opfindelse er især nyttig ved fremstilling af trykte kredsløbsplader og ved metallisering af plastgenstande. Kobberlaget kan opbygges til ønsket tykkelse ved strømløs metaludskillelse eller ved galvanisk plettering med kobber eller kombinationer af metaller, såsom kobber, nikkel og chrom.

Når formaldehyd anvendes som reduktionsmiddel, kan den strømløse kobberudskillelsesreaktion beskrives ved opdeling i partialreaktioner:



Uden at nogen teori skal betragtes som bindende, er partialreaktionen A den anodiske reaktion og partialreaktionen C den katodiske reaktion, i analogi med galvanisk plettering.

Hvis overfladen, der pletteres strømløst med kobber, gøres anodisk i en elektrolytisk celle, vil hastigheden af den anodisk reaktion forøges med en forøgelse i strømtætheden. Efterhånden som strømtætheden forøges, bliver potentialet
5 eller polarisationen af overfladen mere positiv. Når opløsningen til strømløs kobberudskillelse modificeres ved tilsætning af et accelererende eller depolariserende middel ifølge den foreliggende opfindelse, er den af en given strømtæthed resulterende polarisation mindre end den pola-
10 risation, der opnås med aflejringsopløsningen uden det accelererende middel. Denne forskel i potentiale eller depolarisation er et mål for accelerationen af den anodiske reaktion.

Polarisationsmålinger kan gennemføres ved standardgalvanostatiske elektrokemiske teknikker, hvorved en forudbestemt
15 strøm sendes gennem opløsningen fra anoden til katoden. Når anoden er testelektrode, vil den mellem anoden og katoden passerende strøm inducere en polarisation af testelektroden, anoden. Polarisationen er potentialforskellen
20 mellem testelektroden og en referenceelektrode, f.eks. en mættet kalomelektrode, når en strøm passerer, og når ingen strøm passerer, f.eks. ved ligevægt.

Idet der henvises til fig. 1, er depolarisationen D et mål for formindskelsen af polarisationen P, ved strømtætheden
25 i, frembragt ved tilstedeværelsen af et accelererende middel ifølge den foreliggende opfindelse. Den procentuelle depolarisation udtrykker den samme virkning i procent. Hvis D er nul, er der ingen acceleration baseret på depolarisation. Større værdier af D svarer til større acce-
30 lerationer.

På lignende måde gælder det for katodisk polarisation, at en overflade, som pletteres i en strømløs kobberopløsning, er et middel til måling af den katodiske reaktion, hvis denne overflade er den negative elektrode i en elektroly-

tisk celle. På lignende måde er depolarisationen af den katodiske reaktion med et accelererende middel et mål for accelerationen af den katodiske reaktion.

De accelererende virkninger af midlerne på de anodiske eller katodiske reaktioner har vist sig at variere med liganden eller det kompleksdannende middel for kobberionerne.

Under anvendelse af strømløse aflejringsopløsninger med de nedenfor angivne formuleringer målttes den procentuelle depolarisation forårsaget af et antal af de omhandlede accelererende midler.

Badsammensætninger for tabel I og II

Bad a) Tartrat-ligand-bad

	Kaliumnatriumtartrat	54,3 g/l
15	Formaldehyd (37%'s opløsning)	10 ml/l
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	18,0 g/l
	Kaliumnatriumtartrat:kobber (molforhold)	5,0:1
	pH	12,8
	Temperatur	$25^\circ\text{C} \pm 1^\circ$
20	Accelererende middel	0,001 g/l

Bad b) "Quadrol"-ligand-bad

	[N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxypropyl)ethylendiamin]	34 g/l
	Formaldehyd (37%'s opløsning)	10 ml/l
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	18,0 g/l
25	"Quadrol":kobber (molforhold)	1,6:1
	pH	12,8
	Temperatur	$25^\circ\text{C} \pm 1^\circ$
	Accelererende middel	0,001 g/l

Bad c) (EDTA-ligand-bad)

	EDTA, dinatriumsalt	43,3 g/l
	Formaldehyd (37%'s opløsning)	10 ml/l
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	18,0 g/l
5	Na_2EDTA :kobber (molforhold)	1,6:1
	pH	12,8
	Temperatur	$25^\circ\text{C} \pm 1^\circ$
	Accelererende middel	0,001 g/l

Til måling af procentuel depolarisation leveredes den
 10 galvanostatiske strøm af en konstantstrøm-DC-strømfor-
 syning, og det resulterende polarisationspotential optegne-
 des. Forsøgsresultaterne er gengivet i tabel I.

Som vist i tabel I, kan disse midler selektivt accelerere
 den katodiske partialreaktion eller samtidig accelerere
 15 den anodiske og den katodiske partialreaktion.

Tabel I

Procentuel anodisk og katodisk depolarisation

Procentuel depolarisation

<u>Bad</u>	<u>Accelerator</u>	<u>Anodisk</u>	<u>Katodisk</u>
20 b)	Cytosin	79	28
	Adenin	82	31
	Benzotriazol	72	27
	Natrium-2-mercapto- benzothiazol	79	37
	Pyridin	70	20
25	Guanidin	0	49
c)	Cytosin	78	56
	Guanidin	0	52
a)	Cytosin	0	35
	Guanidin	0	35

Den katodiske og den anodiske depolarisation, som forårsages af tilstedeværelsen af et accelererende middel, kan være additive, som vist i tabel II. Den gravimetrisk accelerationsfaktor A defineres som forholdet mellem hastigheden af den strømløse metalplettering under tilstedeværelse af additivet og hastigheden under fravær af additivet. Målingerne af procentuel depolarisation ifølge tabel II gennemførtes under anvendelse af de samme opløsninger til strømløs metaludskillelse og det samme udstyr, som anvendtes til opnåelse af de i tabel I angivne data.

Tabel II
Gravimetrisk accelerationsfaktor A og total depolarisation

<u>Bad</u>	Hastighed for strømløs Gravimetrisk plettering (gravimetrisk) Accelerations-				Procentuel depolarisation	
	<u>µm/time</u>		<u>faktor A</u>		<u>Anodisk</u>	<u>Katodisk Total</u>
	<u>Accelerator</u>	<u>Uden accelerator</u>	<u>Med accelerator</u>			
a)	Cytosin	0,5	0,9	1,8	0	35
b)	Cytosin	2,8	6,4	2,3	79	107
c)	Cytosin	1,0	2,5	2,5	78	134

Som vist i tabel II fører indhold af cytosin med passende pH-regulering som omtalt til en forøgelse af pletteringshastigheden med fra 180 til 250%, afhængigt af liganden, der er til stede i den strømløse kobberopløsning. Sådanne
5 resultater var overraskende og uforudsigelige.

Den omhandlede fremgangsmåde belyses nærmere i de følgende eksempler.

I eksemplerne bestemtes pletteringshastighederne ved anvendelse af enten en "gravimetrisk test" eller en "gennembrændingstest".
10

Ved den gravimetriske teknik blev en rustfri stålfolie med en længde på 5 cm og en bredde på 3 cm først rensset, derefter sensibiliseret ved neddykning i en palladiumchlorid/saltsyreopløsning i ca. 1 minut og derefter skyllet med
15 vand. Folien neddyppedes derefter i pletteringsbadet i ca. 15 minutter, skylledes og tørredes ved 100°C i ca. 20 minutter, vejedes og behandledes derefter med salpetersyre til afætsning af alt det aflejrede kobber. Folien skylledes og tørredes derefter og vejedes igen. Tykkelsen af kobber-
20 aflejringen beregnedes ud fra vægten af det aflejrede kobber og de kendte overfladedimensioner af folien.

I udbrændingstesten blev et kobberbeklædt, insulerende epoxyglas-laminat med en tykkelse på 1,6 mm og med flere ikke kobberbeklædte gennemgående huller med en diameter på
25 1,0 mm rensset med en vandig opløsning af et alkalisk rensningsmiddel med en koncentration på 45 g pr. liter og en temperatur på 50°C til fjernelse af urenheder fra overfladen og derefter skyllet med vand. Den kobberbeklædte overflade rensedes derefter med en 10%'s vandig opløsning af natriumpersulfat og skylledes med vand. Derefter blev laminatet
30 successivt bragt i kontakt med 10%'s svovlsyre, skyllet med vand og bragt i kontakt med 30%'s saltsyre. Hulvæggene sensibiliseredes derefter for strømløs aflejring af kobber ved kontakt i 5 minutter ved stuetemperatur med en

- kommercielt tilgængelig palladiumchlorid/tinchlorid sensibiliseringsopløsning. Efter kontakt med sensibiliseringsopløsningen skylledes laminatet med vand og bragtes i kontakt med en 5 vol-%'s fluoroborsyreopløsning, som også inde-
- 5 holdt 4 g/liter N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamintriethyldikesyre, til fjernelse af overskydende tinsalt og skylledes igen med vand. Laminatet neddyppedes derefter i en opløsning til strømløs kobberplettering som beskrevet i det følgende i 15 til 30 minutter til aflejring af fra 2 til
- 10 4 µm kobber. Mere specifikt neddyppedes laminatet i pletteringsopløsningen i 15 minutter i tilfælde af bad a) eller 30 minutter i tilfælde af bad b) og bad c). Efter plettering, skylning og tørring målttes så den maksimale strømbærende evne af det aflejrede kobber under anvendelse af den
- 15 i det følgende kortfattet beskrevne udbrændingstest. Der sættes en spænding over et eller flere af de med kobber gennempletterede huller i laminatet, og den passerende strøm forøges med en konstant hastighed på 3 A pr. sekund, fra nul og indtil den maksimale strømbærende evne af det
- 20 ledende kobber i de gennemgående huller er nået. På dette tidspunkt ødelægges eller "udbrænder" kobberet i de gennemgående huller, og strømstyrken ved udbrænding bestemmes ved hjælp af et amperemeter. Værdien af "udbrændingsstrømmen" svarer til kobberlagets tykkelse på det gennemgående
- 25 huls væg ifølge ligningen:

$$\text{kobberlagets tykkelse} = 0,2 \times \frac{\text{udbrændingslagtykkelse}}{\text{huldiameter}}$$

- Pletteringshastigheden bestemmes i µm pr. time ud fra kobberlagets tykkelse og neddykningstiden. I eksemplerne identificeres udbrændingsforsøgsdata ved betegnelsen "BO".
- 30 Alle de i eksemplerne ikke således identificerede data opnåedes under anvendelse af den "gravimetrisk" teknik.

Eksempel 1

Dette eksempel belyser anvendelsen af pyridin, en heterocyclisk aromatisk nitrogenforbindelse, som et middel til at accelerere kobberpletteringshastigheden i et bad med

5 den følgende sammensætning:

Bad A

	N,N,N',N'-tetrakis (2-hydroxypropyl)-ethylendiamin	34 g/l
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	18 g/l
	Formaldehyd (37%'s opløsning)	20 ml/l
10	Befugtningsmiddel	0,001 g/l
	Natriumhydroxid	til det ønskede pH

Bad A, hvortil der var sat 0,1 g/l (100 mg/l) pyridin, anvendtes ved 25°C. Den omhandlede virkning af tilstedeværelsen af pyridin og af vekselvirkningen mellem dette og pH

15 på kobberpletteringshastigheden fremgår af dataene for pletteringshastigheden i tabellen og i fig. 2. Til sammenligning tilvejebragtes også data for bad A uden pyridin, og disse data er også sammenfattede i den følgende tabel og i fig. 2.

<u>Bad A*</u>		<u>Bad A + pyridin</u>	
pH	Pletteringshastighed µm/time	pH	Pletteringshastighed µm/time
12,4	9,5** (B0)	12,4	10,7 (B0)
13,1	6,3	13,1	14,2**

25 * sammenligningsforsøg
 ** maksimal pletteringshastighed

Eksempel 2

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 gentages, bortset fra, at der anvendes 14,3 g kobberacetat i stedet for $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ og 0,005 g/liter 2-mercaptopyridin (en heterocyclisk aromatisk nitrogenforbindelse) som det pletteringshastighedsaccelererende middel i badet. Resultaterne er sammenfattede som følger:

<u>Bad A*</u>		<u>Bad A + 2-mercaptopyridin</u>	
pH	Pletteringshastighed $\mu\text{m}/\text{time}$	pH	Pletteringshastighed $\mu\text{m}/\text{time}$
12,4	9,5** (BO)	12,4	12,5 (BO)
12,8	6,7	12,8	14,0

* sammenligningsforsøg

** maksimal pletteringshastighed

15

Eksempel 3

Dette eksempel belyser virkningen af at kombinere to pletteringshastighedsaccelererende midler ifølge opfindelsen, 2-mercaptobenzothiazol-natriumsalt og 2-hydroxypyridin, som er heterocycliske aromatiske nitrogenforbindelser. Under anvendelse af disse to midler i kombination i bad A gentages pletteringsfremgangsmåden i eksempel 1, og resultaterne er sammenfattede som følger:

2-mercaptobenzothiazol-natriumsalt (g/l)		0*	0,002**	0**	0**	0,002	0,002
25	2-hydroxypyridin (g/l)	0	0	0,001	0,005	0,001	0,005
pH		13,3	13,3	13,0	13,0	13,3	13,3
pletteringshastighed ($\mu\text{m}/\text{time}$)		5,8	11,7 (BO)	7,9	11,5	12,3	13,3

30 * kontrolforsøg, hvor der ikke er et accelererende middel til stede,

** kontrolforsøg, hvor kun ét af de to accelererende midler er til stede.

Kombinationen af 2-hydroxypyridin og 2-mercaptobenzothiazol

- giver en højere pletteringshastighed end nogen af de to forbindelser alene og en kobberaflejring, som er lys og skinnende. Anvendt alene giver 2-mercaptobenzothiazol et mere stabilt bad i sammenligning med kontrolforsøget uden
- 5 tilstedeværelse af nogen af de to forbindelser, men det aflejrede kobber er ikke så lyst og skinnende som ønskeligt. På den anden side resulterer anvendelsen af 2-hydroxypyridin alene i en kobberaflejring, som er lys og skinnende i sammenligning med den, der fås med kontrolbadet indeholdende 2-mercaptobenzothiazol eller med kontrolbadet uden nogen af de to forbindelser.

Eksempel 4

- Fremgangsmåden i eksempel 1 gentages, bortset fra, at p-nitrobenzylaminhydrochlorid, en aromatisk amin, anvendes
- 15 som det pletteringshastighedsaccelererende middel i bad A i en mængde på 0,1 g/l. Resultaterne er sammenfattede som følger:

<u>Bad A*</u>		<u>Bad A + p-nitrobenzylamin-HCl</u>	
<u>pH</u>	<u>Pletteringshastighed, µm/time</u>	<u>pH</u>	<u>Pletteringshastighed µm/time</u>
12,4	9,5** (B0)	12,4	10,5 (B0)
12,9	6,3	12,9	11,8 (B0)

* sammenligningsforsøg

- 25 ** maksimal pletteringshastighed

Eksempel 5

- Fremgangsmåden i eksempel 1 gentages, bortset fra, at 2,2'-dipyridyl, i en mængde på 0,005 g/l, anvendes som det pletteringshastighedsaccelererende middel i bad A. Resultaterne er sammenfattede som følger:
- 30

Bad A*		Bad A + 2,2'-dipyridyl	
pH	Pletteringshastighed $\mu\text{m}/\text{time}$	pH	Pletteringshastighed $\mu\text{m}/\text{time}$
5 12,4	9,5** (B0)	12,4	10,3 (B0)
12,7	7,0	12,7	11,0** (B0)

* sammenligningsforsøg

** maksimal pletteringshastighed

Eksempel 6

- 10 Dette eksempel illustrerer virkningen af temperaturforøgelse på pletteringshastigheden i en fremgangsmåde ifølge den foreliggende opfindelse.

Under anvendelse af fremgangsmåden i eksempel 1 måles kobberpletteringshastigheden i bad A, som også indeholder

- 15 2-mercaptobenzothiazol, ved 26°C, 38°C og 70°C. Resultaterne er sammenfattede som følger:

2-mercaptobenzothiazol-natriumsalt (g/l)		0,002	0,002	0,002
20 pH (målt ved stuetemperatur)		13,2	13,2	13,2
Temperatur (°C)		26	38	70
Pletteringshastighed ($\mu\text{m}/\text{time}$)		13,0 (B0)	19,3	65

- 25 Den ved forhøjede temperaturer dannede kobberaflejring har reducerede indre spændinger. Ved 70°C modificeredes badet ved sænkning af formaldehydkoncentrationen til 12 ml/liter. Det skal nævnes, at pletteringshastigheden på 65 $\mu\text{m}/\text{time}$, der opnås med badet på 70°C, er ekstraordinær. Særlig be-
- 30 mærkelsesværdig er også pletteringshastigheden på 19,3 $\mu\text{m}/\text{time}$, der opnås, når badet anvendes ved 38°C.

Eksempel 7

Dette eksempel illustrerer virkningen af anvendelse af et

metal fra VIII. gruppe i kombination med et pletteringshastighedsaccelererende middel ifølge den foreliggende opfindelse.

- 5 Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 gentages under anvendelse af bade til strømløs kobberaflejring og med den i nedenstående tabel III angivne sammensætning. Som det fremgår af tabellens data,forhøjer tilstedeværelsen af et metal fra VIII. gruppe pletteringshastigheden for de omhandlede opløsninger til strømløs kobberplettering.
- 10 Anvendelse af badet under tilstedeværelse af det eller de i den foreliggende beskrivelse omtalte additiv(er) resulterer i en tydelig forøgelse af pletteringshastigheden i sammenligning med den,der opnås med kontrolbadet. Desuden frembringer de additivholdige opløsninger i eksempel 1 til
- 15 7 en vedhæftende kobberaflejring, som i det væsentlige er fri for indre spændinger, mens kontrolbadet uden additiv(er) frembragte en kobberaflejring af ringere kvalitet.

Tabel III

N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin	34	g/l	34	g/l	34	g/l	34	g/l	34	g/l
	18	g/l	18	g/l	18	g/l	18	g/l	18	g/l
	20	ml/l	20	ml/l	20	ml/l	20	ml/l	20	ml/l
CuSO ₄ ·5H ₂ O										
Formaldehyd (37%'s opløsning)										
Befugtningsmiddel	0,001 g/l	0,001 g/l	0,001 g/l	0,001 g/l	0,001 g/l	0,001 g/l	0,001 g/l	0,001 g/l	0,001 g/l	0,001 g/l
NaOH	til pH	til pH	til pH	til pH	til pH	til pH	til pH	til pH	til pH	til pH
2-mercaptobenzothiazol-natriumsalt	0,002* g/l	0,002 g/l	0,002* g/l	0,002 g/l	0,002 g/l	0,002 g/l	0,0015* g/l	0,0015 g/l	0,0015 g/l	0,0015 g/l
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0 g/l	1 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l
CoCl ₂ ·2H ₂ O	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	4,5 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l
PdCl ₂	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0,01 g/l	0,01 g/l
Natriumkalium-tartrat	0 g/l	1,6 g/l	0 g/l	0 g/l	4,5 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l
pH	13,4	13,4	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2
Pletteringshastighed (µm/time)	10,4	19	12,8	15	15	9	12			

* kontrolforsøg, hvor et metal fra VIII.gruppe ikke er til stede.

Eksempel 8

Dette eksempel illustrerer anvendelsen af cytosin, et pletteringshastighedsaccelererende middel ifølge den foreliggende opfindelse, til at accelerere kobberaflejringshastigheden i et bad med følgende sammensætning:

Bad B

	Tetranatrium-ethylendiamin-tetraacetat-dihydrat	138	g/l
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14,7	g/l
10	Formaldehyd (37%'s opløsning)	30	ml/l
	NaOH	til pH	

Under anvendelse af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde til bestemmelse af pletteringshastigheden katalyseres en rustfri stålfolie med dimensionerne 3 x 5 cm til strømløs metal-
 15 udskillelse og pletteres strømløst med kobber ved 25°C i bad B, hvortil der er sat 0,004 g/l (4 mg/l) cytosin.

Virkningen af tilstedeværelsen af cytosin og af ændringen af pH på kobberpletteringshastigheden er vist i tabellen og i fig. 3. Til sammenligning er også vist virkningen af ændringen af pH på kobberpletteringshastigheden i bad B uden
 20 cytosin.

<u>Bad B*</u>			<u>Bad B + cytosin</u>		
	pH	pletteringshastighed $\mu\text{m}/\text{time}$		pH	pletteringshastighed $\mu\text{m}/\text{time}$
25	12,4	5,3**		12,4	9,3
	12,75	4,5		12,75	10,4**
	* kontrolforsøg				
	** maksimal pletteringshastighed				

Eksempel 9

30 Fremgangsmåden ifølge eksempel 8 gentages, bortset fra, at 2-mercaptobenzothiazol i en mængde på 0,005 g/l anvendes

som pletteringshastighedsaccelererende middel. Resultaterne er sammenfattede som følger:

<u>Bad B*</u>		<u>Bad B + 2-mercaptobenzothiazol</u>	
pH	Pletteringshastighed µm/time	pH	Pletteringshastighed µm/time
12,4	5,3	12,4	11,0**
13,1	3,5	13,1	7,3

* kontrolforsøg

** maksimal pletteringshastighed

10 Eksempel 10

Fremgangsmåden ifølge eksempel 8 gentages, bortset fra, at 2-mercaptopyrimidin i en mængde på 0,003 g/l anvendes som accelererende middel. Resultaterne er vist i fig. 4 og er sammenfattede som følger:

<u>Bad B*</u>		<u>Bad B + 2-mercaptopyrimidin</u>	
pH	Pletteringshastighed µm/time	pH	Pletteringshastighed µm/time
12,4	5,3**	12,4	5,3
13,0	3,5	13,0	8,8**

20 * kontrolforsøg

** maksimal pletteringshastighed

Eksempel 11

25 Fremgangsmåden ifølge eksempel 8 gentages, bortset fra, at guanidinhydrochlorid, en ikke-aromatisk nitrogenforbindelse, anvendes som pletteringshastighedsaccelererende middel i en mængde på 0,005 g/l (5 mg/l). Resultaterne er vist i fig. 5 og er sammenfattede i den følgende tabel.

<u>Bad B*</u>		<u>Bad B + guanidin-HCl</u>	
pH	Pletteringshastighed µm/time	pH	Pletteringshastighed µm/time
12,4	5,3**	12,4	8,0
5 12,72	4,4	12,72	10,5**

* kontrolforsøg

** maksimal pletteringshastighed.

Med hensyn til eksempel 8 til 11 vil det bemærkes, at operation under tilstedeværelse af de omhandlede additiver fører til en markant forøgelse af opløsningens pletteringshastighed i sammenligning med den af den ikke additivholdige kontrolopløsning.

Eksempel 12

Dette eksempel illustrerer en særlig effektiv sammensætning til gennemførelse af den omhandlede fremgangsmåde og de dermed opnåede resultater.

	Kobbersulfat	18	g/l
	"Quadrol"	36	g/l
	Befugtningsmiddel	1	mg/l
20	2-mercaptobenzothiazol	1,5	mg/l
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0,61	g/l
	Kaliumnatriumtartrat	1,0	g/l
	Formaldehyd	12,0	ml/l
	NaOH	37,0	g/l
25	4-hydroxypyridin	40,0	mg/l
	pH	13,15	(målt ved 25°C)
	Temperatur	70°C	
	Hastighed	32	µm/time
	Duktilitet	2	bukninger
30	Badstabilitet		særdeles god

Det vil bemærkes, at badet ifølge eksempel 12, ud over at

det er hurtigt, frembringer kobber med stor duktilitet.

Eksempel 13

Dette eksempel illustrerer yderligere den høje hastighed ved strømløs plettering, der er opnåelig ved gennemførelse af den omhandlede fremgangsmåde.

	Kobbersulfat	18	g/l
	"Quadrol"	34	g/l
	Formaldehyd	15	ml/l
	Befugtningsmiddel	1	mg/l
10	2-mercaptobenzothiazol	1,5	mg/l
	pH	13,2	
	4-Hydroxypyridin	40	mg/l
	"Polyox" koagulant	1	mg/l
	Hastighed	72	µm/time
15	Temperatur	70°C	

Eksempel 14

Dette eksempel illustrerer gennemførelsen af den omhandlede fremgangsmåde under anvendelse af en højkoncentreret opløsning. Med et sådant højkoncentreret bad reduceres eller elimineres behovet for hyppig chargevis eller kontinuert efterfyldning.

Bad C

	N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin	65,4 g/liter(0,22 mol/liter)
25	CuSO ₄ ·5H ₂ O	50 g/liter(0,20 mol/liter)
	Formaldehyd (37%'s opløsning)	20 ml/liter(0,27 mol/liter)
	Befugtningsmiddel	0,001 g/liter
	Natriumhydroxid	3,9 g/l (9,1 mol/l)
	pH	13,2
30	Temperatur	25°C

I eksempel 14 gennemførtes den gravimetrisk test for pletteringshastighed under anvendelse af en kobberplade i stedet for en rustfri stålplade. Til sammenligning anvendtes det fortyndede bad A fra eksempel 1 under anvendelse af 5 samme type kobberplader som aflejringssubstrat. Resultaterne er opført i den følgende tabel.

	<u>Bad</u>	<u>Cytosin (mg/liter)</u>	<u>Pletteringshastighed µm/time</u>
	A	0	3,6
10	C	0	4,0
	C	5	7,9
	C	10	9,8
	C	15	10,5
	C	20	11,3
15	C	40	9,1

Med den givne koncentration af pletteringsopløsningen var pletteringshastighederne, der opnåedes under tilstedeværelse af cytosin, uventede. De i dette eksempel opnåede hastigheder illustrerer effekten af de omhandlede, meget koncentrerede pletteringsopløsninger. Hidtil har det i teknikken været praksis at anvende fortyndede opløsninger, f.eks. opløsninger indeholdende mindre end 0,1 mol/liter kobbersalt og generelt ca. 0,05 mol/liter. Ved gennemførelse af den omhandlede fremgangsmåde kan kobberopløsninger med over 0,1 25 mol/liter kobbersalt anvendes til opnåelse af pletteringshastigheder på over 7 µm/time. En sammenligning af bad A og C viser også, at uden tilstedeværelse af cytosin har forøgelse af kobberkoncentrationen i badet (18 g/liter $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i bad A mod 50 g/liter af samme salt i bad C) 30 ingen væsentlig indflydelse på pletteringshastigheden. Det er tværtimod tilstedeværelsen af cytosin, og dets vekselvirkning med pH, der resulterer i den forøgede pletteringshastighed.

Ud over de ovennævnte udførelsesformer skal specielt nævnes

de fremgangsmåder til strømløs kobberudskillelse ifølge den foreliggende opfindelse, hvor det accelererende middel består af 2-mercaptobenzothiazol i kombination med imidazol eller 4-hydroxypyridin, hvilket fører til lysere kobber-
5 aflejringer end de, der opnås uden accelererende middel eller med 2-mercaptobenzothiazol alene, og de fremgangsmåder, hvor det accelererende middel består af pyridin i kombination med 2-mercaptobenzothiazol, hvilket fører til forøget stabilitet i sammenligning med pyridin alene, såvel som til
10 lysere kobberaflejringer end de, der opnås med 2-mercaptobenzothiazol alene.

Særlig foretrukne er pletteringshastighedsaccelererende midler valgt blandt 2-mercaptobenzothiazol, 4-hydroxypyridin, 2-mercaptopyridin, aminopyrazin, pyrido-(2,3,b)-
15 pyrazin, cytosin, guanidin-hydrochlorid, pyridin, 2-hydroxypyridin, para-nitrobenzylamin-hydrochlorid, imidazol og blandinger deraf.

På grund af den høje kobberaflejringshastighed fra de ifølge den foreliggende opfindelse fremstillede opløsninger
20 kan hyppig efterfyldning være nødvendig, hvis fortyndede opløsninger anvendes. Det er overraskende nok muligt at gennemføre den omhandlede fremgangsmåde under anvendelse af højkoncentrerede pletteringsopløsninger, jvf. f.eks. eksempel 14.

25 Som depolariserende middel kan generelt anvendes ethvert middel, der ved tilsætning til opløsninger frembringer 20% og fortrinsvis mindst 30% depolarisation af den anodiske partialreaktion eller af den katodiske partialreaktion eller af dem begge.

30 I det følgende belyses anvendelsen af den omhandlede fremgangsmåde til fremstilling af trykte kredsløbsplader. Inden den strømløse aflejring af kobber forsynes et kobberbeklædt epoxy-glas-laminat med flere gennemgående, borede

huller. Overfladen og hullerne renses med en alkalisk rengøringsopløsning med en koncentration på 45 g/liter og en temperatur på 50°C og skylles derefter med vand. Den kobberbeklædte overflade renses derefter med en 10%'s vandig opløsning af natriumpersulfat, og overfladen skylles med vand. Laminatet bringes i kontakt med 10%'s svovlsyre, skylles med vand og bringes i kontakt med 30%'s saltsyre.

Efter forbehandlingen katalyseres de ikke kobberbeklædte hulvægge for strømløs aflejring på almindelig måde under anvendelse af en palladium/tinsalt-katalysator, skylles kortvarigt med vand, behandles med 5%'s fluorborsyreopløsning til fjernelse af overskydende tinsalt og skylles igen med vand. Epoxy-glas-laminatet er nu klar til behandling ved den omhandlede fremgangsmåde.

15 Det katalyserede epoxy-glas-laminat neddyppes i et bad til strømløs kobberaflejring (ethvert af de ovenfor beskrevne) til aflejring af typisk 2-4 µm kobber.

Efter en indledende aflejring af kobber på hulvæggene er opnået, f.eks. 2-4 µm, dækkes dele af den kobberbeklædte flade med et maskemateriale, f.eks. Riston® 310, en kommercielt tilgængelig tørfilm-fotoresist, kobber opbygges på de ikke afmaskede områder ved konventionel elektroplettering og efterfølges af elektropletteret tin-bly-legering (en ætse-resist). Afmaskningen fjernes under anvendelse af svag alkali, f.eks. en 4-15%'s NaOH-opløsning, og det underliggende kobber borttøjes i de tidligere afmaskede områder, f.eks. under anvendelse af ammoniakalsk CuCl₂-opløsning. Produktet er et epoxy-glas-laminat med et mønster af kobberledertræk på overfladen og med forbindende kobber i de gennemgående huller, alt dækket med tin-bly.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til forøgelse af kobberaflejrings-
hastigheden til opnåelse af en aflejringshastighed på
mindst 7×10^{-3} mm/time, hvorved det aflejrede lag hæfter
5 fast til underlaget og udviser en høj duktilitet og led-
ningsevne, fra en strømløst arbejdende kobberaflejrings-
badopløsning på metalliske eller ikke-metalliske overfla-
der, der er helt eller delvis sensibiliserede med henblik
på den strømløse metalaflejring, k e n d e t e g n e t
10 ved, at der til den strømløse kobberplettering anvendes
et bad, som foruden de sædvanlige bestanddele indeholder
en accelererende tilsætning af en organisk forbindelse
med en delokaliseret π -binding, der er udvalgt fra føl-
gende grupper:
15 (A) heterocycliske, aromatiske nitrogen- og svovlforbin-
delser,
(B) aliphatiske nitrogenforbindelser med mindst én deloka-
liseret π -binding,
(C) aromatiske aminer og blandinger deraf,
20 og hvis koncentration, når badets pH-værdi er større end
10, er mindst 0,0001 g/l til højst 2,5 g/l.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at der i badet opretholdes en pH-værdi, der er høje-
re end den pH-værdi, hvor kobberaflejringsbadet uden accelere-
25 rende tilsætning udviser den maksimale aflejringshastighed.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at badets arbejdstemperatur holdes mellem 15°C og koge-
punktet, fortrinsvis mellem 20°C og 80°C .
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t
30 ved, at badets arbejdstemperatur holdes ved 25°C .
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at den accelererende tilsætning tilsættes i form af
de nævnte organiske forbindelser i en mængde, som ved den

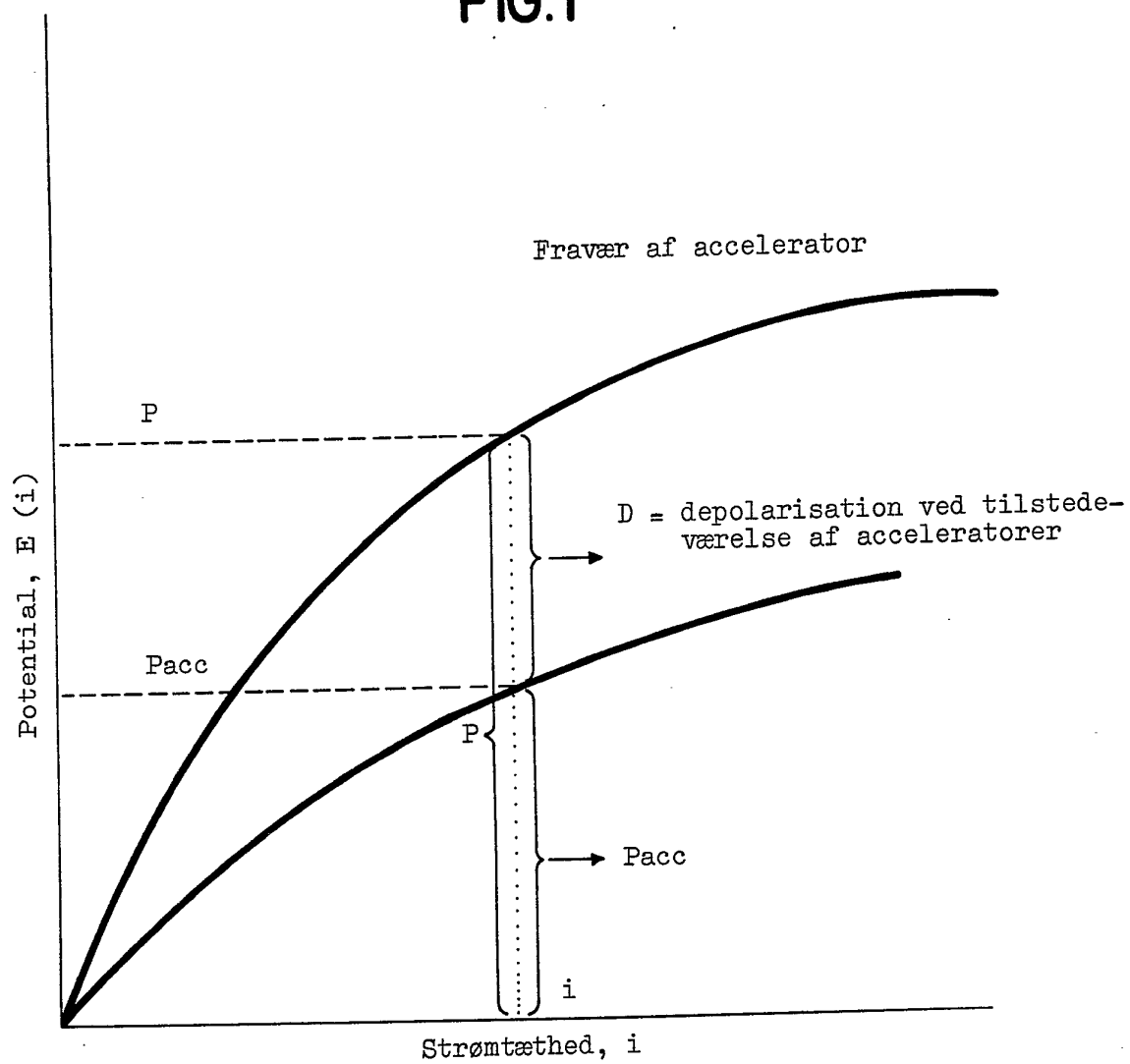
valgte pH-værdi er tilstrækkelig til at bevirke en depolarisation mellem 20 og 100% af den katodiske og den anodiske delreaktion.

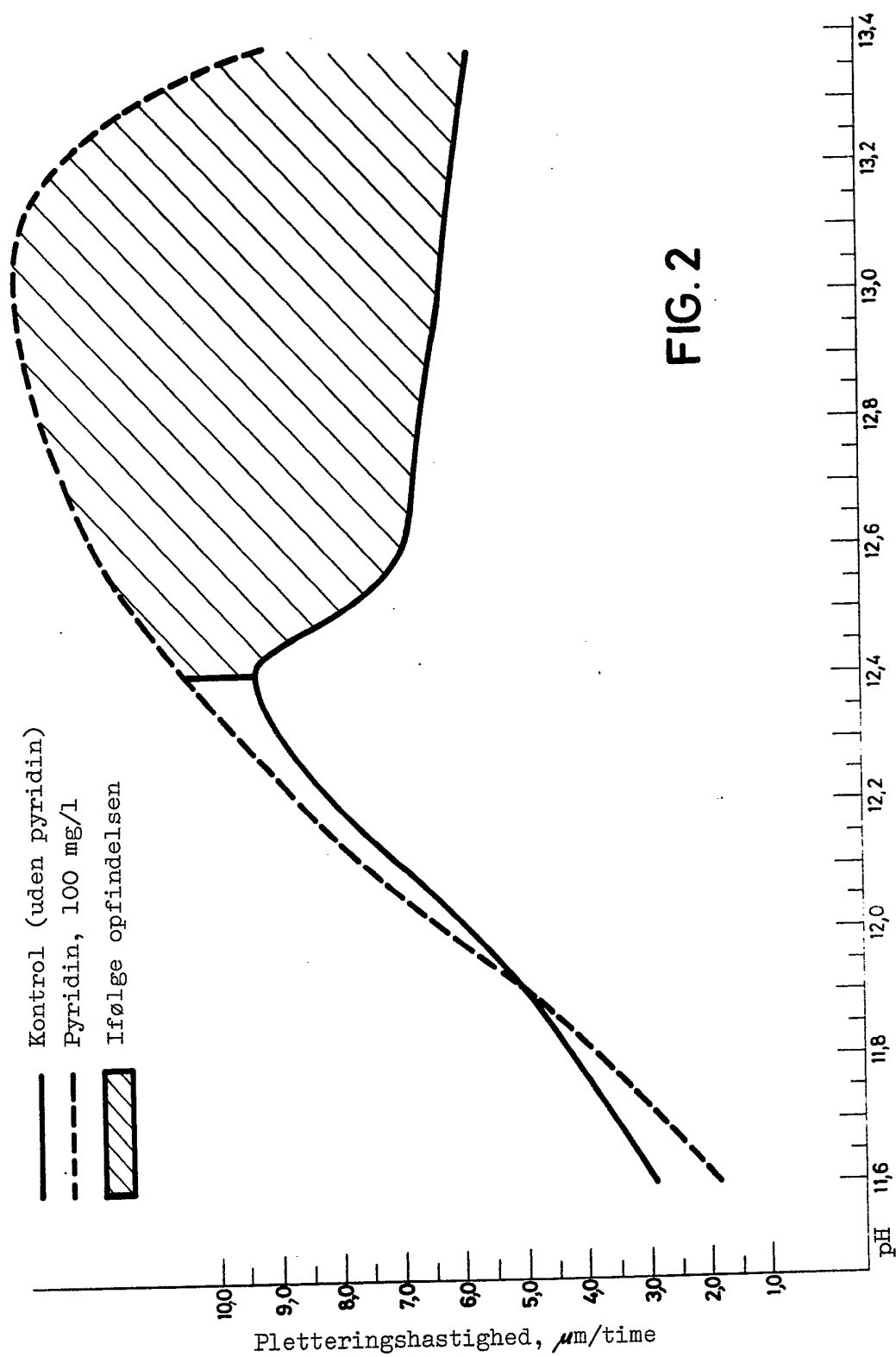
6. Fremgangsmåde ifølge et eller flere af kravene
5 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en badopløsning, der indeholder ioner af mindst ét metal fra VIII.gruppe i det periodiske system, idet disse ioner fortrinsvis er til stede i en mængde på fra ca. 0,005 til ca. 30 vægt-%, beregnet på vægten af kobbersaltet.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 3708329, 3720525, 3793038, 3915718
J.Electrochem.Soc. 125 (1978) HI, side 173-174
Plating 60 (1973) side 43-46 og 135-137.

FIG.1





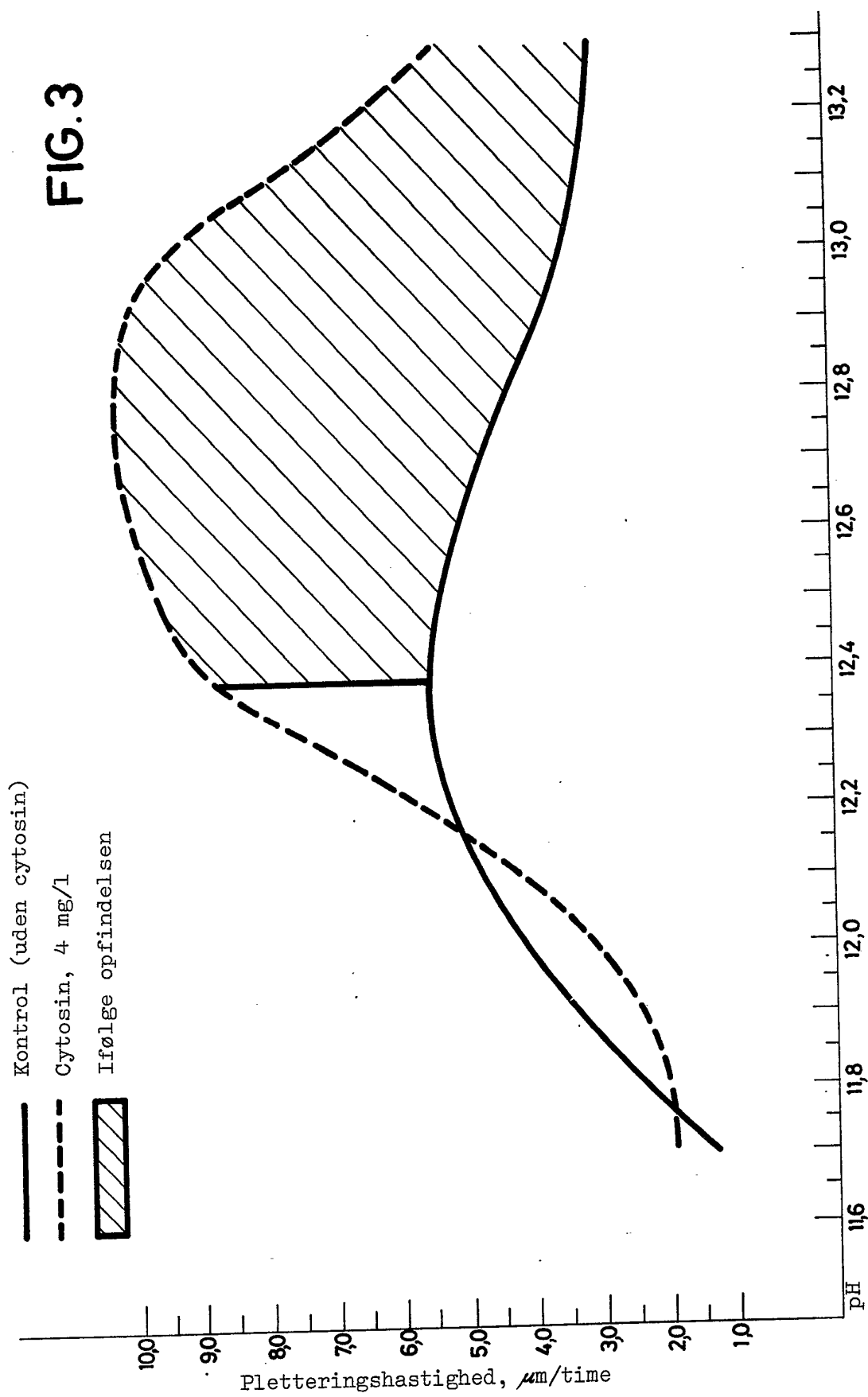


FIG.4

