



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 25 101 A1 2004.12.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 25 101.4

(22) Anmeldetag: 03.06.2003

(43) Offenlegungstag: 30.12.2004

(51) Int Cl.⁷: C25D 21/16
H05K 3/42, C25D 3/38

(71) Anmelder:
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 199 15 146 C1

DE 195 25 509 C2

DE 198 10 859 A1

US 0 201 53 254 A1

EP 12 64 918 A1

EP 12 19 729 A1

(74) Vertreter:
**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

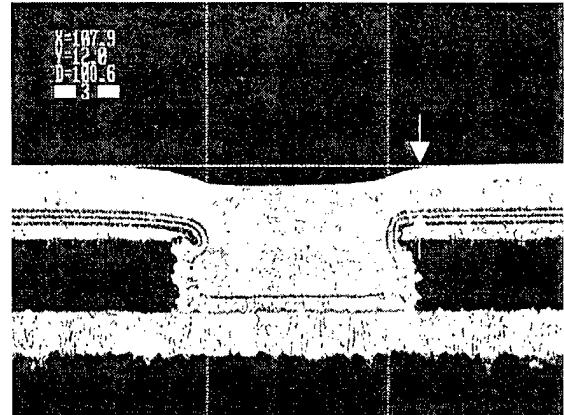
(72) Erfinder:
**Özkök, Akif, 13349 Berlin, DE; Roelfs, Bend
Ottmar, 14050 Berlin, DE; Igel, Oswald, 14612
Falkensee, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Auffüllen von µ-Blind-Vias (µ-BVs)**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein neues Verfahren zum Auffüllen von µ-Blind-Vias (µ-BVs) bei der Herstellung von Leiterplatten.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Auffüllen von so genannten μ -Blind-Vias (μ -BVs) bei der Herstellung von Leiterplatten. Solche μ -BVs oder Mikro-Sacklöcher dienen dazu, mindestens zwei Lagen in Leiterplatten untereinander elektrisch zu verbinden. Von μ -BVs spricht man dann, wenn der Lochdurchmesser der Vias kleiner als 0,15 mm (nach IPC) oder die Lochdichte größer als 1000 Vias/dm³ ist.

Stand der Technik

[0002] Die gegenwärtigen Elektrolyte zur Auffüllung von μ -BVs zeichnen sich im Allgemeinen durch eine sehr kurze Lebensdauer aus. So werden Lebensdauern von unter 100 Ah/l berichtet. Dies verursacht hohe Kosten durch häufige Neuansätze inklusive der nicht vernachlässigbaren Entsorgungskosten. Das Auffüllen von μ -Blind-Vias unterscheidet sich durch erhöhte Anforderungen sowohl in der Prozessstabilität als auch -führung deutlich von anderen üblichen galvanischen Leiterplattenbeschichtungen wie beispielsweise dem Kupferplattieren von Bohrlochhülsen. Für letztere Anwendung können Lebensdauern der verwendeten Bäder von 500–1000 Ah/l erreicht werden. Für Elektrolyte, die neben der Metallisierung von Bohrlöchern sowie dem Leiterzugaufbau auch für das Auffüllen von μ -BVs geeignet sein sollen, sind hohe Anforderungen an die Prozessstabilität zu stellen, die durch speziell angepasste organische Zusätze erreicht werden kann.

[0003] Mit bekannten speziellen Kupferelektrolyten lassen sich jedoch bereits nach 100 Ah/l keine μ -BVs mehr auffüllen. Die μ -Blind-Vias werden nach dieser Betriebszeit nur noch nachgezeichnet anstatt aufgefüllt (vgl. Fig. 2). Das Bad müsste ohne weitere Behandlung jetzt neu angesetzt werden. Für Standardanwendungen würde das Bad hingegen noch akzeptable Abscheidungsqualitäten liefern.

[0004] Dieses Problem führt dazu, dass Bäder für diesen Anwendungsbereich bisher eine sehr kurze Lebensdauer besitzen. Bereits nach kurzer Betriebsdauer muss das gesamte Bad neu angesetzt werden, was einen großen Aufwand in der Prozessführung bedeutet und erheblich Entsorgungskosten mit sich bringt.

[0005] Es sind daher folgende Ansätze aus der Literatur bekannt, um dieses Problem zu beheben: Die EP 1 264 918 A1 beschreibt die Verwendung von inerten Anoden in einer Dummyplatingphase zur Beibehaltung und Verbesserung der Füllfähigkeit des Elektrolyten.

[0006] Gemäß EP 1 219 729 A1 werden chemische Substanzen wie Formaldehyd aber auch Oxidationsmittel verwendet, um die Lebensdauer des Elektrolyten zu verbessern. Die Wirkungsweise der Zusätze (vorzugsweise Formaldehyd) ist dieser Veröffentlichung nach über einen Eingriff in das Gleichgewicht zwischen Glanzbildner und seinen Abbauprodukten zu suchen.

[0007] Die DE 195 25 509 C2 beschreibt die Anwendung einer UV/H₂O₂-Oxidationsbehandlung zur betriebsmäßigen Wiederverwendungs- oder Weiterverwendungsaufbereitung eines Bades für die galvanotechnische Beschichtung von Gegenständen mit metallischen Überzügen. Dabei wird ein Bad aus einem metallspezifischen Grundansatz und einem organischen Glanzbildnerzusatz, das durch betriebsbedingte Abbauprodukte verunreinigt ist, einer Oxidationsbehandlung unterworfen, bei der eine Zerstörung des organischen Glanzbildners in Kauf genommen wird. Nach der Oxidationsbehandlung wird der organische Glanzbildner dem Bad wieder beigemischt.

[0008] Allerdings gibt die DE 195 25 509 C2 – wie in der DE 198 10 859 A1 zutreffend festgestellt wird – keine konkrete Anleitung, wie die „Störorganik“, d.h. die organischen Abbauprodukte, wirtschaftlich aus dem Bad entfernt werden können. Entsprechend Ausführungsbeispiel 1 wird in jenem Patent eine elektrische Energie von ca. 2500 kWh und eine H₂O₂-Menge von 250 L (bezogen auf 35%) pro m³ aufzubereitendes Bad benötigt, um eine ausreichende Reinigung zu erhalten. Ein solch hoher Energie- und H₂O₂-Bedarf gefährdet aber die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens (siehe DE 198 10 859 A1, Spalte 1, Zeilen 56 bis 64).

[0009] Daher schlägt die DE 198 10 859 A1 ein Verfahren zur Behandlung eines galvanischen Bads, insbesondere eines galvanischen Nickelbads, vor, bei dem der UV-Oxidationsprozess derart geführt wird, dass sich eine zweite, leichte Phase bildet, die durch abschließende Sorption alleine oder in der Flotationsstufe durch Oberflächenabschöpfung und anschließende Klärung des abgeschöpften Anteils abgetrennt wird, wobei die klare Lösung zurückgeführt, der Überstand verworfen und das Kreislaufverfahren solange fortgeführt werden, bis die gesamte im Bad enthaltene Organik soweit abgebaut ist, dass das Bad nach Behandlung in der abschließenden Sorptionsstufe die Merkmale des entsprechenden Grundansatzes aufweist (vgl. Patentanspruch 1 der DE 198 10 859 A1). Dieses Verfahren ist durch die zusätzliche Sorptionsstufe aufwendig. Überdies er-

fordert das Verfahren eine „bestimmte Prozessführung“ (vgl. Spalte 2, Zeilen 1 und 2), d.h. dieses Verfahren ist nicht ohne weiteres von einem Bad auf das andere zu übertragen. Die Prozessbedingungen müssen jeweils angepasst und die entsprechenden Parameter durch aufwendige Vorversuche ermittelt werden.

Aufgabenstellung

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum galvanischen Auffüllen von μ -BVs mit Metallen bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile der im Stand der Technik bekannten Verfahren nicht aufweist.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Auffüllen von μ -Blind-Vias, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen:

- (i) Verwendung eines Bad-Elektrolyten zur galvanischen Beschichtung mit metallischen Überzügen, umfassend Metallsalze, Säuren und organische Zusätze, wobei das Bad eine anorganische Matrix umfassend 15–60 g/l Kupfer, 40–300 g/l Schwefelsäure und 20–150 mg/l Chlorid enthält und die organischen Zusätze Glanzbildner, Netzmittel und weitere Zusätze ausgewählt aus Polyamiden, Polyaminen, Lactamalkoxylaten, Thioharnstoffen, oligomeren und polymeren Phenazoniumderivaten und Aminotriphenylmethan-Farbstoffen umfassen,
- (ii) Betrieb des Bades mit Gleichstrom bei einer Stromdichte von 0,5–2,5 A/dm² oder Strompulsen mit einer effektiven Stromdichte von 0,5–10 A/dm²,
- (iii) Entnahme eines Teils des Elektrolyten aus dem galvanischen Bad,
- (iv) Zugabe eines Oxidationsmittels zu dem entnommenen Teil,
- (v) gegebenenfalls Bestrahlen des entnommenen Elektrolyten mit UV-Licht und
- (vi) Rückführen des entnommenen Teils in das galvanische Bad und Ergänzen der durch die Oxidationsbehandlung zerstörten organischen Zusätze.

[0012] Die Erfindung wird durch die beigefügten Figuren näher erläutert:

[0013] **Fig. 1** zeigt die Füllfähigkeit des Bades kurz nach Ansatz bei 2 Ah/l. Die durch die beiden Pfeile begrenzte Schicht ist im Testelektrolyten aufgebracht worden. Die darunter liegenden Schichten sind vom Hersteller der Testplatten aufgebracht worden und spielen keine Rolle beim Auffüllen.

[0014] **Fig. 2** zeigt das Zusammenbrechen der Füllfähigkeit bei 100 Ah/l. Der μ -Blind-Via wird nur noch in der Form nachgezeichnet, d.h. es werden wie in einem konventionellen elektrolytischen Bad zur Oberflächenbeschichtung 20 μ m Kupfer im Via und auf der Oberfläche abgeschieden.

[0015] **Fig. 3** zeigt die Füllfähigkeit des Elektrolyten nach 100 Ah/l Betriebszeit, anschließender UV/H₂O₂-Behandlung und Auffüllen der organischen Additive auf den gewünschten Konzentrationsbereich.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Kupfer als Kupfersulfatpentahydrat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) oder als Kupfersulfatlösung in den Elektrolyten gegeben. Der Arbeitsbereich liegt zwischen 15–60 g/l Kupfer, vorzugsweise 25–50 g/l.

[0017] Schwefelsäure (H_2SO_4) wird als 50–96% Lösung zugegeben. Der Arbeitsbereich liegt zwischen 40–300 g/l, vorzugsweise 130–250 g/l.

[0018] Chlorid wird als Natriumchlorid (NaCl) oder als Salzsäurelösung (HCl) zugegeben. Der Arbeitsbereich von Chlorid liegt hier zwischen 20–150 mg/l, vorzugsweise 30–60 mg/l.

[0019] Des Weiteren umfasst er vorzugsweise Glanzbildner, Einebner und Netzmittel als organische Zusatzstoffe.

[0020] Netzmittel sind üblicherweise sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen in Konzentrationen von 0,005–20 g/l, vorzugsweise 0,01–5 g/l. Beispiele sind in der Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1**Netzmittel**

Carboxymethylcellulose
Nonylphenol-polyglykolether
Octandiol-bis-(polyalkylenglykolether)
Octanolpolyalkylenglykolether
Ölsäure-polyglykolester
Polyethylenglykol-polypropylenglykol
Copolymerisat)
Polyethylenglykol
Polyethylenglykol-dimethylether
Polypropylenglykol

Polyvinylalkohol

β-Naphthol-polyglykolether

Stearinsäure-polyglykolester

Starylalkohol-polyglykolether

[0021] Als Glanzbildner werden im allgemeinen schwefelhaltige Substanzen verwendet, die in der Tabelle 2 aufgelistet sind:

Tabelle 2**Schwefelverbindungen**

3(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz
3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
Ethyldithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz
Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω-sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω-sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω-sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz
Methyl-(ω-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Methyl-(ω-sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz
O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω-sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz
Thioglykolsäure
Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(ω-sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz
Thiophosphorsäure-tris-(ω-sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz

[0022] Als Einebner können polymere Stickstoffverbindungen (z.B. Polyamine oder Polyamide) oder stickstoffhaltige Schwefelverbindungen z.B. Thioharnstoffderivate oder Lactamalkoxylate, wie in Patent DE 38 36 521 C2 beschrieben, verwendet werden. Die Konzentrationen der verwendeten Substanzen liegen in einem Bereich von 0,1–100 ppm.

[0023] Des Weiteren können auch polymere Phenazoniumderivate, die in dem Patent DE 41 26 502 C1 beschrieben sind, verwendet werden. Weitere Substanzen, die für das Auffüllen von μ -Blind-Vias verwendet werden, sind Farbstoffe auf Basis einer Aminotriphenylmethanstruktur wie beispielsweise Malachitgrün, Rosalinin oder Kristallviolett.

[0024] Das Bad wird mit Gleichstrom bei einer Stromdichte von 0,5–2,5 A/dm² oder mit Stromimpulsen mit einer effektiven Stromdichte von 0,5–10 A/dm² betrieben. Die effektive Stromdichte berechnet sich dabei nach der Formel:

$$I_{\text{eff}} = \frac{|I_{\text{vorwärts}}| \cdot t_{\text{vorwärts}} - |I_{\text{rückwärts}}| \cdot t_{\text{rückwärts}}}{t_{\text{vorwärts}} + t_{\text{rückwärts}}}$$

[0025] Verbesserungen der Abscheidungen können durch komplexere Pulsabfolgen oder durch kombinierte Puls- und DC-Abfolgen erzielt werden.

[0026] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zu einem entnommenen Teil des Elektrolyten ein Oxidationsmittel zugegeben und dieser Teil gegebenenfalls mit UV-Licht bestrahlt. Die Behandlung führt zu einer vollständigen Zerstörung der organischen Inhaltsstoffe und somit zur Reinigung des Grundelektrolyten. Durch anschließende Zugabe der organischen Zusätze wird die Funktionsfähigkeit des Elektrolyten aufrechterhalten und die erwähnten μ -Blind-Vias können aufgefüllt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist gegenüber der im Stand der Technik bekannten Aktivkohlebehandlung deutlich effektiver und bringt keine Abfallbehandlung mit sich. Daher wird kein Neuansatz erforderlich, was zu erheblichen Kosteneinsparungen führt.

[0027] Im Gegensatz zur Lehre der DE 198 10 859 A1 führt die Behandlung der Kupferbäder, die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, nicht zur einer Phasenbildung oder störenden Ablagerung der umgesetzten organischen Additive. Die speziellen Zusätze des Elektrolyten erlauben eine rückstandsfreie Umwandlung der organischen Additive in flüchtige Oxidationsprodukte wie CO₂ und N₂.

[0028] Das Oxidationsmittel wird vorzugsweise in einer Menge zugesetzt, die ausreichend ist, um die TOC-Konzentration (d.h. die Gesamtkonzentration an organischen Bestandteilen) von 1000–1500 mg/l auf 50–300 mg/l zu minimieren. Vorzugsweise wird als Oxidationsmittel H₂O₂ verwendet. Letzteres wird vorzugsweise als 30%ige wässrige Lösung, beispielsweise in einer Menge von 3–30 ml/l Bad, eingesetzt.

[0029] Als Oxidationsmittel kann auch Sauerstoff eingesetzt werden; gegebenenfalls kann es sich dabei auch um den in dem Bad gelösten Luftsauerstoff handeln. Im letzteren Fall kann die gesonderte Zugabe eines Oxidationsmittels entfallen.

[0030] Zur Bestrahlung werden an sich bekannte Vorrichtungen verwendet, beispielsweise UV-Lampen mit einem Wellenlängenbereich von 100 nm bis 700 nm, vorzugsweise von 200 nm bis 550 nm. Die Strahlungsleistung beträgt im Allgemeinen 0,5–20 W/l Bad, vorzugsweise 1–5 W/l Bad.

[0031] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise solche organischen Zusatzstoffe verwendet, die sich bei Bestrahlung unter CO₂- und/oder N₂-Bildung zersetzen. Die Zusätze aus den Tabellen 1 und 2 sowie die vorstehend genannten Stickstoffverbindungen erfüllen diese Voraussetzung.

[0032] Als Anoden können beispielsweise inerte Anoden ohne Redoxsystem (d.h. ohne Fe^{2+/3+}-System) verwendet werden. Für saure Kupfer-, DC- und AC-Elektrolyte können auch lösliche Anoden zum Einsatz kommen.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in verschiedenen Varianten durchgeführt werden, die nachfolgend beschrieben sind:

Bei der ersten Variante wird der Elektrolyt in einer UV-Kammer mit geringen Mengen, d.h. in Mengen von 0,01–0,1 ml/l an H₂O₂ (30%ige Lösung) versetzt und kontinuierlich bestrahlt. Dabei ist die Austauschmenge an Elektrolyt begrenzt, da der Elektrolyt beim Austritt aus der Kammer frei von H₂O₂ sein muss. Im Allgemeinen beträgt bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens die Austauschmenge 10–50 l/h und vorzugsweise bei 30 l/h.

[0034] Bei der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nur ein Teil des Elektrolyten entnommen und in einer UV-Kammer mit H₂O₂ und UV-Licht behandelt. Im Allgemeinen beträgt der entnommene Teil 10–50% des gesamten Volumens und vorzugsweise 30% bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten.

[0035] Die Behandlungsdauer ist abhängig vom Volumen, der Menge an Oxidationsmittel, der Strahlungsleistung der Lampe und der Temperatur. Dabei muss die Anlage so ausgelegt sein, dass das Gesamtvolumen des Elektrolyten innerhalb seiner Lebensdauer zu reinigen ist. Diese ist abhängig von den Anforderungen, die an den Elektrolyten gestellt werden.

[0036] Bei der dritten Variante schließlich wird auf die H₂O₂-Behandlung verzichtet. Dabei wird in Kauf genommen, dass die Elektrolytreinigung nicht so effektiv wie bei den Varianten 1 und 2 verläuft. Dafür kann Variante 3 kontinuierlich durchgeführt werden.

[0037] Die Verwendung eines Oxidationsmittels bei den Varianten 1 und 2 führt zu einem erhöhten Abbau der organischen Zusatzstoffe (gegenüber der Variante 3). Diese Zusatzstoffe müssen ergänzt werden, um die Funktionsfähigkeit des Elektrolyten aufrechtzuerhalten. Allerdings ist, wie bereits erwähnt, ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass das Bad nicht komplett ausgetauscht werden muss.

[0038] Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert:

Ausführungsbeispiel

[0039] Verwendet wird ein saures Kupferbad der Zusammensetzung Kupfer: 44 g/l, Schwefelsäure: 130 g/l, Chlorid: 40 mg/l, Grundeinebner Cupracid HLF (Atotech Deutschland GmbH): 20 ml/l und Glanzzusatz Cupracid BL: 0,5 ml/l (Atotech Deutschland GmbH).

[0040] Der Glanzzusatz enthält eine Substanz aus Tab. 2 und der Grundeinebner besteht aus einem Netzmittel aus Tab. 1 sowie einer Stickstoffverbindung (Polyamid).

[0041] Das Bad wird über 100 Ah/l belastet bis das Auffüllen von μ-Blind-Vias zusammenbricht. Danach wird das Bad mit UV/H₂O₂ behandelt und wieder durch Addition der Organik auf die o.g. Nennwerte gebracht. Es wird jeweils vor und nach der Behandlung eine Kontrollleiterplatte gefahren, um die Füllfähigkeit zu demonstrieren. Die Platten werden im Gleichstromverfahren mit 1,5 A/dm² in einem vertikalen Standardtank mit löslichen Kupferanoden gefahren.

UV/H₂O₂ Behandlung:

Volumen:	600 l Kupferbad Cupracid HLF
UV Lampe:	12 kW; 200 nm
Dosierleistung H ₂ O ₂ :	27 l/hr oder 14 l/hr
Elektrolytzirkulation:	10,5 m ³ /hr
TOC vor Behandlung:	1180 mg/l
TOC nach Behandlung:	81 mg/l

[0042] Die Fig. 1–3 zeigen eine Abfolge der Tests.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Auffüllen von μ-Blind-Vias, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen:

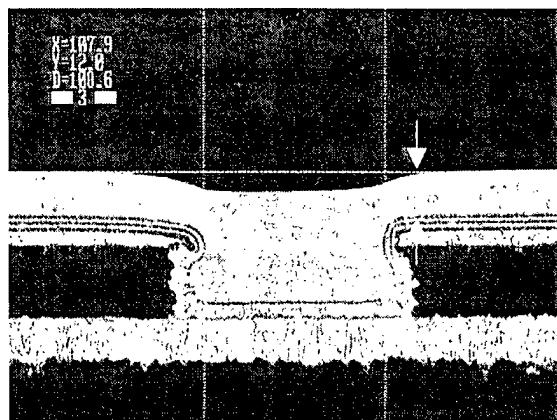
- (i) Verwendung eines Bad-Elektrolyten zur galvanischen Beschichtung mit metallischen Überzügen, umfassend Metallsalze, Säuren und organische Zusätze, wobei das Bad eine anorganische Matrix umfassend 15–60 g/l Kupfer, 40–300 g/l Schwefelsäure und 20–150 mg/l Chlorid enthält und die organischen Zusätze Glanzbilder, Netzmittel und weitere Zusätze ausgewählt aus Polyamiden, Polyaminen, Lactamalkoxylaten, Thioharnstoffen, polymeren Phenazoniumderivaten und Aminotriphenylmethan-Farbstoffen umfassen,
- (ii) Betrieb des Bades mit Gleichstrom bei einer Stromdichte von 0,5–2,5 A/dm² oder Strompulsen mit einer effektiven Stromdichte von 0,5–10 A/dm²,
- (iii) Entnahme eines Teils des Elektrolyten aus dem galvanischen Bad,
- (iv) Zugabe eines Oxidationsmittels zu dem entnommenen Teil,
- (v) gegebenenfalls Bestrahlen des entnommenen Elektrolyten mit UV-Licht und
- (vi) Rückführen des entnommenen Teils in das galvanische Bad und Ergänzen der durch die Oxidationsbehandlung zerstörten organischen Zusätze.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Matrix 25–50 g/l Kupfer, 130–250 g/l Schwefelsäure und 30–60 mg/l Chlorid umfasst.

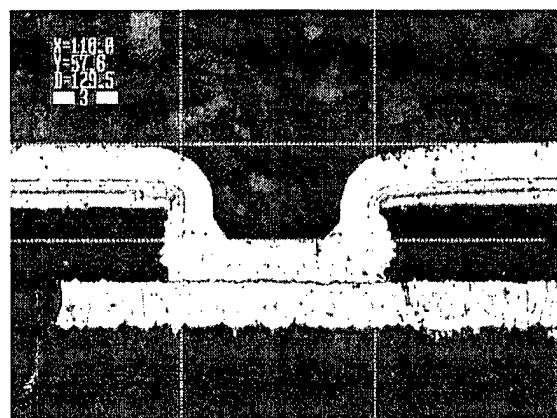
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel in einer Menge zugegeben wird, die ausreicht, um die TOC-Konzentration von 1000–1500 mg/l auf 50–300 mg/l zu minimieren.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung bei einer Wellenlänge im Bereich von 200 nm bis 550 nm erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlungsleistung 0,5–20 W/l Bad, vorzugsweise 1–5 W/l Bad beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Zusätze Polymere verwendet, die bei Bestrahlung CO₂ bilden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elektrolyt einen sauren Kupferelektrolyt verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das galvanische Bad mit inerten Anoden ohne Redoxsystem betreibt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elektrolyt einen sauren Kupferelektrolyt und als Anoden lösliche Anoden verwendet.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

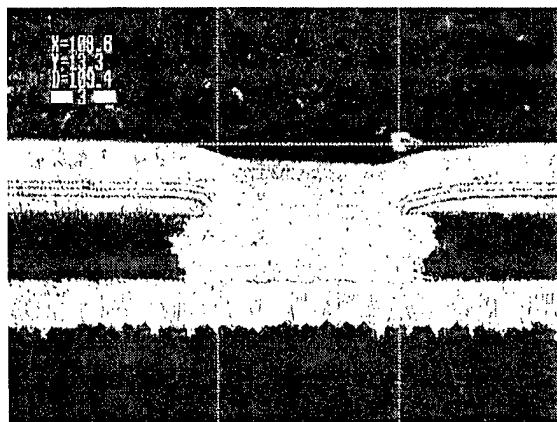
Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2



Figur 3