

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 805**

51 Int. Cl.:

C25D 3/38 (2006.01)

H05K 3/42 (2006.01)

C08F 26/02 (2006.01)

C08F 226/02 (2006.01)

C08F 8/02 (2006.01)

C08F 8/44 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2006 E 06723262 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 1856167**

54 Título: **Disolución ácida que contiene un compuesto de polivinilamonio y método de depositar electrolíticamente un depósito de cobre**

30 Prioridad:

11.03.2005 DE 102005011708

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.08.2015

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**DAHMS, WOLFGANG;
HARTMANN, PHILIP y
GRIESER, UDO**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 543 805 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Disolución ácida que contiene un compuesto de polivinilamonio y método de depositar electrolíticamente un depósito de cobre**DESCRIPCIÓN**

5

La invención se refiere a una disolución ácida que contiene un compuesto de polivinilamonio para depositar electrolíticamente un depósito de cobre, además de a un método de depositar electrolíticamente un depósito de cobre usando dicha disolución que contiene dicho compuesto.

10 Se usan diversos métodos y disoluciones de deposición para producir superficies brillantes y niveladas decorativas, por ejemplo grandes superficies, sobre metales o materiales de plástico o para formar capas dúctiles, por ejemplo, en la producción de semiconductores o placas de circuito impreso.

15 Así, se entiende que el término nivelado se refiere a la capacidad de una disolución de deposición de metal, por ejemplo, de una disolución de deposición de cobre, para suavizar y, después de un corto tiempo de chapado, hacer visibles superficies de sustrato rugosas que también pueden comprender arañazos del cepillado y pulverización de manera que se obtenga una superficie libre de marcas tipo espejo.

20 Para la deposición de superficies de cobre brillantes pueden añadirse pequeñas cantidades de aditivos orgánicos a los electrolitos de cobre principalmente ácidos con el fin de obtener capas de cobre brillantes en lugar de un depósito mate cristalino.

25 Frecuentemente se han añadido compuestos o una mezcla de una pluralidad de compuestos, tales como polietilenglicoles, tiourea y los derivados de los mismos, tales como tiohidantoína, ésteres del ácido tiocarbámico, además de ésteres del ácido tiosulfónico. Sin embargo, los recubrimientos así obtenidos son tanto demasiado frágiles como muestran poco brillo e insuficiente nivelado de manera que la calidad de las capas de cobre así obtenidas ya no cumple los altos requisitos actuales. Por tanto, estos aditivos han perdido su importancia en nuestros días.

30 Se conoce desde hace tiempo la utilización de ciertos compuestos de fenazinio y de los derivados de los mismos para producir capas de cobre brillantes. Estos compuestos de fenazinio, que se describen, por ejemplo, en el documento DE 947 656 C1, se usan como aditivos en un baño para la producción electrolítica de recubrimientos de cobre.

35 Sin embargo, estos compuestos también pueden usarse en combinación con otros aditivos. El documento DE 15 21 062 A1, por ejemplo, propone composiciones de baño para un baño de cobre ácido acuoso que contiene un sulfuro orgánico que contiene al menos un grupo de ácido sulfónico además de, en la mezcla o químicamente unido, un poliéter que contiene al menos tres, preferentemente seis, átomos de oxígeno y que está libre de cadenas de hidrocarburo alifático que tienen más de seis átomos de C. Estos baños hacen posible depositar capas de cobre
40 brillantes y dúctiles. Los poliéteres preferidos son polímeros de 1,3-dioxolano que tienen un peso molecular de al menos 296, preferentemente de aproximadamente 5.000. En combinación con los aditivos de baño mencionados, también pueden utilizarse tintas de fenazina tales como dietil-fenosafranina-azo-dimetil-anilina, dimetil-fenosafranina-azo-dimetil-anilina, dietil-fenosafranina-azo-fenol y dimetil-azo-(2-hidroxi-4-etilamino-5-metil)-benceno. Las tintas de fenazina hacen posible obtener alto nivelado y un depósito brillante. Sin embargo, los electrolitos de cobre descritos
45 en el documento DE 15 21 062 A1 no permiten usar una alta densidad de corriente catódica. Además, las superficies de cobre depositadas pueden solo chaparse con níquel después de haberse sometido a un tratamiento intermedio previo.

50 El documento DE 20 39 831 C1 describe adicionalmente un electrolito de cobre de ácido sulfúrico que contiene, además de un compuesto polimérico que contiene oxígeno y un tiocompuesto que tiene grupos funcionales para aumentar la solubilidad en agua, al menos una tinta adicional del grupo de los compuestos de fenazinio poliméricos. Estos baños pueden contener adicionalmente agentes humectantes no iónicos y compuestos orgánicos de azufre. Se ha encontrado, sin embargo, que estos baños solo permiten depositar recubrimientos de cobre irregularmente nivelados. El usar este baño para fabricar placas de circuito impreso conduce al fenómeno que se denomina un
55 borde de orificio aplanado y que muestra una capa de cobre reducida en la proximidad directa a orificios en la placa de circuito impreso. Como resultado, pueden formarse roturas en el recubrimiento de cobre en la entrada de los orificios durante el proceso de soldadura. En el caso de depósitos de cobre decorativos, esta desventaja produce un aspecto irregular de la capa sobre diversas localizaciones de la pieza de trabajo. Por tanto, el baño no es adecuado para depositar recubrimientos decorativos de pulido especular.

60 Una mezcla de compuestos de fenazinio oligoméricos como aditivo a un baño ácido para la deposición electrolítica de un depósito de cobre se desvela en el documento DE 102 61 852 B3. Tales baños tipo ya permiten obtener buenos resultados del depósito. La desventaja, sin embargo, es que la fabricación de los compuestos de fenazinio es muy cara. Otra desventaja es que estos compuestos de fenazinio tienen colores muy fuertes y tiñen el electrolito.
65 Como resultado, la manipulación del mismo es frecuentemente desagradable y complicada ya que tiñen permanentemente tanto el tanque de dosificación como otras partes de la línea, además de las manos.

También se describe el uso de productos de reacción de polialcanolaminas con un agente alquilante o un agente de cuaternización, tal como cloruro de bencilo (patente de EE.UU. nº 4.110.176), de polialquileniminas con epiclorhidrina y un agente alquilante (documento EP 0 068 807 A2) y de polietilenimina con cloruro de bencilo, bromuro de alilo, propanosulfona y sulfato de dimetilo (patente de EE.UU. nº 3.770.598) como aditivo en baños de cobre en lugar de tintas para producir recubrimientos brillantes y nivelados.

También se describe que las polialquileniminas con tiocompuestos orgánicos también pueden utilizarse como aditivos en baños de chapado. El documento DE 1 246 347 B1, por ejemplo, establece que el uso de una o una pluralidad de polialquileniminas de cadena lineal o ramificadas o de los derivados funcionales de las mismas con tiocompuestos orgánicos como abrillantador es ventajoso en la producción de recubrimientos de cobre brillantes y nivelados. Los derivados funcionales más específicamente son las sales de las polialquileniminas y de los productos de reacción de las mismas con dióxido de carbono, ésteres del ácido carbónico, haluros de alquilo o ácidos grasos. Estas sustancias pueden utilizarse en el baño junto con otros abrillantadores y/o agentes humectantes habituales. El electrolito de cobre descrito en el presente documento, sin embargo, no permite el uso de altas densidades de corriente como actualmente se usan para el electrochapado. Como los aditivos descritos solo son eficaces en un estrecho intervalo de densidad de corriente, difícilmente encuentran aplicación en nuestros días.

Además, el documento EP 0 107 109 A2 describe productos de reacción de tiocompuestos con acrilamida para baños de cobre.

El documento US 2005/0045488 A1 desvela un método para electrochapar cobre sobre un sustrato en la fabricación de un dispositivo microelectrónico usando una disolución electrolítica que contiene un agente de nivelado que comprende un compuesto de polímero de piridilo sustituido, tal como homopolímeros de vinilpiridina, copolímeros de vinilpiridina, sales cuaternizadas de vinilpiridina y sales cuaternizadas de estos homopolímeros y copolímeros.

También se ha informado de polivinilaminas en Abe et al.: "The hardness retaining agent for copper electroplate, copper plating method and gravure printing plate and die for lens making prepared by using the electroplating method", Database CA (Online), American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 6 de noviembre de 2004, y el documento JP-A-2004 307991, que van a usarse como agente de retención de la dureza en un baño de electrochapado de cobre.

El documento DE 27 46 938 A1 desvela un baño que contiene, entre otras cosas, como aditivos amidas ácidas junto con un compuesto de alto peso molecular que contiene oxígeno y con un tiocompuesto orgánico con grupos funcionales para aumentar la solubilidad en agua. Este baño, sin embargo, solo permitió lograr una distribución de brillo mejorada. Sin embargo, el nivelado y el aspecto óptico de los recubrimientos de cobre no pudieron mejorarse.

Un baño de cobre ácido acuoso se conoce adicionalmente de la patente de EE.UU. nº 3.502.551, conteniendo dicho baño al menos una sal de cobre, al menos un ácido inorgánico, posiblemente un cloruro, y, como aditivos, un compuesto de hidrocarburo alifático que contiene nitrógeno, un compuesto de alto peso molecular que contiene oxígeno y un tiocompuesto orgánico con grupos funcionales para aumentar la solubilidad en agua. Los aditivos combinados están previstos para mejorar el brillo y el nivelado de la capa de cobre depositada.

Además, se ha descrito la utilización de condensados de tiourea-formaldehído como aditivos para baños de chapado de cobre ácidos. El documento DE 1 152 863 A, por ejemplo, describe pre-condensados de tiourea-formaldehído como niveladores. Los baños descritos pueden contener como abrillantadores básicos compuestos del tipo de los derivados de ácido ditiocarbámico. El documento DE 1 165 962 B describe el uso de productos de precondensación de tiourea, formaldehído y de un compuesto con al menos dos grupos amino en la molécula en un baño ácido para la fabricación de recubrimientos de cobre de nivelado. Además, el baño puede contener abrillantadores básicos conocidos.

El documento DE 1 218 247 A indica un baño de chapado de cobre electrolítico ácido para la fabricación de recubrimientos de cobre nivelados de pulido especular que contiene compuestos que son difícilmente solubles en agua y comprenden en la molécula grupos tiocarbonilo y radicales arilo o aralquilo en la relación 1 : 1, estando estos dos grupos separados por heteroátomos que están unidos juntos o que forman partes componentes de un sistema de anillos. Estos son, por ejemplo, productos de la N-monosustitución aromática de la tiosemicarbazida, y también tiosemicarbazonas de aldehídos aromáticos, derivados de la tiocarbhidrazida, compuestos heterocíclicos con un grupo tiocarbonilo y mono- y polisulfuros de tiuram, mono- y polisulfuros de dixantógeno y ditiocarbon-amidas de hidracina. Estos compuestos pueden usarse junto con derivados de sulfonas y sulfóxidos.

Una desventaja de los baños de chapado mencionados en los documentos DE 1 152 863 A, DE 1 165 962 B y DE 1 218 247 A es que, aunque los aditivos desvelados permiten obtener superficies de cobre brillantes, estos aditivos solos proporcionan mal nivelado. Además de los otros inconvenientes que consisten en la baja solubilidad de los compuestos en agua, estos aditivos no pueden cumplir los requisitos impuestos en la práctica actual.

Los electrolitos de cobre que contienen productos de reacción de epihalogenohidrinas con piridinas sustituidas, tiocompuestos orgánicos y agentes humectantes como aditivos de baño se conocen adicionalmente del documento

DE 27 06 521 A1. Estos baños permiten mejorar el brillo, pero no mejoran la distribución de metal.

El documento DE 196 43 091 A1 describe un agente para tratar superficies metálicas o metalizadas, conteniendo dicho agente productos de reacción solubles en agua de poliamidoaminas y/o poliaminas solubles en agua con epíclorhidrina, además del uso de este agente en baños de cobre, baños de metal noble o baños de aleación y un método de fabricación de estos agentes. El documento DE 197 58 121 A1 describe productos de reacción de dihalogenohidrinados y 1-halógeno-2,3-propanodiol con poliamidoaminas que pueden añadirse a los baños de cobre. Aunque los baños de chapado descritos permiten lograr depósitos de cobre dúctiles de buena distribución, los recubrimientos muestran difícilmente cualquier nivelado y, por tanto, no son adecuados para fines decorativos o para llenar vías ciegas.

El uso de compuestos poliméricos en baños de chapado de cobre que contienen un grupo amino o los derivados funcionales de los mismos o un radical heterocíclico unido mediante un átomo de nitrógeno se conoce del documento DE 15 21 031 A. El documento DE 933 843 C también describe el uso de polivinilamina y polivinilpirrolidona para, por ejemplo, electrolitos de cobre ácidos. Estos compuestos, sin embargo, solo muestran poco efecto de nivelado. Además, la densidad de corriente que puede aplicarse es baja o se reduce incluso mediante la adición de los compuestos descritos. La polivinilamina así mencionada tiene un efecto agresivo sobre el depósito que, como resultado del mismo, es frágil en la práctica con estructura en relieve tipo mancha que se vuelve visible. Por tanto, los derivados de polivinilamina mencionados allí solo presentan de nuevo mal efecto de brillo y nivelado.

Adicionalmente, la patente de EE.UU. nº 5.232.575 desvela baños de cobre de electrochapado ácidos que tienen actividad de nivelación consistente que contienen niveladores que están cuaternizados cerca de polímeros monodispersos de ésteres de triacrilamina acrílica o metacrílica. Los baños pueden usarse para la fabricación de placas de circuito impreso. Los polímeros pueden contener componentes de acrilato de hidroxialquilo o éster de metacrilato, componente de amina acrílica o metacrílica sin cuaternizar, además de otros componentes poliméricos.

Además de los inconvenientes del estado de la técnica mencionados en el presente documento anteriormente, los aditivos mencionados han demostrado que degradan las propiedades mecánicas en comparación con los métodos de chapado en los que no se utilizan estos aditivos. En particular, puede empeorar la dureza y el alargamiento a la rotura de los recubrimientos de cobre. Asimismo, se producen fenómenos de pasivación que requieren la posterior activación con el fin de que el proceso de electrochapado continúe en las capas de cobre depositadas usando estas sustancias. Además, podría descubrirse que muchas de las sustancias enumeradas, que actúan de inhibidores durante la deposición del cobre, degradan la distribución del metal, así entonces los puntos de rotura se producen en orificios y en bordes de orificios sobre placas de circuito impreso como resultado del espesor localmente reducido de la capa metálica. Estos problemas fueron particularmente evidentes cuando la capa de cobre depositada se sometió a carga térmica mediante los posteriores procesos de soldadura.

Así, un objetivo de la presente invención es evitar las desventajas de los baños de cobre conocidos y métodos durante la metalización de piezas de trabajo, tales como de sustratos de metal o de plástico o material de placa de circuito impreso, y más específicamente para proporcionar aditivos que permitan fabricar reproduciblemente recubrimientos de cobre particularmente brillantes, es decir, de pulido especular, además de bien nivelados y dúctiles. También es otro objetivo de la invención permitir incluso que se rellenen los orificios más pequeños en la superficie de las piezas de trabajo tales como placas de circuito impreso. Todavía otro objetivo de la invención es hacer que así los aditivos sean simplemente y económicamente sintetizables, además de sin cambio en la calidad. Todavía otro objetivo de la invención es hacer posible producir capas de cobre de pulido especular, niveladas y dúctiles, usando una densidad de corriente relativamente alta. Todavía otro objetivo de la invención es reducir los tiempos de electrochapado usando, en la medida de lo practicable, altas densidades de corriente medias de, por ejemplo, 4 A/dm² o más. Todavía otro objetivo de la invención es también llenar microvías mucho más rápido. Todavía otro objetivo de la invención es hacer que la composición de tales baños de chapado de cobre tipo permanezca constante durante un largo periodo de tiempo.

La síntesis de compuestos de poli(vinilamina) N-bencilada y su uso en la escisión de ésteres se conocen de Bernard Martel, Alain Pollet, Michel Morcellet, "N-Benzylated Poly(vinylamine): Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Ester Cleavage", *Macromolecules*, 27(19), 5258-62; 1994.

Xiaonong Chen, Robert Pelton, "Surface Activity and Colloidal Properties of hydrophobically Polyvinylamine in Aqueous Solution" *Polymer Preprints* (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 45(2), 269-270; 2004 informan sobre el efecto del pH sobre la tensión superficial de polivinilamina bencilada.

En Chemical Abstracts, Keisuke Kamiguchi, Youji Shimomura, Toshihiro Seo, "The Interaction of Poly(vinylamines) Modified with Hydrophobic Groups and Hydrophobic Low-Molecular Probes", referente a *Kobunshi Ronbunshu*, 59(9), 555-561; 2002, se informan la síntesis y propiedades viscométricas de poli(vinilamina)s que tienen grupos alquilo.

El documento JP 7328323 A describe el uso de polivinilamina bencilada para la coagulación de lodo. Se informa que este compuesto se forma por la bencilación de un hidrolizado de poli-N-vinilformamida o copolímero de N-

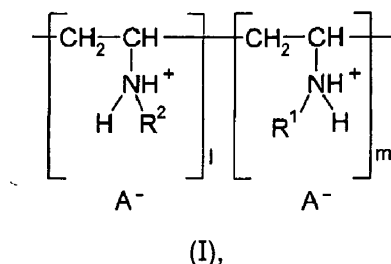
vinilformamida y otro monómero de vinilo.

El documento JP H08-143626 A desvela un método de fabricación de un polímero catiónico que tiene unidades de vinilamina y unidades de N-bencilvinilamina haciendo reaccionar un haluro de bencilo con un polímero que tiene unidades de amida N-vinilcarboxílica o unidades de acidimida N-vinilcarboxílica bajo condiciones alcalinas.

La solución a los objetivos anteriores son la disolución ácida acuosa para depositar electrolíticamente un depósito de cobre como se expone en la reivindicación 1, además del método de depositar electrolíticamente un depósito de cobre con una disolución que contiene al menos un compuesto de polivinilamonio como se expone en la reivindicación 7. Realizaciones preferidas de la invención se cita en las reivindicaciones dependientes.

El compuesto de polivinilamonio puede prepararse de un polímero de partida correspondiente que puede comprender unidades de monómero diferentes o idénticas usando preferentemente halogenuros orgánicos. El compuesto de polivinilamonio puede usarse ventajosamente solo o en una mezcla con otros compuestos de polivinilamonio en una disolución de chapado para la fabricación electrolítica de un depósito de cobre nivelado de pulido especular para su uso en producir superficies decorativas y/o dúctiles. La disolución puede, por ejemplo, utilizarse para el chapado de cobre decorativo de partes de plástico para la industria sanitaria y automovilística. Además, los compuestos de polivinilamonio también pueden utilizarse ventajosamente en una disolución de chapado de cobre para depositar electrolíticamente un depósito de cobre sobre placas de circuito impreso u otros portadores de circuitos, llenando el depósito de cobre selectiva y completamente las microvías contenidas en las placas de circuito impreso u otros portadores de circuitos. Además, los compuestos de polivinilamonio también pueden utilizarse ventajosamente en una disolución de chapado de cobre para depositar electrolíticamente un depósito de cobre sobre superficies de sustratos semiconductores (obleas) provistos de zanjas durante la fabricación de circuitos integrados, más específicamente sobre superficies con zanjas que tienen una alta relación de aspecto. El depósito de cobre así se produce uniformemente sobre la superficie entera del sustrato semiconductor.

El compuesto es un compuesto de polivinilamonio según la fórmula química general (I):



en la que

l y m son índices de unidades de monómero e indican la fracción de la unidad de monómero respectiva en el compuesto de polivinilamonio en [% en moles], con l + m = 100 % en moles con la condición de que m, referente a l + m, esté en un intervalo del 1 al 100 % en moles y l, referente a l + m, esté en un intervalo del 99 al 0 % en moles,

R¹ es un radical, seleccionado del grupo que comprende aralquilo y alquenoil sustituido y sin sustituir,

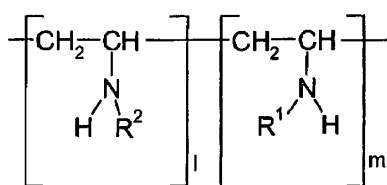
R² es CHO o H, siendo R² el mismo o diferente en todas las unidades de monómero que tienen el índice l en el compuesto de polivinilamonio, con la condición de que la fracción de las unidades de monómero que contienen H que tienen el índice l esté dentro de un intervalo del 1 al 100 % en moles, referente a todas las unidades de monómero que tienen el índice l, y que la fracción de las unidades de monómero que contienen CHO que tienen el índice l esté dentro de un intervalo del 99 al 0 % en moles,

A es un anión ácido,

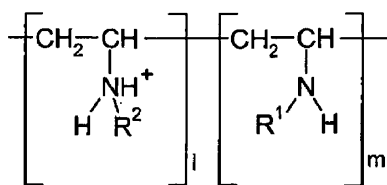
además de compuestos de polivinilamonio de la fórmula química general (I), en la que una de las unidades de monómero que tiene el índice l o m o ambas están presentes en la forma neutra.

La secuencia de las unidades de monómero que tienen índices l y m en el compuesto de polivinilamonio es discrecional. El compuesto de polivinilamonio puede así contener las unidades de monómero en forma de polímeros de bloque o de copolímeros, siendo también posibles polímeros de bloque alternantes y copolímeros. Las valencias libres de una unidad de monómero en el compuesto de polivinilamonio al final de una cadena de polímero pueden saturarse, por ejemplo, con hidrógeno. Lo anteriormente mencionado se aplica igualmente a los polímeros de partida, referente a las unidades de monómero que tienen el índice l.

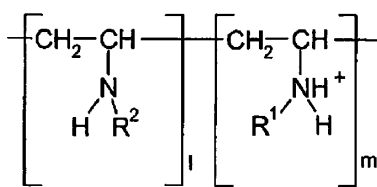
Compuestos de polivinilamonio, en los que una de las unidades de monómero que tienen índices l o m o ambos están presentes en la forma neutra, tienen así las siguientes fórmulas químicas generales (Ia), (Ib) y (Ic), en las que R¹, R², l, m y A⁻ tienen el significado que se define en el presente documento anteriormente:



(Ia),

 A^-

(Ib),

 A^-

(Ic)

Las diversas formas de los compuestos de polivinilamonio pueden transformarse entre sí por métodos simples conocidos para aquellos expertos en la materia.

El término compuesto de polivinilamonio, como se usa en lo sucesivo, no solo incluye los compuestos de polivinilamonio que contienen sal que tienen la fórmula química general (I), sino también siempre compuestos de polivinilamonio que tienen las fórmulas químicas generales (Ia), (Ib) y (Ic), en las que una de las unidades de monómero que tiene índices l o m o ambos están presentes en la forma neutra.

La fracción de las unidades de monómero que tienen el índice l en las que $\text{R}^2 = \text{H}$, referente a todas las unidades de monómero que tienen el índice l en el compuesto de polivinilamonio, se obtiene por la elección de los eductos en el método de fabricación para los polímeros de partida, además del propio método de fabricación. Esta fracción también puede modificarse en el método de fabricación de los compuestos, por ejemplo, mediante una hidrólisis posterior de los compuestos.

Se prefiere que aralquilo sea bencilo o feniletilo y alquenilo sea vinilo o alilo. Aralquilo y alquenilo sustituidos pueden comprender preferentemente sustituyentes seleccionados del grupo que comprende alquilo inferior, sulfo- o carboxilalquilo, hidroxilo, nitrilo, tiocianato, cianato, tiol y amino, en los que amino puede ser NH_2 , NHR' o $\text{NR}'\text{R}''$, en los que R' y R'' pueden ser a su vez alquilo inferior.

Usado a propósito de la presente invención, el término alquilo inferior se refiere preferentemente a alquilo que tiene 1 a 5 átomos de carbono, más preferentemente a metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o terc-butilo.

El término aralquilo, como se usa en el presente documento, puede referirse a heteroarilo o arilo, más específicamente a fenilo y naftilo, que está mono-, di-, tri-, poli-sustituido con alquilo de cadena lineal o ramificado, más específicamente alquilo inferior.

El término alquenilo, como se usa en el presente documento, puede referirse a alquenilo inferior, concretamente, a alquilenilo que tiene 2 a 6 átomos de carbono, más específicamente a etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno o terc-butileno que incluye los isómeros de los mismos. Preferentemente, los ácidos carboxílicos saturados presentes en el compuesto de polivinilamonio pueden ser ácido etanoico, ácido propiónico y ácido butírico. Preferentemente, los ácidos carboxílicos insaturados presentes pueden ser ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.

El anión ácido A^- puede seleccionarse preferentemente del grupo que comprende los siguientes aniones:

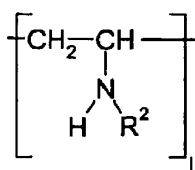
hidrogenosulfato, haluro, pseudohaluro, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, acetato, trifluoroacetato y metanosulfonato.

Preferentemente, los compuestos de polivinilamonio tienen un peso molecular M_w en un intervalo de 500 a 500.000.

Compuestos de polivinilamonio particularmente preferidos son aquellos en los que la fracción de las unidades de monómero que tienen el índice I en las que $R^2 = H$, referente a todas las unidades de monómero que tienen el índice I en el compuesto de polivinilamonio, está en un intervalo del 90 al 95 % en moles y la fracción de las unidades de monómero que contienen CHO que tienen el índice I está en un intervalo del 5 al 10 % en moles, teniendo estos compuestos de polivinilamonio preferentemente un peso molecular en un intervalo de 500 a 500.000, siendo un peso molecular de 15.000 a 45.000 particularmente preferido.

El compuesto de polivinilamonio puede obtenerse haciendo reaccionar

a) al menos un polímero de partida de la siguiente fórmula química general (II)



(II),

en la que R^2 y I tienen el mismo significado que se ha indicado en el presente documento anteriormente, con

b) al menos un reactivo que introduce un radical orgánico en el polímero de partida, estando dicho reactivo seleccionado del grupo que comprende agentes de alquienilación y aralquilación sustituidos y sin sustituir.

La temperatura elegida para la reacción oscila preferentemente de temperatura ambiente al valor de la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción. Temperaturas que oscilan de 20 a 100 °C son particularmente preferidas.

Se prefiere que la reacción se realice en un medio acuoso, preferentemente ácido, y que la mezcla de reacción se agite.

Los reactivos que introducen un radical orgánico se utilizan preferentemente en una menor cantidad, referente a la cantidad de unidades de monómero del polímero de partida que tiene el índice I presente en el compuesto de polivinilamonio. Preferentemente, el polímero de partida se hace reaccionar con 1 al 50 % en moles de al menos un reactivo, referente a la cantidad de las unidades de monómero del polímero de partida que tiene el índice I presente en el compuesto de polivinilamonio.

La disminución en la concentración del reactivo utilizado en la reacción puede controlarse por muestreo y, por ejemplo, por cromatografía de gases. La reacción termina cuando ya no quedan reactivos libres.

Usando los reactivos que introducen un radical orgánico en el polímero de partida, el radical R^1 se introduce en el grupo nitrógeno de la unidad de monómero que tiene el índice I en la fórmula (II) del polímero de partida, formando así las unidades de monómero que tienen el índice m en el compuesto de polivinilamonio según la fórmula (I) o las formas neutras o semi-neutras de las mismas. Si no se hacen reaccionar todas las unidades de monómero que tienen el índice I del polímero de partida, por consiguiente, se obtienen compuestos de polivinilamonio, que al menos contienen las unidades de monómero que tienen el índice I y m.

Los reactivos usados comprenden agentes de alquienilación y aralquilación sustituidos o sin sustituir. Particularmente preferidos de tales agentes son haluros de alqueno y de aralquilo, por ejemplo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloruro de feniletilo y bromuro de feniletilo. Los agentes de alquienilación y aralquilación pueden comprender sustituyentes tales como alquilo inferior y/o sulfo- o carboxilalquilo, hidroxilo, nitrilo, tiocianato, cianato, tiol y amino, en los que amino puede ser NH_2 , NHR' o $\text{NR}'\text{R}''$ y en las que R' y R'' son a su vez alquilo inferior.

Polímeros de partida preferidos tienen una fracción de las unidades de monómero que tienen el índice I en los que $R^2 = H$, referente a todas las unidades de monómero que tienen el índice I, en un intervalo del 90 al 95 % en moles y una fracción de las unidades de monómero que contienen CHO que tienen el índice I en un intervalo del 5 al 10 % en moles, comprendiendo dichos polímeros de partida preferentemente un M_w en un intervalo de 500 a 500.000, siendo un intervalo de 15.000 a 45.000 particularmente preferido.

Los compuestos de polivinilamonio son preferentemente productos de reacción de los siguientes polímeros de

partida:

- i) polímeros de partida según la fórmula (II) a una cantidad de las unidades de monómero que tienen el índice I en las que $R^2 = H$ del 100 % en moles (polivinilamina) o
 ii) polímeros de partida según la fórmula (II) en forma de copolímeros que consisten en unidades de monómero que tienen el índice I en las que la fracción de las unidades de monómero en las que $R^2 = H$ asciende al 99 al 1 % en moles y en las que la fracción con $R^2 = CHO$ está en un intervalo del 1 al 99 % en moles (copolímero que consiste en unidades de monómero de vinilamina y unidades de monómero de N-vinilformamida).

Estos polímeros de partida se hacen reaccionar preferentemente con 1 al 50 % en moles de al menos un reactivo que introduce un radical orgánico, referente a la cantidad de las unidades de monómero que tienen el índice I del polímero de partida presente en el compuesto de polivinilamonio.

Los polímeros de partida pueden producirse por polimerización. El documento EP 0 071 050 A1, por ejemplo, describe la producción de copolímero soluble en agua que consiste en 10 al 90 % en moles de vinilamina y 90 al 10 % en moles de N-vinilformamida y valores de K que oscilan de 10 a 200 para su uso como agentes floculantes para suspensiones. La producción de copolímero soluble en agua que consiste en 10 al 95 % en moles de N-vinilformamida y de 90 al 5 % en moles de acetato de vinilo, propionato de vinilo, alquil C_1 a C_4 vinil éter, N-vinilpirrolidona, además de ésteres, amidas y nitrilos de ácido acrílico y metacrílico de los que al menos el 30 % de los grupos formamida se fraccionan bajo hidrólisis se conocen del documento EP 0 216 387 A2 y de la patente de EE.UU. nº 4.774.285.

El valor de K indica así el peso molecular medio de una sustancia polimérica en la disolución y se derivó por Fikentscher de la viscosidad relativa de disoluciones de polímero (Fikentscher, Cellulosechemie 13:(1932) 58). El valor de K se calcula usando la siguiente ecuación:

$$\log \frac{\eta_c}{\eta_0} = \left(\frac{75 \cdot k^2}{1 + 1,5k \cdot c} + k \right) \cdot c$$

en la que c es la concentración de la sustancia polimérica en la disolución [g/100 ml], η_c es la viscosidad de la disolución, η_0 es la viscosidad del disolvente y k es un valor según Fikentscher ($K = 1000 \cdot k$).

Por tanto, los polímeros de partida están comercialmente disponibles. Pueden usarse, por ejemplo, productos de BASF AG tales como Lupamin® 1595 (disolución acuosa de un copolímero que consiste en 95 % en moles de unidades de monómero de vinilamina y 5 % en moles de unidades de monómero de N-vinilformamida; M_w 15.000), Lupamin® 9095 (disolución acuosa de un copolímero que consiste en 95 % en moles de unidades de monómero de vinilamina y 5 % en moles de unidades de monómero de N-vinilformamida; M_w 340.000) o Lupamin® 4595 (disolución acuosa de un copolímero que consiste en 95 % en moles de unidades de monómero de vinilamina y 5 % en moles de unidades de monómero de N-vinilformamida; M_w 45.000). Los compuestos de polivinilamonio producidos a partir de estos polímeros de partida han demostrado usarse particularmente eficazmente individualmente o en combinación para la deposición de cobre debido a que presentan excelente luminosidad a altas densidades de corriente en el electrolito de cobre.

Dependiendo de la disolución de deposición usada, puede ser ventajoso intercambiar el anión ácido resultante de la reacción en los compuestos de polivinilamonio con otros aniones ácidos por intercambio aniónico de sal. Así, después de la reacción, los compuestos de polivinilamonio pueden lavarse e intercambiarse el anión ácido tal como por cromatografía de intercambio iónico y posterior elución apropiada. Un haluro, por ejemplo, puede intercambiarse con otro anión ácido seleccionado del grupo que comprende hidrogenosulfato, pseudohaluro, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, acetato, trifluoroacetato y metanosulfonato.

El método de fabricación se explicará a modo de los siguientes ejemplos de fabricación:

Ejemplo de fabricación 1

Se calentaron 100 g de Lupamin® 1595 (disolución acuosa de un copolímero que consiste en 95 % en moles de unidades de monómero de vinilamina y 5 % en moles de unidades de monómero de N-vinilformamida; M_w 15.000) a una temperatura de 100 °C junto con 3,2 g de cloruro de bencilo (11 % en moles, referente a la unidad de monómero de vinilamina) con agitación durante 2 horas hasta que el producto ya no contuvo ningún cloruro de bencilo libre (prueba de cromatografía de gases). La reacción se detuvo y se aisló el producto.

Ejemplo de fabricación 2

Se calentaron 100 g de Lupamin® 9095 (disolución acuosa de un copolímero que consiste en 95 % en moles de unidades de monómero de vinilamina y 5 % en moles de unidades de monómero de N-vinilformamida; M_w 340.000)

a una temperatura de 100 °C junto con 3,2 g de cloruro de bencilo (15 % en moles, referente a la unidad de monómero de vinilamina) con agitación durante 2 horas hasta que el producto ya no contuvo ningún cloruro de bencilo libre (prueba de cromatografía de gases). La reacción se detuvo y se aisló el producto.

5 Ejemplo de fabricación 3

Se calentaron 100 g de Lupamin® 4595 (disolución acuosa de un copolímero que consiste en 95 % en moles de unidades de monómero de vinilamina y 5 % en moles de unidades de monómero de N-vinilformamida; M_w 45.000) a una temperatura de 100 °C junto con 26,5 g de cloruro de bencilo (10 % en moles, referente a la unidad de monómero de vinilamina) con agitación durante 2 horas hasta que el producto ya no contuvo ningún cloruro de bencilo libre (prueba de cromatografía de gases). La reacción se detuvo y se aisló el producto.

La solución a un objetivo básico principal de la invención es una disolución ácida acuosa para electrochapar recubrimientos de cobre, conteniendo dicha disolución al menos un compuesto de polivinilamonio y el método correspondiente de depositar electrolíticamente un depósito de cobre usando dicha disolución. Se ha encontrado que los compuestos de polivinilamonio son particularmente ventajosos en baños de chapado de cobre ya que se caracterizan por una alta actividad galvánica.

Usando los compuestos de polivinilamonio en una disolución de chapado de cobre electrolítica ácida es posible operar la última a una alta densidad de corriente. Además, en combinación con otros aditivos que son por sí conocidos, es posible obtener depósitos de cobre de pulido especular brillantes uniformes. Además, la eficiencia de los compuestos de polivinilamonio se aumenta por sus síntesis según la invención. Como resultado, añadiendo al menos un compuesto de polivinilamonio a un electrolito de cobre, se logra excelente luminosidad y nivelado de manera que puedan llenarse incluso microvías ciegas que tienen una alta relación de aspecto.

Los compuestos de polivinilamonio pueden añadirse solos o en combinación con abrillantadores o agentes humectantes, a un electrolito de cobre, más específicamente a un ácido, preferentemente a una disolución de ácido sulfúrico.

Con el fin de permitir la deposición de una capa de cobre sobre una pieza de trabajo con un método electrolítico, dicha pieza de trabajo se pone en contacto con un ánodo y con la disolución de deposición. Entonces se genera un flujo de corriente eléctrico entre la pieza de trabajo y el ánodo para que se deposite el metal.

La composición básica de un electrolito de cobre puede variar dentro de amplios límites. Generalmente, se usa una disolución acuosa que contiene cobre ácida de la siguiente composición: de 20 a 300 g/l, preferentemente de 180 a 220 g/l, de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), de 50 a 350 g/l, preferentemente de 50 a 90 g/l, de ácido sulfúrico, conc., de 0,01 a 0,25 g/l, preferentemente de 0,05 a 0,14 g/l, de iones cloruro.

Al menos en partes, pueden usarse otras sales de cobre distintas de sulfato de cobre. El ácido sulfúrico también puede sustituirse en parte o por completo con ácido fluorobórico, ácido metanosulfónico o por otros ácidos. Los iones cloruro se añaden como cloruro alcalino (por ejemplo, cloruro sódico) o en forma de ácido clorhídrico p.a. La adición de cloruro sódico puede eliminarse en parte o por completo si los aditivos ya contienen iones haluro.

El compuesto de polivinilamonio o mezclas de estos compuestos de polivinilamonio se añaden preferentemente a la disolución en una concentración de 0,0001 a 0,4 g/l, siendo una concentración de 0,005 a 0,05 g/l particularmente preferida.

Además, la disolución puede contener los actuales abrillantadores, niveladores o agentes humectantes. Con el fin de obtener depósitos de cobre brillantes que tienen propiedades físicas predeterminadas, al menos un compuesto de azufre soluble en agua y un compuesto de alto peso molecular que contiene oxígeno pueden añadirse a la disolución ácida de la invención. También pueden usarse otros aditivos tales como compuestos de azufre que contienen nitrógeno. Los compuestos de alto peso molecular que contienen oxígeno son más específicamente glicoléteres de alquilfenoles, alcoholes y alcanodíoles, también glicolésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, además de poliéteres y polialcoholes.

Estos componentes individuales están contenidos en la disolución lista para uso en los siguiente intervalos de concentración: de 0,005 a 20 g/l, preferentemente de 0,01 a 5 g/l, compuestos de alto peso molecular que contienen oxígeno actuales, de 0,0005 a 0,4 g/l, preferentemente de 0,001 a 0,15 g/l, de compuestos orgánicos de azufre solubles en agua actuales.

En la Tabla 1 se enumeran algunos compuestos de alto peso molecular que contienen oxígeno que pueden usarse.

En la Tabla 2 se enumeran algunos compuestos de azufre. Grupos funcionales apropiados se incorporan para la solubilidad en agua.

Los compuestos de azufre que contienen nitrógeno, más específicamente tiocompuestos que contienen nitrógeno,

preferentemente derivados de tiourea, pueden usarse en las siguientes concentraciones: de 0,0001 a 0,50 g/l, preferentemente de 0,0005 a 0,04 g/l. Tiocompuestos que contienen nitrógeno preferidos se enumeran en la Tabla 3. Los diversos componentes individuales de la composición básica se añaden para producir la disolución. Las condiciones de operación durante la deposición pueden ajustarse más específicamente del siguiente modo: pH: < 1, temperatura: de 15 °C a 50 °C, preferentemente de 20 °C a 40 °C, densidad de corriente catódica: de 0,5 a 12 A/dm², preferentemente de 3 a 7 A/dm².

La disolución de deposición puede agitarse produciendo un fuerte flujo y, en caso de necesidad, inyectando aire limpio de manera que la superficie del electrolito se agite fuertemente. Esto maximiza el transporte másico en la proximidad de los electrodos y permite las mayores densidades de corriente posibles. El movimiento de los cátodos también mejora el transporte de masa en las superficies respectivas. La elevada convección y movimiento de electrodos permite lograr la deposición constante y controlada por la difusión. Los movimientos pueden ser horizontales, verticales y/o producirse por vibración. Una combinación con inyección de aire es particularmente eficaz.

El cobre puede reponerse electroquímicamente por disolución de ánodos de cobre con el fin de mantener el contenido de cobre constante. Puede usarse cobre que contiene 0,02 al 0,07 % en peso de fósforo para los ánodos. Los ánodos de cobre deben estar contenidos en una bolsa de filtro. También es posible el uso de ánodos inertes hechos de titanio chapado con platino u otros recubrimientos. Las líneas de chapado en las que las piezas de trabajo se recubren mientras están en una posición vertical u horizontal son estado de la materia. En caso de necesidad, pueden insertarse filtros para separar residuos mecánicos y/o químicos en los circuitos de electrolitos.

La disolución de deposición de la invención es perfectamente adecuada para producir un depósito de cobre decorativo. Además, puede utilizarse para rellenar electrolíticamente microvías ciegas sobre placas de circuito impreso. En particular, en la fabricación de soportes de chip, esto constituye una tecnología prometedora ya que permite lograr una elevada fiabilidad con respecto al chapado de cobre de orificios pasantes, en particular con pistas de circuito estrechas. De un modo similar, la disolución de la invención proporciona una forma inteligente de producir patrones conductores sobre las superficies provistas con zanjas de sustratos semiconductores (obleas) durante la fabricación de circuitos integrados. Llevando a cabo el método de chapado de cobre de la invención se logra un espesor de capa casi constante (planaridad) sobre la superficie entera de la oblea, independientemente de las zanjas que tienen una alta relación de aspecto (1 : 10) de manera que tales zanjas tipo (microvías ciegas) estén llenas de cobre.

Los siguientes ejemplos de método se dan para proporcionar un mejor entendimiento de dicho método.

Ejemplo de método 1 (Ejemplo comparativo):

En una celda electrolítica con ánodos de cobre que contienen fósforo soluble se utilizó una disolución de cobre que tiene la siguiente composición:

200 g/l	sulfato de cobre (CuSO ₄ • 5H ₂ O)
60 g/l	ácido sulfúrico, conc.
0,12 g/l	cloruro sódico

Se añadieron los siguiente abrillantadores:

1,5 g/l	polipropilenglicol (800 Da (Dalton)),
0,006 g/l	ácido 3-mercaptopropano-1-sulfónico, sal de sodio

A una temperatura del electrolito de 25 °C y a una densidad de corriente de 4 A/dm² se obtuvo un depósito uniformemente brillante pero no de pulido especular, ligeramente neblinoso, sobre una placa de latón pulido.

Ejemplo de método 2 (Ejemplo comparativo):

Se añadieron adicionalmente 25 mg/l de polivinilpirrolidona a la disolución de deposición según el Ejemplo de método 1. Después de depositarse el cobre en las condiciones indicadas en el Ejemplo de método 1, el aspecto de la capa de cobre mejoró ligeramente. En este caso, la placa de latón fue más brillante, pero todavía no presentó un acabado de pulido especular. Además, debido a las altas densidades de corriente que se producen, la placa mostro quemaduras (depósito de cobre pulverulento).

Ejemplo de método 3 - (Ejemplo según la invención):

Se añadieron 25 mg/l del compuesto de polivinilamonio como se preparó en el Ejemplo de fabricación 3 al electrolito del Ejemplo de método 1.

Después de la deposición de cobre en las condiciones indicadas en el Ejemplo de método 1, el aspecto de la capa de cobre sobre la placa de latón fue muy bueno. El depósito fue extremadamente brillante, con propiedades de reflexión. La placa no mostró quemaduras. No fueron visibles en absoluto manchas del cepillo. Esto fue indicativo del excelente efecto de nivelado del electrolito de cobre.

Según los Ejemplos de método 1 a 3, podría mostrarse que el mal nivelado se logra sin los compuestos de polivinilamonio. En un ejemplo comparativo separado podría además mostrarse que el uso de un posible polímero de partida para la fabricación de los compuestos de polivinilamonio según el Ejemplo de método 2 no da el resultado deseado. Solo los compuestos de polivinilamonio tienen un buen efecto.

Ejemplo de método 4 (Ejemplo comparativo):

Para el recubrimiento de una placa de circuito impreso provista de microvías ciegas, una disolución de deposición de cobre que tiene la siguiente composición se colocó en una celda electrolítica con ánodos de cobre que contienen fósforo soluble:

120 g/l	sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
200 g/l	ácido sulfúrico, conc.
0,05 g/l	cloruro sódico

Se añadieron los siguiente abrillantadores:

0,5 g/l	polipropilenglicol (820 Da),
0,005 g/l	bis(ω -sulfopropil)disulfuro, sal de disodio

A una temperatura de electrolito de 25 °C y a una densidad de corriente de 1 A/dm², podría obtenerse un depósito ligeramente neblinoso sobre una placa de circuito impreso provista de microvías que previamente se habían reforzado con 16 µm de cobre y se habían expuesto durante 110 minutos, rellenándose difícilmente con cobre una vía ciega de 120 µm de anchura y 60 µm de profundidad.

Ejemplo de método 5 - (Ejemplo según la invención):

Se añadieron adicionalmente 30 mg/l del compuesto de polivinilamonio según el Ejemplo de fabricación 2 al electrolito del Ejemplo de método 4. Después de la deposición de cobre en las condiciones indicadas en el Ejemplo de método 4, mejoró el aspecto de la placa de circuito impreso. Las vías ciegas de 120 µm de anchura y 60 µm de profundidad se rellenaron completamente y selectivamente de cobre. Después de chapar con cobre, difícilmente cualquier zanja fue visible sobre la superficie del cobre. La cantidad total de cobre depositado fue bajo.

Al igual que en comparación con la técnica antes utilizada para este fin para chapar electrolíticamente con cobre vías ciegas, este resultado constituye otro progreso, ya que el llenado de las vías ciegas mejora sustancialmente. Además, la superficie podría procesarse adicionalmente sin activación.

Se entiende que los ejemplos y realizaciones descritos en el presente documento son para fin ilustrativo solo.

Tabla 1: Compuestos de alto peso molecular que contienen oxígeno

Carboximetilcelulosa
Nonilfenol poliglicol eter
Octanediol-bis(polialquileno glicol eter)
Octanol polialquileno glicol eter
Oleico acido poliglicol ester
Polietileno glicol-polipropileno glicol (polimerisato bloqueado o copolimerisato)
Polietileno glicol
Polietileno glicoldimetil eter
Polipropileno glicol
Polivinilo alcohol
β-Naptol-poliglicol eter
Estearico acido poliglicol ester
Estearilo alcohol poliglicol ether

Tabla 2: Compuestos de azufre

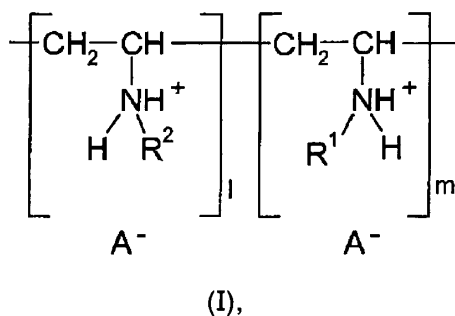
5	3-(Benzotiazolil-2-tio)-propilsulfónico ácido, sal sódica
	3-Mercaptopropano-1-sulfónico ácido, sal sódica
	Etileno ditio dipropil sulfónico ácido, sal sódica
	Bis(<i>p</i> -sulfofenil)-disulfido, sal disódica
	Bis(ϕ -sulfobutil)-disulfido, sal disódica
	Bis(ϕ -sulfohidroxipropil)-disulfido, sal disódica
10	Bis(ϕ -sulfopropil)-disulfido, sal disódica
	Bis(ϕ -sulfopropil)-sulfido, sal disódica
	Metil-(ϕ -sulfopropil)-disulfido, sal disódica
	Metil-(ϕ -sulfopropil)-trisulfido, sal disódica
15	O-etil-ditio carbónico ácido-S-(ϕ -sulfopropil)-éster, sal potásica
	Tioglicólico ácido
	Tiofosforico ácido-O-etil-bis(ϕ -sulfopropil)-éster, sal disódica
	Tiofosforico ácido -tris-(ϕ -sulfopropil)-éster, sal trisódica

Tabla 3: Tiocompuestos que contienen nitrógeno:

25	N-Acetil tiourea
	N-Trifluoroacetil tiourea
	N-Etil tiourea
	N-Cianoacetil tiourea
	N-Alil tiourea
	<i>o</i> -Toliltiourea
30	N,N'-Butileno tiourea
	Tiazolidina-2-tiol
	2-Mercapto-4-tiazolina
	2-Imidazolidina tiol
35	4-Metil-2-pirimidina tiol
	2-Tiouracil

Reivindicaciones

1. Una disolución ácida acuosa para depositar electrolíticamente recubrimientos de cobre, conteniendo dicha disolución ácida iones cobre, caracterizada porque dicha disolución contiene al menos un compuesto de polivinilamonio seleccionado del grupo que comprende compuestos que tienen la fórmula química general (I):



en la que

l y m son índices de unidades de monómero que indican la fracción, que va a expresarse en [% en moles], de las unidades de monómero respectivas en el compuesto de polivinilamonio, en la que l + m en el compuesto es el 100 % en moles **caracterizada porque**

m esté en un intervalo del 1 al 100 % en moles, referente a l + m, y l esté en un intervalo del 99 al 0 % en moles, referente a l + m,

R¹ es un radical, seleccionado del grupo que comprende aralquilo y alquenoil sustituido y sin sustituir, R² es CHO o H, siendo R² el mismo o diferente en todas las unidades de monómero que tienen el índice l en el compuesto de polivinilamonio, con la condición de que la fracción de las unidades de monómero que contienen H que tienen el índice l esté dentro de un intervalo del 1 al 100 % en moles, referente a todas las unidades de monómero que tienen el índice l, y que la fracción de las unidades de monómero que contienen CHO que tienen el índice l esté dentro de un intervalo del 99 al 0 % en moles, referente a todas las unidades de monómero que tienen el índice l, A⁻ es un anión ácido,

además de compuestos que tienen la fórmula química general (I), en la que una de las unidades de monómero que tienen el índice l o m o ambas están presentes en la forma neutra.

2. La disolución ácida acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** aralquilo es bencilo o feniletilo.

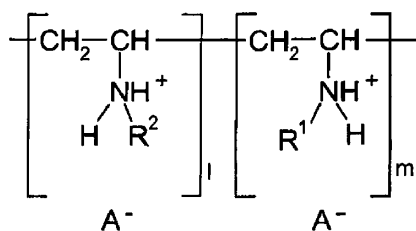
3. La disolución ácida acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** alquenoil es vinilo o alilo.

4. La disolución ácida acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el al menos un compuesto de polivinilamonio está contenido en una concentración en un intervalo de 0,0001 a 4 g/l.

5. La disolución ácida acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la disolución ácida contiene adicionalmente compuestos de azufre que contienen nitrógeno.

6. La disolución ácida acuosa según la reivindicación 5, **caracterizada porque** la disolución ácida contiene los compuestos de azufre que contienen nitrógeno en una concentración global en un intervalo de 0,0001 a 0,50 g/l.

7. Un método para depositar electrolíticamente un depósito de cobre, que comprende poner una pieza de trabajo y un ánodo en contacto con una disolución ácida que contiene iones cobre y generar un flujo de corriente eléctrica entre la pieza de trabajo y el ánodo, **caracterizado porque** la disolución contiene al menos un compuesto de polivinilamonio seleccionado del grupo que comprende compuestos que tienen la fórmula química general (I):



(I),

en la que

l y m son índices de unidades de monómero que indican la fracción, que va a expresarse en [% en moles], de las unidades de monómero respectivas en el compuesto de polivinilamonio, en la que $l + m$ en el compuesto es el 100 % en moles con la condición de que

m esté en un intervalo del 1 al 100 % en moles, referente a $l + m$, y l esté en un intervalo del 99 al 0 % en moles, referente a $l + m$,

R^1 es un radical, seleccionado del grupo que comprende aralquilo y alquenilo sustituido y sin sustituir,

R^2 es CHO o H, siendo R^2 el mismo o diferente en todas las unidades de monómero que tienen el índice l en el compuesto de polivinilamonio, con la condición de que la fracción de las unidades de monómero que contienen H que tienen el índice l esté dentro de un intervalo del 1 al 100 % en moles, referente a todas las unidades de monómero que tienen el índice l , y que la fracción de las unidades de monómero que contienen CHO que tienen el índice l esté dentro de un intervalo del 99 al 0 % en moles, referente a todas las unidades de monómero que tienen el índice l ,

A^- es un anión ácido,

además de

compuestos que tienen la fórmula química general (I), en la que una de las unidades de monómero que tienen el índice l o m o ambas están presentes en la forma neutra.

8. El método según la reivindicación 7 para depositar un depósito de cobre nivelado de pulido especular con el fin de producir superficies decorativas.

9. El método según la reivindicación 7 para producir un depósito de cobre sobre placas de circuito impreso provistas de microvías ciegas.

10. El método según la reivindicación 7 para producir un depósito de cobre sobre sustratos semiconductores.