



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 23 C
C 23 F

3/02
15/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

646 732

⑳ Gesuchsnummer: 3279/80

㉔ Anmeldungsdatum: 28.04.1980

㉙ Priorität(en): 30.04.1979 US 034812
28.03.1980 US 130451

㉚ Patent erteilt: 14.12.1984

㉞ Patentschrift
veröffentlicht: 14.12.1984

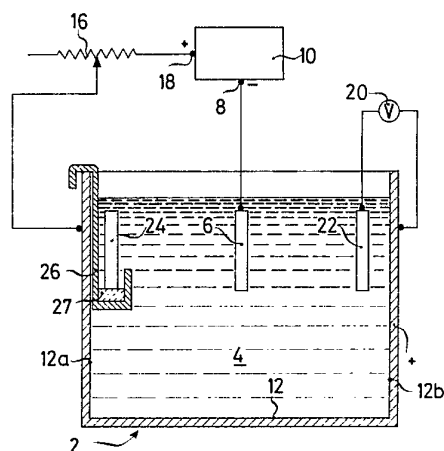
㉟ Inhaber:
Kollmorgen Technologies Corporation,
Dallas/TX (US)

㊱ Erfinder:
Zeblicky, Rudolph J., Hauppauge/NY (US)

㊲ Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

㉟ Verfahren zur Passivierung von Metalloberflächen zur Vermeidung unerwünschter Kupferniederschläge aus stromlos arbeitenden Verkupferungsbädern.

㉟ Metallische Oberflächen (12) von Plattierungsvorrichtungen für die stromlose Kupferabscheidung, wie z.B. Badbehälter (2), Haltevorrichtungen (26) für die zu verkupfernden Gegenstände (24), und sonstige Metalisierungseinrichtungen, die mit der Verkupferungslösung (4) in Berührung kommen, werden durch das Verfahren über lange Zeiträume widerstandsfähig gegen unerwünschte Kupferabscheidungen auf diesen gemacht. Hierzu wird an die genannten Oberflächen (12) ein elektrisches Potential (+) angelegt, das positiver als das Mischpotential der stromlosen Verkupferungslösung und ausreichend positiv ist, um der Kupferabscheidung zu widerstehen. Hierauf wird auf den zu verkupfernden Gegenständen (24), beispielsweise Trägerplatten für gedruckte Schaltungen, stromlos Kupfer abgeschieden. Während des Abscheidvorgangs wird das elektrische Potential (+) auf den genannten Oberflächen (12) ausreichend positiv gehalten, um die unerwünschte Abscheidung festhaftender Kupferniederschläge zu verhindern.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Passivierung von Metalloberflächen zur Vermeidung unerwünschter Kupferniederschläge aus einer stromlos Kupfer abscheidenden Badlösung beim Lagern der Badlösung und/oder beim stromlosen Abscheiden von Kupfer aus der Badlösung auf für diese Abscheidung sensibilisierten Trägerplatten, bei welchem Verfahren Plattierungsvorrichtungen mit den Metalloberflächen verwendet werden, die mit der Badlösung in Kontakt stehen oder gebracht werden und die nebst einer Gegenelektrode mit einer Stromquelle elektrisch leitend verbunden werden, um die Metalloberflächen zunächst mindestens angenähert vollständig widerstandsfähig gegen einen Kupferniederschlag zu machen, dadurch gekennzeichnet, dass mittels der Stromquelle das Potential an den Metalloberflächen positiver als das Mischpotential der Kupferbadlösung eingestellt und gehalten wird, und dass mittels der Stromquelle ein regelbarer Strom erzeugt wird, der über den gesamten Bereich ausreicht, um die durch eine Oxidation mindestens eines in der Badlösung vorhandenen Reduktionsmittels an den Metalloberflächen entstehenden freien Elektronen sowohl vor wie nach der Ausbildung eines Präzipitats von metallischen Kupferpartikeln zu kompensieren, derart, dass sowohl die Metalloberflächen als auch die Oberflächen der Kupferpartikel während des gesamten Lagerungs- bzw. Kupferabscheidungsvorgangs mindestens angenähert vollständig frei vom unerwünschten Kupferniederschlag gehalten sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst ein Strom zwischen der Gegenelektrode und den Metalloberflächen, beispielsweise denjenigen eines Badbehälters oder anderer metallischer Geräte, erzeugt wird, der den Metalloberflächen ein Potential verleiht, das ausreichend positiv gegenüber dem Mischpotential der Kupferbadlösung ist, um die Metalloberflächen mindestens im wesentlichen für die Oxidation des in der Badlösung vorhandenen Reduktionsmittels inaktiv und damit gegen die stromlose Verkupferung resistent zu machen, und dass bei der Lagerung der Badlösung sowie beim Betrieb zur stromlosen Metallabscheidung auf dazu bestimmten Gegenständen der Strom derart eingestellt wird bzw. sich derart einstellt, dass die Metalloberflächen gegen die stromlose Kupferabscheidung resistent bleiben und auf ihnen abgesetzte Kupferpartikel aus der Badlösung für die stromlose Kupferabscheidung auf denselben bzw. auf damit in elektrischem Kontakt stehenden Oberflächen resistent gemacht und in diesem Zustand gehalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das sich aus dem Stromdurchfluss ergebende Potential ausreicht, um abgesetzte Kupferpartikel bzw. -keime wieder in Lösung zu bringen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gegenelektrode mit einer Membran umgeben wird, die verhindert, dass die in der Badlösung vorhandenen komplex-gebundenen Kupferionen die Gegenelektrode erreichen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromstärke als Funktion des zwischen einer Referenzelektrode und den Metalloberflächen gemessenen Potentials eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischpotential der Badlösung, gemessen gegen eine Silber/Chlorsilber-Elektrode, zwischen -500 mV und -800 mV liegt, und dass an den Metalloberflächen ein elektrisches Potential aufrechterhalten wird, das positiver als das gemessene Mischpotential der Badlösung ist und im Bereich von höher als -500 mV bis +500 mV liegt, gemessen gegen eine Silber/Chlorsilber-Elektrode.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,

dass das Potential an den Metalloberflächen im Bereich von -300 mV bis -100 mV, gemessen gegen eine Referenzelektrode, liegt, vorzugsweise jedoch mindestens -250 mV beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom zwischen 10^{-4} und 4 mA/cm^2 liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Stromquelle ein Netzgleichrichter verwendet wird, dessen Ausgangsspannung auf einen Wert eingestellt und auf diesem gehalten wird, welcher das erforderliche genannte Potential an den Metalloberflächen bewirkt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Plattierungsvorrichtung verwendet wird, die aus einem Badbehälter mit metallischen Wandungen und einer ganz oder teilweise aus Metall bestehenden Haltevorrichtung für die zu verkupfernden Trägerplatten besteht.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Plattierungsvorrichtung aus Stahl oder aus rostfreiem Stahl hergestellt wird.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass jedes einzelne Teil der Plattierungsvorrichtung mit einer gesonderten Stromquelle verbunden wird.

Stromlos Metall abscheidende Badlösungen, wie zum Beispiel stromlose Verkupferungsbäder, sind in der Technik zur Metallisierung von metallischen und nichtmetallischen Oberflächen allgemein bekannt. Solche Badlösungen zeichnen sich dadurch aus, dass man aus ihnen Metallniederschläge beliebiger Schichtdicke abscheiden kann, ohne hierfür Elektronen von einer äusseren Stromquelle zuzuführen.

Nachdem eine Metallschicht auf der zu metallisierenden Oberfläche niedergeschlagen ist, entwickelt sich ein autokatalytischer Prozess, der sich so lange fortsetzt, wie ausreichend Metallionen in der Lösung vorhanden sind.

Insbesondere soll hier die Metallisierung von Kunststoffen im allgemeinen, sowie speziell die Herstellung gedruckter Schaltungen erwähnt werden.

Bei stromlosen Metallisierungsvorgängen der genannten Art für kommerzielle Zwecke werden verhältnismässig sehr grosse Behälter verwendet. Die zu metallisierenden Werkstücke werden in die in diesen Behältern befindliche Kupferabscheidungslösung getaucht; hierzu werden sie zweckmässigerweise in Rahmen oder Gestellen gehalten. Es wurde beobachtet, dass, falls die Behälter und die Haltegestelle aus Kunststoff oder Glas sind, die sich während der Abscheidungsreaktion bildenden Kupferpartikel auf den Oberflächen dieser Behälter und Haltegestelle niederschlagen und fest auf diesen haften. Diese derart niedergeschlagenen Kupferpartikel wirken als Keime für weitere Kupferabscheidungen, so dass der grösste Teil der bzw. die gesamten Oberflächen der mit der Badlösung in Berührung kommenden Gegenstände mit stromlos abgeschiedenem Kupfer bedeckt werden, was einen Mehrverbrauch an Badchemikalien bedeutet. Darüber hinaus muss der Verkupferungsvorgang immer wieder unterbrochen werden, um Haltegestelle und Behälter durch Ätzen vom abgeschiedenen Kupferbelag zu befreien. Dieser Ätzzvorgang ist deshalb unerwünscht, weil erstens der Abscheidungsvorgang unterbrochen werden muss, zweitens grosse Mengen teurer Ätzlösung verbraucht werden und drittens die entstehenden sauren Kupferlösungen zur Rückgewinnung des Kupfers aufbereitet werden müssen.

Ausserdem werden nicht-metallische Behälter und Haltegestelle durch das wiederholte Ätzen stark angegriffen und ihre Lebensdauer erheblich verkürzt.

Aufgrund ihrer wesentlich grösseren Widerstandsfähigkeit gegen Ätzlösungen und deshalb längeren Lebensdauer sind Behälter und Haltegestelle aus Metall denen aus Glas oder Kunststoff vorzuziehen. Allerdings weisen derartige metallische Tanks und Gestelle die zuvor beschriebenen Mängel unerwünschter Kupferablagerungen in noch wesentlich höherem Masse auf. Die für die Herstellung von Metallisierungsvorrichtungen insbesondere geeigneten Metalle wie rostfreier Stahl und ähnliche, sind katalytisch aktiv für die Oxidation des oder der in der Badlösung befindlichen Reduktionsmittel und bewirken so spontan die Abscheidung von Kupferpartikeln, die ihrerseits katalytisch weitere Kupferabscheidungen bewirken, so dass sich auf allen mit der stromlos Kupfer abscheidenden Badlösung in Berührung kommenden Oberflächen ein Kupferniederschlag ausbildet. Dieser wirkt sich besonders nachteilig auf die Haltegestelle aus, deren Befestigungsklemmen nach dem Verkupferungsvorgang nur schwer zu öffnen sind.

Es ist nun bekannt, metallische Oberflächen, beispielsweise von Metallisierungstanks, Haltegestellen oder anderen, von bei der stromlosen Metallisierung verwendeten Gegenständen mit bestimmten Chemikalien zeitweise widerstandsfähig gegen die Ausbildung von Metallniederschlägen auf diesen zu machen, wenn man sie beispielsweise durch eine Behandlung mit Salpetersäure passiviert. Solche Behandlungen gewähren aber nur einen vorübergehenden Schutz; innerhalb weniger Stunden ist dieser Oberflächenschutz abgetragen, so dass dieses Verfahren für die praktische Verwendung in Metallisierungsbädern nicht zu gebrauchen ist.

Die US-Patentschrift 3 424 660 beschreibt einen Metallisierungstank mit metallischen Oberflächen, welcher mittels Anlagen eines Potentials gegen Metall-, insbesondere gegen Nickelniederschläge, geschützt werden kann. Der Wert dieses Schutzpotentials ergibt sich aus der Stromdichte/Spannungskurve. Die Stromdichte wird auf nicht mehr als 10^{-4} Ampere/cm² eingestellt.

Die deutsche Offenlegungsschrift 2 639 247 beschreibt, dass aus Metallen wie Kobalt und Nickel hergestellte Metallisierungstanks und Haltegestelle widerstandsfähig gegen unerwünschte Metallabscheidungen gemacht werden können, indem man an diese eine Spannung anlegt, die eine Stromdichte von mindestens 4 Milliampere/dm² bewirkt.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift No. 54-36 577 vom 9. November 1979 ist bekannt, einen Tank aus Chromnickelstahl gegen unerwünschte Metallabscheidungen widerstandsfähig zu machen, indem man an diesen während der stromlosen Metallabscheidung eine positive elektrische Spannung anlegt.

In der Praxis haben sich die oben beschriebenen Verfahren bei stromlos Kupfer abscheidenden Bädern nicht bewährt. Während der Badarbeit müssen die erforderlichen Chemikalien ergänzt werden. Bei dieser Badergänzung sind örtliche Schwankungen in der Badkonzentration nicht zu vermeiden; des weiteren besteht bei diesem Vorgang auch die Gefahr der Verunreinigung der Badlösung. Ausserdem bilden sich Kupferkeime, die zu Kupferpartikeln innerhalb der Badlösung anwachsen. Derartige Kupferpartikel oder Kupferstaub sowie Schmutz, die sich in der Badlösung gebildet haben, kommen mit den Tankwänden und Haltegestellen in mechanischen und elektrischen Kontakt und bewirken dadurch einen hohen elektrischen Strom in diesen Metallgegenständen, was den Zusammenbruch der entsprechend der oben beschriebenen Techniken angelegten Potentiale zur Folge hat, so dass diese auf einen Wert absinken, der unterhalb des Oxidationspotentials des Reduktionsmittels liegt; so kann der gewünschte Zweck nicht mehr erfüllt werden. Die Verwendung derartiger Gegenpotentiale für Verkupferungsbäder erfordert einen Strom, der mindestens um zwei Grös-

senordnungen über den bisher in der Literatur beschriebenen liegt, um die Oberflächen aus rostfreiem Stahl widerstandsfähig gegen unerwünschte Kupferniederschläge zu machen. Es wird vermutet, dass dies auf die wesentlich ausgeprägtere katalytische Aktivität des Kupfers im Vergleich zu Stahl bezüglich der Oxidation des Reduktionsmittels zurückzuführen ist, was gleichbedeutend mit der Bildung von Elektronen ist.

Obwohl nach den zum Stand der Technik gehörenden Verfahren die Oberflächen der Metallisierungseinrichtungen während der Anfangsphase der stromlosen Metallisierung widerstandsfähig gegen die Metallabscheidung sind, setzt diese jedoch im weiteren Verlauf des Metallisierungsprozesses ein, was diese Verfahren für die Massenproduktion unbrauchbar macht.

Ein weiteres Problem tritt häufig beim Verkupfern von Gegenständen, beispielsweise gedruckten Schaltungen, auf, die in Haltegestellen in die Verkupferungslösung getaucht werden und besteht darin, dass sich insbesondere an den Rändern der Trägerplatten in nicht für die stromlose Metallabscheidung sensibilisierten Bezirken Kupfer niederschlägt. Geraten diese unerwünschten Kupferschichten in Kontakt mit dem Haltegestell, so steigt der Strombedarf stark an, was ein Absinken der Spannung möglicherweise unter den zur Erhaltung der Widerstandsfähigkeit der Oberflächen gegen unerwünschte Kupferabscheidungen erforderlichen Minimalwert zur Folge hat. Die in den nach dem Stand der Technik angewendeten Verfahren benutzten Stromversorgungsquellen liefern einen Maximalstrom von A1, woraus ersichtlich ist, dass das oben beschriebene Problem von den Erfindern jener Verfahren noch gar nicht erkannt war.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren der im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 genannten Art zu schaffen, bei welchem die mit der Kupferbadlösung in Kontakt kommenden Metalloberflächen der Tanks, Haltegestelle und sonstigen Metallisierungseinrichtungen nicht nur zu Beginn des Verkupferungsprozesses, sondern über längere Zeiträume, also auch bei der Lagerung der Badlösung, widerstandsfähig gegen unerwünschte Kupferabscheidungen gemacht werden.

Erfindungsgemäss weist das Verfahren die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angeführten Merkmale auf.

Es ist ein Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens, dass nach diesem Verfahren Kupferscheidungs-bäder auf Massenerzeugungsebene betrieben werden können, ohne dass unerwünschte Kupferschichten auf den mit der Badlösung in Berührung kommenden Metallisierungseinrichtungen abgeschieden werden und von diesen durch Ätzen entfernt werden müssen.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass die Kupferpräzipitate, soweit diese während des Abscheidungsprozesses entstehen, von den mit der Lösung in Berührung kommenden Vorrichtungsteilen leicht entfernt werden können, beispielsweise durch Abbürsten, Abwischen oder Absaugen oder dergleichen, ohne dass hierzu der Abscheidungsprozess unterbrochen werden müsste.

Schliesslich besteht noch ein weiterer Vorteil darin, dass bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen unerwünschte Abscheidungen von Kupfer an den Rändern der Trägerplatten vermieden werden können.

Die oben genannten Vorteile sowie noch weitere Vorzüge werden nachfolgend beschrieben.

Es sei noch erwähnt, dass durch das erfindungsgemässe Verfahren die Kosten für die Herstellung von gedruckten Schaltungen um mindestens 30% reduziert werden, und zwar im wesentlichen durch die Einsparung an Badchemikalien

sowie Säuren und Alkalien zum Ätzen und nachträglichen Neutralisieren der Metallisierungsvorrichtungen, und schliesslich durch den Wegfall der Kosten für die Wiedergewinnung von Chemikalien aus den verbrauchten Ätzlösungen sowie deren Aufbereitung gemäss den Abwasserbestimmungen.

Ausserdem wird der Arbeitsaufwand wesentlich geringer und der Produktionsausfall aufgrund der bisher erforderlichen Unterbrechungen für das Abätzen der Kupferschichten entfällt völlig.

Die Oxidation von im Bad befindlichen Reduktionsmitteln wie beispielsweise Formaldehyd an hierfür katalytisch wirkenden Oberflächen setzt Elektronen frei und lädt damit die entsprechenden Oberflächen negativ auf. Die ebenfalls im Bad befindlichen Kupferionen nehmen diese Elektronen auf und werden zu metallischem Kupfer reduziert. Kommen die durch geeignete Komplexbildner in Lösung gehaltenen Kupferionen mit derart negativ geladenen Oberflächen in Kontakt, so entsteht auf diesen ein metallischer Kupferniederschlag bei gleichzeitiger Verringerung des negativen Potentials der Oberfläche. Das sich aufgrund der beiden Reaktionen auf der Oberfläche ausbildende Potential wird auch als Mischpotential bezeichnet.

Die Oberfläche von Stahl oder rostfreiem Stahl oder anderen, für die Herstellung von Tanks und Haltegestellen geeigneten Metallen ist ausreichend katalytisch, um einen solchen Oxidationsvorgang, beispielsweise von Formaldehyd, zu bewirken, so dass sich auf diesen Oberflächen Kupferniederschläge ausbilden können.

Schliesst man die in Frage kommenden Oberflächen an einen Stromkreis an, so ist es nicht nur möglich, die sich durch das Freiwerden der Elektronen ausbildende negative Ladung zu kompensieren, sondern auch eine Oberflächenschicht auszubilden, die weniger oder gar nicht katalytisch für die Oxidation des Reduktionsmittels ist. Als Folge dieser Massnahme findet keine Kupferabscheidung auf jenen Oberflächen statt.

Bei der stromlosen Metallisierung in der Massenproduktion werden metallische Niederschläge auf allen katalytisch wirkenden Oberflächen, die mit dem Metallisierungsbad in Berührung kommen, abgeschieden.

Statistisch wird eine gewisse Anzahl von Kupferkeimen, die an der Oberfläche des zu metallisierenden Gegenstandes zu Kupfer(O) oder Kupfer(I) reduziert werden, nicht in das Gitter eingebaut, sondern gelangen zurück in die Badlösung. Aus der Zusammenballung solcher Kupferatome bilden sich Kupferpartikel, die selbst wiederum katalytisch wirksam sind und so bewirken, dass sich weitere Kupferionen an ihrer Oberfläche neutralisieren und metallisch niederschlagen. Zusätzlich verursachen Schmutzteilechen sowie erhöhte Konzentrationen, wie sie beim Auffrischen der Lösung eintreten können, die Bildung von Kupferkeimen in der Badlösung. Kupferkeime oder Partikel in der Badlösung neigen dazu, sich an metallischen Oberflächen anzusetzen, wie beispielsweise an den Wänden der Abscheidungstanks oder an den Haltevorrichtungen oder sie setzen sich in Form eines Präzipitats am Boden des Abscheidungstanks ab.

Ein solcher metallischer Kupferniederschlag auf den metallischen Oberflächen der Metallisierungsvorrichtungen hat zur Folge, dass sich diese wie die zu verkupfernden Gegenstände selbst verhalten; die zuvor beschriebenen, unerwünschten Kupferabscheidungen treten auf.

Die katalytische Aktivität und damit die Fähigkeit, oxidierend auf das im Bad vorhandene Reduktionsmittel zu wirken, ist auf den Kupferoberflächen wesentlich grösser als beispielsweise auf der Oberfläche von rostfreiem Stahl; so benötigen die vergleichsweise wenigen Elektronen, die auf

den Kupferpartikeln – beispielsweise am Tankboden – entstehen, einen wesentlich höheren Kompensationsstrom, als er für die Passivierung einer Oberfläche aus rostfreiem Stahl erforderlich wäre. Wird die erfindungsgemässe Lehre nicht befolgt, so bewirkt dies ein wesentlich negativeres Potential der metallischen Oberflächen und damit die Abscheidung einer Kupferschicht auf diesen. Wird – in Übereinstimmung mit der Lehre nach der vorliegenden Erfindung – die Stromversorgung der metallischen Oberflächen so dimensioniert, dass diese die entstehende negative Ladung vollständig kompensieren und somit an ihnen ein entsprechend positives Potential aufrechterhalten wird, um die Kupferabscheidung auf den genannten Oberflächen zu unterbinden, so wird erreicht, dass die Oberflächen sowohl der Tankwandungen als auch der Haltevorrichtungen und der Kupferpartikel, die mit diesen Kontakt haben, katalytisch inaktiv sind, so dass sich kein Kupfer auf ihnen niederschlägt. Das Resultat des Verfahrens nach der Erfindung ist eine kupferfreie Oberfläche der Tanks und Haltegestelle; die Kupferpartikel haften nur lose an diesen, was die Entfernung dieses Kupferpräzipitats einfach und mühelos macht.

Die Stromquelle wird, entsprechend der vorliegenden Erfindung, so bemessen, dass sie ein Potential an den mit der Badlösung in Kontakt kommenden Tankwänden und Haltevorrichtungen bewirkt, das ausreichend positiver ist als das Misch- oder Abscheidungspotential, und so eine Kupferabscheidung auf diesen Oberflächen vermieden wird. Des weiteren soll die Stromquelle einen Strom liefern, der stark genug ist, nicht nur auf rostfreiem Stahl eine katalytisch inaktive Oberfläche aufrechtzuerhalten, sondern auch auf dem Kupferpräzipitat, das mit den Tank- und Haltegestell-Oberflächen in Kontakt ist.

Nach der vorliegenden Erfindung wurde ein Verfahren für stromlos arbeitende Verkupferungsbäder und für das Niederschlagen von Kupfer aus diesen Bädern auf Trägerplatten, die für die Abscheidung von Kupfer sensibilisiert sind, bei der Verwendung von metallischen Plattierungsvorrichtungen entwickelt, nach welchem die Badlösung mit mindestens einer Gegenelektrode in Kontakt gebracht wird; und die Oberflächen der metallischen Plattierungsvorrichtungen sowie die Gegenelektrode(n) mit einer Stromquelle verbunden werden, so dass an den Oberflächen der Vorrichtungen eine Spannung liegt, die entsprechend positiver ist als das Mischpotential des verwendeten Verkupferungsbades, um die genannten Oberflächen zum grössten Teil oder vollständig gegen eine unerwünschte Metallabscheidung widerstandsfähig zu machen. Die Stromquelle ist so ausgelegt, dass ihr regelbarer Spannungsbereich den erforderlichen Strom zur Kompensation der durch die Oxidation des Reduktionsmittels an den Metalloberflächen frei werdenden Elektronen und die dadurch entstehende negative Aufladung vor und nach der Ausbildung von Kupferpartikeln an diesen Oberflächen liefert. Auf diese Weise wird die Oberfläche der Kupferpartikel und die der übrigen Metallteile der Vorrichtung annähernd oder vollständig inaktiv gegen die Ablagerung von metallischem Kupfer.

Eine Ausgestaltungsform der Erfindung stellt ein Verfahren für die stromlose Metallabscheidung dar, bei welchem die metallischen Oberflächen der Plattierungsvorrichtung mit der Kupferabscheidungslösung in Kontakt sind und das die nachfolgenden Verfahrensschritte beinhaltet:

(1) Zunächst wird an die metallischen Oberflächen der Vorrichtung ein Potential gelegt, das gegenüber dem Mischpotential der Abscheidungslösung ausreichend positiv ist, um so diese Oberflächen widerstandsfähig gegen die stromlose Verkupferung zu machen;

(2) Dann wird aus der Badlösung stromlos Kupfer auf einem geeigneten Substrat abgeschieden, oder die Lösung wird im Tank aufbewahrt;

(3) Während der Kupferabscheidung oder während der Lagerung der Lösung wird auf den metallischen Oberflächen ein Potential aufrechterhalten, das im Vergleich zum Mischpotential der Lösung ausreichend positiv ist, um so die metallischen Oberflächen gegen eine unerwünschte Kupferabscheidung auf diesen widerstandsfähig zu machen.

Das beschriebene Verfahren ist für jede Art von metallischen Vorrichtungen zum stromlosen Verkupfern anzuwenden, unabhängig davon, ob diese beim Metallisierungsprozess verwendet werden oder nur zur Lagerung der Badlösung dienen, und schliesst sowohl die Tankwände als auch die Träger- oder Haltevorrichtungen sowie sämtliche Installationen ein, die mit der Badlösung in Berührung kommen.

Genauer gesagt, wird das oben beschriebene Verfahren folgendermassen durchgeführt:

Zunächst werden die nicht zu plattierenden Oberflächen, wie beispielsweise Tankwände, Haltegestelle usw., mit einer Stromquelle verbunden und mit einem Strom beaufschlagt, der ausreicht, um an ihrer Oberfläche ein positives Potential auszubilden, welches sie inaktiv gegen die Abscheidung von metallischem Kupfer macht. Dann wird auf den zu verkupfernden Bezirken stromlos Kupfer abgeschieden. Während des Abscheidungs Vorganges wird der den nicht zu metallisierenden Oberflächen zugeführte Strom stets so eingestellt, dass das sich auf diesen Oberflächen ausbildende Potential genügend gross ist, um eine Kupferabscheidung auf diesen Oberflächen zu verhindern. Vorzugsweise liegt die Stromdichte zwischen 10^{-4} und 4 Milliampere/cm² nicht zu verkupfernder Oberfläche.

Zur Verdeutlichung des erfindungsgemässen Verfahrens werden die nicht zu verkupfernden Oberflächen über wenigstens eine in der Badlösung befindliche Kathode mit der Stromquelle verbunden. Wird der Strom eingeschaltet, so ist der Stromkreis durch die Badlösung geschlossen. Die Stromstärke wird so eingestellt, dass das sich auf den nicht zu verkupfernden Oberflächen ausbildende Potential grösser ist als das Mischpotential der Badlösung, was eine Verhinderung von Kupferabscheidungen auf jenen Oberflächen bewirkt. Die Stromversorgung wird während des Abscheidungs Vorganges so geregelt, dass die Resistenz der mit der Stromquelle verbundenen Oberflächen gegen Metallabscheidungen gewahrt bleibt.

Der Ausdruck «Mischpotential», wie er in dieser Beschreibung verwendet wird, bezeichnet das Potential, bei welchem sich aus stromlos arbeitenden Verkupferungsbädern auf katalytisch aktiven oder für die Metallabscheidung sensibilisierten Oberflächen Kupfer abzuscheiden beginnt. Anders ausgedrückt, bezeichnet er das Potential zwischen einem Metallträger, auf welchem stromlos Kupfer abgeschieden wird, und einer Standard-Referenz-Elektrode, die sich beide in der Badlösung befinden. Verfahren zum Messen des Mischpotentials sind in der Technik bekannt; eines davon wird nachfolgend unmittelbar vor den Beispielen beschrieben.

Allgemein weisen Kupferabscheidungs bäder, wie sie nach der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, ein Mischpotential zwischen -500 und -800 Millivolt auf, gemessen gegen eine Standard-Chlorsilber/Silber-Elektrode jeweils bei der Arbeitstemperatur der Abscheidungs lösung.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens werden Spannungen zwischen höher als -500 und +500 Millivolt benötigt - gewöhnlich liegen sie zwischen -300 und

-100 Millivolt, gemessen gegen eine Referenz-Elektrode - um die nicht zu metallisierenden Oberflächen frei von unerwünschten Kupferniederschlägen zu halten. Diese Oberflächenpotentiale reichen aus, um alle in Kontakt mit der Badflüssigkeit stehenden Metalloberflächen gegen eine Kupferabscheidung zu passivieren, also auch eventuell vorhandenes Kupferpräzipitat sowie Kupfer, das sich bereits an den Rändern der Trägerplatten befindet.

Der Grundgedanke der vorliegenden Erfindung wird erfolgreich angewendet, um metallische Oberflächen annähernd oder vollständig frei von unerwünschten Kupferniederschlägen zu halten; insbesondere Haltegestelle für zu verkupfernde Platten, die in die Badlösung getaucht werden. Diese Haltegestelle sind mit einer Stromquelle, beispielsweise einem Gleichrichter, verbunden, der so bemessen ist, dass er das oben genannte Potential bei Strömen von beispielsweise bis zu 200 Ampere liefert, während der andere Ausgang der Stromquelle direkt mit einer Kathode verbunden ist, die sich in der Badflüssigkeit befindet. Der zugeführte Strom ist ausreichend, um ein passivierendes elektrisches Potential auf den Oberflächen der Haltevorrichtungen zu erzeugen. Dann wird stromlos Kupfer auf den in den Haltegestellen befestigten Trägerplatten abgeschieden, während die Gestelle mit einem Strom beaufschlagt werden, der ausreicht, um diese gegen die Kupferabscheidung zu passivieren. Obwohl es durchaus möglich ist, die gleiche Stromquelle auch für die Tankwandungen und weitere, nicht zu verkupfernde Oberflächen zu verwenden, empfiehlt sich für jedes Teil der Vorrichtung eine gesonderte Stromquelle, um sie gegen unerwünschte Kupferabscheidungen zu passivieren.

Das oben beschriebene Verfahren kann auch benutzt werden, um die Kupferabscheidung in den nicht zu verkupfernden Bezirken der Trägerplatte selbst zu verhindern. Dies ist insbesondere für gedruckte Schaltungen, die nach dem sogenannten «Additiv»-Verfahren hergestellt werden, von Bedeutung. Hierbei kann es vorkommen, dass die zugeschnittenen, mit einer Maske versehenen und für die stromlose Metallabscheidung sensibilisierten Trägerplatten an ihren Rändern ungeschützte Bezirke aufweisen. Bei der nachfolgenden Metallisierung kann sich auf diesen Rändern sowie auf den benachbarten Oberflächenbezirken ebenfalls Kupfer abscheiden und die gleiche Schichtdicke erreichen wie das auf den Leiterzügen niedergeschlagene Kupfer. Das Ergebnis ist eine vollständige Randmetallisierung. Normalerweise werden die verkupferten Ränder, die nicht dem Leiterzugmuster entsprechen, nach dem Metallisieren abgeschnitten und weggeworfen. Diese Randverkupferung kann aber nach dem erfindungsgemässen Verfahren vermieden werden, wenn man einen elektrischen Kontakt zwischen dem Plattenrand und der Haltevorrichtung herstellt und einen entsprechenden Strom aufrechterhält, so dass sowohl die Halterung als auch der Plattenrand im wesentlichen oder vollständig von Kupfer frei bleiben.

Für den Fall, dass sich ein Kupferpräzipitat ausbildet und sich beispielsweise am Boden des Tanks absetzt, kann dieses leicht entfernt werden, indem man den Abscheidungs Vorgang kurz unterbricht, den Tank entleert und das Präzipitat durch Bürsten, Wischen oder Absaugen oder ähnliche Verfahren entfernt. Eine solche Säuberung kann auch ohne Unterbrechung des Abscheidungs Vorganges erfolgen, wenn man das Präzipitat absaugt.

Es muss ausdrücklich betont werden, dass - im Gegensatz zu den in der Technik bereits bekannten Verfahren - bei dem Verfahren nach der vorliegenden Erfindung sich kein festhaftender Kupferniederschlag auf den passivierten Oberflächen ausbildet, auch dann nicht, wenn der Abscheidungs Vorgang sehr lange dauert. Das im Verlauf des erfindungsgemässen Verfahrens entstehende metallische Kupfer haftet nicht fest

an den Oberflächen und kann deshalb, wie zuvor beschrieben, leicht entfernt werden, ohne dass hierzu Ätzmittel oder ähnliche, starke Reinigungsmittel erforderlich wären.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird in der Regel auf der oder den Kathoden ein dünner Kupferniederschlag entstehen, der vollständig oder wenigstens zum grössten Teil vermieden werden kann, wenn zwischen der Kathode und der Kupferabscheidungslösung eine Membran vorgesehen wird, die den Stromfluss erlaubt, für Kupferionen aber undurchlässig ist. Enthält das Bad eine Komplexbildner für Kupferionen wie beispielsweise Aminosäuren, mit denen das Kupfer negative Komplexe bildet, so wird eine Kation-Austauschmembran verwendet. Sind die mit Kupfer gebildeten Komplexe positiv, so wird eine Anion-Austauschmembran verwendet. Dienen Alkanolamine als Komplexbildner, so sind die mit Kupfer gebildeten Komplexe neutral; es kann also entweder eine Anion- oder eine Kation-Austauschmembran verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ebenfalls für die die Badlösung enthaltenden Abscheidungs- bzw. Vorratsbehälter verwendet werden, deren Wände aus nicht-edlen Metallen bestehen, wie z.B. Stahl, Eisen, Nickel, Kobalt, Titan, Tantal, Chrom oder ähnliche und, falls erwünscht, auch aus Kupfer. Ähnlich kann das Verfahren auch bei anderen Plattierungsteilen, die aus solchen Metallen hergestellt sind, verwendet werden.

Der pH-Wert der stromlos Kupfer abscheidenden Badlösung liegt gewöhnlich bei 10, und vorzugsweise bei 11 oder darüber.

Fig. 1 zeigt in vereinfachter Darstellung eine Abscheidungs-
vorrichtung, wie sie für das erfindungsgemäße Ver-
fahren zu verwenden ist, bestehend aus dem Metallbehälter
mit der Badlösung, der Stromquelle, den Elektroden, der zu
metallisierenden Platte und den Haltevorrichtungen.

Fig. 2 stellt die Vorrichtung detailliert dar mit automatischer Badkontrolle, die sich als besonders günstig zusammen mit dem erfindungsgemässen Verfahren erwiesen hat.

Fig. 3 ist eine grafische Darstellung und zeigt die Abhängigkeit des Stroms vom Potential (Spannung) für Oberflächen aus rostfreiem Stahl und einer stromlos arbeitenden Verkupferungslösung.

Fig. 4 ist eine grafische Darstellung und zeigt die Abhängigkeit des Stroms vom Potential (Spannung) für Oberflächen aus Kupfer in stromlos arbeitenden Verkupferungsbädern. Die Kupferbadlösung hat die gleiche Zusammensetzung wie in Fig. 3.

In Fig. 1 enthält das Badgefäß 2, dessen Wandungen aus Stahl, vorzugsweise aus rostfreiem Stahl, oder aus einem anderen, geeigneten, leitfähigen Material bestehen, die stromlose Verkupferungslösung 4. Die Metallelektrode 6 wird in die Badlösung 4 getaucht und so eine elektrisch leitende Verbindung zum negativen Ausgang der Gleichstromquelle 10 hergestellt. Die Oberflächen 12 des Tanks 2 sind elektrisch über den variablen Widerstand 16 mit dem positiven Ausgang 18 der Gleichstromquelle 10 verbunden. Das Millivoltmeter 20 ist ebenfalls mit der Tankwand 12 und der Standard-Referenzelektrode 22 verbunden. Das Werkstück 24 wird im Gestell 26 gehalten. Die Haltevorrichtung 26 ist in elektrischem Kontakt mit der Oberfläche 12a von Tank 2 und hängt in der Abscheidungsbadlösung 4. Das Werkstück 24 ist von der Haltevorrichtung 26 durch den Isolator 27 elektrisch isoliert.

Vorzugsweise vor Beginn der Badarbeit, die beispielsweise durch Zufügen des Reduktionsmittels oder durch Erhöhen des pH-Wertes oder der Temperatur eingeleitet werden kann, wird ein Potential, das positiver als das zu erwartende Mischpotential der Badlösung 4 ist, an die Oberflächen 12a und 12b

von Tank 2 durch Einstellen des Widerstandes 16 gelegt. Diese Spannung kann nach einer weiteren Ausgestaltungsform der Erfindung so stark positiv gewählt werden, dass sich gebildete Kupferpartikel wieder auflösen. Badzusammensetzung und Badbedingungen werden dann, z.B. durch Zugabe des Reduktionsmittels oder durch Erhöhen des pH-Wertes oder der Temperatur eingestellt und so die Metallabscheidung in Gang gesetzt. Das Werkstück 24 wird in die Badlösung 4 getaucht und der Abscheidungsprozess beginnt. Das elektrische Potential der Oberfläche 12 gegenüber der Referenzelektrode 22 wird während des Abscheidungsprozesses mittels des Millivoltmeters 20 kontrolliert und stets so geregelt, dass es positiver als das Mischpotential der Lösung 4 ist. Das Potential kann entweder von Hand (Fig. 1) oder automatisch (Fig. 2) geregelt werden.

Fig. 2 zeigt eine 200-V-Wechselstromleitung 28, die die Gleichstromquelle 30 versorgt; diese liefert beispielsweise bei 7 V einen Strom von 200 Ampere. Der negative Ausgang 32 der Stromquelle 30 ist elektrisch durch die Leitung 34 mit den Elektroden 36 verbunden, die im Metallbehälter 38 hängen. Der Tank 38 enthält die Badlösung 40 und ist vermittels einer Erdleitung 42 auf Erdpotential gelegt. Der positive Ausgang 44 der Stromquelle 30 ist elektrisch durch die Leitung 46 mit den Transistoren 48 verbunden, die parallel geschaltet sind und vom Darlington Starkstrom-Transistor 50 versorgt werden. Jeder Transistor 48 hat vorzugsweise eine Ausgangsleistung von 50 Ampere. Der Darlington Starkstrom-Transistor 50 ist vorzugsweise für einen Verstärkungsfaktor von 10 000:1 ausgelegt.

Die Transistoren 48 sind über die elektrische Leitung 52, den Nebenschlusswiderstand 54 und die Leitung 56 mit dem Tank 38 verbunden. Der Nebenschlusswiderstand 54 ist über die Leitung 58 mit dem Standard-Amperemeter 60 verbunden, das den Strom von den Transistoren 48 über den Nebenschlusswiderstand 54 misst. Die Kapazität 62 hat vorzugsweise 2 Mikrofarad und ist über die Leitung 34 mit dem Nebenschlusswiderstand 54 verbunden, um das elektrische Hintergrundgeräusch zu reduzieren.

Die elektrische Leitung 64 verbindet den Tank 38 mit dem positiven Ausgang 74 des Spannungsverstärkers 68. Die elektrische Leitung 70 verbindet die Standard-Referenzelektrode 72 mit dem negativen Ausgang 66 des Verstärkers 68. Der Verstärker 68 hat einen Verstärkungsfaktor von 10:1. Die Referenzelektrode 72 ist eine der üblichen Silber/Chlor-silber-Elektroden (oder eine gleichwertige Elektrode) und ist über eine Zwischenflüssigkeit in leitender Verbindung mit der Badlösung 40 im Tank 38.

Der Verstärker 68 ist über die elektrische Leitung 76 mit dem negativen Ausgang 78 des Kontrollverstärkers 80 verbunden. Die vom Verstärker 68 an den Verstärker 80 gelieferte Spannung wird vom Voltmeter 82 gemessen, der über die Leitung 84 mit der Leitung 74 verbunden ist. Der positive Ausgang 86 des Kontrollverstärkers 80 ist über die Leitung 88 mit dem Potentiometer 90 und dem FET-Schalter 92 verbunden. Das Potentiometer 90 hat vorzugsweise eine Skala von +3 V bis -2 V.

Die elektrischen Leitungen 94 und 96 verbinden die Ausgänge 98 und 100 des Nebenschlusswiderstandes 54 mit dem Verstärker 102. Die Leitung 94 ist mit dem positiven Eingang 104 des Verstärkers 102 verbunden. Die Leitung 96 verbindet den negativen Eingang 106 des Verstärkers 102. Die vom Verstärker 102 gelieferte Spannung wird durch die Leitung 108 auf den positiven Eingang 110 des Kontrollverstärkers 112 gegeben. Der Verstärker 112 hat einen Verstärkungsfaktor von 20:1. Der negative Eingang 114 des Kontrollverstärkers 112 ist mit dem Potentiometer 116 verbunden. Die elektrische Leitung 118 verläuft vom Verstärker 112 zum FET-Schalter 92.

Die Kapazität 120 mit vorzugsweise 1 Mikrofarad und der Widerstand 112 von etwa 1 Ohm sind in den Stromkreis einbezogen, um das Hintergrundgeräusch zu reduzieren.

Um eine Überhitzung zu vermeiden, sind die Transistoren 48, der Starkstromverstärker 50, die Kapazitäten 120 und 62, der Widerstand 122 und das Amperemeter 60 in einem Kühlblock 124 untergebracht (als gestrichelte Linie dargestellt) und werden durch den Ventilator 126 (110 V Wechselstrom über die Leitung 128) gekühlt. Der Kühlblock ist vorzugsweise aus Aluminium oder einem anderen üblichen, Hitze absorbierenden Material.

In der Praxis wird das erfindungsgemässe Verfahren folgendermassen durchgeführt (Fig. 2):

Der 220-V-Wechselstrom aus der Leitung 28 wird der Gleichstromquelle 30 zugeführt und in Gleichstrom umgewandelt. Das negative Potential der Stromquelle 30 wird an die Elektroden 36 im Tank 38 gelegt; die Elektroden 36 sind also kathodisch. Das positive Potential der Stromquelle 30 wird über den Starkstromtransistor 50, die Transistoren 48, die Leitung 52 auf den Nebenschlusswiderstand 54 und vermittels der Leitung 56 auf den Tank 38 gegeben; der Tank 38 ist also anodisch. Der Strom über den Nebenschlusswiderstand 54 wird unter Verwendung des Amperemeters 60 geregelt.

Die Silber/Chlorsilber-Referenzelektrode 72 wird in das Badgefäss 38 gehängt und mit der Badlösung 40 in Kontakt gebracht. Der Kontakt wird auf bekannte Weise unter Zwischenschaltung einer porösen Membran hergestellt. Durch Verbinden der Elektrode 72 und des Tanks 38 mit den entgegengesetzten Polen des Verstärkers 68, wie zuvor beschrieben, wird die Spannung an den Tankwänden ständig überwacht und wie folgt geregelt: Ist die Spannung vom Verstärker 68 zum Kontrollverstärker 80 vorherrschend positiv, wird der Verstärker 80 eine positive Spannung angeben. Ist andererseits die Spannung vom Verstärker zum Kontrollverstärker 80 vorherrschend negativ, so wird der Verstärker 80 auch eine negative Spannung abgeben. Wird dem Transistor 50 eine positive Spannung zugeführt, so entsteht ein Stromfluss. Eine negative Spannung am Transistor 50 bewirkt, dass dieser abschaltet und praktisch gar kein Strom mehr fliesst. Wird während des Abscheidungs Vorganges das Potential an der Gefässwand 38 weniger negativ im Vergleich zur Referenzelektrode 72, gibt der Verstärker 68 eine positive Spannung auf den Verstärker 80, der seinerseits eine negative Spannung an den Starkstromtransistor 50 abgibt. Durch Einstellen des Voltmeters 90 wird die abgegebene positive Spannung am Kontrollverstärker 80 entsprechend geregelt, um die gesamte Ausgangsleistung des Verstärkers 80 so einzustellen, dass der gewünschte Stromfluss zum Tank 38 erzielt wird und damit sich ein Potential auf der Tankwand 38 einstellt, das positiver als das Mischpotential der Badlösung 40 ist.

Überschüssiger Stromfluss zum Tank 38 wird durch den Spannungsverstärker 102 und den Kontrollverstärker 112 verhindert. Das Potential (Spannung) am Nebenschlusswiderstand 54 ist direkt proportional dem Stromfluss vom Starkstromverstärker 50 und den Transistoren 48. Diese Spannung wird im Verstärker 102 angehoben und vom Kontrollverstärker 112 weiter verstärkt. Wenn die verstärkte Spannung vom Verstärker 112 den Grenzwert überschreitet, öffnet sich der FET-Schalter 92, teilt die Ausgangsspannung am Potentiometer 90 und setzt den Einstellpunkt am Verstärker 80 zurück, wodurch das gesamte System wieder ins Gleichgewicht gebracht wird.

Die Ausgangsleistung des Verstärkers 102 wird durch die Ausgangsleistung des Potentiometers 116 ausgeglichen, das den Einstellpunkt am Verstärker 112 regelt. Durch die Rege-

lung von 116 wird der Maximalstrom bestimmt, der fließen darf, ehe der Einstellpunkt des Kontrollverstärkers 80 zurückgenommen werden muss. Die Funktion der Verstärker 102 und 112 besteht darin, den Maximalstrom, der auf die Gefässwände 38 und die Kathode gegeben werden darf, zu begrenzen, um so das gesamte System zu schützen.

Wie zuvor beschrieben, wird die Spannung am Tank 38 auf einem Wert gehalten, der positiver ist als das Mischpotential der Badlösung 40; folglich setzt sich so gut wie kein Kupfer auf den Tankwänden ab.

In dem oben beschriebenen Verfahren können metallische Haltegestelle für die zu verkupfernden Platten verwendet werden. Diese Gestelle können ebenfalls nach dem zuvor beschriebenen Verfahren widerstandsfähig gegen unerwünschte Metallabscheidungen gemacht werden. In diesem Fall verwendet man vorzugsweise einen getrennten Stromkreis, um die Gestelle mit der erforderlichen positiven Spannung zu versorgen. Wenn die zum Verkupfern in den Gestellen befestigten Platten Kupferränder haben, so muss die Stromzufuhr grösser gewählt werden, um das Potential der Gestelloberflächen und der Plattenränder ausreichend positiv zu erhalten. Soll auf der anderen Seite die gesamte Plattenoberfläche verkupfert werden, oder sollen die Platten mit Kupferrändern versehen werden, so ist es erforderlich, die Platten durch Zwischenlegen eines isolierenden Materials gegen das Haltegestell zu isolieren (vgl. Fig. 1).

Die Fig. 3 und 4 zeigen den Strom in Abhängigkeit von der Spannung für Kupferoberflächen und solche aus rostfreiem Stahl in einem stromlos Kupfer abscheidenden Bad, das die in Beispiel 1 angegebene Zusammensetzung hat. Positive Ströme sind oxidierende Ströme, und negative Ströme sind reduzierende, beispielsweise Metall abscheidende Ströme. In Punkt «B» in Fig. 4 (Kupferelektrode) ist kein Stromfluss; dieses Potential wird als Mischpotential bezeichnet. Im Bereich «A» werden mehr Kupferionen reduziert als Reduktionsmittel in der Lösung vorhanden ist. Hier ist das Formaldehyd oxidiert, so dass ein negativer Abscheidungsstrom entsteht. Im Bereich «C» wird mehr Formaldehyd oxidiert als Kupferionen reduziert, so dass ein positiver oder oxidierender Strom entsteht. Im Bereich «D» bildet sich auf der Oberfläche der Kupferelektrode ein für die Formaldehyd-Oxidation nicht katalytisch wirkender Film. Der Maximalstrom zum Passivieren der Oberfläche liegt, wie festgestellt wurde, bei 4 Milliampere/cm². Die Reduktion von Kupferionen findet bei Spannungen über -450 mV, gemessen gegen die Referenz-Elektrode, nicht mehr statt. Dieser Wert ist gleichbedeutend mit Spannungen, die mehr als 250 mV über dem Mischpotential liegen. Der Bereich «E» zwischen -425 und -225 mV, gemessen gegen die Referenz-Elektrode, wird «Passivierungsbereich» genannt. In diesem Bereich ist das Oberflächenpotential zu anodisch, um Kupferionen zu reduzieren, und die Elektrodenoberfläche ist nicht katalytisch für die Oxidation von Formaldehyd, so dass nur sehr wenig Strom fliesst. Da der Stromfluss im Bereich «E» bei Badlösungen mit und ohne Formaldehydzusatz gleich ist, wird angenommen, dass der Stromfluss in diesem Bereich nicht durch die Oxidation des Formaldehyds hervorgerufen wird. Der Stromfluss im Bereich «F» beruht auf der Oxidation und teilweisen Auflösung der Elektrodenoberfläche. Der Bereich «G» ist der zweite «Passivierungsbereich». Danach werden verschiedene Badbestandteile wie OH⁻-Ionen, EDTA, Kupfer oder Formaldehyd oxidiert.

In Fig. 3 werden die Verhältnisse bei Verwendung einer Elektrode aus rostfreiem Stahl dargestellt, die relativ passiv von -500 bis +400 mV ist. Bei einem Potential, das negativer als -500 mV ist, beginnt sich Kupfer auf der Elektrodenoberfläche abzuscheiden, wodurch sich deren Oberflächeneigenschaften verändern. Bei -325 mV ist die Stromdichte bei rost-

freiem Stahl 40mal geringer als bei Kupfer (0,020 vs. 0,80 mA pro cm²). Bei Verwendung einer Elektrode aus rostfreiem Stahl wird die Kupferabscheidung sehr langsam eingeleitet, was an dessen mangelhafter, katalytischer Aktivität für die Oxidation von Formaldehyd liegt. Hat die Abscheidung allerdings erst einmal eingesetzt, schreitet sie sehr schnell voran, da die sich auf der Stahloberfläche bildenden Kupferabscheidungen eine sehr hohe katalytische Aktivität aufweisen, d.h., es werden sehr viele Elektronen frei.

Ein Potential von -325 mV, gemessen gegen eine Kalomel-Elektrode, wird vorzugsweise zur Passivierung von Oberflächen aus rostfreiem Stahl und Kupfer verwendet, da dieses in der Mitte der Passivierungszone für Kupfer liegt und die Stromdichte bei rostfreiem Stahl bei diesem Potential sehr gering ist.

Der Passivierungsbereich kann sich mit variierendem pH-Wert leicht verschieben, und zwar entsprechend der Verschiebung des Mischpotentials bei pH-Wert-Veränderungen und auch in ähnlicher Größenordnung. In einer Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung wird deshalb als Referenzelektrode eine Mischpotentialsonde verwendet.

Die in der Fig. 3 und 4 dargestellten Messwerte wurden mit Hilfe eines »Polarographic Analyzer, Model 174A« (Princeton Applied Research) und einer gesättigten Kalomel-Elektrode als Referenzelektrode für alle Messungen ermittelt. Der Strom wurde überwacht, während die Spannung in Luftatmosphäre abgetastet und in ein X/Y-Schema eingetragen wurde.

Um das Mischpotential zu messen, wird eine saubere Kupferoberfläche in eine stromlos Kupfer abscheidende Badlösung getaucht; Kupfer beginnt, sich auf der Oberfläche abzuscheiden. Nach 3 bis 4 Minuten ist ein stabiler Zustand erreicht. Die Oberfläche wird mit einem Ausgang eines hochohmigen Spannungs-Messgerätes verbunden, mit dem anderen Ausgang des Messgerätes wird eine Standard-Referenzelektrode verbunden, die sich ebenfalls in der Badlösung befindet. Die Differenz zwischen dem Potential der Kupferoberfläche und der Referenzelektrode wird gemessen, um das Mischpotential der Abscheidungslösung zu ermitteln.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele noch weiter verdeutlicht.

Beispiel 1

Ein Epoxyglas-Laminat von 1,6 mm Dicke wird in bekannter Weise für die stromlose Metallabscheidung zur Herstellung einer gedruckten Schaltung vorbehandelt.

Die so vorbehandelte Platte wird in eine Kupferabscheidungslösung der folgenden Zusammensetzung getaucht:

CuSO ₄ · 5H ₂ O	10 g/l
Formaldehyd	4 ml/l
Benetzer	0,2 g/l
Tetranatriumsalz von EDTA	35 g/l

Natriumhydroxid (NaOH) zum Einstellen des pH-Wertes auf 11,7 (bei 25°C)

Natriumzyanid (NaCN)	0,005 g/l
mit Wasser auffüllen	
Betriebstemperatur	72°C

Die Kupferbadlösung nach diesem Beispiel hat ein Mischpotential von -630 ± 20 mV, gemessen gegen eine Standard-Silber/Chlorsilber-Elektrode.

Alle Badbestandteile der Lösung, ausser dem Formaldehyd, werden in einen Behälter aus rostfreiem Stahl gegeben und gemischt. Eine Kathode aus rostfreiem Stahl wird in die Badlösung getaucht und mit dem negativen Ausgang einer

variablen Gleichstromquelle verbunden. Der Gleichrichter hat eine maximale Kapazität von 8 V und 200 Ampere. Eine Standard-Silber/Chlorsilber-Referenzelektrode wird ebenfalls in die Badlösung getaucht und mit dem einen Ausgang eines Millivoltmeters verbunden; der andere Ausgang wird mit der Tankwand aus rostfreiem Stahl verbunden.

Das elektrische Potential am Badbehälter wird, gemessen gegen eine Referenzelektrode, auf -200 mV durch Regulierung des Gleichrichters eingestellt. Die Kupferabscheidung wird durch Zugabe des Formaldehyds in Gang gesetzt. Die wie oben beschrieben vorbereitete Platte wird in einem Gestell aus rostfreiem Stahl befestigt und mit diesem in die Badlösung getaucht. Die Kupferabscheidung auf der Platte setzt ein. Nach 10 Stunden, oder nachdem das Kupfer eine Schichtdicke von 20 µm erreicht hat, wird die Platte aus der Badlösung genommen. Es konnte keine wesentliche Kupferabscheidung auf den Tankwänden oder dem Haltegestell, beide aus rostfreiem Stahl, festgestellt werden.

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt eine Ausgestaltungsform der Erfindung, bei der zwei Elektroden, aber keine Referenzelektrode verwendet werden.

Eine stromlos Kupfer abscheidende Badlösung der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1 wird in einen Behälter aus rostfreiem Stahl gegeben. Der Behälter hat ein Fassungsvermögen von 8000 Litern und eine Innenoberfläche von 60 m².

Der Gleichrichter ist so eingestellt, dass ein Potential von 0,45 V zwischen der Kathode aus rostfreiem Stahl, die sich in der Badlösung befindet, und den Tankwänden besteht. Danach kann festgestellt werden, dass die Tankwände ein Potential von -300 bis -400 mV, gemessen gegen eine Silber/Chlorsilber-Referenzelektrode, aufweisen. Nach dieser Messung wird die Referenzelektrode aus der Badlösung entfernt. Der erforderliche Strom zur Aufrechterhaltung des Potentials von 0,45 V zwischen Gefässwand und Kathode beträgt 0,5 Ampere, was einer Stromdichte von 10⁻⁴ Milliampere/cm² entspricht.

1800 Trägerplatten mit je 0,2 m² Oberfläche werden in 6 Gestellen aus rostfreiem Stahl zu je 300 Stück befestigt und in ein stromlos Kupfer abscheidendes Bad getaucht. Nachdem sich auf dem Leiterzugmuster eine Kupferschicht der gewünschten Dicke abgeschieden hat (ca. 18-22 Stunden), werden die fertigen Platten aus dem Bad genommen und eine gleiche Anzahl Trägerplatten auf den 6 Gestellen befestigt und in die Badlösung getaucht. Nach den ersten 24 Stunden Badarbeit wird ein Präzipitat von metallischen Kupferpartikeln beobachtet, von denen einige mit den Gefässwänden in Kontakt kommen. Der zur Aufrechterhaltung der Spannung von 0,45 V zwischen Gefässwand und Gegenelektrode erforderliche Strom steigt an. Während der folgenden Tage der Badarbeit wird beobachtet, dass dieser Strom in einem Bereich zwischen 2 bis 100 Ampere steigt und fällt, bedingt durch weitere Kupferpartikel, die mit den Gefässwänden in Berührung kommen und passiviert werden.

Nach z.B. einer Woche wird der Abscheidvorgang unterbrochen. Das auf der Innenwand des Tanks befindliche Kupferpräzipitat besteht aus passivierten, nicht festhaftenden Kupferpartikeln und kann leicht durch Bürsten oder Absaugen entfernt werden.

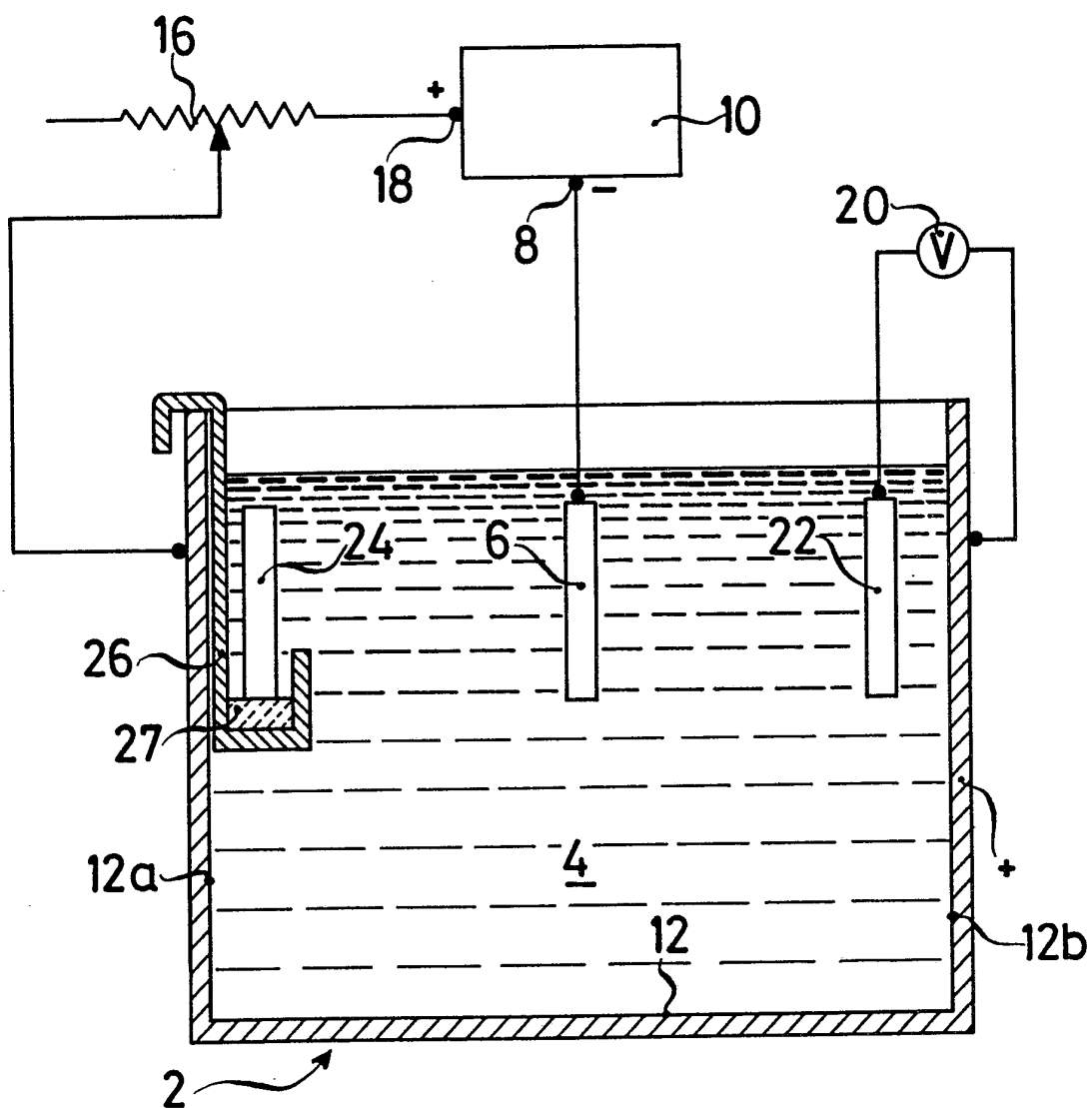
Beispiel 3

In diesem Beispiel wird das gleiche Verfahren wie in den Beispielen 1 und 2 angewendet, mit dem Unterschied, dass auch die Haltegestelle aus rostfreiem Stahl mit einer zweiten Stromquelle und einem zweiten geeigneten Gleichrichter ver-

bunden werden, dass eine zweite Gegenelektrode in die Badlösung getaucht wird und das Potential auf 0,4 bis 0,5 V eingestellt und auf diesem Wert gehalten wird (gemessen zwischen den Haltegestellen und der zweiten Elektrode). So

werden die Oberflächen der Haltegestelle und, in manchen Fällen, auch die Ränder der Trägerplatten gegen eine unerwünschte Metallabscheidung passiviert.

FIG.1



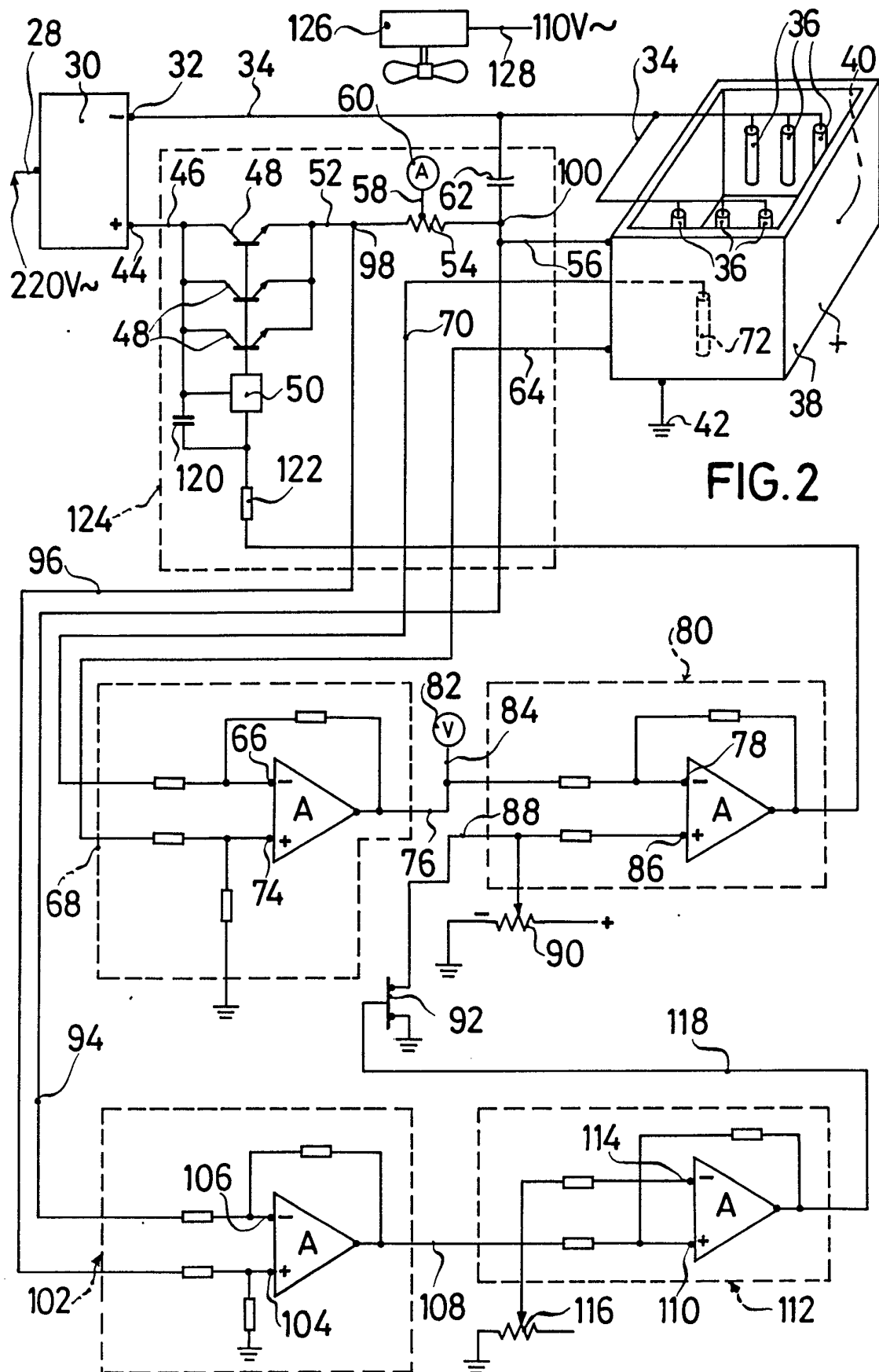


FIG.3

