



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.²: G 01 B 15/02
C 23 C 3/00
C 23 F 1/08
C 25 D 21/12



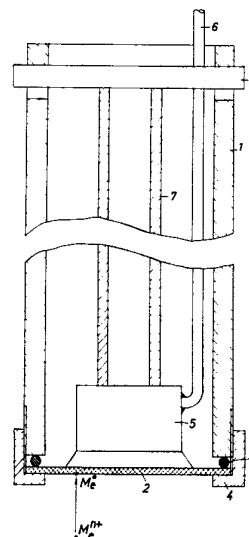
⑫ PATENTSCHRIFT A5

615 502

⑳① Gesuchsnummer:	2038/75	㉔③ Inhaber:	Kollmorgen Corporation, Glen Cove/NY (US)
㉔② Anmeldungsdatum:	19.02.1975		
㉔③ Priorität(en):	05.03.1974 DE 2410927	㉔② Erfinder:	Günther Herrmann, Nürnberg-Ebensee (DE)
㉔④ Patent erteilt:	31.01.1980		
㉔⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.01.1980	㉔④ Vertreter:	Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑤④ Verfahren zur Messung von Schichtdicken und/oder Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeiten bei stromlosen und galvanischen Abscheidungsvorgängen.

⑤⑦ Während des Schichtauf- bzw. -abbaues wird ein flüssigkeitsdichter Geber ins Bad getaucht. In einer Oeffnung des Gebers ist eine Probe (2) angebracht. Der dem Bad abgewandten Seite der Probe ist ein Messkopf (5) zugeordnet, der eine Strahlungsquelle, z.B. ein radioaktives Präparat, enthält. Mit Hilfe des Rückstreuvermögens der Probe kann nun die Schichtdicke und/oder die Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit gemessen werden, ohne den zu behandelnden Gegenstand aus dem Bad herauszunehmen.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Bestimmen der Schichtdicke und/oder Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit von auf geeigneten Unterlagen aus Badlösungen stromlos oder galvanisch hergestellten Schichten während des Schichtauf- bzw. -abbaues, dadurch gekennzeichnet, dass eine in der Badflüssigkeit befindliche Probe dem Abscheidungs- bzw. Abbauvorgang unterworfen wird, und dass die Dicke der auf der Probe befindlichen Schicht, während diese sich in der Badflüssigkeit befindet, kontinuierlich oder intermittierend mittels des Dickenbestimmungsverfahrens durch Messung des Rückstreuvermögens für eine zur Messung geeigneten Strahlung bestimmt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Messung der rückgestreuten Strahlung als Funktion der Zeit zur Bestimmung der Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit dient.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Messung der Intensität der rückgestreuten Strahlung während des Abscheidungs- bzw. Abbauvorganges dazu dient, das Erreichen einer vorgegebenen Schichtdicke anzuzeigen.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das der Schichtdicke zugeordnete Messsignal zur Unterbrechung des Abscheidungs- bzw. Abbauvorganges und/oder dem Entfernen der Ware aus der Badlösung benutzt wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das der Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit entsprechende Messergebnis, vorzugsweise gemeinsam mit anderen Messdaten, zur Steuerung des Abscheidungs- bzw. Abbauvorganges benutzt wird.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses zur Bestimmung von Schichtdicke und Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit von in ohne Stromzufuhr von aussen arbeitenden Badlösungen hergestellten Schichten dient.

7. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Probe eine Kunststoffolie bzw. ein solcher Film dient, dessen Oberfläche für die stromlose Metallabscheidung katalytisch sensibilisiert ist.

8. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Probe eine Folie bzw. ein Film aus Kunststoff dient, dessen der Badflüssigkeit ausgesetzte Oberfläche mit einer Schicht aus dem abzuscheidenden Metall überzogen ist.

9. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Probe aus dem gleichen Metall besteht, das aus der Badlösung abgeschieden wird.

10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff der gleich ist, aus dem die zu metallisierende Ware besteht.

11. Verfahren nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Ware und Probe in gleicher Weise für die stromlose Metallabscheidung katalysiert werden.

12. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses zur Bestimmung der Schichtdicke bzw. Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit in galvanischen Bädern dient, wobei die Probe aus Metall oder einem vorzugsweise metallisierten Kunststoffilm oder einer solchen Folie besteht, und die Probe elektrisch mit einer Stromquelle verbunden ist.

13. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Stromquelle jene dient, die zur Versorgung der Ware dient.

14. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Stromquelle eine stabilisierte Stromquelle dient.

15. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine besondere, der Probe zugeordnete Gegenelektrode benutzt wird.

16. Tauchgeber zum Ausführen des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieser aus einem Gehäuse aus hochsäure- und/oder alkalifestem Material, das zusammen mit einer zum Abschluss einer entsprechenden Öffnung im Gehäuse geeignet bemessenen und angebrachten Probe eine flüssigkeitsdichte Hülle bildet, und dass die Probe mit ihrer nicht mit der Badflüssigkeit in Kontakt kommenden Oberfläche einem im gleichen Gehäuse untergebrachten Messkopf zugewendet ist, der eine Strahlungsquelle und einen Empfänger für die von der Folie bzw. deren Belag rückgestreute Strahlungsenergie aufweist, und dass der Tauchgeber mit einer Signalleitung ausgestattet ist, die flüssigkeitsdicht angebracht ist und das vom Strahlungsempfänger gelieferte Signal dem zur Auswertung dienenden, ausserhalb der Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit angeordneten Messgerät zuführt.

17. Tauchgeber nach Patentanspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Probe eine Kunststoffolie bzw. ein solcher Film ist.

18. Tauchgeber nach Patentanspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Probe, die mit der Badflüssigkeit in Kontakt kommt, für die stromlose Metallabscheidung katalysiert ist.

19. Tauchgeber nach Patentanspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Probe, welche mit der Badflüssigkeit in Kontakt kommt, mit einer Metallschicht, vorzugsweise einer aus dem gleichen Metall, das aus der Badlösung abgeschieden wird, versehen ist.

20. Tauchgeber nach einem der Patentansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Probe aus einem Metallfilm bzw. einer Metallfolie oder aus einer vorzugsweise einseitig metallisierten Kunststoffolie besteht, und dass die Probe in elektrischen Kontakt mit einer Stromquelle ist.

21. Tauchgeber nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass dieser eine entsprechend zur Probe angeordnete Gegenelektrode trägt.

22. Tauchgeber nach einem der Patentansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Messkopf unter Vorspannung mit der der Innenseite des Gehäuses zugekehrten Probenoberfläche in Kontakt steht.

23. Tauchgeber nach einem der Patentansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Gehäuse aus hochsäure- und/oder alkalifestem Kunststoff besteht.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Einrichtung zum Messen der Schichtdicke und/oder der Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit stromlos oder galvanisch sich aufbauender bzw. abgeschiedener Schichten auf Unterlagen aus einer Badlösung während des Auf- bzw. Abbaus.

Neben der Bestimmung der Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit während des Abscheidungs- bzw. Auflösungsbetriebes ist auch die Erfassung von Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeitsänderungen und deren Auswertung für die Steuerung des Abscheidungs- bzw. Auflösungs- bzw. Abbauvorganges möglich.

Die unmittelbare und zuverlässige Messung der gebildeten Schichtdicke am im Abscheidungs- bzw. Auflösungsbad befindlichen Gegenstand ist deshalb erwünscht, weil praktisch nur so vorgegebene Schichtdicken verlässlich erreicht und einwandfrei gesteuert werden können. Für zahlreiche Anwendungsfälle stromlos oder galvanisch überzogener Gegenstände ist der Aufbau einer Schicht von bestimmter, vorgegebener Dicke von hoher Wichtigkeit. Ein Unterschreiten der Schicht-

dicke führt zu Funktionsstörungen, beispielsweise zu ungenügendem Korrosionsschutz bzw. zu mangelhaften elektrischen Eigenschaften und damit zur Ausschussbildung. Der Aufbau von Schichten mit Dicken, die grösser als vorgeschrieben sind, kann gleichfalls zu Ausschussprodukten, beispielsweise aus mechanischen Toleranzgründen, führen. Vor allem wird durch den Aufbau unnütz dicker Schichten der Abscheidungsprozess verlängert und der Verbrauch an zum Schichtaufbau benutzten, kostspieligem Material erhöht. Beide Tatbestände bewirken eine Verschlechterung der Wirtschaftlichkeit. Die durch den Aufbau von übermässigen Schichten bewirkten Kosten können beispielsweise beim Herstellen von Goldauflagen beträchtlichen Umfang annehmen. Goldschichten werden in der modernen Elektroindustrie in grossem Umfang als Kontaktmaterial benutzt. Um gutes Kontaktverhalten sicherzustellen, sollte eine bestimmte, vorgeschriebene Schichtdicke nicht unterschritten werden. Nach bisher bekannten Verfahren ist es nur möglich, die Schichtdicke der Goldauflagen auf Gegenständen mit hoher Genauigkeit zu messen, sobald diese aus dem Bad entnommen sind. Schon allein die Notwendigkeit, den Gegenstand bei ungenügender Dicke wieder in die Badlösung zu bringen und den Abscheidungsprozess fortzusetzen, bewirkt indessen eine wesentliche Verfahrenskomplikation und Verschlechterung der Wirtschaftlichkeit. Für galvanische Abscheidungsverfahren ist es bereits bekannt, die Strommenge zur Bestimmung der Menge an abgeschiedenem Metall zu benutzen. Hierbei wird jedoch lediglich die Gesamtmenge des abgeschiedenen Metalles bestimmt. Die Geometrie der im Abscheidungsbad befindlichen Gegenstände und deren Beeinflussung durch benachbarte Gegenstände und durch Galvanisierhilfen (sog. Stromdiebe) macht eine solche Messung jedoch von zweifelhaftem Wert zur Bestimmung der tatsächlich erhaltenen Schichtdicke an einem bestimmten Ort im Abscheidungsbad.

Für die stromlose Metallabscheidung besteht nicht einmal diese, an sich wenig befriedigende Möglichkeit zur Bestimmung der Schichtdicke, ehe der betreffende Gegenstand aus der Badlösung entnommen wird. Auch hier aber ist es aus Wirtschaftlichkeits- ebenso wie aus Qualitätsgründen ausserordentlich erwünscht, die Dicke der gebildeten Schicht zu kennen, bevor der beschichtete Gegenstand aus der Badlösung genommen wird.

Ein weiterer, unter Umständen beim Herstellen von Metallüberzügen auftretender Nachteil besteht darin, dass die Oberfläche ausserhalb der Badlösung schon nach kurzer Zeit passiviert, so dass sie nach einem Dickenmessgang üblicher Art reaktiviert werden muss, falls die Metallisierung fortgesetzt werden muss.

Bei der Ausführung des Beschichtungsvorganges, beispielsweise bei der Metallisierung mittels autokatalytischer, ohne äussere Stromzufuhr arbeitender Badlösungen, ist es für die optimale Führung des Abscheidungsprozesses sowie für das Erkennen von Störungen erwünscht, die Abscheidungs- geschwindigkeit sowie deren Veränderungen messtechnisch zu erfassen und dauernd oder zu bestimmten Zeiten zu beobachten bzw. auszuwerten.

Auch für galvanische Beschichtungen ist die Messung der Abscheidungs- geschwindigkeit während des Abscheidungs- vorganges erwünscht.

Nach der vorliegenden Erfindung lässt sich die Messung der Schichtdicke während des Abscheidungsprozesses in der Badlösung mittels einer in der Abscheidungsbadlösung angebrachten Tauchgebereinrichtung bewerkstelligen, die an beliebiger Stelle des Abscheidungs- bades angebracht werden kann, und die aus einem Gehäuse besteht, das zur Halterung einer Probe dient, deren der Badlösung zugekehrte Oberfläche beschichtet wird, wobei die Dicke der gebildeten Schicht mittels des an sich bekannten Rückstreu- mess-

verfahrens bestimmt wird. Hierzu wird die z. B. von einem geeigneten, radioaktiven Präparat ausgesandte Schicht reflektiert. Die Menge der reflektierten Strahlung ist ein Mass für die Schichtdicke im Moment der Messung; die zeitliche Änderung der reflektierten Strahlung entspricht der zeitlichen Änderung der Schichtdicke während des Abscheidungs- vorganges und damit der Abscheidungs- geschwindigkeit. Wert und Änderung der Abscheidungs- geschwindigkeit geben Auskunft über Badarbeit bzw. auftretende Störungen desselben.

Die Erfindung besteht demnach darin, dass eine in der Badlösung befindliche Probe dem Abscheidungs- bzw. Abbauvorgang unterworfen wird, und dass die Dicke der auf der Probe befindlichen Schicht, während diese sich in der Badlösung befindet, kontinuierlich oder intermittierend mittels des Dickenbestimmungsverfahrens durch Messung des Rückstreuvermögens für eine zur Messung geeigneten Strahlung bestimmt wird.

Besteht die Probe aus dem Material des zu beschichtenden Gegenstandes, so entspricht die Dicke der aufgebauten Schicht auf Probe und Gegenstand einander direkt. Wird ein unterschiedliches Probematerial benutzt, so besteht zwischen Messwert und auf dem Gegenstand ausgebildeter Schicht ein einfacher Zusammenhang. Als Beispiel für den letzteren Fall sei die stromlose Metallisierung benutzt. Besteht die Oberfläche des zu metallisierenden Gegenstandes und der Probe aus dem gleichen Material, und ist sie in gleicher Weise für die stromlose Metallabscheidung aktiviert, so entspricht das Abscheidungsverhalten auf Probe und Gegenstand einander direkt. Wird hingegen beispielsweise als Probematerial ein bereits mit einer Schicht des abzuscheidenden Metalles versehener Kunststoffträger benutzt, während der zu metallisierende Gegenstand eine nach dem einen oder dem anderen Verfahren für die stromlose Metallabscheidung katalysierte Kunststoffoberfläche besitzt, so ergibt sich während der Zeitspanne bis zum Ausbilden eines geschlossenen Metallfilmes eine einer einfachen Funktion entsprechende Zuordnung von Messwert und Schichtdicke bzw. Abscheidungs- geschwindigkeit auf dem Gegenstand. Der Verlauf dieser Funktion hängt ab von der und ist eindeutig festgelegt durch die zur Katalysierung der Oberfläche benutzte Vorbehandlung.

Die Messeinrichtung kann vorteilhaft auch zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von zu beschichtenden Oberflächen dienen. Ansprungszeit (also die Initialperiode bis zum Einsetzen der Metallabscheidung) ebenso wie Abscheidungs- geschwindigkeit als Funktion der katalytischen Aktivität bis zum Aufbau eines geschlossenen Metallfilmes sind geeignete Messwerte hierfür und können in einfacher Weise bestimmt werden.

Ebenso ist es möglich, bestimmte Parameter der abgeschiedenen Metallschicht, wie beispielsweise deren Dicke, aus der Messung von Schichtdicke und Abscheidungs- geschwindigkeit, insbesondere während der Zeitspanne bis zum Ausbilden des geschlossenen Metallfilmes, mit der Einrichtung nach der Erfindung in einfacher Weise zu bestimmen.

Im folgenden soll die erfindungsgemässe Messeinrichtung anhand der in der Figur dargestellten Ausführungsform näher erläutert werden.

Die Messeinrichtung besteht aus dem in Abbildung 1 in einer beispielsweise Ausführung dargestellten Tauchgeber und aus einem für die Durchführung des Rückstreu- messverfahrens üblichen Messgerät.

Das Gehäuse 1 des Tauchgebers besteht aus geeignetem säure- und/oder alkalibeständigem Kunststoff. Vorteilhafterweise wird ein solcher mit möglichst glatter, porenfreier Oberfläche gewählt, um so auch bei Benutzung in stromlos arbeitenden Bädern eine Abscheidung auf dem Gehäuse weitgehend zu vermeiden. Weiterhin muss notwendig dafür gesorgt werden, dass aus Kunststoffmaterial keine Verunreinigungen

in die Badlösung abgegeben werden, da dies in jedem Fall zur Messwertverfälschung und in bestimmten Fällen zur unzulässigen Beeinflussung des Badverhaltens führen würde.

Die Probe 2 besteht aus einer Trägerfolie, im Beispiel aus einer Kreisscheibe aus Mylar, welche in bekannter Weise, beispielsweise durch Behandeln mit einer Lösung eines Zinn-(II)Palladium(II)Chlorid-Komplexes für die stromlose Metallabscheidung katalytisch sensibilisiert ist.

In einer anderen Ausführungsform des Tauchgebers nach der Erfindung besteht die Probe 2 aus einer Trägerfolie, welche mit einem dünnen Film des Abscheidungsmetalles, beispielsweise mit einem solchen aus Kupfer, einseitig überzogen ist.

Die Probe wird mittels eines O-Ringes 3 und einer Überwurfmutter 4 am Gehäuse flüssigkeitsdicht angebracht.

Im Inneren des Gehäuses 1 befindet sich der Messkopf 5, der vorteilhafterweise, wie in der Abbildung dargestellt, direkt auf der Innenseite der Probe unter Vorspannung aufliegt. Hierdurch wird erreicht, dass auch bei Bewegung des Tauchkörpers in der Badflüssigkeit bzw. bei starker Strömung usw. der Kontakt und definierte Abstand nicht verloren gehen.

Im Inneren des Messkopfes 5 befindet sich die Strahlenquelle in Form eines Radionuklids und ein Geiger-Müller-Zählrohr zur Bestimmung der Intensität der rückgestreuten Strahlung; beides ist in Abbildung 1 nicht dargestellt.

Vom Messkopf 5 führt die Signalleitung 6 zum gleichfalls nicht dargestellten Messgerät.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird der Tauchgeber in die Badlösung getaucht und verbleibt in dieser während des Aufbringens der Schicht auf den zu beschichtenden Gegenstand. Die Ausführung nach der Figur ist zur Benutzung in stromlosen Metallisierungsbädern vorgesehen.

Das vom Zählrohr gelieferte Signal entspricht dabei zu jeder Zeit der Schichtdicke des auf der Probenaussenfläche abgeschiedenen Metallbelages; aus der zeitlichen Änderung des der Schichtdicke proportionalen Messwertes kann die Abscheidungsgeschwindigkeit abgeleitet werden. Diese kann beispielsweise beim elektrochemischen oder chemischen Schichtabbau einen negativen Wert annehmen.

Das im Messgerät ausgewertete Signal kann, beispielsweise über einen Schreiber, zur visuellen Beurteilung des Abscheidungsvorganges und manuellen Beeinflussung desselben benutzt werden. Das Erreichen einer vorgegebenen Schichtdicke kann — nach Eichung des Gerätes — einfach und verlässlich festgestellt und damit die Badzeit optimal gestaltet

werden, nämlich so, dass weder ungenügende noch unerwünscht grosse Schichtdicken aufgebracht werden.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens kann das Signal und seine Ableitung nach der Zeit, die der Abscheidungsgeschwindigkeit entspricht, dazu benutzt werden, um gemeinsam mit anderen Messwerten wie Konzentration der Badbestandteile, Temperatur usw. zur automatischen Badsteuerung und/oder Bestimmung der Badverweilzeit benutzt werden.

Für die Messung in galvanisch arbeitenden Bädern mag ein Tauchgeber ähnlich der Figur dienen, wobei jedoch die Probe aus einer Metallfolie bzw. einer aussen metallisierten Kunststoffolie besteht und mit dem entsprechenden Pol einer Stromquelle verbunden ist. Die Polarität richtet sich dabei nach der Aufgabenstellung, nämlich ob galvanisch eine Schicht abgebaut wird oder ob es sich um einen galvanischen Metallabbauvorgang handelt.

Als Stromquelle kann entweder die gleiche dienen, die zum galvanischen Metallisieren usw. der Ware dient, oder aber es kann eine separate, beispielsweise eine besonders stabilisierte Stromquelle benutzt werden.

In einer anderen Ausführungsform des Tauchgebers enthält dieser neben der Probe auch eine Gegenelektrode.

Für die Messung elektrophoretischer Schichtbildung kann das erfindungsgemässe Verfahren in geeigneten Fällen gleichfalls mit Erfolg benutzt werden.

Ein Beispiel der Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens auf die Überwachung des chemischen Schichtabbaus stellt seine Benutzung bei Ätzverfahren, insbesondere solchen zum Herstellen von Ätzbildern genau vorgegebener Ätztiefe, dar.

Die Auswahl des Radionuklides hängt von der Messaufgabe ab. Um in stromlos arbeitenden Verkupferungsbädern geringer Abscheidungsgeschwindigkeit das Initialverhalten (Ansprungsverhalten) und die Abscheidungsgeschwindigkeit zu messen, kann z. B. ein Nuklid benutzt werden, dessen Messbereich im benutzten Messkopf von 1 bis 10 μm reicht; ein solches mag auch zur Bestimmung dünner Schichtdicken dienen.

Für die Messung in schnellen Bädern bzw. von grösseren Schichtdicken mag vorteilhaft ein Nuklid mit einem Bereich von 5 bis 100 μm dienen; für Gesamtschichtdickenmessungen, insbesondere bei dickeren aufzubauenden Schichten, wird der Messbereich in der Regel zwischen 20 und 400 μm liegen.

