



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 23 C 3/00
C 07 C 101/26

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteiner Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

644 154

⑳① Gesuchsnummer: 3091/78

㉔② Anmeldungsdatum: 21.03.1978

㉔③ Priorität(en): 23.03.1977 DE 2713392

㉔④ Patent erteilt: 13.07.1984

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.07.1984

㉔⑦⑧ Inhaber:
Kollmorgen Technologies Corporation,
Dallas/TX (US)

㉔⑦② Erfinder:
Fritz Stahl, Tönisvorst 1 (DE)
Horst Steffen, Geldern-Pont (DE)

㉔⑦④ Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

⑤④ **Verfahren zum Herstellen von zur chemischen Metallabscheidung geeigneten Metall-Komplex-Verbindungen.**

⑤⑦ Eine Metall-Komplex-Verbindung, welche zur Herstellung und Ergänzung chemisch Metall abscheidender Bäder dient, wird durch elektrolytische Auflösung des Metalles in einer Lösung eines Komplexbildners erhalten. Hierbei enthält die Lösung einen Überschuss des Komplexbildners im Verhältnis zur Menge des zu komplexierenden Metalles. Das Verfahren wird mit Vorteil direkt in der zur chemischen Abscheidung dienenden Badlösungen durchgeführt. Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens wird ebenfalls vorgeschlagen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen von Metall-Komplexverbindungen, die zur Herstellung und Ergänzung chemisch Metall abscheidender Bäder geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Lösung, die einen geeigneten Komplexbildner enthält, das Metall elektrolytisch und unter Stromzufuhr von aussen aufgelöst wird, und die Lösung einen Überschuss des Komplexbildners im Verhältnis zur zu komplexierenden Metallmenge enthält, wobei die Lösung während der elektrolytischen Auflösung und Komplexierung bewegt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Lösung annähernd jenem entspricht, den das zur Verwendung des Metallkomplexes bestimmte chemische Metallisierungsbad aufweist.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung eine zur chemischen Metallisierung geeignete Badlösung ist.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Anode eine solche aus dem komplexierenden Metall benutzt wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Kathode eine solche aus dem zu komplexierenden Metall benutzt wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden abwechselnd als Anode und als Kathode benutzt werden.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrode oder Elektroden Körbe aus in der Badlösung inertem Material benutzt werden, die mit dem betreffenden Metall, beispielsweise in Form eines Granulates, beschickt sind.

8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode aus inertem Material, wie Graphit oder einem Edelmetall, besteht.

9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung mit Luft versetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallionenzufuhr durch Regelung der Stromdichte geregelt wird.

11. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrolytische Auflösung und Komplexierung im Metallisierungsbad selbst bzw. in der Metallisierungsbadlösung durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrolytische Metallauflösung im gleichen Gefäss wie die chemische Metallabscheidung erfolgt.

13. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrolytische Metallauflösung in einem vom Behältnis für die chemische Metallisierung getrennten Behältnisse durchgeführt wird und die Badlösung durch Umpumpen durch beide Behältnisse geführt wird.

14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Badbehälter mit mindestens zwei Elektroden enthält, von denen mindestens eine aus dem zu komplexierenden Metall bzw. aus einer Haltevorrichtung für dieses besteht, und als Anode dient, und dass eine regelbare Gleichstromquelle mit diesen Elektroden verbunden ist.

15. Vorrichtung nach Patentanspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Badbehälter mit einem zweiten, der chemischen Metallabscheidung dienenden Behälter derart verbunden ist, dass die in diesem Behälter befindliche Badlösung in dauernder oder zeitweiser Zirkulation gehalten bzw. zum Teil oder ganz zwischen den Behältern ausgetauscht werden kann.

16. Vorrichtung nach Patentanspruch 14 oder 15, dadurch

gekennzeichnet, dass mindestens eine Elektrode aus einem Titandrahtkorb besteht, der mit entsprechendem Metallgranulat gefüllt ist.

17. Vorrichtung nach Patentanspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die zur elektrolytischen Auflösung des Metalles dienende oder dienenden Anode(n) und Kathode(n) aus dem chemisch abzuscheidenden Metall bestehen bzw. Halterungen für dieses Metall sind, und dass eine Vorrichtung gestattet, die jeweils als Anode dienende Elektrode als Kathode und umgekehrt zu schalten.

18. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einem Rührwerk versehen ist.

19. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Einrichtung besitzt, die es gestattet, die Badlösung mit Luftdurchsatz zu bewegen.

Chemische Metallabscheidungs-bäder, zur Unterscheidung von galvanischen Bädern auch als Bäder zur stromlosen Metallabscheidung bezeichnet, haben zum Metallisieren von Nichtleitern und anderswo im steigenden Umfang Anwendung gefunden. In der Praxis wird entweder die ganze Metallschicht durch chemische Abscheidung aufgebaut oder die so hergestellte Stromleitschicht wird durch galvanische Metallabscheidung weiter bearbeitet.

Chemische Metallisierungs-bäder enthalten grundsätzlich Ionen des abzuscheidenden Metalles, einen Komplexbildner für diese Ionen, ein Reduktionsmittel und ein Mittel zum Einstellen des pH Wertes der Badlösung. In der Regel werden solchen Bädern Stabilisatoren, Mittel zur Verbesserung der Duktilität, Zugfestigkeit, Struktur und anderer Eigenschaften des Metalls zugesetzt. Durch Oxydation des Reduktionsmittels an diese katalysierenden Keime oder Flächen werden in solchen Bädern die Elektronen geliefert, die für das Überführen der Metallionen in das Metall erforderlich sind. Die Oxydation und damit die Metallabscheidung wird durch Keime von Edelmetallen und bestimmten anderen Metallen bzw. Metallverbindungen ausgelöst. In der Regel werden Badlösungen verwendet, bei denen das abgeschiedene Metall selbst auf die Oxydation und damit die weitere Metallabscheidung katalytisch wirkt, sogenannte autokatalytische Metallisierungs-bäder.

Im Betrieb der chemischen Metallisierungs-bäder tritt ein Verbrauch an Metallionen sowie an Reduktionsmittel und anderen Badbestandteilen auf. Dies führt zum Absinken der Abscheidungsgeschwindigkeit und schliesslich zum Stillstand des Metallisierungsvorganges.

Es hat sich daher eingeführt, solche Bäder entweder durch kontinuierliche oder in Intervallen erfolgende Zugaben der verbrauchten Bestandteile zu ergänzen.

Die Steuerung der Zugaben kann entweder auf Grund von üblichen Analysen oder mittels automatischer Analysier- und Dosiereinrichtungen erfolgen.

Bei der Zugabe von Badbestandteilen sollte dafür gesorgt werden, dass nicht örtlich Bedingungen entstehen, welche zur Badinstabilität bzw. zum Ausbilden von Metall- bzw. Metallverbindungskeimen führen, die dann ihrerseits in der Lösung selbst katalytisch wirken und zur unkontrollierten Metallabscheidung bzw. zum Badzerfall führen.

Weiters hat es sich im praktischen Betrieb als schwierig erwiesen, das Einbringen von störenden Fremdionen durch Chemikalienzugaben, insbesondere die Ergänzung der Metallionen zu vermeiden, bzw. unter wirtschaftlich vertretbaren Bedingungen sicher zu stellen.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil der bekannten Ver-

fahren zum Betrieb chemischer Metallisierungsbäder wird dadurch bedingt, dass die Chemikalienzugabe zur Badvolums-Vergrößerung führt, so dass an sich brauchbare Badflüssigkeit abgeschöpft bzw. in anderer Weise entfernt werden muss.

Es wurde bereits vorgeschlagen, die Volumsvergrößerung durch Badzugaben in Form konzentrierter Lösungen zu verringern. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dies nur in geringem Masse möglich ist. Grund hierfür ist, dass die Zugabe des Metallsalzes eine weitere Zugabe der zum Einstellen des pH-Wertes dienenden Verbindung erforderlich macht, und sich als Nebenprodukte entsprechende Salze bilden, die zu einem Anstieg der Baddichte führen.

Im üblichen chemischen Verkupferungsbädern mit alkalischem pH Wert kommt es, je nach verwendetem Kupfersalz, beispielsweise zur Bildung von Alkalisulfat bzw. Chlorid, etc.; weiters entstehen in solchen Bädern als Nebenprodukte Formiate, wenn beispielsweise Formaldehyd als Reduktionsmittel verwendet wird.

Da das Badverhalten ebenso wie die Qualität des zur Abscheidung gebrachten Metalles von hohen Dichtewerten ungünstig beeinflusst werden, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Baddichte innerhalb eines bestimmten Bereiches konstant zu halten. Um dies zu erreichen, wird in der Regel zusätzlich der Badlösung Wasser zugeführt, was notwendigerweise zu weiterer Volumsvergrößerung und damit weiterem Badverlust führt.

Es ist auch bereits bekannt, zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit und gleichzeitig zur Abwasseraufbereitung zwecks Umweltschutz aus dem Badüberlauf das Metall, beispielsweise Nickel oder Kupfer, sowie den Komplexbildner zurückzugewinnen und andere störende Bestandteile abzutrennen bzw. zu zerstören. Derartige Einrichtungen komplizieren den Betrieb chemischer Metallisierungsanlagen und wirken sich kostensteigernd aus.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, einen Betrieb chemischer Metallisierungsbäder unter weitgehender Ausschaltung der bisher auftretenden, vorstehend beschriebenen Nachteile und mit hoher Wirtschaftlichkeit zu ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von Metall-Komplexverbindungen, die zur Herstellung und Ergänzung chemisch Metall abscheidender Bäder geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Lösung die einen geeigneten Komplexbildner enthält, das Metall elektrolytisch und unter Stromzufuhr von Aussen aufgelöst wird, und die Lösung einen Überschuss des Komplexbildners im Verhältnis zur zu komplexierenden Metallmenge enthält, wobei die Lösung während der elektrolytischen Auflösung und Komplexbildung bewegt wird.

Als Komplexbildner wird hierbei zweckmässigerweise jener benutzt, der auch im entsprechenden chemischen Metallisierungsbad Verwendung findet.

Zum Herstellen des Metallkomplexes wird eine Lösung des Komplexbildners hergestellt. In einem Behälter mit dieser werden ein oder mehrere Anoden des zu komplexierenden Metalles sowie ein oder mehrere Kathoden angeordnet. Die Kathoden können entweder aus dem gleichen Metall oder aus Graphit oder einem anderen, gegenüber der Badlösung inerten Material hergestellt sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens wie in Patentanspruch 14 definiert. Zweckmässigerweise können der Lösung für den Betrieb chemischer Abscheidungsbäder übliche Zusätze beigegeben werden; der pH Wert wird in üblicher Weise, vorzugsweise auf etwa jenen des entsprechenden chemischen Metallisierungsbades, eingestellt. Beim Anlegen einer entsprechenden Spannung geht das Metall an der Anode in Lösung und wird gebunden. Bei dem Verfahren

nach der Erfindung scheidet sich eine geringere Menge des Metalles an der Kathode ab, so dass sich die Lösung mit der Metallkomplexverbindung anreichert.

Ohne damit die Erfindung abgrenzen zu wollen, wird angenommen, dass die unterschiedliche Lösungs- und Abscheidungsgeschwindigkeit des Metalles und damit die Anreicherung der Lösung mit dem Metallkomplex eine Funktion der Stabilität des Komplexes ist.

Die mit dem Metallkomplex angereicherte Lösung kann zur Ergänzung des chemischen Metallisierungsbades benutzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das elektrolytische Lösen und Komplexbildern des Metalles im chemischen Metallisierungsbad selbst bzw. in der Metallisierungsbadlösung erfolgen.

Die Lösung wird während, des elektrolytischen Lösens und Komplexbilderns beispielsweise mittels eines mechanischen Mixers, zu bewegen.

Weiters konnte festgestellt werden, dass Einwirken von Luft, etwa durch Einblasen oder in anderer Weise, den Wirkungsgrad der Komplexbildung verbessert und die Bildung von unerwünschten Metall-Verbindungen bzw. Metallniederschlägen praktisch verhindert.

Wird das chemische Metallisierungsbad selbst in seinem Metallgehalt ergänzt, so kann es vorteilhaft sein, das elektrolytische Lösen und Komplexbildern in einem Nebenbehälter vorzunehmen und die Badlösung durch Umpumpen kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit zwischen den Behältern auszutauschen. Zweckmässigerweise kann im Pumpweg ein Filter angeordnet werden.

Um das auf der oder den Anoden abgeschiedene Metall zu benutzen, genügt es von Zeit zu Zeit Anoden und Kathoden zu vertauschen.

Die chemische Metallisierungsbadlösung kann zunächst zum Aufbau einer Stromleitschicht auf elektrisch isolierendem Material benutzt werden, um anschliessend den mit dieser Leitschicht versehenen Gegenstand als weitere oder alleinige Kathode zu schalten, sodass gleichzeitig mit der Komplexbildung des Metalles an der Anode eine galvanische Metallschicht auf der Leitschicht aufgebaut wird, um so diese auf die gewünschte Dicke beschleunigt aufzubauen.

Beispiel 1

In einem Behälter, der beispielsweise aus Polypropylen angefertigt ist, werden zwei Kathoden aus Kupfer und eine Anode angeordnet. Letztere besteht aus einem Korb aus Titangeflecht, der mit Kupfergranulat gefüllt ist. Anstelle dieser Anode kann auch eine Massivkupferanode benutzt werden. Ebenso kann die Kathode gegen solche aus Graphit oder einem anderen geeigneten Material ersetzt werden.

Der Behälter wird mit einer Lösung gefüllt, die 55 g/l EDTA enthält und deren pH Wert auf 12.6 eingestellt ist.

An die Elektroden wird eine Spannung angelegt, die beispielsweise unter den gegebenen Verhältnissen 5.5V beträgt und zu einer Stromdichte von 10 Amp/dm² führt. Nach Erreichen der gewünschten Kupferkonzentration kann die Lösung zum Ergänzen des stromlos metallisierenden Kupferbades benutzt werden.

Beispiel 2

Ein aus einem Teil zur chemischen Metallisierung und einem Nebenteil zur elektrolytischen Metallkomplexbildung bestehender, 16 Liter fassender Doppelbehälter wird mit einer chemischen Verkupferungslösung folgender Zusammensetzung beschickt:

CuSO₄ · 5H₂O
HCHO

11 g/l
6-7 ml/l

EDTA	55 g/l
NaCN	10 mg/l
pH	12.6

Im Nebenteil des Behälters befinden sich 2 Kathoden aus 1 mm Kupfer mit den Abmessungen 10 cm × 25 cm und ein Anodenkorb aus Titandraht, der mit Kupfergranulat gefüllt ist. Die Badflüssigkeit wird zwischen Haupt- und Nebenbehälter dauernd umgepumpt. Im Nebenbehälter befindet sich ein mechanischer Mixer.

Zwischen Anode und Kathoden wird eine Spannung von 5.5 Volt angelegt, die eine Stromdichte von 10 Amp/dm² bewirkt.

Der Hauptbehälter wird mit für die chemische Metallisierung vorbereiteten Platten aus Isolierstoff beschickt, und zwar mit einer Beladung von 7 dm²/l.

Auf diesen wird eine Kupferschicht mit einer Geschwindigkeit von 2.25 µ/h abgeschieden. Gleichzeitig bildet sich im Nebenbehälter Kupfer/EDTA-Komplex, der mittels des Umpumpvorganges die chemisch abgeschiedene Kupfermenge ersetzt. Bei den angegebenen Werten ergibt sich eine konstante Kupferkonzentration.

Die der Badlösung zugeführte Kupfermenge kann in einfacher Weise durch Regulierung der Stromdichte eingestellt werden. Dies kann vorteilhaft automatisch, beispielsweise in Abhängigkeit einer fortlaufend ausgeführten, automatischen, kolorimetrischen Analyse des Kupfergehaltes geschehen.

Vorteilhafterweise wird der Badlösung bei der elektrolytischen Kupferkomplexbildung Luft zugeführt. Weiters kann auch dem Hauptbehälter Luft zugeführt werden, die dann für die adequate Lösungsdurchmischung sorgt.

Untersuchungen mit der beschriebenen Einrichtung haben ergeben, dass der Verbrauch an Formaldehyd um ca. 20% und jener an Natronlauge zum Aufrechterhalten des pH Wertes um ca. 30% verringert wird. Da der Badlösung keine Sulfate zugeführt werden, wie dies beim bisher üblichen Badbetrieb und einem chemischen Metallisierungsbad auf Kupfersulfatbasis notwendig war, wird die Bildung von Natriumsulfat und der durch dessen Anreicherung bedingte Dichteanstieg verhindert. Gleichzeitig wird damit die Badvolumsvergrößerung im Betrieb weitgehend verhindert bzw. drastisch verringert.

Die Stromdichte bei der elektrolytischen Metallkomplexbildung kann wesentlich gesteigert werden, um so mehr Metall der Badlösung zuzuführen; eine Zersetzung des Komplexes tritt erst bei sehr hohen Stromdichten auf und ist damit leicht zu vermeiden.

Beispiel 3

In einem Behälter für die chemische Metallisierungslösung mit rechteckigem Grundriss werden entlang der beiden Längsseiten je ein Elektrodenkorb aus Titandraht, gefüllt mit

Metallgranulat oder dergleichen, beispielsweise Kupfergranulat, angeordnet. Der Tank wird mit der chemischen Metallisierungsbadlösung gefüllt und einer der Körbe wird als Anode, der andere als Kathode geschaltet. Der Behälter ist weiters mit einer Vorrichtung ausgestattet, die es erlaubt, Gegenstände aus Isolierstoff, beispielsweise Schichtpresstoffplatten, definiert im Raum zwischen den Elektroden anzuordnen. Die Haltevorrichtung ist derart ausgestaltet, dass sie die zu metallisierende Oberfläche frei lässt; im Falle von Platten, deren Oberfläche zur Gänze metallisiert werden soll, diese also nur an den Seitenkanten hält.

Weiters ist die Haltevorrichtung mit einer Klemmeinrichtung ausgerüstet, die zu einem frei wählbaren Zeitpunkt ausgelöst werden kann und eine elektrische Kontaktvorrichtung besitzt.

Für die chemische Metallabscheidung in bekannter Weise vorbereitete Gegenstände, beispielsweise Schichtpresstoffplatten, werden in der Haltevorrichtung mit geöffneter Klemmeinrichtung in die Badlösung gebracht. Sobald sich eine ausreichende Metallschicht gebildet hat, wird die Klemmvorrichtung betätigt und die Metallschicht wird als Kathode gegenüber der obaufgeführten Anode geschaltet.

Da die chemisch aufgebaute Metallschicht weder einer mechanischen noch einer atmosphärischen Belastung ausgesetzt wird, genügen schon relativ sehr dünne Schichten, um als Zuleitung zur galvanischen Abscheidung zu dienen.

Es wurde gefunden, dass bereits nach 5 bis 10 Minuten bei Kupfer eine Spannung von 1.25 V angelegt werden kann, um mit einer Stromdichte von 1 Amp/dm² galvanisch Kupfer ausgezeichneter Qualität abzuschneiden. Die für kurze Zeit, beispielsweise 10 Minuten, durchgeführte galvanische Abscheidung führt zu einer Schichtdicke, die ausreicht, um zu gedruckten Schaltungen weiterverarbeitet zu werden. In bekannter Weise kann hierzu die Kupferoberfläche mit einer Abdeckmaske bedruckt werden, um anschliessend die Leiterzüge in üblichen galvanischen Bädern aufzubauen. Sodann wird die Maskenschicht entfernt und die nunmehr freigelegte, dünne Metallschicht abgetragen.

Durch Wahl einer relativ geringen Anfangsstromdichte beim Übergang von chemischer zu galvanischer bzw. von dieser unterstützter Abscheidung und der jeweiligen Schichtdicke angepasster Steigerung der Stromdichte kann sowohl die Zeitdauer der chemischen als auch galvanischen Abscheidung weiter verkürzt werden.

Die Benutzung gleichartiger Elektrodenkörbe für Anode und Kathode gestattet es, die zunächst als Kathode geschaltete Elektrode in einem folgenden Zeitraum als Anode zu schalten und umgekehrt, und dieses Umpolen zu wiederholen. Damit wird erreicht, dass das auf der jeweiligen Kathode abgeschiedene Metall wieder dem Badkreislauf zugeführt werden kann.