

發明人 2

姓名：(中文) 史文 拉普瑞奇特

(英文) SVEN LAMPRECHT

住居所地址：(中文) 德國艾爾虹市雷希街 18 號

(英文)

國籍：(中文) 德國

(英文) GERMANY

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 德國；2000/03/17；10013339.8

2. _____

3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 德國；2000/03/17；10013339.8

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

本發明係關於調整電解液中金屬離子濃度之方法及裝置。此方法及裝置特別是可用於調整作為電解鍍銅並另外含Fe(II)及Fe(III)化合物之銅鍍溶液中銅離子濃度。

當使用不可溶陽極實行電鍍方法時，必須確認欲鍍金屬離子濃度在電解液中儘可能維持常數。這可藉補償電解液中金屬離子之損失達到，這因電鍍金屬所造成，藉例如加入相等之金屬化合物補償。然而，此方法之供應及拋棄成本極高。另一熟知之補充電解液中金屬離子之方法主要為以氧化劑例如氧之幫助下直接在液體中直接溶解金屬。對鍍銅而言，可在富大氣中之氧的電解液中溶解金屬銅。在這一情況中，其中由補充金屬鹽產生之碎鹽在電解液中不多。然而，在電鍍之過程中，在二種情況中氧皆在電解電解單元之不可溶陽極上產生氧。這氧攻擊電解液中之有機添加劑，一般加入這些添加劑電解液控制鍍金屬塗層之物理性質。此外，氧亦造成陽極材料受腐蝕而破壞。

為避免有害氣體如氧在不可溶陽極上形成及使用另外含氯離子以及氯之典型硫酸鍍銅浴，DD 215 589 B5提議一種以由額外電化學可逆氧化還原系統作添加劑加入電解液之物質組成之不可逆陽極電鍍金屬之方法，例如此電解液為 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ，這些物質藉內聚力與電解液對流帶至陽極，此處其視被引導致何種改變藉電解電流電化學地改變，藉強烈對流，離開陽極至金屬離子產生器中，在其中產生器所含之再生金屬上電化學地轉變回最初狀

(2)

態，同時再生金屬在沒有外加電流之幫助下以最初狀態溶解，藉強烈對流至鍍槽中。由溶解金屬離子產生器中金屬片產生之金屬離子與電解液一同輸送至電鍍裝置。

在此過程中，避免有害副產物在不可溶陽極上形成。另外，在電鍍金屬中用盡之金屬離子隨後藉反應適當之金屬片與電化學可逆氧化還原系統之物質產生，其引起金屬片與氧化物質氧化並形成金屬離子。

DD 261 613 A1敘述使用電化學可逆氧化還原系統之物質如 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 之電解銅鍍方法，其中其指出習慣上在鍍平滑及高光澤銅塗層之鍍液中利用之有機添加劑在進行此方法時不在不可溶陽極上氧化。

DE 43 44 387 A1亦敘述使用不可溶電極及安排在電鍍之銅離子產生器以及電化學可逆氧化還原系統之物質於鍍液中之電解鍍具預定物理性質的銅之方法，銅離子產生器作為金屬離子之再生空間且含銅片。其指出已觀察到鍍液中含有之有機添加物在進行DD 215 589 B5及DD 261 613 A1所述之過程中分解，故結果在用於長期間之鍍液中，這些添加物之分解產物將富於該浴中。為克服此問題其建議使用電化學可逆氧化還原系統之物質，其濃度精確維持電鍍裝置內電鍍要求之銅總含量，並引導電解電解單元內外電解液以氧化在電解電解單元陽極上形成之可逆轉化物質之離子壽命，在整個電鍍裝置中有限之時間防止或至少徹底妨礙這些離子破壞添加劑。

上面提及之方法及裝置的問題為電解液中之金屬含量

不容易維持固定。結果，鍍之條件改變，如此使達到電解鍍之再現的條件成為不可能。電解液中金屬含量之修正理由之一為金屬離子產生器中金屬片不僅在電化學可逆氧化還原系統之物質影響中形成，也在使用 Fe(II)/Fe(III) 化合物作電化學可逆氧化還原系統物質之銅鍍浴之情況中藉電解液所含空氣中之氧形成。

此外，已發現電化學可逆氧化還原系統之氧化物質不僅在金屬離子產生器中還原，也在鍍槽中陰極上還原，故陰極電流效率只等於約 90%。

因上述之理由，金屬離子產生器中金屬離子之形成，及由金屬電鍍之金屬離子之消耗間的靜止條件不發生。這效應仍被加強，特別是當用較高溫度時。因此，電解液中欲鍍離子之含量持續增加。然而，金屬離子含量必須維持在狹窄之限制內以維持金屬鍍塗層足夠良好之物理性質。

在其他指示中，WO 9910564 A2 宣稱關於這點以傳統電鍍裝置中熟知之利用可溶性陽極取代在此使用之不可溶陽極之方法降低利用不可溶陽極之額外電解次電解單元中電解液之金屬離子濃度為不可能。此問題根據該文件為電化學可逆氧化還原系統物質在次電解單元陽極上氧化，故液體中這些物質之氧化物種含量上升。結果其維持電解液中金屬離子含量持續上升，故錯失針對降低金屬離子濃度之實際目標。

上述文件另外指出克服包含永久稀釋電解液之問題之另一方法。但因為這將留下大量將必須持續拋棄及處理之

液體，此亦稱為「餵入及溢流法」之步驟無法令人滿足。

根據此文件，問題之解決方法在於建議一種調整金屬離子濃度之方法及裝置。根據此解決方法，至少一部份電鍍裝備中所含電解液通過一或數個提供至少一個不可溶陽極及至少一個陰極之電解輔助電解單元且在輔助電解單元之陽極與陰極間設定一電流，該電流相當高使陽極表面之電流密度等於至少 6 A/dm^2 且陰極表面之電流密度不超過 3 A/dm^2 。陽極表面對陰極表面之比例設為至少 1:4。

由此安排電解液中金屬含量可在較長之時間內藉讓部份電解液所含電化學可逆氧化還原系統之氧化物種在輔助電解單元之陰極上還原維持固定。在選擇例如陽極及陰極表面間適當關係調整陽極上及陰極上電流密度之比例中，在輔助電解單元陽極上之電化學可逆氧化還原系統的還原物種只還原至很少之程度或根本未還原，故電化學可逆氧化還原系統的氧化物種濃度可調節，其允許直接影響金屬離子形成速率。

然而 WO 9910564 A2 中敘述之裝置證明將相當複雜，因為沈澱槽必須提供幾個次電解單元。這是上面提及之輔助電解單元及金屬離子產生器之問題。在生產裝置中，提供多個輔助電解單元及金屬離子產生器可為必須的。此外，金屬持續鍍在輔助電解單元之陰極上鍍故電化學可逆氧化還原系統的氧化物種之還原效率在陰極上持續減少，如此要求增加之功率。用於供應輔助電解單元電流之整流器必須提供增加額定容量，其增加主要成本。此外，此裝置

之壽命因陽極材料之腐蝕攻擊受限制。

更進一步地，鍍在輔助電解單元陰極上之銅必須常常電化學地移除，這表示額外之能量消耗及這段期間之不便利。因此，必須提供數個這樣之輔助電解單元以確保連續生產，一些這類電解單元在其他平行之輔助電解單元中銅由陰極移除時用於調整金屬離子濃度。其特別之缺點為習慣上應用之陰極材料在剝除步驟中損壞。結果，一方面還原效率降低。另一方面，在幾次剝除步驟後陰極必須以新的更換。

因此，本發明處理基本問題為克服已知方法及裝置之缺點與更特別地發現允許操作電解鍍步驟之經濟方法之裝置及方法。更特別地，電解鍍之方法打算使用不可溶陽極及電解液中電化學可逆氧化還原系統之物質。此方法打算能在固定條件下進行一段長時間。電解液中金屬離子濃度在該期間內特別地必須維持固定並在狹窄之限制內。本發明為上面所有針對讓金屬離子以只要求低能量消耗及低主要成本之簡單方法維持固定。

此問題之解決方法為提供根據申請專利範圍第1項之方法，根據申請專利範圍第11項之裝置，根據申請專利範圍第22項之方法的應用及根據申請專利範圍第23項之裝置的應用。本發明之較佳具體實施例詳述於下面之申請專利範圍中。

根據本發明之方法用於調整作為電化學析出金屬及另外含氧化及還原形式之電化學可逆氧化還原系統物質之

(6)

電解液中之金屬離子濃度。其包括下列步驟：

a. 至少一部份電解液引導通過至少一個輔助電解單元，每一電解單元有一不可溶輔助陽極及至少一個輔助陰極，

b. 施加一電壓使輔助電解單元之輔助陰極及輔助陽極之間產生電流及，

c. 使用欲鍍金屬片作為輔助陰極。

為了這目的，電解液持續引導通過金屬在其中電鍍之裝置及通過輔助電解單元，使液體至少有時同時或若需要隨後通過該裝置及電解單元。在液體流經輔助電解單元後一再地帶回該裝置。

對電鍍金屬，該金屬由電解液使用以具尺寸穩定度較佳之至少一個不可溶主陽極鍍在材料上。為了此一目的，電流通過材料及主陽極間。金屬離子藉氧化形成之氧化還原系統物質在至少一個金屬離子產生器中形成，電解液至少部份流經離子產生器且產生器作為輔助電解單元使金屬片溶解。用這種意思，氧化形式之物質在生產類似之物質如金屬離子中轉變成還原形式。如此生產之還原形式物質再次在生產氧化形式之類似物質中在主陽極上氧化。

因此根據本發明之裝置為作為電解輔助電解單元之金屬離子產生器：

a. 其可由欲鍍之金屬片填充且

b. 其提供至少一個不可溶輔助陽極及至少一個電源供應器，以直流電源較佳，以便在可充滿之輔助陽極及金屬

(7)

發明說明書

片間產生電流，

c.其中金屬片可作為輔助陰極。

較佳地，圍繞輔助陽極之陽極空間及圍繞輔助陰極之陰極空間由至少部份離子可透過之方法互相分離。若需要，亦可放棄陽極空間與陰極空間之間之至少部份離子可透過之方法。結果，輔助陰極容納可於金屬離子產生器之部份中。在其中液體已被緩和至少儘可能地防止陰極空間中所含電解液與陽極空間中之電解液混合。由構造上之觀點，二個空間可用例如幾乎不發生混合之方法互相分開。金屬片以容納在具有良好通過流動之金屬離子產生器之間隔中較佳。

以發明的方法及裝置，其更特別地作為調整作電解鍍銅且額外含Fe(II)及Fe(III)化合物之銅鍍溶液中銅離子濃度，金屬鍍溶液中金屬離子含量可固定維持在狹窄之限制內，故可維持鍍再現性之條件。金屬鍍液持續由電鍍裝置如沈澱槽進入本發明之金屬離子產生器並由那裏再度回到電鍍裝置。以氧化形式在電解裝置之主陽極上形成氧化還原系統物質再度在金屬離子產生器中之金屬片上還原，藉以形成金屬離子。由於金屬離子產生器中還原形式之氧化還原系統物質之形成速率可藉具相對輔助陽極陰極極性之金屬片改變，金屬離子產生器中金屬離子之形成速率可調整。相對輔助陽極上之氧化物之氧化還原系統之還原物質的另一氧化在與圍繞金屬片之陰極空間分開之圍繞輔助陽極之陽極空間中大幅防止其發生。陽極空間

(8)

及陰極空間中之流體被防止混合，故氧化還原系統之還原物質可達到輔助陽極只有極小的程度，因為這些物質只能藉擴散達到輔助陽極，因陽極空間中物質之濃度因電化學反應在那發生而用盡。

在調整金屬離子產生器之電流中，氧化形式之氧化還原系統物質之生產速率及如此隨後金屬離子產生器中金屬離子之形成速率設定為大到以氧化還原化合物氧化每單位時間生產之金屬離子量加進入電解液空氣之氧溶解金屬之量等於電鍍裝置陰極上耗盡金屬離子之量。結果，電解液中欲鍍金屬之離子總含量維持固定。在使用根據本發明之方法中達到金屬離子之形成及消耗間之靜止條件。

比較 WO 9910564 A2 所述之發明，本發明方法及裝置之進一步優點為除了電鍍裝置外只必須提供一或多個次電解單元而非一或多個輔助電解單元及一或多個額外金屬離子產生器。結果，裝置工程之花費相當低。更進一步地，鍍溶液在 WO 9910564 A2 所述裝置之情況中不接觸輔助陰極，故電位鍍金屬在輔助陰極上不引起上面討論之問題。因此，根據本發明之方法沒有基本之保養工作如先前技藝要求在極長之期間之中間剝除鍍在輔助陰極上之金屬。藉以產生之問題，即因金屬塗層在輔助陰極上形成減少氧化還原系統之氧化物質轉化成還原物質之效率，當使用本發明時不發生。

降低電解質中氧化形式之氧化還原系統之物質含量有額外之優點：電鍍裝置中之材料位於電解液中，其在實行

根據本發明之方法時含有減少濃度之氧化形式之氧化還原系統物質。因此減少量之氧化還原系統物質藉材料表面上之電鍍電流降低。結果，改良了電鍍裝置中之陰極電流效率。生產能量之相關增益最高10%。

本發明之進一步優點為具可溶性陽極之電鍍裝置所知之陽極泥不發生。在某些部份，裝置之餵入及溢流操作可為有用的。這在當電解液中有機及/或無機添加劑在長期交換時特別正確。由部份拋棄電解液之結果，氧化還原系統之氧化金屬離子含量成比例地降低。金屬離子產生器之容量因此部份減少。因此，金屬離子含量亦可藉在金屬離子產生器中還原之氧化形式之氧化還原系統之物質維持固定，藉具由電鍍裝置移除且由新鮮電解液置換之電解液的部份維持。

使用已由貴重金屬及/或混合氧化物活化之惰性金屬電極，特別是由貴重金屬活化者較佳。此材料為化學上及電化學上比使用之氧化還原系統之鍍溶液及物質穩定。使用之基礎材料例如鈦或鈮。此基礎材料以作為網格金屬或網狀物之形式的打孔電極材料，以提供當只有小空間時之大表面。因為這些金屬當電化學反應發生時有相當之過電位，基礎材料以貴重金屬塗佈，貴重金屬以鉑、鉍、鈷或其氧化物或混合之氧化物較佳。結果，基礎材料另外受到免於電解剝除之保護。暴露於球體輻射以壓縮至無孔的塗佈氧化鉍之鈦陽極永遠足夠，如此提供在應用之條件下長的使用壽命。

使用形狀像球之金屬較佳。銅不需要含磷，因這情況使用可溶性銅陽極。結果，減少陽極泥之形成。具有金屬離子產生器中球之主體積較少的優點之金屬球當金屬片溶解時不容易產生空心之空間形成橋，使其容易充滿新金屬片。藉使用適當直徑之球，可將金屬離子產生器中之主體積最佳化。結果，鍍液之流動阻抗，或當已知幫浦容量時，體積流量再次由金屬球之總體積決定。然而，金屬片亦可基本上為柱狀或長方形。必須確定流動經過之陰極空間足夠。

為了進一步進入陽極空間之還原形式氧化還原系統之物質的氧化減至最小，金屬片表面對至少一個輔助陽極表面之比例設定為至少4:1之值。結果，輔助陽極上之電流密度增加，較佳地使鍍溶液之水氧化，在過程中形成氧，且還原形式之氧化還原系統之物質僅氧化至極小的程度。以至少6:1之表面比例較佳，甚至以至少10:1之表面比例更佳。至少40:1之比例更佳，尤其是至少100:1之比例。可選擇例如小金屬片調整這樣高表面比例，特別是具小直徑之金屬球。典型上，陰極電流密度為 0.1 A/dm^2 至 0.5 A/dm^2 且陽極電流密度為 20 A/dm^2 至 60 A/dm^2 較安全。在這些條件下，實際上氧單獨在陽極上形成。儘量存在陽極空間之還原形式之氧化還原系統物質實際上不在這些條件下氧化。

金屬離子產生器之形狀以像試管較佳。在這情況中，有利之具體實施例由具有位於可被金屬片佔去之空間上之

(11)

輔助陽極組成。結果，在輔助陽極上陽極分解水放出之氧可由金屬離子產生器中鍍液離開而不接觸金屬片且不進入接觸溶液，故其以適當量溶解在溶液中，如此到達金屬片。此安排防止金屬片在氧之作用下快速溶解。

另一方面，有利之具體實施例，金屬離子產生器可垂直分割成二個隔間(陽極空間及陰極空間)，金屬片位於一個隔間中且至少一個輔助電極安排在另一隔間中。在這一情況中，在輔助電極上發生之氧亦由鍍液離開而不進一步接觸金屬片。

堆積金屬片以放在篩狀且由例如鈦之惰性材料組成之電極上較佳。電源可經由此電極傳送至金屬片。感謝篩狀之電極，鍍液可通過篩輸送至金屬堆積。如此在金屬堆積中設定可再現之流動條件。進入陰極空間之鍍溶液可藉引起溢出流經之陰極空間上面區域的金屬堆積而離開陰極空間。感謝金屬堆積設定之高流速，在金屬片上氧化形式之氧化還原系統物質之還原效率因在金屬片上之這些物質的濃度過電壓減少而增加。

輔助陽極由陽極空間圍繞且金屬片由陰極空間圍繞，鍍液在該等空間中。二空間由至少部份可讓離子通過之方法互相分離。液體可通過、不導電之編織布如聚丙烯布可較佳地作為離子可通過的方法。此材料妨礙電解空間之對流。

在另一具體實施例中，可利用離子交換膜。這些膜具有額外之優點不僅妨礙電解空間之對流，而且還具選擇性地

遷移。當利用例如陰離子交換膜時，來自陰極空間之陰離子可抵達陽極空間，而來自陽極空間之陽離子無法進入陰極空間。若應用具 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 離子之銅鍍溶液，在陽極空間中氧化形成之 Fe^{3+} 陽離子不轉移至陰極空間，故不損害根據本發明裝置之效率。若這些離子轉移至陰極空間， Fe^{3+} 離子將在與 Cu^{2+} 還原競爭之反應還原成 Fe^{2+} 離子。這是離子交換膜作為至少部份離子可通過的方法以技術之觀點特別有利的理由。然而，這些材料比可通過液體之編織布較貴且機械上較敏感。

鍍液中金屬離子濃度可藉調整輔助陽極及金屬片間之電流傳導調節。為了此一目的，電流由電源供應器控制。可另外提供金屬含量之自動控制感應器，溶液中金屬離子濃度由該感應器持續測量。為了此一目的，鍍液之消退由溶液在其中循環之分離測量計頭中之光度計測定，且測量計頭之輸出信號可傳至比較器。如此得到之調節變數之後可轉變成調整至電源供應器電流之起動變數。此電流主要地影響電解液中氧化還原系統物質的含量。此含量再度影響金屬片上之溶解速率。

由電鍍裝置，固定惰性主陽極及欲電鍍之材料，強制循環將電解液傳送至金屬離子產生器，由此其回到電鍍裝置。用於此目的之幫浦強制循環通過適當之管線輸送液體。若需要，同時使用一貯存槽並將其安排在電鍍裝置及金屬離子產生器之間。此貯存槽儲存同時在例如電鍍裝置中操作之幾個沈澱槽之電解液。為了此一目的，可形成二

液體循環，一個在沈澱槽及貯存槽間形成而第二個在貯存槽及金屬離子產生器間。然而，亦可在循環中插入過濾方法以由電解液中移除雜質。理論上，金屬離子產生器亦可置於真的沈澱槽中以達到最短之可能流路。

本發明較佳地適合調整使用在沈澱槽中具尺寸穩定度的惰性陽極之銅浴中銅離子含量之濃度，該浴含 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 之鹽，以 $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 或維持銅離子濃度的目的之其他鹽類較佳。理論上，亦可利用本發明調整電解鍍其他金屬之浴的金屬離子濃度，如鋅、鎳、鉻、錫、鉛及其合金與具有之其他元素如磷及/或硼。結果，可能可使用電化學可逆可改變氧化還原系統之物質，選擇之氧化還原系統視個別的沈澱電壓而定。可使用例如元素鈦、鈾、釷、錳、鉻之化合物。合適化合物例如硫酸鈦、硫酸鈾(IV)、鹼土金屬偏釷酸鹽、硫酸錳(II)、鹼土金屬酪酸鹽或鹼土金屬重酪酸鹽。

根據本發明之方法及裝置特別適合使用在水平通過式電鍍裝置，在其中水平或垂直放置之板形材料(以印刷電路板較佳)，以線性之方法水平方向輸送，同時與電鍍液接觸。事實上，此方法亦可用於傳統浸漬裝置中電鍍材料，在其中大部份情況下材料以垂直之方向淹沒在液體中。

在下面，本發明以圖式之協助下更詳細地解釋。

圖1：顯示電鍍安排之圖；

圖2：顯示第一具體實施例中金屬離子產生器之剖視圖；

圖 3：顯示第一具體實施例中金屬離子產生器上面區域之剖視圖；

圖 4：顯示第二具體實施例中金屬離子產生器之剖視圖。

圖 1 顯示提供沈澱槽 1、金屬離子反應器 2 及貯存槽 3 之電鍍安排之圖。沈澱槽 1 可為處理印刷電路板之通過式，最好提供一水坑，電解液由此被濺或噴或以任何方式與印刷電路板且在與印刷電路板接觸後回到水坑。在此情況中，圖 1 中顯示之槽 1 為水坑。

以電解液充滿分離之容器。可利用硫酸之銅浴作為電解液，該溶液含硫酸銅、硫酸及氯化鈉以及控制鍍金屬物理性質之有機及無機添加劑。

金屬離子產生器 2 含輔助陽極 20 及金屬片 30。金屬片 30 (僅繪出一部份) 堆積在鈦製底篩 31 上。底篩 31 及輔助電極 20 由電饋線 40，41 連接到直流電源供應器 50。底篩 31 具陰極極性且因此連接電源供應器 50 之負端。輔助陽極 20 具有陽極極性且連接電源供應器 50 之正端。金屬片 30 亦經由金屬片 30 與底篩 31 之電接觸得到陰極極性，結果金屬片 30 及輔助陽極 20 間有電流傳導。離子可通過聚丙烯編織布 21 夾在圍繞輔助陽極 20 之陽極空間 25 及含金屬片 30 之陰極空間 35 之間，以防止空間 25 及 35 間之對流輸送。

沈澱槽 1 與貯存槽 3 以第一液體循環相通：電解液由沈澱槽 1 之上方區域經管線 4 汲出並轉移至貯存槽 3。液體可由沈澱槽 1 經例如溢流隔間汲出。貯存槽 3 所含之液體由容器之下方區域組管線 5 藉幫浦 6 汲出並通過例如網起之過濾

燭狀物之過濾單元7。經過濾之溶液透過管線8回到沈澱槽1。

貯存槽3亦透過第二液體循環與金屬離子產生器2相通：流體由貯存槽3之底部經管線9流出且進入底篩31下方之較低區域之金屬離子產生器2。液體再次由陰極空間35之上方區域溢流汲出金屬離子產生器2且經管線10回到貯存槽3。

圖2顯示第一具體實施例之金屬離子產生器2之一部份。金屬離子產生器2由例如聚丙烯製造且提供如亦為聚丙烯製造之底部16之薄板包覆15組成。在其上面之前側，薄板包覆15提供開口17。在薄板包覆15之較低區域提供電解液之液體入口18。相同的，液體出口19安排在上方區域。薄板包覆15之剖面以長方形、正方形或圓形較佳。

在金屬離子產生器2中有陽極空間25及陰極空間35。陽極空間25及陰極空間35互相藉壁24及離子可通過編織布21(在此情況中為聚丙烯布)分開，其固定在壁24之邊緣。細節顯示在圖3中。結果，二空間25及35間液體之對流傳送被阻擋至相當大之程度。壁24形成上開口且並固定在薄板包覆15之上面前側邊(未顯示出)。

輔助陽極20容納在陽極空間25。陰極空間35含金屬片30，在此情況中不含任何磷且直徑例如約30 mm之銅球。銅球31形成位在薄板包覆15之較低區域中欽篩上之堆疊。輔助陽極20連接至直流電源供應器之正端而底篩31連接至負端。以螺絲固定由直流電源至輔助陽極20之陽極

電源線的接頭 38 及固定至底篩 31 之電源線之陰極接頭 39 繪圖在圖 3 中。結果，底篩 31 之電饋線絕緣並向上引導至金屬離子產生器 2 之外。

管路 9 透過液體入口 18 導入金屬離子產生器 2。液體入口 18 在篩 31 之下。篩防止金屬片或污泥阻塞管路 9。金屬離子產生器 2 進一步與液體出口 19 之管路 10 相通。液體出口 19 安排在金屬離子產生器 2 之上方區域中。為確定金屬離子產生器 2 永遠充滿至液位 22，液體出口 19 設計成離開薄板包覆 15 之管線 10 並提供在陰極空間 35 之上方區域中之排出口 11。電解液可經由排出口 11 離開陰極空間 35 進入管線 10。該排出口 11 安排在輔助陽極 20 之水平之上，如此確保輔助陽極 20 永久在液體中。

來自貯存槽 3 或直接來自鍍槽 1 且含除了銅離子之外， Fe^{3+} 離子及在主陽極上可能額外形成的 Fe^{2+} 離子，以幫浦經流體入口 18 打入金屬離子產生器 2。之後液體以箭頭 23 之方向橫過底篩 31 並進入含銅球 30 之陰極空間 35。 Fe^{3+} 離子與銅反應形成 Cu^{2+} 離子同時產生 Fe^{2+} 離子。銅離子之形成速率可藉透過底篩 31 給予銅球 30 陰極極性調整：增加銅球 30 上之陰極電位強迫支撐 Cu^{2+} 離子形成之速率。富含 Cu^{2+} 離子之溶液透過液體出口 19 經排出口 11 離開陰極空間 35 之上方區域中之金屬離子產生器 2。電化學反應可能藉施加陰極電位至底篩 31 而因此到銅球 30 及陽極電位至陽極空間 25 中之輔助陽極 20。陽極空間 25 中所含電解液之水份陽極化釋放氧，此氧經開口 17 離開金屬離子產生器 2

之上方區域。若需要，陽極空間所含之 Fe^{2+} 離子在陽極空間25和輔助陽極20上一樣氧化。因陰極空間35及陽極空間25間液體交換被分隔板21、24強烈地阻礙， Fe^{2+} 離子在陽極空間25中用盡故其濃度在靜止之操作中幾乎成為零。

圖4顯示根據本發明金屬離子產生器2之第二具體實施例。在這情況中，金屬離子產生器2為與形成長方形、正方形或圓平面之金屬離子產生器2之側壁15的容器。此容器進一步提供基底16。壁15及底16由聚丙烯製造。金屬離子產生器2在其頂端形成開口17。

金屬離子產生器2再次提供陰極空間35及陽極空間25。更進一步地，空間25及35由離子可通過壁21互相分離；在此情況中使用離子交換膜，以陰極子交換膜較佳，為垂直放置。亦提供打孔之壁26，其賦予膜要求之穩定性。

底篩31安排在陰極空間35之下方區域中，該底篩31鈦網構成。堆積之金屬片30(僅顯示出一部份)置於底篩31上，這裏金屬片為直徑30 mm之銅球。輔助陽極20置於陽極空間中。輔助陽極20連接直流電源(未顯示)之正端而底篩31連接到負端。

電解液可經低液體入口18進入金屬離子產生器2。液體入口18安排在底篩31之下方。液體可再次經上方液體出口19離開金屬離子產生器2。出口19安排在陰極空間35之上方區域。

在此具體實施例中金屬離子產生器2之操作方法與圖2及圖3中所示第一具體實施例一致。在這觀點中，在此參

考上面之解釋。

編號表：

1	沈澱槽
2	金屬離子產生器
3	貯存槽
4, 5, 8, 9, 10	管線
6	幫浦
7	過濾單元
11	排出口
15	金屬離子產生器2之薄板包覆
16	金屬離子產生器2之底部
17	金屬離子產生器2之前側上方開口
18	進入金屬離子產生器2之液體入口
19	離開金屬離子產生器2之液體出口
20	輔助陽極
21	離子可通過方法(編織布)
22	液位
23	電解液之流動方向
24	分離陽極空間25與陰極空間35之壁
25	陽極空間
26	打孔壁
30	金屬片、銅球
31	底篩、鈦網
35	陰極空間

(19)



- 38 引導電源至輔助陽極 20 之電子接觸
- 39 引導電源至底篩 31 之電子接觸
- 40 至輔助陽極 20 之電饋線
- 41 至底篩 31 之電饋線
- 50 電源供應器，直流電源

肆、中文發明摘要

為了調整作為電鍍金屬及額外含電化學可逆氧化還原系統之電解質液體中之金屬離子濃度，習知技藝已知引導至少部份電解質液體通過提供一不溶性輔助陽極 20 及至少一個輔助陰極 30 之輔助電解單元 2，藉施加電壓傳導其間之電流。因此，過量之氧化還原系統中的氧化物質在輔助陰極 30 上還原，結果形成之欲鍍金屬離子被還原。由此習知技藝開始，本發明係關於使用欲鍍之金屬片 30 作為輔助電極。

伍、英文發明摘要

In order to regulate the metal ion concentration in an electrolyte fluid serving to electrolytically deposit metal and additionally containing substances of an electrochemically reversible redox system, it has been known in the art to conduct at least one portion of the electrolyte fluid through one auxiliary cell 2 provided with one insoluble auxiliary anode 20 and at least one auxiliary cathode 30, a current being conducted between them by applying a voltage. Accordingly, excess quantities of the oxidized substances of the redox system are reduced at the auxiliary cathode 30, the formation of ions of the metal to be deposited being reduced as a result thereof. Starting from this prior art, the present invention relates to using pieces of the metal 30 to be deposited as an auxiliary cathode.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

圖式

公告本

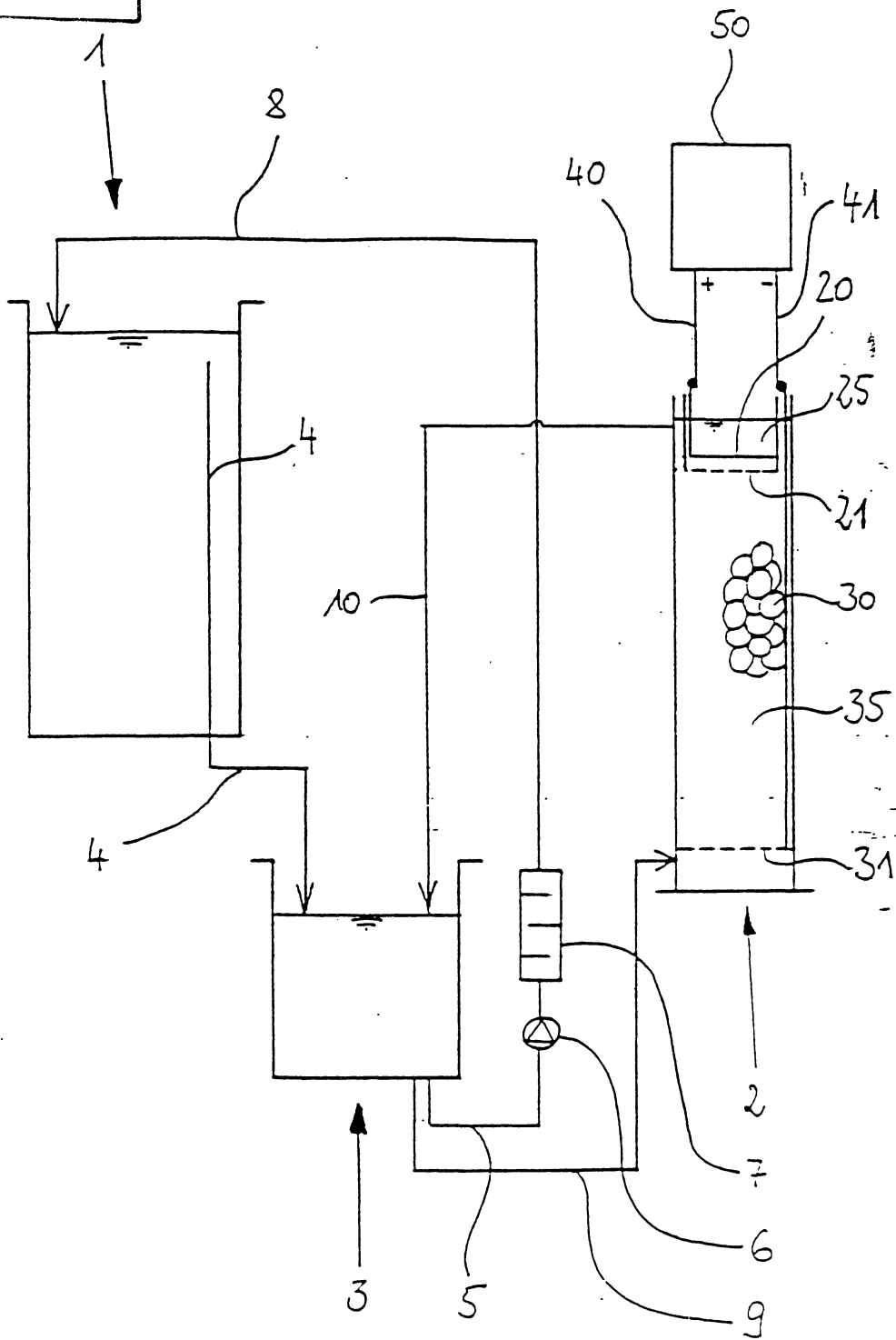


圖 1

圖式

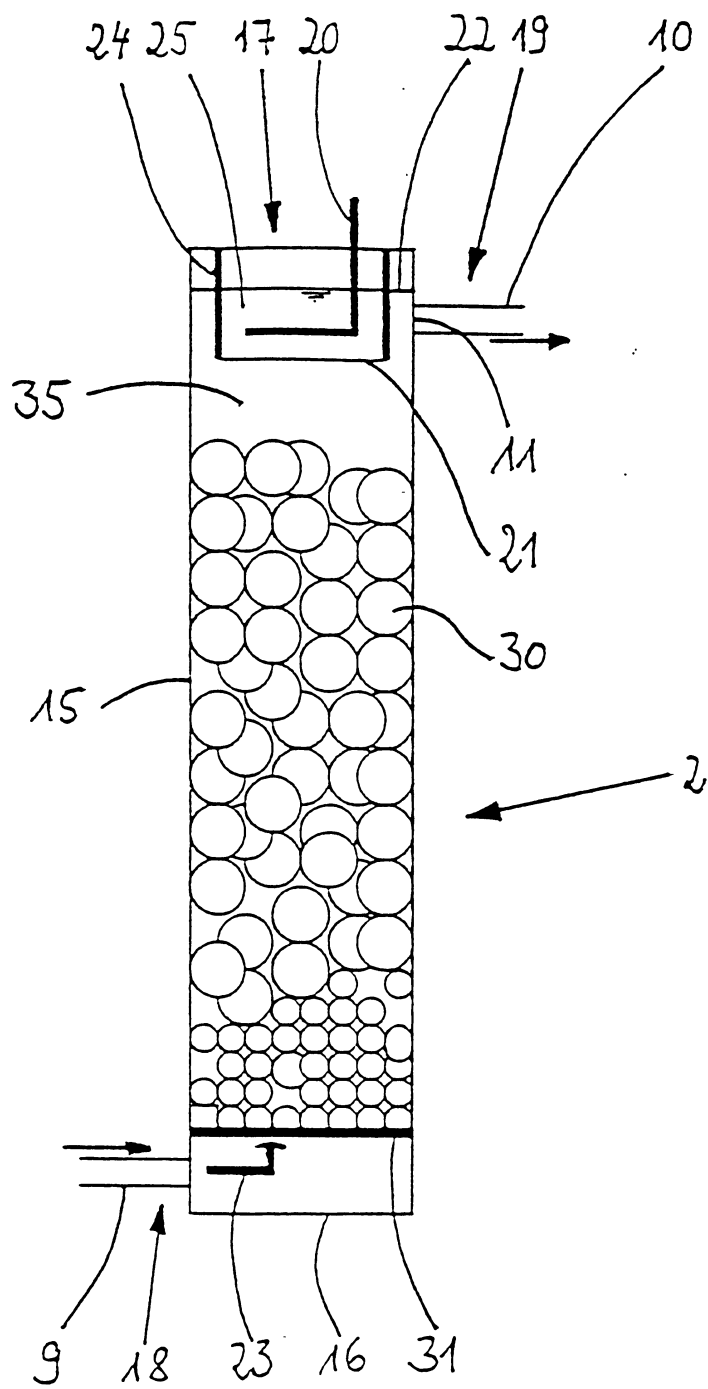


圖 2

圖式

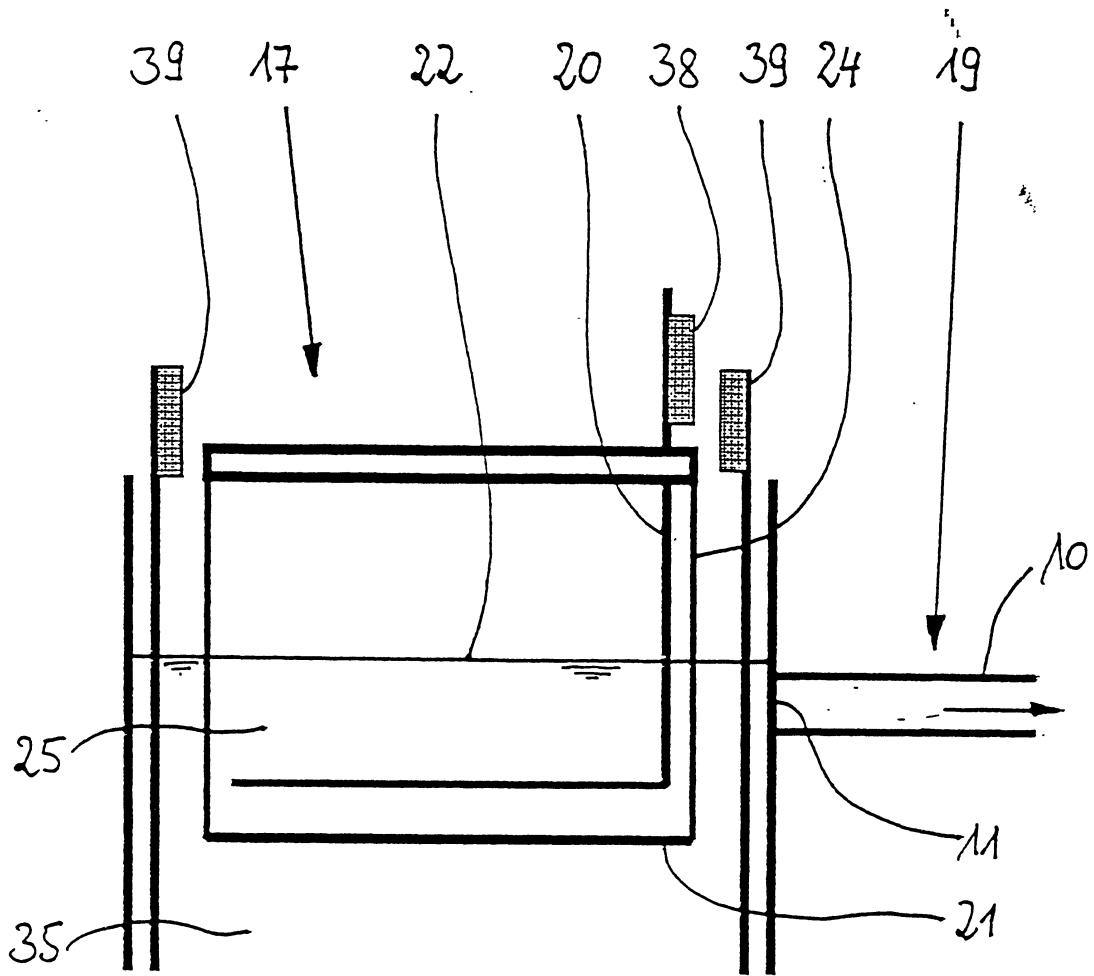


圖 3

圖式

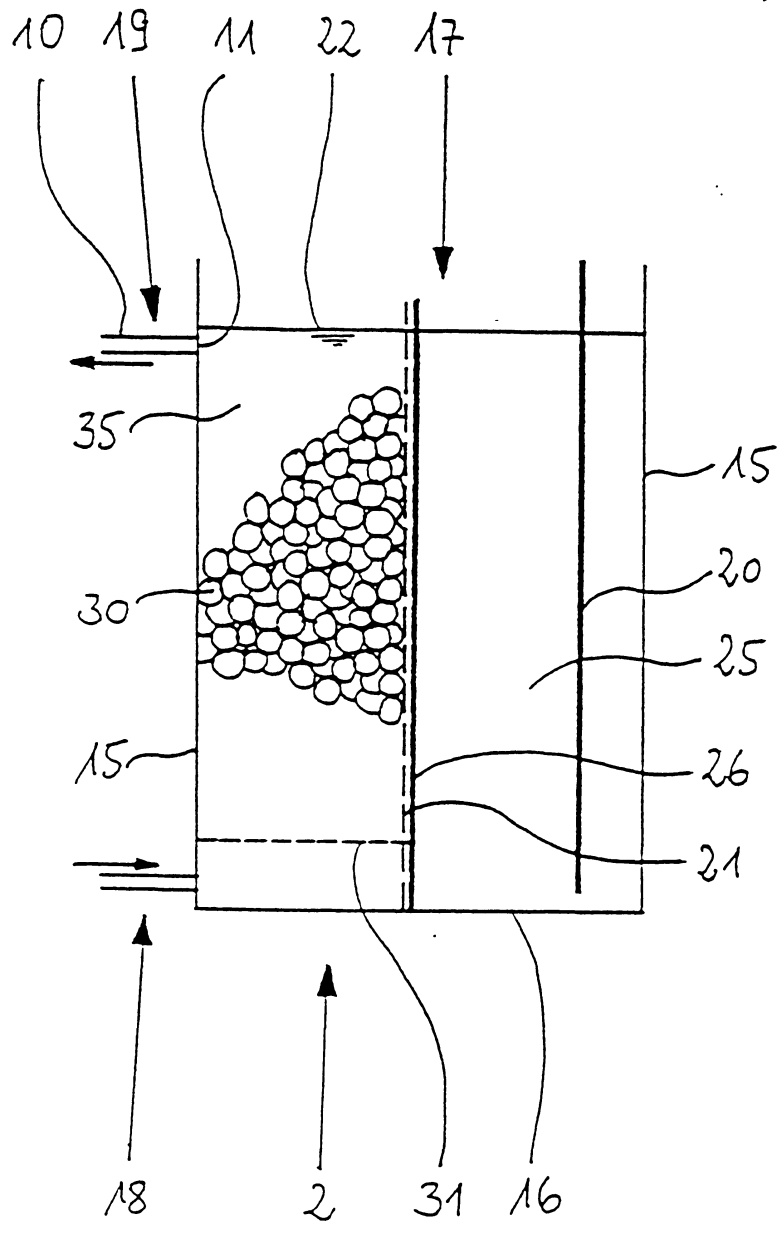


圖 4

公 告 本

修正
92年2月-6
補充

發明專利說明書 557332

中文說明書替換本(92年2月)

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：090104321 ※IPC分類：C25D 21/12

※申請日期：90.02.26.

壹、發明名稱

(中文) 調整電解液中金屬離子濃度之方法及裝置
(英文) METHOD AND DEVICE FOR REGULATING THE METAL ION
CONCENTRATION IN AN ELECTROLYTE FLUID

貳、發明人 (共 2 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 凱-珍斯 麥特賈特
(英文) KAI-JENS MATEJAT
住居所地址：(中文) 德國維里芬市拉莫威迪街 6 號
(英文)
國籍：(中文) 德國 (英文) GERMANY

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 德商德國艾托特克公司
(英文) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
住居所或營業所地址：(中文) 德國柏林市伊拉斯摩街 20 號
(英文)
國 籍：(中文) 德國 (英文) GERMANY
代表人：(中文) 1. 葛瑞格 法蘭克
2. 喬根 卡克 (英文) 1. GREGOR FRANK
2. JURGEN KRAKE

拾、申請專利範圍

1. 一種調整電解液中金屬離子濃度之方法，此電解液用於電鍍金屬且額外含可逆氧化還原系統之物質，其中至少一部份之電解液經至少一個輔助電解單元之處理，每一電解單元具有至少一個不可溶輔助電極及至少一個輔助陰極，其間藉施加電壓傳導電流，其中將被澱積金屬物(30)作為至少一個輔助陰極。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中圍繞輔助陽極(20)之陽極空間(25)及圍繞金屬片(30)之陰極空間(35)藉至少部份可通過離子之裝置(21)互相分離。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中以貴重金屬及/或混合氧化物活化之惰性金屬電極作為不可溶輔助陽極(20)。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該金屬物(30)以球之形式使用。
5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該金屬物(30)之表面對該至少一個輔助陽極(20)之表面的比例設定值至少為4:1。
6. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該輔助電解單元(2)設計為薄板金屬離子產生器且安排該至少一個輔助陽極(20)在該金屬片(30)之上。
7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該輔助電解單元(2)設計為金屬離子產生器且垂直分界劃分成陽極空間(25)及陰極空間(35)，安排該金屬片(30)在陰極空

- 間(35)及該至少一個輔助陽極(20)在陽極空間(25)中。
8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中電流透過一個篩狀電極(31)供給到該金屬片(30)。
 9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該至少部份離子可透過裝置(21)設計成液體可通過之編織布。
 10. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中使用一種離子交換膜作為離子可透過裝置(21)。
 11. 一種調整電解液中金屬離子濃度之裝置，該電解液用以電鍍金屬並額外含氧化及還原形式之電化學可逆氧化還原系統之物質，該裝置包括
 - a. 至少一個不可溶輔助陽極，
 - b. 至少一個輔助陰極及
 - c. 傳導該至少一個輔助陽極及該至少一個輔助陰極間之電流之至少一個電源供應器，其中該裝置包含輔助陰極，其係以澱積之金屬片(30)作成。
 12. 如申請專利範圍第11項之裝置，其中裝置(21)之限制條件為至少部份可透過離子，該裝置分離圍繞該輔助陽極(20)之陽極空間(25)與可充滿該金屬片(30)之陰極空間(35)。
 13. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其中該不可溶輔助陽極(20)為已由貴重金屬及/或混合氧化物活化之惰性金屬電極。
 14. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其中該金屬片(30)



- 為金屬球。
15. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其中該金屬片(30)之表面對該至少一個輔助陽極(20)之表面的比例等於至少4:1。
 16. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其中該裝置(2)設計成薄板金屬離子產生器且其中該至少一個輔助陽極(20)安排在含該金屬片(30)之空間上。
 17. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其中該裝置(2)垂直劃分成陽極空間(25)及陰極空間(35)，另一方面該金屬片(30)可充填在該陰極空間(35)中且該至少一個輔助陽極(20)安排在該陽極空間(25)中。
 18. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其中一種篩狀電極(31)安排在陰極空間(25)使該金屬片(30)透過此電極(31)接受電流。
 19. 如申請專利範圍第18項之裝置，其中該篩狀電極(31)安排在該陰極空間(35)之下方區域使該金屬片(30)可堆積在該電極上。
 20. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其中該至少部份離子可透過裝置(21)設計成液體可通過之編織布。
 21. 如申請專利範圍第11或12項之裝置，其中該至少部份離子可透過裝置(21)為一種離子交換膜。
 22. 如申請專利範圍第1或第2項之方法，其中該銅離子濃度是在一銅電鍍溶液中調整，該一電化可逆反應系統額外包含之物質是Fe(II)及Fe(III)之化合物。

23. 如申請專利範圍第11或第12項之裝置，其中該金屬離子濃度是一銅離子濃度，該電鍍液是銅鍍溶液及該一電化可逆反應系統額外包含之物質是Fe(II)及Fe(III)之化合物。