[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C23C 18/16

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813582.2

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1232677C

[22] 申请日 2002.6.17 [21] 申请号 02813582.2
[30] 优先权
[32] 2001. 7. 3 [33] DE [31] 10132478.2
[86] 国际申请 PCT/EP2002/006654 2002.6.17
[87] 国际公布 WO2003/004725 英 2003.1.16
[85] 进入国家阶段日期 2004.1.5
[71] 专利权人 埃托特克德国有限公司
地址 德国柏林
[72] 发明人 托马斯·贝克
汉斯－于尔根·施赖埃尔
斯文·兰普雷希特 罗尔夫·舍德尔
凯－延斯·马特杰特
审查员 彭 斌

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 电镀液的再生方法

[57] 摘要

本发明涉及一种沉积金属层的方法及含高氧化态金属离子的溶液的再生方法。 为了再生由金属沉积所消耗的锡电镀液的锡离子，在现有技术中已知将电镀液带至金属锡上以导致锡(II)离子形成。然而，因此包含于再生浴中的锡量缓慢并连续地增加。 对此问题的解决方式是使用电解再生电池，其提供至少一个辅助阴极及至少一个辅助阳极。用于再生的锡从溶液中被电解沉积到电解再生电池中的至少一个辅助阴极上。 将该溶液带至用于再生的锡上，以减少锡(IV)离子形成锡(II)离子。

ISSN1008-4274

1．一种沉积金属层的方法，其包括以下的方法步骤：

a．制备含有低氧化态金属离子的金属电镀浴；

b．从金属电镀浴中沉积金属层至工件上；

c．使金属电镀浴与用于再生的金属接触，还原金属电镀浴中所含的高氧化态金属离子为低氧化态金属离子，

其中提供一个包括至少一个辅助阴极及至少一个辅助阳极的电解再生电池，并且用于再生的金属由金属电镀浴电解沉积到至少一个辅助阴极上。

2．如权利要求 1 的方法，其中所述方法用于沉积含锡层，而且所述低氧化态金属离子为 Sn（II）离子，所述高氧化态金属离子为 Sn（IV）离子，并且所述金属为金属锡。

3．如权利要求 1 或 2 的方法，其中所述至少一个辅助阴极是由铜或铜合金制成。

4．如权利要求 1 或 2 的方法，其中所述至少一个辅助阴极是由惰性材料制成。

5．如权利要求 4 的方法，其中所述至少一个辅助阴极是由镀铂钛制成。

6．如权利要求 1 或 2 的方法，其中所述金属是以氧化皮的形式通过调整阴极电流密度而沉积在所述至少一个辅助阴极上。

7．如权利要求 1 或 2 的方法，其中沉积在所述至少一个辅助阴极上的金属被机械除去，并且在除去之后，其中该金属与金属电镀浴接触，还原金属电镀浴中所含的高氧化态金属离子为低氧化态金属离子。

8．如权利要求 1 或 2 的方法，其中所述至少一个辅助阳极与围绕所述至少一个辅助阴极的空间通过膜分隔。

9．如权利要求 8 的方法，其中配置所述膜使得金属离子不可透过该膜。

10．如权利要求 8 的方法，其中所述膜为阴离子交换膜或单选择性离子交换膜。

11．如权利要求 8 的方法，其中提供酸到围绕所述至少一个辅助阴极的空间。

12．如权利要求 1 或 2 的方法，其中含待沉积金属的至少一个电极与金属电镀浴接触，并且该至少一个电极相对于至少另一个电极被阳极极化，使得该含待沉积金属的至少一个电极至少部分溶解。

13．如权利要求 1 或 2 的方法，其中所述工件以水平的方向经由用来沉积金属层的涂覆室来运送。

14．一种再生含高氧化态金属离子的溶液的方法，在该方法中，该溶液与用于再生的金属接触，还原高氧化态金属离子为低氧化态金属离子，

其中提供一个包括至少一个辅助阴极及至少一个辅助阳极的电

解再生电池，并且用于再生的金属由溶液中电解沉积到至少一个辅助阴极上。

15．如权利要求 14 的方法，其中所述方法用于再生含锡溶液，而且低氧化态金属离子为 Sn（II）离子，高氧化态金属离子为 Sn（IV）离子，并且所述金属为金属锡。

电镀液的再生方法

技术领域

本发明涉及一种沉积金属层、更具体而言为含锡层的方法，该方法尤其用于制造印刷电路板及其他电路载体；并涉及一种含高氧化态金属离子、更具体为 Sn（IV）离子的溶液的再生方法。该电镀方法主要用于可焊层及抗蚀刻层的生产及通过将锡层胶结到由铜制成的导电图的沉积、更具体在印刷电路板的内层上，以便将所述内层连结在一起。

背景技术

对制造印刷电路板而言，锡及锡合金层，更具体为锡－铅涂层，被沉积在铜表面，用于不同的目的。

在一方面，锡－铅合金涂层在印刷电路板上、于电子组成零件被焊接处用做焊接垫。在此情况下，该层被局部地沉积在其中铅或其他组成零件的连接元件被电子连接到铜表面的那些区域。于铜表面上形成焊接区域之后，组件被固定在其被粘结处的焊接垫上。接着，焊接在烘箱中被再熔化，以容许形成电子互相连接。

锡层也可用做抗蚀刻层，例如：在印刷电路板的表面上形成金属图案。为此目的，导电图的负像首先可借助光致图案抗蚀剂（photo-patternable resist)在铜表面形成。然后，锡或锡－铅合金层被沉积在抗蚀层的沟道中。在除去抗蚀剂之后，裸铜可通过蚀刻除去，使得在印刷电路板的表面上只有电路的痕迹及所有其他金属图案，其留在锡或锡－铅合金层之下。

再者，锡层也被用做多层电路板的内层铜表面与介电区域（通常

为树脂的玻璃纤维增强层）之间的中间层，为了提供铜区域与电介质的紧密结合，在为了达到铜及树脂之间足够结合强度的挤压之前，需要使铜表面粗糙化。为此，目前表面以所谓的黑氧化物处理而被表面地氧化。然而，由此形成的氧化物层不足以抗酸，使得在钻孔 PCB 材料的过程中被切割的内层，被从 PCB 材料的树脂分层，形成分层。当锡层被用来取代黑氧化物层时，避免了此问题，为了生产，锡层通过胶结到电路痕迹的铜表面而被直接沉积。在后处理中，如果需要，在内层通过热及压力作用被压在一起之前，进一步的胶结化合物被涂覆到锡层（例如：脲基硅烷及二硅烷交联剂的混合物（EP 0545216A2））。

而在所提及的第二个用途中，当无电子隔离金属区域必须被锡电镀时，锡或锡－铅合金层可分别被电解地沉积，在第一及最后提及的情况下，锡不通过电解方法沉积，因为金属电镀的铜区域通常是互相电隔离的，使得其不能建立电接触。为此理由，所谓的胶结浴随即用于锡电镀。

在 US 4,715,894 中公开了此类的电镀浴。除了 Sn(II)化合物之外，此浴也包含硫脲化合物及脲化合物，根据 EP 0 545 216 A2，硫脲、脲及其衍生物也可用做替代物。再者，根据 US 4,715,894 的溶液也包含络合剂、还原剂及酸。因此，所用的 Sn(II)化合物是例如 $SnSO_4$。根据 EP 0 545 216 A2，该浴包含无机（矿物）酸的 Sn(II)化合物，例如：含硫、磷及卤素的酸化合物；或有机酸化合物，例如：甲酸 Sn(II)及乙酸 Sn(II)。根据 EP 0 545 216 A2，优选含硫的酸的 Sn(II)盐，即：硫酸或氨基磺酸的盐。再者，该浴也可包含碱金属锡酸盐，如：锡酸纳或锡酸钾。此外，在最简单的情况下，硫脲及脲化合物分别是硫脲及脲的未经取代衍生物，根据 EP 0 545 216 A2，当锡被沉积时，在铜表面上形成与硫脲络合的 Cu(I)离子。同时，金属锡通过 Sn(II)离子的还原而沉积，在此反应中，铜被溶解，同时在铜表面上形成锡涂层。

EP 0 545 216 A2 公开了 Cu(I)硫脲络合物富含于溶液中。当来自

空气的氧气被带到溶液时，Sn（IV）离子也经由 Sn(II)离子的氧化而富含于溶液中。然而，当印刷电路板只浸入溶液中做处理时，Cu(I)硫脲络合物及 Sn（IV）离子的浓度不超过固定的浓度值，因为该浴溶液永远地被电路板排出，并且被带来的水稀释。然而如果该浴流体以喷嘴的方式被喷雾到铜表面，相对于该浴体积的物质循环速率是相当高的。在这些情况下，Cu（I）硫脲络合物的浓度增加到其达到溶解度限制的程度，并且该络合物沉淀为沉积物。沉积物堵塞喷嘴并且导致在设备的可移动机械零件上的问题，在电镀浴中，当空气通过喷淋浴溶液到印刷电路板上而以更大份量被带到浴溶液中时，Sn（IV）化合物也通过 Sn(II)离子经由来自空气的氧气的氧化而渐增地形成。

为了减少这些问题，于所提及的文献中公开了以下规定：为了减少 Cu(I)硫脲络合物的浓度，将电镀浴的溶液的一部分从处理容器中带到另一个槽中，在其中其被留置到冷却，使得大部份的络合物沉淀并且因此被分离。然后将现在大致无络合物的溶液送到处理容器中。为了进一步降低在电镀液中的 Sn（IV）离子浓度，提供用于电镀液的储槽，其包含金属锡。将包含于该储槽中的溶液喷洒到铜表面上，Sn（II）离子被根据以下反应式（1）还原，并且金属铜同时根据下述反应式(2)氧化，形成 Cu(I)离子。与硫脲或其衍生物的络合物分别因此形成。同时，经由带到溶液中的氧气，部份的 Sn（II）离子根据以下反应式（3）氧化，形成 Sn（IV）离子。经喷洒的溶液接着被送到储槽中。在该处，根据以下反应式（4），Sn（IV）离子与金属锡反应，形成双倍量的 Sn（II）离子。

然而，EP 0 545 216 A2 中公开的再生锡电镀胶结浴的方法证明了导致包含于溶液中的锡浓度连续地升高。因此，在溶液中 Sn（II）离子的浓度必须进行永久的分析控制。这在制造条件下通常不可能，并通常容易导致浓度大大地变化。其结果是：锡的沉积会变成不可控制。此为不可接受的。克服此问题的一个方法牵涉到 Sn（II）离子的浓度

的自动监测，并且当预先测量范围的参考值超过或未达到时，分别容许或排除储槽中电镀液与金属锡之间的接触。此为非常复杂的并且需要相当复杂的装置。

发明内容

因此本发明的一个目的是克服所提及的问题，并且提供容许通过胶结来锡电镀铜表面的方法，而无 Sn（II）离子含量变化影响锡的沉积。目标在于使其可能，而不使用复杂的装置。

对此目的一个解决方案是权利要求 1 的电镀方法及权利要求 14 的再生方法。本发明的优选实施方案在从属权利要求中指出。

根据本发明的电镀方法用来产生金属层，更具体为含锡层，并且优选为纯锡层。该方法也可用来沉积由锡合金构成的层。其包括以下的方法步骤：

a. 提供金属电镀浴，更具体为锡电镀浴；包含在低氧化态金属离子，更具体为 Sn（II）离子；

b. 从金属电镀浴沉积金属层到工件上；

c. 提供一种电解再生电池，其包含至少一个辅助阴极及至少一个辅助阳极；

d. 在电解再生电池中，从金属电镀浴电解沉积用于再生的金属到至少一个辅助阴极上，该金属更具体为金属锡；

e. 将金属电镀浴与用于再生的金属接触，以便还原包含于金属电镀浴中的高氧化态金属离子、具体为 Sn（IV）离子，成为低氧化态金属离子、更具体为 Sn（II）离子。

本发明的再生方法用于再生含高氧化态金属离子、更具体为 Sn（IV）离子的溶液，以便还原高氧化态金属离子，成为低氧化态金属离子，更具体为 Sn（II）离子。此包含以下的方法步骤：

a. 提供一种电解再生电池，其包含至少一个辅助阴极及至少一

个辅助阳极；

b. 在电解再生电池中，从溶液中电解沉积用于再生的金属、更具体为金属锡到至少一个辅助阴极上；

c. 将溶液与用于再生的金属接触，以便还原高氧化态金属离子、更具体为 Sn（IV）离子，成为低氧化态金属离子、更具体为 Sn（II）离子。

当此后的含锡层、锡电镀浴或锡电镀液、金属锡、Sn（II）离子、Sn（IV）离子及锡电极或含锡电极分别被提及时，此也应一般地施用并替代为金属层、金属电镀浴、金属、低氧化态金属离子、高氧化态金属离子、金属电极或含金属电极。

本发明的方法可更具体地使用还原剂而应用于锡或锡合金的无电沉积，用于电解沉积锡及锡合金、和通过锡或锡合金胶结的沉积。

通过胶结的沉积方法，该方法是指待沉积的金属从基材金属中获得用于还原到氧化态为零的所需电子，该基材金属同时氧化并且优选因此被溶解。

本发明的方法更具体是用来以含锡层涂覆铜表面到印刷电路板或其他电路载体上。

在 EP 0 545 216 A2 叙述的方法中，金属锡被添加至包含于储槽中的电镀液里，以便将 Sn（IV）离子转化成 Sn（II）离子。与之相比，本发明的方法用于再生的金属锡是从锡电镀浴当中以电镀产生，因此本发明的方法避免包含于电镀浴中的 Sn（II）离子浓度变化。此可被解释如下：

当锡从无电、胶结或电解锡浴中沉积时，发生以下反应

$Sn^{2+}+2e^{-}$------>2 Sn (1)

在电极沉积中，电子是源自外部来源的电流，并且经由阴极传到 Sn（II）离子上。在无电锡电镀的情况下，沉积金属所需要的电子由还原剂提供。在通过胶结的沉积中，电子是源自溶解基材金属。在现

在的情况下为铜，在其上锡被沉积：

$2Cu\text{----------}>2Cu^{+}+2e^{-}$ (2)

在一个干扰副反应中，Sn（II）离子在这些浴经由来自空气的氧气而氧化，形成 Sn（IV）离子：

$Sn^{2+}+1/2O_2+H_2O\text{--------}>Sn^{4+}+2OH^{-}$ (3)

所形成的 Sn（IV）离子趋向于沉淀锡石（SnO_2）。与其相关的问题是，尤其用来传送电镀液到铜表面的喷嘴会堵塞，并且在加工设备中可移动零件的功能会被损害，或该零件甚至被沉淀固体物质所损害。再者，Sn（IV）离子也具有不利的性质：根据反应式（1）新鲜沉积的锡层，被根据在以下提出的反应式（4）的 Sn（IV）离子所攻击，使得其再被溶解，至少是一部分。

在电镀液与金属锡接触中，包含于溶液中的 Sn（IV）离子，根据对此反应提出的以下反应式还原成 Sn（II）离子，金属锡被溶解于该过程中互成比例（comproportionation）：

$Sn^{4+}+Sn\text{ --------}>2\ Sn^{2+}$ (4)

此意为对所形成的每一个 Sn（IV）离子而言，形成两个 Sn（II）离子，其结果为：当使用根据 EP 0 545 216 A2 的再生方法时，包含于电镀液中的锡浓度逐渐增加。

在进行本发明的方法中，对照之下，用来还原 Sn（IV）离子的金属锡是经由电解沉积，源自锡电镀液。其结果为：该浴的锡平衡不被根据反应式（4）的再生所干扰。用于再生的金属锡也根据反应式（1）从 Sn（II）离子形成，并且因此 Sn（II）的浓度首先通过电解沉积降低，经由此反应(1)及副反应(3)所消耗的 Sn（II）离子，再通过再生反应（4）产生。因此 Sn（II）离子含量维持恒定。

因此本发明的方法容许避免由 Sn（IV）离子形成所造成的有害后果，并且同时从 Sn（IV）离子再生 Sn（II）离子，而无复杂的装置及分析支出。

具体实施方式

电镀液基本上包含至少一种 Sn（II）化合物、至少一种来自以下组中的化合物：硫脲、脲及其衍生物，以及包含至少一种酸。如果锡合金被沉积，溶液额外包含至少一种被另外沉积的金属盐，例如：一种或多种镍、铅、汞和/或金的盐。再者，锡电镀液也可包含络合剂、还原剂及其他组份，例如：用来控制沉积及用来确保电镀液对分解稳定的稳定剂，以及表面活性剂。通常，该溶液是含水的，即包含于溶液中的溶剂由至少 50 体积%的水组成。其也可包含有机溶剂，例如：醇及醚酯。

Sn（II）化合物优选为无机（矿物）酸的 Sn（II）盐，例如：包含硫、磷和/或卤素的酸；然而卤化氢必须避免，因为其腐蚀的作用及其趋向加入卤化锡到沉积锡中。再者，Sn（II）化合物也可为有机酸的 Sn（II）盐，例如：甲酸 Sn（II）、乙酸 Sn（II）及其同系物和芳香酸的盐，更具体为苯甲酸 Sn（II），优选的盐为含硫的酸的 Sn（II）盐，即：硫酸及氨基磺酸的盐（$SnSO_4$ 及 $Sn(OSO_2NH_2)_2$）。该溶液还可包含碱金属锡酸盐，如：锡酸钠或锡酸钾。

如果锡合金被沉积，锡电镀液另外包含至少一种其他合金金属的化合物，例如：镍、铅、汞和/或金的盐；这些盐的阴离子可与用于锡盐的那些相同。

关于 Sn(II)化合物及其他合金金属的化合物，参考 US 4,715,894。其中所公开的化合物在此并入本文为参考。

包含在锡电镀液中的酸优选为矿物酸，但也可以是有机酸，该酸的阴离子通常与锡盐的阴离子相同，如果必需，与其他合金金属的盐的阴离子相同。

所用的硫脲及脲更具体为未经取代的衍生物（硫脲、脲），该溶液通常只包含硫脲和 / 或其衍生物，US 4,715,894 号公开了硫脲及脲的适当衍生物。其中公开的衍生物在此并入本文作为参考。

锡电镀液也可包含络合剂，在 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology，第三版，第 5 册，339－368 页中指出的那些特别适合。其中公开的络合剂并入本文作为参考。更具体地，可使用氨基羧酸及羟基羧酸。其中公开的络合剂在此并入本文作为参考。

溶液也可包含还原剂、醛，例如：更具体地使用甲醛及乙醛，再者，还原剂在 US 4,715,894 号中公开。其中公开的还原剂在此并入本文作为参考。

可类似地使用阴离子、阳离子及两性表面活性剂。有关的只是表面活性剂是足以适于减少电镀液的表面张力。

用于再生的锡金属可被沉积在惰性辅助阴极上。通过惰性阴极，分离的电极意为当电极经阳极极化时，其包含抗溶解于锡电镀液的物质。更具体地，该辅助阴极可由镀铂钛制成。

辅助阴极可造型成平板、管子、延伸金属或例如带有筋条的平板的形成本体。该辅助阴极也可以小片成形，例如具有直径几毫米至几厘米的球状形状。在后者的情况下，这些片状物可被装于分别的容器中，例如：电镀液流经该容器中。为此目的，该片状物可被置于例如容纳于塔中的有孔底板上，该电镀液经该底板进入并且流经该塔。将辅助阴极成型为较小片状物的形式容许 Sn（IV）离子转化成 Sn（II）离子的速率大幅增加。

如果使用惰性辅助阴极，根据反应式(4)，可再溶解于再生反应中的最大锡的量是前述从该浴中沉积的量。其结果是：该浴可连续地再生，而无复杂的分析浴监测，并且对照根据 EP 0 545 216 A2 的方法，在浴中的锡浓度不升高。

如果例如沉积锡到镀铂钛上，对辅助阴极设定的阴极电流密度足够高（例如：8 安培/平方分米），可获得平坦规模晶体形式的锡涂层，此晶体形状具有非常大的表面，其良好地适合于根据反应式(4)的再生反应，因为其相对于锡的重量提供非常大的表面。其结果是：沉积锡

的大表面可以电镀液的预定体积提供。当该辅助阴极是以铜或例如与银的铜合金制造时，类似规模的沉积也在当辅助阴极上产生高电流密度时被观察到。铜超过例如镀铂钛的惰性物质的优点是铜较为便宜。虽然此材料在化学锡电镀液中的持久寿命是有限的。

辅助阴极与电镀液电接触。也提供了辅助阴极，其直接与电镀液做电接触、或其经由另一个溶液与电镀液做电接触。通过于辅助阴极及辅助阳极之间施加电压，电流会在这两个电极之间产生，当锡被沉积于辅助阴极时，辅助阴极被阴极极化，并且辅助阳极被阳极极化。如果沉积在补助阴极上的锡直接用于再生锡电镀液，在真正再生期间辅助阴极不被阴极极化，以便容许锡从辅助阴极溶解。因此，以此方法，辅助阴极只是在每一次锡被沉积在辅助阴极上时，被间歇性地阴极极化。一旦足够的锡被沉积到辅助阴极上，在辅助阴极及辅助阳极之间的电子连接被中断，使得沉积过程中止。然后，根据此反应的反应式(4)的溶解反应在这些条件下进行。电镀液必须与辅助阴极接触。一旦只有小量的锡或一点都没有锡留在辅助阴极上，锡可再沉积到该电极上。

对再生反应而言，在辅助阴极上形成的金属锡，可被直接用于使电镀液与经金属锡电镀的辅助阴极接触，或从该电极上机械除去，并且在其除去之后与锡电镀液接触。

为了机械除去沉积在辅助阴极上的锡，辅助阴极优选从设备中取出，并且将在其上所生长的金属氧化皮剥落。然后被除去的锡被置于处理印刷电路板的容器中或包含锡电镀液的储槽中。在该处理容器或储槽中，锡溶解形成 Sn（II）离子，而 Sn(IV)离子在过程中消耗。一旦所有量、或至少几乎所有量的置于该容器或储槽中的锡被溶解，可添加被沉积在辅助阴极上的额外锡。

来自辅助阴极上的锡、或从辅助阴极上除去并被置于该处理容器或储槽中的金属锡，溶解于电镀液的速率取决于许多参数：锡的溶解

速率尤其取决于组成、取决于电镀浴的温度、电解沉积锡的形态、辅助阴极的几何表面及在立即接近溶解锡的流动条件。因此该速率可被最佳化。最大的溶解速率永远为目标，因为在这些条件下，Sn（IV）离子被真正地定量还原成 Sn（II）离子。此使得可能将包含于电镀液的 Sn（IV）离子浓度最小化。溶解速率越高，在锡电镀液中的酸浓度越高，该浴的温度越高，沉积在辅助阴极的锡表面越大，相对于锡的重量，辅助阴极的几何表面越大，且立即接近溶解锡的电镀液的对流越高。

为了将本发明的方法最佳化，在电极再生电池中辅助阳极周围的空间（阳极空间）可与辅助阴极周围的空间（阴极空间）以一个膜分隔。该膜优选配置为使阳离子（Sn（II））离子及 Sn（IV）离子）不能通过。因此，该膜更具体地可为阴离子交换膜或单选择性离子交换膜。在根据本发明方法的特别优选实施方案中，在阳极空间有酸。包含在阴极空间里的电镀液中的酸与包含在阳极空间中的酸可以是相同的。然而，当包含于锡电镀液中的酸与包含在阳极空间中的酸不同时，也可获得非常良好的再生结果。例如：包含甲烷磺酸锡电镀液及包含于阴极空间的硫酸溶液产生良好的结果。在阴极空间与含锡层被沉积到印刷电路板的区域间有流体的转移。

根据本发明的方法的这些进一步改进，容许避免锡电镀液浴直接接触辅助阳极。因此避免在辅助阳极上形成 Sn（IV）离子，否则其将降低再生的效率。例如：辅助阳极可浸入与阴极空间分开的阳极空间中，该阴极空间以阴离子交换膜围绕辅助阴极。在阴极空间中的电镀液，其更具体地包含例如：$SnSO_4$ 及 H_2SO_4，不能接近辅助阳极，因为该膜避免 Sn（II）离子通过。也包含在阴极空间里的酸溶液也优选地填充到阳极空间里。在本实例中，该酸为 H_2SO_4。当电流在两个空间之间流动时，通过硫酸根阴离子的转移及相对应的电极反应来保证电中性，即：通过根据此反应的反应式(1)的辅助阴极上的锡电镀反应

及在辅助阳极上的氧化反应，其中氧根据反应式（5）由水形成：

$$2H_2O \longrightarrow 2h^+ + 2e^- + O_2 \qquad (5)$$

当 Sn（II）离子被避免与辅助阳极接触时，根据以下反应式的 Sn（II）离子氧化不发生：

$$Sn^{2+} \text{--------} > Sn^{4+} + 2e^- \qquad (6)$$

另外，辅助阳极也可直接接触锡电镀液。在此情况下，也为了避免根据反应式(6)的 Sn（II）离子的氧化，对于此反应，浓度超电压必须够高。此可通过辅助阳极相对于辅助阴极的适当几何配置来实现，例如：在立即接近于辅助阴极的溶液中缺乏 Sn（II）离子，其会导致浓度超电压，也可以阳极空间被容纳在与阴极空间分隔的容器里来达成，两个空间经由一个直径相当小的管道来连通。

上述的浓度超电压也可在辅助阴极上大量增加电流密度而达成，使得 Sn（II）离子真正不再辅助阴极的立即接近处获得。在这些条件下，Sn（II）离子不氧化形成 Sn(IV)离子，但是水氧化形成氧气。在辅助阳极处的电流密度是例如通过还原相对于辅助阴极表面的辅助阳极的表面来增加。

在本发明的另一实施方案中，至少一个包含待沉积锡的电极、即例如金属锡的电极，可与锡电镀液接触。此锡电极相对于另一个电极而阳极极化，使得锡电极溶解至少一部份。此可溶锡电极可包含例如浇注球（poured balls），其位于适当的容器中，例如：钛篮（titanium basket）中。

在此情况下，锡电极被至少间歇性相对于另一个电极而阳极极化，使得金属锡溶解形成 Sn（II）离子。

在使用可溶锡电极时，可通过消耗于电解沉积反应中的溶解而产生 Sn（II）离子，使得包含于电镀液的锡总量保持恒定。一旦在阳极溶解的过程中，达到包含于溶液中的所要 Sn（II）离子浓度，在锡电极的阳极溶解反应可通过中断电流而中止。在电流不再供应到可溶锡

电极上之后，Sn（IV）离子也被在此电极上还原，导致其与电极的金属锡反应，形成 Sn（II）离子。

然而当使用锡电极时，包含于电镀液中的锡浓度，主要是 Sn（II）离子的浓度，必须精确地被分析监测，因为否则锡电极的溶解会导致包含于电镀液中的锡浓度超过参考值。在此情况下，锡电极的金属锡的溶解不自动限制，这是当只有惰性辅助阴极被使用的情况。

锡电镀液可以不同的方式与工件接触：以常规方法，该工件被浸入填充于容器中的电镀液浴里。在此情况下，辅助阴极及辅助阳极的配置于在自由空间中的相同容器里，或在电镀液流经其中的分开容器中。为此目的，在处理容器及其他再生容器之间提供流体导管，在其中电镀液可在处理容器及再生容器之间循环。

再者，工件可在具有涂覆室的所谓水平设备中处理。在该水平设备中，工件经由该室、以水平的运送方向被运送。在此情况下，当工件经由该室运送时，电镀液通过喷嘴如：喷雾喷嘴、流动喷嘴、喷射喷嘴或类似物运送到工件的铜表面。为此目的，溶液保持在储槽中，溶液由此通过泵被运送到喷嘴处。在电镀液与铜表面接触之后，其被排出到收集槽中，由此经由流体导管返回到储槽。在此情况下，辅助阴极及辅助阳极的配置被容纳于该储槽中、或在分开的再生容器中。

因此，公开了一种沉积金属层的方法及再生含高氧化态金属离子、特别是含 Sn（IV）离子的溶液的方法。虽然叙述了具体实施方案，包括：特定设备、方法步骤、方法参数、材料、溶液等，但是对所公开的实施方案的不同改变，对于本领域技术人员在阅读此公开内容时为明显的。因此，要了解此实施方案只是用于说明，并且不限制广阔的本发明，并且本发明不只限于所述的具体实施方案，而是由所附的权利要求的范围限定。