(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 873 435 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
**29.03.2000 Patentblatt 2000/13**

(21) Anmeldenummer: **97900996.6**

(22) Anmeldetag: **10.01.1997**

(51) Int Cl.[7]: **C25D 21/14**

(86) Internationale Anmeldenummer:
**PCT/EP97/00097**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
**WO 97/25456 (17.07.1997 Gazette 1997/31)**

(54) **VERFAHREN ZUR AUFRECHTERHALTUNG KONSTANTER KONZENTRATIONEN VON IN EINEM GALVANOTECHNISCHEN BEHANDLUNGSBAD ENTHALTENEN STOFFEN**

PROCESS FOR MAINTAINING A CONSTANT CONCENTRATION OF SUBSTANCES IN AN ELECTROPLATING BATH

PROCEDE DE MAINTIEN DE CONCENTRATIONS CONSTANTES DE SUBSTANCES CONTENUES DANS UN BAIN DE TRAITEMENT GALVANOPLASTIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT DE ES FR GB IT NL SE**

(30) Priorität: **12.01.1996 DE 19600857**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
**28.10.1998 Patentblatt 1998/44**

(73) Patentinhaber: **ATOTECH Deutschland GmbH**
**10553 Berlin (DE)**

(72) Erfinder: **KOPP, Lorenz**
**D-90518 Altdorf (DE)**

(74) Vertreter: **Effert, Bressel und Kollegen**
**Radickestrasse 48**
**12489 Berlin (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 552 128**
**DE-A- 4 015 141**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 873 435 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufrechterhaltung konstanter Konzentrationen von in einem galvanotechnischen Behandlungsbad enthaltenen Stoffen, vorzugsweise von Bädern mit wäßrigen Lösungen. Das Verfahren ist universell anwendbar. Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet stellt das Dosieren von Chemikalien in galvanotechnische Bäder und andere naßchemische Bäder zur Herstellung von Leiterplatten, vorzugsweise in Horizontal-Durchlaufanlagen, dar.

**[0002]** Durch die Behandlung eines Behandlungsgutes in einem galvanotechnischen Prozeßbad werden ständig die in dem Bad enthaltenen Chemikalien verbraucht. Ein derartiger Verbrauch kann auch ausschließlich zeitabhängig erfolgen, beispielsweise in einem Behandlungsbad zur stromlosen Verkupferung. In diesem Fall werden stark alkalische Lösungen bei erhöhter Temperatur verwendet, bei denen das Alkalihydroxid durch Reaktion mit Kohlendioxid der Luft, die zur Stabilisierung des Bades in die Behandlungslösung eingeleitet wird, zu Alkalicarbonat reagiert und auf diese Weise verbraucht wird. Der Verbrauch der prozeßspezifischen Stoffe muß so ergänzt werden, daß die jeweilige Chemikalienkonzentration im Prozeßbad innerhalb vorgegebener Grenzen gehalten wird. Dasselbe gilt auch für bei der Behandlung entstehende Abbauprodukte der Stoffe, die die Behandlung häufig stören. Deren Konzentrationen müssen möglichst unterhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen gehalten werden.

**[0003]** Die Stoffe werden üblicherweise automatisch ergänzt. Hierzu sind zwei Methoden bekannt und zwar die Zugabe von konzentrierten Lösungen (Konzentrate) zum Behandlungsbad sowie der kontinuierliche Austausch der Badflüssigkeit durch Eintrag eines konstanten Volumenstroms frischer Flüssigkeit und ein entsprechender Überlauf des Bades.

**[0004]** Bei der Zugabe von Konzentraten zum Behandlungsbad wird das Volumen der Dosiermengen naturgemäß sehr klein eingestellt, da zur Aufrechterhaltung der Konzentrationen der Stoffe im Bad nur kleine Zugaben der Konzentrate im Vergleich zur gesamten Badmenge ausreichen. Daher braucht die Volumenänderung der Behandlungsflüssigkeit im Bad durch diese Zugaben nicht beachtet zu werden. Meist verdunstet auch ein Teil der Behandlungslösung, insbesondere bei erhöhten Behandlungstemperaturen, so daß der Flüssigkeitsverlust durch die Verdunstungsverluste durch die Konzentratergänzung kompensiert wird. In diesem Fall sind also nur kleine Flüssigkeitsmengen zu handhaben. Ferner treten auch Verschleppungsverluste der Stoffe im Bad auf, da das Behandlungsgut einen Teil der Behandlungslösung beim Austragen aus dem Behandlungsbad entfernt. Dem steht kein entsprechender Zugang der Stoffe in das Bad gegenüber, da das Behandlungsgut entweder trocken in das Bad eingebracht wird oder bereits mit einer anderen Behandlungslösung oder Wasser aus einem Spülbad benetzt ist, so daß auch in diesem Fall nicht die durch Austrag verlorenen Stoffe durch einen entsprechenden Eintrag ergänzt werden.

**[0005]** Vom Verbrauch durch die in der Behandlungsflüssigkeit ablaufenden chemischen Reaktionen und Verschleppungsverluste abgesehen, verbleiben bei Ergänzung mit Behandlungskonzentraten alle Stoffe im Prozeßbad, da ein Überlauf des Bades durch starke Volumenzunahme nicht eintritt. Dies hat den Vorteil, daß keine größeren Badmengen zur Entsorgung anfallen. Nachteilig ist jedoch, daß bei der Zugabe von Chemikalienkonzentraten die Konzentration der Stoffe im Prozeßbad ständig erhöht wird (Aufkonzentration). Bäder, deren Zusammensetzung für die Behandlung in engen Konzentrationsbereichen gehalten werden muß, können daher nur ungenügend stabil eingestellt werden. Eine zusätzliche Komplikation kann dann bestehen, wenn diese Bäder bei kleinem Badvolumen und mit großem Durchsatz des Behandlungsgutes betrieben werden. Das ist zum Beispiel bei den galvanotechnischen Herstellverfahren von Leiterplatten in horizontalen Durchlaufanlagen der Fall. Wegen der sich in der Behandlungslösung ansammelnden Stoffe sowie wegen der fortschreitenden Badalterung müssen derartig geführte Bäder in kurzen Zeitabständen wiederholt vollkommen verworfen und erneuert werden, da die Badvolumina in diesem Falle klein sind und wegen der großen Durchsatzmenge des Behandlungsgutes durch die Anlagen große Mengen der zu ergänzenden Stoffe dosiert werden müssen. Dadurch entstehen häufig Produktionsausfälle. Außerdem müssen in diesem Fall große Mengen von verbrauchter Behandlungslösung entsorgt werden.

**[0006]** In der Druckschrift DE 40 15 141 A1 wird beschrieben, daß ein kontinuierlicher Austausch der Behandlungsflüssigkeit die Nachteile der Konzentratzugabe vermeiden soll. Der Chemikalienverbrauch wird nach dieser Druckschrift durch mengenmäßig ausreichend große, fortwährend zur Behandlungslösung zugegebene frische Badlösung, die bereits die Stoffe in ihrer Arbeitskonzentration enthält, und bei gleichzeitigem Badüberlauf ausgeglichen. Es werden zwei alternative Verfahrensweisen beschrieben: Nach der einen wird die Konzentration einer Schlüsselkomponente mittels analytischer Methoden erfaßt und die Zuführung frischer Behandlungslösung nach Maßgabe dieser Meßgröße geregelt. Nach der anderen Verfahrensweise wird die Ergänzung frischer Behandlungslösung nach Maßgabe der im Bad pro Zeiteinheit durchgesetzten Behandlungsgutoberfläche gesteuert.

**[0007]** Der Austausch bewirkt im nicht erreichbaren Idealfalle, daß die Stoffe im Prozeßbad nicht aufkonzentriert werden. Desgleichen soll auch keine Alterung der wirksamen Stoffe im Bad stattfinden. Das Bad wird dadurch immer nahezu frisch erhalten. Daraus soll eine lange Standzeit und eine hohe Durchsatzmenge der Behandlungsgutoberfläche, bezogen auf das Badvolumen, resultieren.

**[0008]** Die genannten Vorteile werden dadurch er-

kauft, daß größere Flüssigkeitsmengen durch das Behandlungsbad durchgesetzt werden müssen. Die zugeführte Flüssigkeitsmenge führt zu einem ständigen Badüberlauf. Die Überlaufmenge muß entsorgt werden oder kann im günstigsten Falle nur noch zur Weiterverwendung in anderen Verfahrensstufen eingesetzt werden. Trotz des erhöhten Entsorgungsaufwandes stellt diese Art der Dosierung in der Praxis bei chemisch kritischen Prozessen eine verbesserte Alternative dar.

**[0009]** Nach den bekannten Verfahren muß die Zugabe der frischen Badlösung auf die das Badvolumen beeinflussenden Parameter Badüberlauf, Einschleppung, Ausschleppung und Verdunstung abgestimmt werden. Dies gelingt insbesondere wegen der ungenauen Überlauftechnik nur unbefriedigend. Beispielsweise vermindern Verdunstungsverluste und die Ausschleppung, wenn dieser keine Flüssigkeitseinschleppung gegenübersteht, den Badüberlauf; das eingetauchte Behandlungsgut verdrängt dagegen Badlösung in den Überlauf. Das Zugeben von Behandlungslösung und das unkontrollierte Abfließen der Lösung aus dem Prozeßbad führt dazu, daß die Stoffkonzentrationen in der Behandlungslösung nicht exakt aufrechterhalten werden können. Daher muß die Prozeßlösung auch hier nach sehr kurzer Zeit vollkommen ausgetauscht werden. Bei Anlagen der Leiterplattentechnik wird damit eine Standzeit von nur etwa einem Monat erreicht.

**[0010]** Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren bereitzustellen, das eine wesentlich längere Standzeit der Behandlungsflüssigkeit ermöglicht und bei dem während dieser Standzeit die Stoffkonzentrationen in der Prozeßflüssigkeit konstant gehalten werden können.

**[0011]** Die Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren nach Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

**[0012]** Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Aufrechterhaltung konstanten Konzentrationen von in einem galvanotechnischen Behandlungsbad enthaltenen Stoffen durch fortwährende Zugabe frischer Behandlungsflüssigkeit zu dem Behandlungsbad, bei dem ununterbrochen oder taktweise ein eingestellter Volumenstrom der Behandlungsflüssigkeit (Flüssigkeitsvolumen pro Zeiteinheit) mittels geeigneter Einrichtungen aus dem Behandlungsbad entnommen wird ohne daß die Flüssigkeit durch Volumenzunahme im Bad überlauft, und dieser Volumenstrom in einem konstanten Verhältnis zum Volumenstrom der zugegebenen frischen Behandlungsflüssigkeit eingestellt wird.

**[0013]** Die Menge der zugeführten frischen Behandlungslösung ist dabei unabhängig von der Verdunstungsmenge der Behandlungsflüssigkeit sowie von der Ein- und Ausschleppungsmenge von Behandlungsflüssigkeit durch das Behandlungsgut pro Zeiteinheit. Derartige Flüssigkeitsverluste werden unabhängig von dem erfindungsgemäßen Flüssigkeitsaustausch zusätzlich ausgeglichen.

**[0014]** Durch die kontinuierliche Entnahme definierter Mengen der Flüssigkeit, in der die Wirkstoffe und Abbauprodukte in den in der Behandlungslösung eingestellten Arbeitskonzentrationen enthalten sind, bleiben die chemischen Prozeßparameter langfristig konstant. Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens führt in der Leiterplattentechnik zur Verlängerung der Standzeit der Bäder auf bis zu einem Jahr. Insbesondere ist diese Verfahrensweise bei Verwendung horizontaler Durchlaufanlagen sinnvoll, da in diesem Fall viele Leiterplatten pro Zeiteinheit mit kleinen Flüssigkeitsvolumina behandelt werden.

**[0015]** Die Austauschmenge pro Zeiteinheit ist frei wählbar, sofern sie eine verbrauchsabhängige Mindestgröße nicht unterschreitet. Unterhalb dieses Wertes reichern sich Abbauprodukte in der Behandlungslösung zu stark an oder können die Konzentrationen der Wirkstoffe nicht aufrechterhalten werden. Die Austauschmenge ist daher technisch einfach an die Verfahrensparameter anpaßbar. Eine exakte Badführung ist damit auch über eine lange Zeit möglich, ohne daß die das Verfahren charakterisierenden Parameterbereiche verlassen werden.

**[0016]** Erfindungsgemäß steht die entnommene Menge der Behandlungslösung in einem konstanten Verhältnis zur zugeführten Menge der Behandlungslösung. Vorzugsweise wird das Verhältnis 1 : 1 eingestellt. Eine konstante Entnahme der Badlösung entspricht vorzugsweise einer negativen Dosierung der zugegebenen Flüssigkeitsmenge.

**[0017]** Zusätzlich zur frischen Behandlungslösung werden parallel weitere Flüssigkeitsvolumina, beispielsweise zum Ausgleich von Verlusten durch die Verdunstung der Behandlungslösung, zur Badflüssigkeit zugegeben und zwar unbeeinflußt von diesen.

**[0018]** Ferner kann mit zusätzlichen Dosiereinrichtungen weitere Badlösung als Ausgleich für die Verschleppung von Behandlungsflüssigkeit aus dem Bad durch das Behandlungsgut ergänzt werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß hierzu die Dosiereinrichtungen verwendet werden, die zur erfindungsgemäßen Zugabe der frischen Behandlungslösung dient. In diesem Falle sind dann die entnommenen und die zugegebenen Mengen der Behandlungsflüssigkeit unterschiedlich. In jedem Fall wird dadurch aber nicht die verbrauchsabhängige Förderung des Flüssigkeitsstromes zur Entnahme der Behandlungsflüssigkeit geändert.

**[0019]** Die durchsatzabhängigen Ergänzungsmengen für die Flüssigkeitsverluste aufgrund der Ausschleppung sind separat zu bestimmen. Mit einer geeigneten Rechnersteuerung können die zu ergänzenden Volumina frischer Behandlungslösung in Abhängigkeit von der Durchsatzmenge des Behandlungsgutes nachgeführt werden.

**[0020]** Die Konzentrationen der Wirkstoffe in der frischen Behandlungsflüssigkeit sind vorzugsweise höher als deren entsprechende Konzentrationen im Behand-

lungsbad. Dadurch kann der zusätzliche Verlust der Stoffe in der Behandlungsflüssigkeit durch Ausschleppung und den durch Stoffverbrauch durch die Behandlung des Behandlungsgutes ausgeglichen werden.

**[0021]** Die Stellen, an denen die Behandlungsflüssigkeit aus dem das Bad enthaltenden Behandlungsbehälter entnommen und zugeführt wird, sind vorzugsweise an unterschiedlichen Orten des Badbehälters vorgesehen, um zu verhindern, daß die zugeführte Flüssigkeit ohne weitere Vermischung mit der im Behälter enthaltenen Flüssigkeit sofort wieder entnommen wird. Eine weitere Möglichkeit dies zu verhindern, besteht darin, die Flüssigkeit taktweise zu entnehmen und zuzuführen, wobei die Zeittakte der Entnahme und die der Zuführung zeitlich aufeinander folgen. Dadurch kann sich die zugeführte Flüssigkeit vor dem nachfolgenden Entnahmetakt mit der Behandlungsflüssigkeit im Badbehälter vermischen.

**[0022]** Die Verdunstungsverluste werden gesondert durch Zugabe von reinem Lösungsmittel, in meisten Fällen von Wasser, ausgeglichen. Hierzu wird zum einen zunächst frische Behandlungslösung in Abhängigkeit vom Volumenstrom der Flüssigkeitsentnahme zugegeben. Dann kann das Flüssigkeitsniveau im Behandlungsbehälter durch die Wasserzugabe zum Ausgleich der Verdunstungsverluste konstant gehalten werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Verdunstungsverluste durch separate Versuche zu ermitteln. Reines Wasser wird dann entsprechend der so ermittelten Verlustraten ergänzt.

**[0023]** Die Volumenverluste durch Ausschleppung werden in der Regel durch die Einschleppung kompensiert. Wird das Behandlungsgut trocken in die wäßrige Lösung eingebracht, so werden die Ausschleppungsverluste zum Beispiel mit frischer Behandlungsflüssigkeit ausgeglichen.

**[0024]** Zur Realisierung der Erfindung sind die bekannten Dosiermethoden anwendbar. So kann je eine Dosierpumpe für die Entnahme und die Zugabe verwendet werden. Die Dosiermengen werden vorzugsweise exakt gleich groß eingestellt. Die pro Zeiteinheit durchgesetzten Mengen selbst sind verbrauchsabhängig. Auch andere Verhältnisse der Entnahmemenge und der Zugabemenge sind einstellbar.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Aufrechterhaltung konstanter Konzentrationen von in einem galvanotechnischen Behandlungsbad enthaltenen Stoffen durch fortwährende Zugabe frischer Behandlungsflüssigkeit zu dem Behandlungsbad, bei dem ununterbrochen oder taktweise ein eingestellter Volumenstrom der Behandlungsflüssigkeit mittels geeigneter Einrichtungen aus dem Behandlungsbad entnommen wird. ohne daß die Flüssigkeit durch Volumenzunahme im Bad überläuft, und dieser Volumenstrom in einem konstanten Verhältnis zum Volumenstrom der zugegebenen frischen Behandlungsflüssigkeit eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Volumenströme der entnommenen Behandlungsflüssigkeit und der dem Behandlungsbad zugegebenen frischen Behandlungsflüssigkeit gleich groß eingestellt wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine durch Verdunstung aus dem Behandlungsbad eingetretene Volumenabnahme des Bades durch Zugabe eines in der Behandlungsflüssigkeit enthaltenen Lösungsmittels ohne gelöste Stoffe ausgeglichen wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Stoffe in der frischen Behandlungsflüssigkeit höher eingestellt wird als deren Konzentration im Behandlungsbad.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die frische Behandlungsflüssigkeit in den Behandlungsbehälter gegeben und die Behandlungsflüssigkeit aus dem Behälter wieder entnommen wird, wobei die Flüssigkeit an unterschiedlichen Orten des Behälters zugeführt und entnommen wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenstrom der zugegebenen frischen Behandlungsflüssigkeit um den Betrag eines zusätzlichen Volumenstroms vergrößert wird, der einem Verlust der Behandlungsflüssigkeit durch Verschleppung aus dem Behandlungsbad durch ein durch die Behandlungsflüssigkeit hindurchgeführtes Behandlungsgut entspricht.

7. Verfahren nach einem der verstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entnahme und zur Zugabe der Behandlungsflüssigkeit Dosierpumpen verwendet werden.

**Claims**

1. Method of maintaining constant concentrations of substances, contained in an electroplating treatment bath, by constantly adding fresh treatment fluid to the treatment bath, wherein a set volumetric flow of the treatment fluid is removed from the treatment bath continuously or at predetermined intervals by means of suitable arrangements without the fluid overflowing as a result of the volume in the bath

being increased, and this volumetric flow is set at a constant ratio relative to the volumetric flow of the added fresh treatment fluid.

2. Method according to claim 1, characterised in that the volumetric flows of the removed treatment fluid and of the fresh treatment fluid added to the treatment bath are set to be of identical magnitude.

3. Method according to one of the preceding claims, characterised in that a reduction in the volume of the bath, caused by evaporation from the treatment bath, is compensated-for without dissolved substances by the addition of a solvent contained in the treatment fluid.

4. Method according to one of the preceding claims, characterised in that the concentration of the substances in the fresh treatment fluid is set to be higher than the concentration thereof in the treatment bath.

5. Method according to one of the preceding claims, characterised in that the fresh treatment fluid is passed to the treatment vessel, and the treatment fluid is removed again from the vessel, the fluid being supplied and removed at different locations of the vessel.

6. Method according to one of the preceding claims, characterised in that the volumetric flow of the added fresh treatment fluid is increased by the amount of an additional volumetric flow, which corresponds to a loss of treatment fluid caused by entrainment from the treatment bath as a result of an item to be treated being conducted through the treatment fluid.

7. Method according to one of the preceding claims, characterised in that metering pumps are employed to remove and supply the treatment fluid.

**Revendications**

1. Procédé destiné à maintenir des concentrations constantes de substances contenues dans un bain de traitement galvanoplastique en ajoutant de manière continue un liquide de traitement frais au bain de traitement, dans lequel un écoulement volumétrique déterminé est prélevé du liquide de traitement, de manière ininterrompue ou cadencée, à l'aide de dispositifs appropriés, sans que le liquide ne déborde du bain suite à une augmentation du volume, et cet écoulement volumétrique est déterminé selon une proportion constante par rapport au liquide de traitement frais ajouté.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les écoulements volumétriques du liquide de traitement prélevé et du liquide de traitement frais ajouté au bain de traitement sont déterminés de manière à être égaux.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une diminution de volume du bain apparue suite à une évaporation du bain de traitement est compensée par l'adjonction d'un solvant contenu dans le liquide de traitement sans substances dissoutes.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration des substances dans le liquide de traitement frais est déterminée de manière à être plus élevée que leur concentration dans le bain de traitement.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liquide de traitement frais est introduit dans la cuve de traitement et en ce que le liquide de traitement est de nouveau retiré de la cuve, le liquide étant ajouté et prélevé à différents emplacements de la cuve.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'écoulement volumétrique du liquide de traitement frais ajouté est augmenté de la quantité d'un écoulement volumétrique supplémentaire qui correspond à une perte du liquide de traitement par entraînement à l'extérieur du bain de traitement après avoir fait passer un produit de traitement dans le liquide de traitement.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que des pompes de dosage sont utilisées pour prélever ou ajouter le liquide de traitement.