



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **269 068 A3**

4(51) C 25 D 3/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 25 D / 301 490 7	(22)	06.04.87	(45)	21.06.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Technische Hochschule Ilmenau, PSF 327, Ilmenau, 6300, DD

(72) Löwe, Holger, Dr. rer. nat.; Schmidt, Helge, Dipl.-Ing.; Kießling, Sabine; Vieweger, Ulrich, Dr. rer. nat.; Schmidt, Cordt, Prof. Dr. sc. techn.; Liebscher, Heinz, Prof. Dr. rer. nat.; Kurz, Stefan, DD

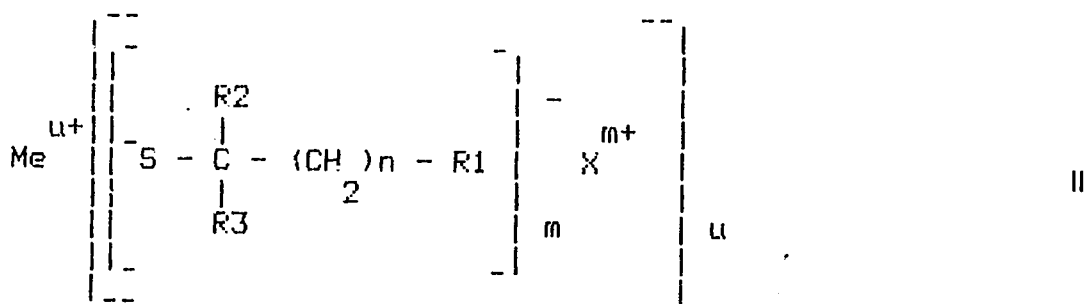
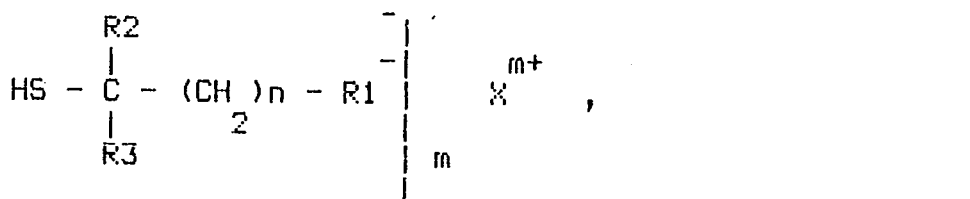
(54) Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung glatter Kupferschichten

(55) Verfahren, Abscheidung, Kupferschichten, Kupfersulfatelektrolyt, Zusätze, schwefelfunktionalisiert, organisch, hochglänzend, Anodenmaterialien, Stromdichten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung glatter Kupferschichten aus einem schwefelsauren Kupfersulfatelektrolyten unter Verwendung schwefelfunktionalisierter organischer, wasserlöslicher Zusätze. Die Zusätze, die in Konzentrationen von 0,01 mg/l bis 100 mg/l eingesetzt werden, ermöglichen eine gleichbleibende Abscheidung glatter oder hochglänzender sowie duktiler Kupferschichten bei Anwendung von inerten Anodenmaterialien und Stromdichten bis zu 1 000 A/dm².

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung glatter oder hochglänzender sowie duktiler Kupferschichten bei Anwendung von inerten Anodenmaterialien in diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne erzwungener Konvektion, arbeitenden galvanotechnischen Anlagen, insbesondere bei der Herstellung oder Beschichtung von Formteilen, Folien, Blechen oder Drähten aus einem bekannten schwefelsauren, Kupfersulfatelektrolyten, der elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe enthält, die unabhängig von den Elektrolysebedingungen, pH-Wert, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung chemisch stabil sind und die Metallabscheidung nicht nachteilig beeinflussen, wie Metallionen oder Metalloxidionen, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Zusätze zum Elektrolyten schwefelfunktionalisierte organische, wasserlösliche Verbindungen der allgemeinen Formel I und II



in der

- R1 Anion einer wasserlöslichmachenden funktionellen Gruppe wie Carboxyl-, Hydroxyl- oder Sulfonyl;
 R2, R3 gleich oder verschieden, Wasserstoff oder n-Alkyl, sec-Alkyl oder tert-Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen;
 X Metallion oder organische Verbindungen, die quaternäre Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumionen enthalten,
 n, m 0, 1, 2 oder 3,
 u 1, 2, 3 oder 4,
 Me Metallion

bedeuten, verwendet und daß die Zusätze in Konzentrationen von 0,01 mg/l bis 100 mg/l einzeln oder in Gemischen dem Elektrolyten zugesetzt und daß die Zusätze bei Stromdichten bis 1000 A/dm²

und im Temperaturbereich von 10°C bis 80°C uneingeschränkt verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Zusätze vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 10 mg/l dem Elektrolyten zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Zusätze vorzugsweise im Temperaturbereich von 20°C bis 40°C uneingeschränkt verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Zusätze, einzeln oder als Gemische, beliebig oft nachzudosieren sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung glatter Kupferschichten aus einem schwefelsauren, elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe enthaltenden Kupfersulfatelektrolyten, unter Verwendung schwefelfunktionalisierter organischer, wasserlöslicher Zusätze.

Die Zusätze ermöglichen eine gleichbleibende Abscheidung glatter oder hochglänzender sowie duktiler Kupferschichten bei Anwendung von inerten Anodenmaterialien und hohen Stromdichten in diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit und ohne erzwungener Konvektion arbeitenden galvanotechnischen Anlagen, insbesondere bei der Herstellung oder Beschichtung von Formteilen, Folien, Blechen oder Drähten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß mit Hilfe von Zusätzen glatte oder glänzende Kupferschichten aus schwefelsauren Kupfersulfatelektrolyten unter Verwendung löslicher Anoden bei hohen Stromdichten und erzwungener Konvektion erzeugt werden können. Neben den bekannten Nachteilen, die bei der Anwendung löslicher Anoden auftreten, ist der Einsatz von Zusatzgemischen, die in der Regel aus organischen Farbstoffen bzw. organischen Basen, Disulfiden und Netzmitteln bestehen, problematisch, da die Einzelkomponenten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit während der elektrolytischen Kupferabscheidung verbraucht werden. Außerdem bedingen die Konzentrationen der Einzelkomponenten in ihrer Wirkung in bezug auf die Abscheidung glatter oder glänzender Schichten einander. Nachteilig wirkt sich auch der Einsatz von Netzmitteln aus, die bei erzwungener Konvektion zum Schäumen des Elektrolyten führt. Nach der DE-PS 3420999 ist die Verwendung von Mercaptanen gemeinsam mit Phthalocyaninen als Zusatz zur Erzeugung hochglänzender Kupferschichten unter Verwendung löslicher Anoden und niedrigen Stromdichten von 0,05 A/dm möglich.

Es ist ebenfalls bekannt, daß unlösliche Anoden zur Abscheidung von Kupferschichten geeignet sind, wenn an die Eigenschaften der Schicht keine Forderung in bezug auf Glanz und Duktilität gestellt werden.

Um auch bei der Verwendung von unlöslichen Anoden glänzende Schichten erzeugen zu können, ist es bekannt, dem Elektrolyten bei erzwungener Konvektion zur Verhinderung des oxidativen Abbaus der Zusätze durch den an der unlöslichen Anode entstehenden Sauerstoff, elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe, wie bestimmte Metallionen oder Metalloxidionen, zuzufügen. Als Zusätze werden im wesentlichen die Substanzen verwendet, die auch beim Einsatz löslicher Anoden Anwendung finden. Die genannten Nachteile werden durch den Einsatz unlöslicher Anoden und elektrochemisch reversibel umsetzbarer Stoffe nicht aufgehoben.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung glatter Kupferschichten aus einem schwefelsauren, elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe enthaltenden Kupfersulfatelektrolyten, unter Verwendung von Zusätzen zu schaffen. Die Zusätze sollen eine gleichbleibende Abscheidung glatter oder hochglänzender sowie duktiler Kupferschichten bei Anwendung von inerten Anodenmaterialien und hohen Stromdichten diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne erzwungener Konvektion arbeitenden galvanotechnischen Anlagen, insbesondere bei der Herstellung oder Beschichtung von Formteilen, Folien, Blechen oder Drähten ermöglichen. Außerdem sollen die Zusätze, bei technologisch bedingter Ausarbeitung, beliebig oft nachdosierbar sein. Eine Überdosierung oder eine, durch verfahrenstechnische Maßnahmen mögliche Bildung von Zersetzungsprodukten, darf keinen Einfluß auf die Abscheidungsbedingungen oder auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kupferschichten haben.

Mit dem Verfahren soll eine wesentliche Steigerung der Produktivität bei gleichzeitiger Einsparung von Energie und Material erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

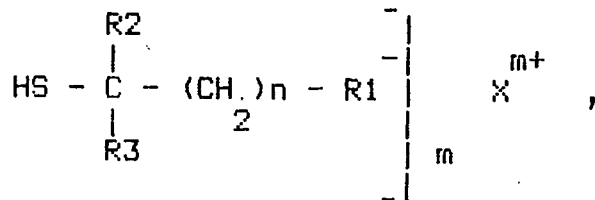
Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung glatter Kupferschichten aus einem schwefelsauren elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe enthaltenden Kupfersulfatelektrolyten, unter Verwendung von Zusätzen zu schaffen. Die Zusätze sollen eine gleichbleibende Abscheidung glatter oder hochglänzender sowie duktiler Kupferschichten bei Anwendung von inerten Anodenmaterialien in diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne erzwungener Konvektion, arbeitenden galvanotechnischen Anlagen, insbesondere bei der Herstellung oder Beschichtung von Formteilen, Folien, Blechen oder Drähten ermöglichen.

Als elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe sind alle Substanzen geeignet, die unabhängig von den Elektrolysebedingungen, pH-Wert, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung chemisch stabil sind und die Metallabscheidung nicht nachteilig beeinflussen. Geeignete elektrochemisch umsetzbare Stoffe sind z. B. Metallionen oder Metalloxidionen,

wie Cr^{3+} , Ce^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{4+} , VO^{2+} , bzw. auch deren Gemische. Einem bekannten Grundelektrolyt folgender allgemeiner Zusammensetzung:

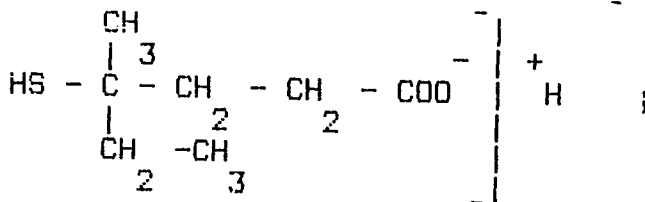
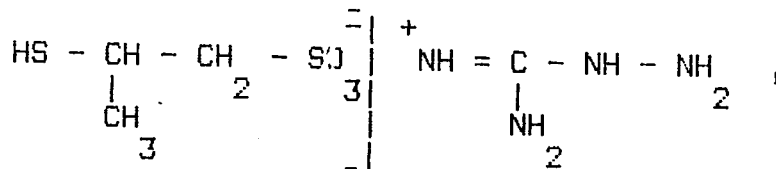
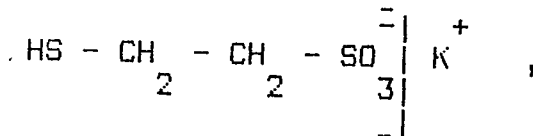
Kupfersulfatpentahydrat	50 bis 250 g/l
Schwefelsäure	50 bis 150 g/l
Chloridionen	0,1 bis 100 mg/l
elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe	0,01 bis 0,5 mol/l

werden erfindungsgemäß zur Erzielung glatter oder hochglänzender Schichten schwefelfunktionalisierte, wasserlösliche organische Zusätze der allgemeinen Formel I

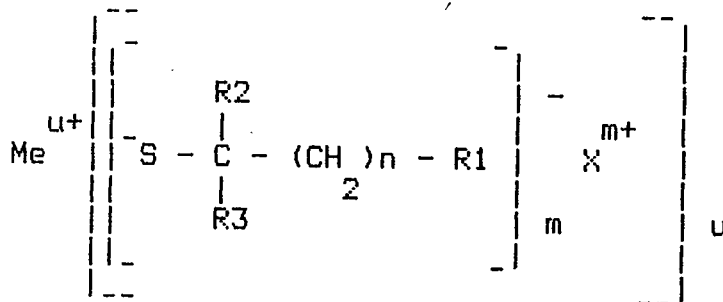


in der

- R1 Anion einer wasserlöslichmachenden funktionellen Gruppe wie Carboxyl-, Hydroxyl- oder Sulfonyl;
 R2, R3 gleich oder verschieden, Wasserstoff oder n-Alkyl, sec-Alkyl oder tert-Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen;
 X Metallion oder organische Verbindungen, die quarternäre Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumionen enthalten, oder Wasserstoffion,
 n, m 0, 1, 2 oder 3,
 bedeuten, wie z. B.

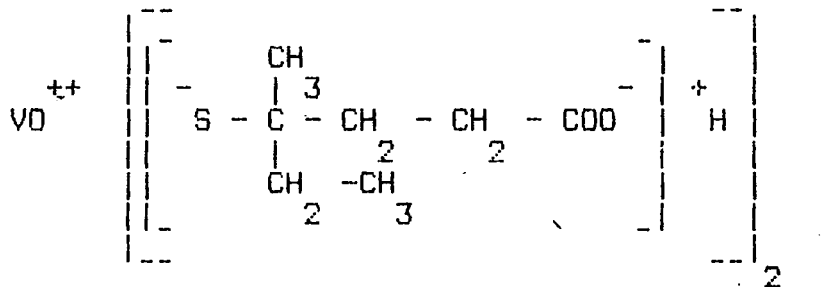
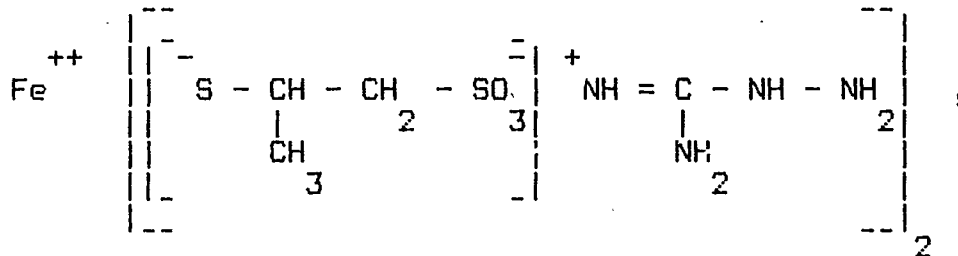
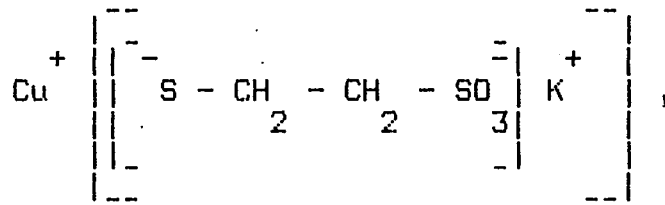


und der allgemeinen Formel II



in der

- R1 Anion einer wasserlöslichmachenden funktionellen Gruppe wie Carboxyl-, Hydroxyl- oder Sulfonyl;
 R2, R3 gleich oder verschieden, Wasserstoff oder n-Alkyl, sec-Alkyl oder tert-Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen;
 X Metallion oder organische Verbindungen, die quarternäre Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumionen enthalten,
 n, m 0, 1, 2 oder 3,
 u 1, 2, 3 oder 4,
 Me Metallion
 bedeuten, wie z. B.



einzel oder in Gemischen zugefügt.

Die genannten Zusätze werden in Konzentrationen von 0,01 mg/l bis 100 mg/l, vorzugsweise von 0,1 mg/l bis 10 mg/l, eingesetzt und ermöglichen die Abscheidung glatter oder glänzender und duktiler Kupferschichten bei Temperaturen von 10°C bis 80°C, vorzugsweise von 20°C bis 40°C im Stromdichtebereich bis 1000 A/dm².

Die erfindungsgemäßen Zusätze, einzeln oder in Gemischen, sind bei technologisch bedingter Ausarbeitung, beliebig oft nachdosierbar und erlauben damit eine kontinuierliche Regenerierung des Elektrolyten.

Eine Überdosierung oder eine, durch verfahrenstechnische Maßnahmen mögliche Bildung von Zersetzungsprodukten, hat keinen Einfluß auf die Abscheidungsbedingungen oder auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der elektrolytisch abgeschiedenen Kupferschichten.

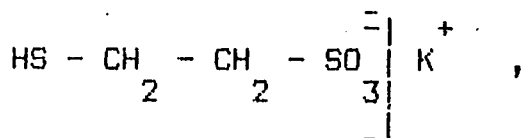
Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Einem Grundelektrolyt folgender Zusammensetzung:

Kupfersulfatpentahydrat	200 g/l
Schwefelsäure	100 g/l
Chloridionen	30 mg/l
Fe(II)-Ionen als elektrochemisch reversibel umsetzbaren Stoff,	0,1 mol/l

wird ein schwefelfunktionalisierter, wasserlöslicher organischer Zusatz folgender Formel



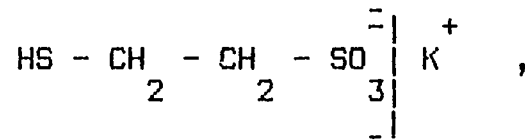
in einer Konzentration von 0,1 mg/l zugefügt. Bei einer Abscheidungstemperatur von 10°C und einer Stromdichte von 125 A/dm² werden hochglänzende und duktile Kupferschichten abgeschieden.

Beispiel 2

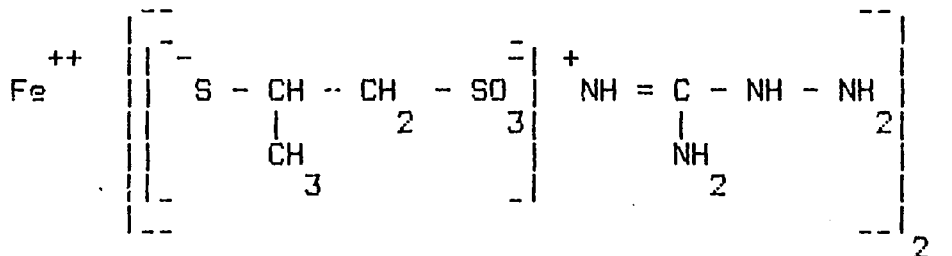
Einem Grundelektrolyt folgender Zusammensetzung:

Kupfersulfatpentahydrat	180 g/l
Schwefelsäure	95 g/l
Chloridionen	5 mg/l
Fe(II)-Ionen als elektrochemisch reversibel umsetzbaren Stoff,	0,2 mol/l

wird ein schwefelfunktionalisierter, wasserlöslicher organischer Zusatz folgender Formel



in einer Konzentration von 90 mg/l und ein schwefelfunktionalisierter, wasserlöslicher organischer Zusatz folgender Formel



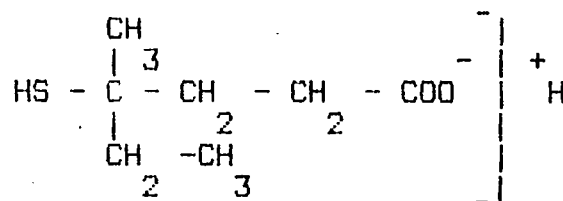
in einer Konzentration von 10 mg/l zugefügt. Bei einer Temperatur von 80°C und einer Stromdichte von 1000 A/dm² werden hochglänzende und duktile Kupferschichten abgeschieden.

Beispiel 3

Einem Grundelektrolyt folgender Zusammensetzung:

Kupfersulfatpentahydrat	180 g/l
Schwefelsäure	95 g/l
Chloridionen	35 mg/l
Fe(II)-Ionen als elektrochemisch reversibel umsetzbaren Stoff,	0,01 mol/l

wird ein schwefelfunktionalisierter, wasserlöslicher organischer Zusatz folgender Formel



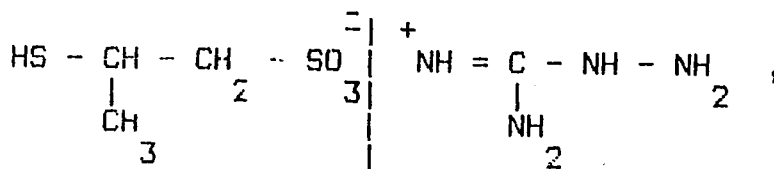
in einer Konzentration von 100 mg/l zugefügt. Bei einer Abscheidungstemperatur von 25°C und einer Stromdichte von 50 A/dm² werden hochglänzende und duktile Kupferschichten abgeschieden.

Beispiel 4

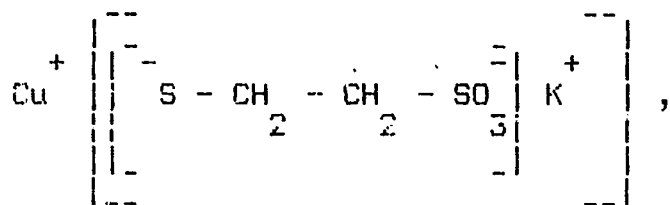
Einem Grundelektrolyt folgender Zusammensetzung:

Kupfersulfatpentahydrat	200 g/l
Schwefelsäure	95 g/l
Chloridionen	5 mg/l
Fe(II)-Ionen als elektrochemisch reversibel umsetzbaren Stoff,	0,5 mol/l

wird ein schwefelfunktionalisierter, wasserlöslicher organischer Zusatz folgender Formel



in einer Konzentration von 30mg/l und ein schwefelfunktionalisierter, wasserlöslicher organischer Zusatz folgender Formel



in einer Konzentration von 45mg/l zugefügt. Bei einer Temperatur von 40°C und einer Stromdichte von 800A/dm² werden hochglänzende und duktile Kupferschichten abgeschieden.