

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 84111402.8

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 D 3/38**

⑳ Anmeldetag: 25.09.84

③① Priorität: 28.09.83 DE 3335079

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.04.85 Patentblatt 85/16

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB LU NL SE

⑦① Anmelder: Blasberg-Oberflächentechnik GmbH
Postfach 13 02 51
D-5650 Solingen 13(DE)

⑦② Erfinder: Iwan, Herbert
Bielerstrasse 34
D-5090 Leverkusen 3(DE)

⑦③ Erfinder: Schmitz, Manfred
Henriettenstrasse 6
D-5650 Solingen 19(DE)

⑦④ Vertreter: Werner, Hans-Karsten, Dr. et al,
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

⑤④ **Saures galvanisches Kupferbad und Verfahren zu seiner Herstellung.**

⑤⑦ Saure galvanische Kupferbäder zur Abscheidung von feinkörnigem duktilem Kupfer mit einem Gehalt an Polymeren aus bifunktionellen Propanderivaten und gegebenenfalls anderen Badzusätzen werden dadurch verbessert, daß es als Polymere Polymerisate enthält, die in Gegenwart von 1 bis 50 Mol-% eines oder mehrerer ungesättigter Alkohole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppel- und/oder Dreifachbindungen polymerisiert wurden. Die so erhaltenen Kupferüberzüge sind besonders gut geeignet für Leiterplatten.

Saures galvanisches Kupferbad und Verfahren
zu seiner Herstellung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein wässriges saures galvanisches Kupferbad zur Abscheidung von feinkörnigem duktilem Kupfer mit einem Gehalt an Polymeren aus bifunktionellen Propanderivaten und gegebenenfalls anderen Badzusätzen sowie das Verfahren zur Herstellung derselben.

Es ist bekannt, zu sauren galvanischen Kupferbädern zur Abscheidung von feinkörnigem duktilem Kupfer, insbesondere solchen mit glänzender Oberfläche, verschiedenartige Zusätze zuzugeben. Typische derartige Zusätze sind beispielsweise beschrieben in der DE-PS 9 75 247, DE-AS 1 086 508, DE-AS 1 921 845 und DE-AS 2 003 539. Aus der DE-AS 1 521 061 ist weiterhin bekannt, Kupferbäder mit einem Gehalt an Polymeren herzustellen, wobei als Polymere ein 1,3-Dioxolanpolymerisat mit endständigen Hydroxylgruppen beschrieben wird. Die Kupferbäder gemäß der DE-OS 15 21 062 können auch andere Polyätherpolymerisate enthalten. Mit all diesen Zusätzen erhält man zwar mehr oder weniger glatte, feinkristalline Kupferniederschläge, jedoch werden diese den erhöhten Anforderungen der Praxis bei der Verkupferung von Leiterplatten nicht gerecht. Insbesondere sind die erzielbaren Werte für Bruchdehnung und Schocktestverhalten unbefriedigend. Außerdem weisen viele Kupferbäder des Standes der Technik den Nachteil auf, daß sie nur ein geringes Streuvermögen aufweisen, d.h. die Konzentration an Kupfer und Säure sowie die anwendbaren Stromdichten dürfen nur in relativ engen Grenzen variiert werden, ohne die Qualität der Kupferüberzüge zu verschlechtern.

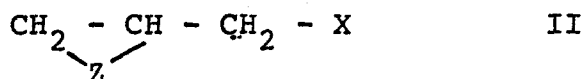
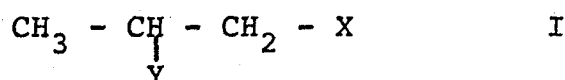
Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt,
ein saures galvanisches Kupferbad zu entwickeln,
das außer einem verbesserten Streuvermögen feinkristalline, duktile Kupferniederschläge liefert,
mit hohen Bruchdehnungswerten und besserem Schocktestverhalten.

Diese Aufgabe kann überraschenderweise gelöst werden durch ein saures galvanisches Kupferbad zur Abscheidung von feinkörnigem duktilem Kupfer mit einem Gehalt an Polymeren aus bifunktionellen Propanderivaten und gegebenenfalls anderen Badzusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß es als Polymeres Polymerisat enthält, die in Gegenwart von 1 bis 50 Mol-% eines oder mehrerer ungesättigter Alkohole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder mehrerer Doppel- und/oder Dreifachbindungen polymerisiert wurden. Das Molverhältnis Polymerisat aus bifunktionellen Propanderivaten zu Alkohol sollte dabei im Bereich von 2:1 bis 100:1, vorzugsweise 10:1 bis 80:1 liegen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines sauren galvanischen Kupferbades zur Abscheidung von feinkörnigem duktilem Kupfer mit einem Gehalt an Polymeren aus bifunktionellen Propanderivaten und gegebenenfalls anderen Badzusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die bifunktionellen Propanderivate in Gegenwart von 1 bis 50 Mol-% eines oder mehrerer ungesättigter Alkohole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder mehrerer Doppel- und/oder Dreifachbindung bei einer Temperatur von 100 bis 260°C. polymerisiert, das Polymerisat bei Temperaturen unterhalb von 100° C mit Wasser und gegebenenfalls geringen Mengen eines niederen Al-

kohols verdünnt und dann dem sauren Kupferbad zugefügt.

Als bifunktionelle Propanderivate kommen insbesondere Substanzen der allgemeinen Formeln I und II in Frage.



in denen X und Y eine Hydroxylgruppe oder Halogen ist, wobei jedoch X nicht gleich Y sein darf und Z Sauerstoff, Schwefel oder eine Methylengruppe ist.

Typische Beispiele für diese Substanzen sind Monochlorhydrin, Epichlorhydrin und Glycid (Glycidol). Die Polymerisation der bifunktionellen Propanderivate kann in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Katalysatoren wie Protonensäuren und Lewis-Säuren erfolgen. Besonders bewährt als Lewis-Säure hat sich Bortrifluorid-Etherat, jedoch sind auch andere Katalysatoren für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate geeignet.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Polymerisaten handelt es sich um Copolymerisate der bifunktionellen Propanderivate, an deren Endgruppen sich ungesättigte Alkohole befinden. Polymere des Glycids sind beispielsweise Polyether mit primären oder sekundären OH-Gruppen sowie endständigen Gruppen, die zu einem ungesättigten Alkohol gehören. Diese Polymeren sind in reiner Form viskos und können in heißem Wasser oder in heißem Wasser

unter Zusatz niederer Alkohole gelöst werden. Sie werden in Form derartiger wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösungen dem Kupferbad zugegeben. Gegebenenfalls wird vorher von Ungelöstem abfiltriert. Die Menge an erfindungsgemäßen Zusatz ist nicht kritisch. Es hat sich gezeigt, daß Mengen von 0,1 bis 1 g Polymerisat pro Liter Kupferbad völlig ausreichen, den gewünschten Effekt zu erzielen. Sofern man die Lösungen des Polymerisats auf eine Konzentration von ca. 2,5 Gew.-% einstellt, genügen 4 bis 40 ml dieser Lösung pro Liter Kupferbad.

Als weitere Zusätze kommen prinzipiell alle sonstigen üblichen Zusätze in Frage. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Chlor- und/oder Bromionenkonzentration zwischen 10 und 20 mg pro Liter zu halten.

Mit den erfindungsgemäßen Kupferbädern kann bei Stromdichten zwischen 0,5 und 10 A/dm² gearbeitet werden. Bei der Verkupferung von Leiterbahnen zeigt sich, daß auch in den Bohrlöchern Schichtstärken erreicht werden, die über 90% der Dicke der sonst erzielten Schichtstärken betragen.

Unterwirft man mit dem erfindungsgemäßen Kupferbad hergestellte Leiterplatten mit Kupferüberzügen von 20 bis 30 µm einem Temperaturschocktest, indem man in einem Ölbad auf 250°C erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abkühlt, so werden auch nach 10 Zyklen noch keine Fehler und Kantenabrisse in der Kupferschicht beobachtet. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Kupferbades hergestellte Kupferfolien von 50 µm Stärke zeigen beim Test auf Bruchdehnung Meßwerte im Bereich von 6 bis 20%.

Diese Bruchdehnungswerte werden auch nach langer Betriebsdauer des Elektrolyten erzielt und es bilden sich somit keine störenden Abbauprodukte im Elektrolyten, die zu einer verringerten Lebensdauer des Bades oder verminderter Qualität der Kupferüberzüge führen.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kupferbäder besteht darin, daß man anstelle der üblichen Konzentration von 10 bis 20 g/l Kupfer und 100 bis 250 g/l Schwefelsäure jetzt auch bei Konzentrationen von 40 bis 80 g/l Kupfer und 30 bis 80 g/l Schwefelsäure arbeiten kann. Die erfindungsgemäßen Kupferbäder können in üblicher Weise durch Luft-einblasung bewegt werden. Die Badtemperatur beträgt im allgemeinen 15 bis 40°C.

In den nachfolgenden Beispielen wird die Herstellung der Polymerisate und der erfindungsgemäßen Kupferbäder näher erläutert.

Beispiel 1:

Einer Mischung aus 9,2 g Epichlorhydrin und 2 g Butin-1,4-diol werden unter Rühren 0,1 ml einer 10-%igen Bortrifluorid-Etherat-Lösung vorsichtig tropfenweise zugegeben. Heftige Reaktion. Man läßt langsam abkühlen und verdünnt mit Methanol auf 500 ml und filtriert anschließend.

Beispiel 2:

In 11 g Monochlorhydrin werden 5 g 3-Methyl-1-pent-3-ol eingeührt, dazu werden langsam 0,5 ml 10-%iges Bortrifluorid-Etherat gegeben. Es wird zusätzlich erhitzt, bis eine Temperatur von 200 °C erreicht ist. Danach läßt man abkühlen und verdünnt mit Methanol auf 100 ml.

Beispiel 3:

In 25 g Glycidol werden 2 g Hexin-3-diol-2,5 eingerührt. Zu der Mischung werden langsam tropfenweise 0,5 ml 10-%iges Bortri-fluorid-Etherat-Lösung zugegeben. Es stellt sich eine Temperatur von 225°C ein. Die Lösung wird nach langsamer Abkühlung auf unter 100°C mit Wasser dest. auf 200 ml verdünnt und filtriert.

Beispiel 4:

9,2 g Epichlorhydrin werden mit 1 g Hexin-3-diol-2,5 vermischt und mit 0,1 ml 10-%ige Bortri-fluoridlösung vorsichtig versetzt. Nach einer exothermen Reaktion von über 100°C läßt man abkühlen und verdünnt mit Methanol auf 500 ml und filtriert anschließend.

Beispiel 5:

In 25 g Glycidol werden 5 g 2,4,7,9 Tetramethyl-5-decin-4,7-diol eingerührt, dazu werden langsam 0,5 ml 10-%iges Bortrifluorid-Etherat gegeben. Es stellt sich eine Endtemperatur von ca. 215°C ein. Danach läßt man auf unter 100°C abkühlen und verdünnt mit Wasser dest. auf 500 ml. Anschließend wird filtriert. Die Umsetzung ist in Wasser nicht klar löslich und wird mit 500 ml Isopropanol auf 1000 ml Endvolumen aufgefüllt.

Beispiel 6: Kupferbäder

Es wird ein Kupferbad folgender Zusammensetzung hergestellt:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	70 g/l
H_2SO_4	180 g/l

Chloridionen 30 - 60 mg/l

Zusatz von

Polymerisat gemäß

Beispielen 1 bis 4 2 - 5 ml/l.

5

In diesen Bädern wird bei Temperaturen von 18 bis 30°C gearbeitet.

10

Bei kathodischen Stromdichten von 0,5 - 4 A/dm² werden aus diesem Elektrolyten feinkristalline, duktile Kupferüberzüge mit ausgezeichnetem Streuvermögen abgeschieden. Verkupfert man in den erfindungsgemäßen Elektrolyten eine Leiterplatte mit einer Materialstärke von 3 mm und einem Bohrungsdurchmesser von 0,3 mm, so erzielt man bei kathodischen Stromdichten von 0,5 - 1,0 A/dm² in den Bohrungen Schichtstärken von über 90% bezogen auf die Leiterbahn.

15

20

Unterwirft man die in obigen Elektrolyten auf Leiterplatten abgeschiedenen Kupferüberzüge (20 - 30 µm) einem Temperaturschocktest (d.h. das Material wird in einem Ölbad auf 250°C erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt), so treten nach 10 Zyklen noch keinerlei Fehler (Kantenabrisse) in der Kupferschicht auf.

25

30

Ermittelt man an in den erfindungsgemäßen Elektrolyten hergestellten Kupferfolien (50 µm) die Bruchdehnung, so erzielt man Meßwerte, die im Bereich von 6 - 20% liegen. Wesentlich ist dabei, daß die Bruchdehnungswerte auch nach langer Betriebsdauer des Elektrolyten konstant bleiben, also keine störenden Abbauprodukte gebildet werden.

35

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Saures galvanisches Kupferbad zur Abscheidung
von feinkörnigem duktilem Kupfer mit einem Gehalt
an Polymeren aus bifunktionellen Propanderivaten
und gegebenenfalls anderen Badzusätzen, dadurch
gekennzeichnet, daß es als Polymeres Polymerisate
enthält, die in Gegenwart von 1 bis 50 Mol-% eines
oder mehrerer ungesättigter Alkohole mit 3 bis 10
Kohlenstoffatomen und einer oder mehrerer Doppel-
und/oder Dreifachbindungen polymerisiert wurden.
2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Molverhältnis der Polymerisate aus bifunk-
tionellen Propanderivaten zu Alkohol 2:1 bis 100:1
beträgt.
3. Bad nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Poly-
merisate aus bifunktionellen Propanderivaten zu
Alkohol 10:1 bis 80:1 beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung eines sauren gal-
vanischen Kupferbades zur Abscheidung von fein-
körnigem duktilem Kupfer mit einem Gehalt an Poly-
meren aus bifunktionellen Propanderivaten und ge-
gebenenfalls anderen Badzusätzen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die bifunktionellen Propanderi-
vate in Gegenwart von 1 bis 50 Mol-% eines oder
mehrerer ungesättigter Alkohole mit 3 bis 10 Koh-
lenstoffatomen und einer oder mehrerer Doppel-
und/oder Dreifachbindung bei einer Temperatur von
100 bis 260°C. polymerisiert, das Polymerisat bei
Temperaturen unterhalb von 100° C mit Wasser und
gegebenenfalls geringen Mengen eines niederen Al-
kohols verdünnt und dann dem sauren Kupferbad zu-
fügt.