

(19)



(11)

EP 2 599 896 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
26.05.2021 Patentblatt 2021/21

(51) Int Cl.:
C25D 3/66 (2006.01) **C25D 21/11 (2006.01)**
C25D 3/44 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12191555.7**

(22) Anmeldetag: **07.11.2012**

(54) **Verfahren zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters und Vorrichtung dafür**

Process for the galvanic deposition of at least one metal or semiconductor and apparatus therefor

Procédé de dépôt galvanique d'au moins un métal ou un semi-conducteur et dispositif à cet effet

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **01.12.2011 DE 102011055911**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.06.2013 Patentblatt 2013/23

(73) Patentinhaber: **Neubert, Volkmar
38678 Clausthal-Zellerfeld (DE)**

(72) Erfinder:
• **Neubert, Volkmar
38678 Clausthal-Zellerfeld (DE)**

• **Bakkar, Ashraf
43721 Suez (EG)**

(74) Vertreter: **Meyer-Dulheuer MD Legal
Patentanwälte PartG mbB
Franklinstraße 61-63
60486 Frankfurt am Main (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A2-2010/106072 WO-A2-2011/064556
DE-A1-102011 007 559 US-A- 2 849 349
US-A- 3 972 784 US-A- 4 265 726**

EP 2 599 896 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat in einer galvanischen Zelle mit einer Anode, einer Kathode sowie gewünschtenfalls einer Bezugs Elektrode, die in einen Elektrolyten eingetaucht sind, wobei das zur Beschichtung verwendete Metall oder Halbleiter dem Elektrolyten zugesetzt und/ oder in Form der Anode eingesetzt wird, das zu beschichtende Substrat als Kathode geschaltet und der Elektrolyt aus ionischen Flüssigkeiten ausgewählt ist und wobei ein Potential in einer solchen Höhe angelegt wird, dass durch den dabei induzierten Strom das Metall oder der Halbleiter auf der Substratoberfläche galvanisch abgeschieden wird.

[0002] Aus dem Stand der Technik ist die elektrochemische Metallabscheidung unedler Metalle bekannt, das heißt solcher Metalle mit einem negativeren Normalpotential als Wasserstoff. So wird beispielsweise für die galvanische Abscheidung von Aluminium der Hall-Heroult-Prozess eingesetzt. Diese Methode ist allerdings zur Beschichtung von Materialien mit Aluminium ungeeignet, da die Aluminiumreduktion bei Temperaturen von etwa 1000 °C erfolgt, nämlich der Badtemperatur des Elektrolyts Kryolith (Na_3AlF_6)/Aluminiumoxid (Al_2O_3). Hierbei wird Aluminium in flüssigem Zustand erhalten.

[0003] Zur Aluminiumbeschichtung werden beispielsweise Heißtauchverfahren, Sprühverfahren, Plattierung sowie physikalische und chemische Abscheidung aus der Gasphase (PVD und CVD) verwendet. Nachteilig bei den vorgenannten Verfahren ist, dass diese zum Teil sehr hohe Temperaturen erfordern, so dass sie nicht zur Beschichtung jedweder Oberflächen verwendet werden können. Ferner eignen sich beispielsweise Tauchprozesse nicht besonders gut, um dünne Aluminiumschichten zu erzeugen. Demgegenüber zeigen die Abscheidungsmethoden über physikalische bzw. chemische Abscheidung aus der Gasphase den Nachteil, dass sie technisch aufwändig und daher vergleichsweise kostspielig sind.

[0004] Aus diesem Grund wurde in der Vergangenheit ein galvanisches Beschichtungsverfahren für Aluminium entwickelt, in dem Aluminium aus nicht wässrigen Elektrolyten abgeschieden werden kann. Der Grund für dieses Erfordernis liegt darin, das Aluminium nicht aus wässrigen Elektrolyten galvanisch abgeschieden werden kann, weil Aluminium ein deutlich negativeres Normalpotential als Wasserstoff besitzt. Dies hat zur Folge, dass es bei der Einstellung des theoretisch zur Aluminiumabscheidung erforderlichen kathodischen Potentials stattdessen zur Wasserstoffentwicklung anstelle der Aluminiumabscheidung käme, also mit anderen Worten das Wasser im Elektrolyten in seine Bestandteile zerlegt würde.

[0005] Bei den vorgenannten nicht wässrigen Elektrolyten tritt dieses Problem hingegen nicht auf, da diese kein Wasser beinhalten. Allerdings sind nicht wässrige Elektrolyten in der Regel luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Deshalb ist der elektrochemische Abscheidungsprozess unter inerter Gasatmosphäre durchzuführen, wie beispielsweise unter einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre. Dies ist aufwändig, da in einem geschlossenen System gearbeitet werden muss.

[0006] Ferner enthalten die nicht wässrigen Elektrolytbäder organische Lösungsmittel, die leicht entzündlich und flüchtig sind. Zudem sind solche Elektrolytbäder häufig hygroskopisch und aufgrund dessen schwierig zu handhaben. Schließlich sind die zur galvanischen Beschichtung verwendeten Ausgangsstoffe in Form organischer Metallverbindungen häufig pyrophor, reagieren also an der Luft unter Selbstentzündung und zeigen überaus heftige Reaktion bei Kontakt mit Wasser. Dieser Umstand stellt in Kombination mit den verwendeten leichtentzündlichen Lösungsmitteln ein hohes Gefährdungspotential dar.

[0007] Eine andere Möglichkeit zur elektrochemischen Abscheidung von Aluminium basiert auf der Elektrolyse geschmolzener Aluminiumsalze bei erhöhten Temperaturen. So kann beispielsweise Aluminium unter inerter Atmosphäre aus einer binären Aluminiumchlorid/Alkalimetallchlorid-Mischung abgeschieden werden, wobei die Alkalimetallchloride aus denjenigen von Natrium, Lithium oder Mischungen aus Kalium- und Natriumchloriden ausgewählt werden. Neben den Chloriden können auch Bromide oder Jodide eingesetzt werden. Ein solches Verfahren ist beispielsweise aus J. Fransaer, E. Leunis, T. Herato, J. P. Celis, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 123 - 128 bekannt. Bei dieser Vorgehensweise wird es jedoch zum Teil als nachteilig empfunden, dass die vorbeschriebenen Elektrolyte in hohem Maße korrosiv sind. Zudem besitzt Aluminiumchlorid einen vergleichsweise hohen Dampfdruck. Bei den erforderlichen Temperaturen kann dies leicht zu Explosionen führen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass die verfahrensmäßig erforderlichen hohen Temperaturen die Ausbildung von intermetallischen Verbindungen zwischen dem abzuscheidenden Aluminium und der Substratoberfläche fördern. Diese Schichten sind häufig brüchig und verschlechtern damit die Haftung der Aluminiumschicht auf dem Metallsubstrat.

[0008] Um diese Nachteile wenigstens teilweise auszuräumen, wurde beispielsweise von T. Zuda, C. L. Hossey, G. R. Stafford, J. Electrochem. Soc. 151 (2004C379) vorgeschlagen, die elektrochemische Abscheidung von Aluminium bei niedrigen Temperaturen, wie beispielsweise Raumtemperatur, aus ionischen Flüssigkeiten durchzuführen. Obwohl diese Vorgehensweise bereits grundsätzlich aus einer Veröffentlichung von F. H. Hurley, T. P. Wier, J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 207 zurückgeht, hat sich dieses Verfahren in industriellen Prozessen bis zum heutigen Tag nicht durchgesetzt. Zwar wurde eine entsprechende Pilotanlage von Nisshin Steel Co., Ltd. Japan basierend auf dieser Technologie entwickelt, jedoch für nicht ökonomisch sinnvoll erachtet (T. Zuda, C. L. Hossey, G. R. Stafford 210th ECS Meeting ,

Abstract #2037). Gründe hierfür sind beispielsweise darin zu finden, dass das Abscheidungsverfahren in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden muss, um den Zutritt von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zum Elektrolyten zu verhindern oder zumindest gering zu halten.

[0009] Aus der DE 10 2011 007 559 A1, der EP 0 339 536 A1 und der WO 2010/106072 A2 sind Verfahren und Vorrichtungen zur elektrochemischen Beschichtung von Substratoberflächen mit Aluminium beschrieben, bei denen eine Lösung oder Suspension aus Aluminiumtrihalogenid in einer ionischen Flüssigkeit und einem organischen Lösemittel als Elektrolyt verwendet wird. Die DE 10 2011 007 559 A1 belehrt einen Fachmann ferner dahingehend, dass die ionische Flüssigkeit und das nichtionische Mittel nicht mischbar sind und in getrennten Phasen vorliegen.

[0010] Die WO 2011/064556 A2 offenbart, dass ionische Flüssigkeiten vor Luft geschützt werden können, indem sie mit einer Schicht aus einem flüssigen Alkan beschichtet werden. Die US 2849349 A offenbart, dass ein Elektrolyt durch Übersichten mit Paraffinöl gegen die Einwirkung von Luft geschützt werden kann.

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung unedler Metalle wie Aluminium und dergleichen zur Verfügung zu stellen, welches nicht unter Inertgasbedingungen durchgeführt werden muss und darüber hinaus zu gleichmäßigen und gut haftenden galvanischen Schichten führt.

[0012] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst.

[0013] Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass bei einem galvanischen Verfahren der eingangs genannten Art auf eine Schutzgasatmosphäre vollständig verzichtet werden kann, wenn die ionische Flüssigkeit bzw. der Elektrolyt mit einer organischen Flüssigkeit überschichtet wird. Die organische Flüssigkeit wird hierzu zweckmäßigerweise so gewählt, dass sie unter den Elektrolysebedingungen keinen elektrochemischen Reaktionen unterliegt oder diese von untergeordneter Bedeutung sind.

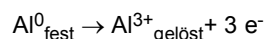
[0014] Was die auf dem Elektrolyten aufgebrauchte Schichtdicke an organischer Flüssigkeit betrifft, so wird diese auf eine Dicke von wenigstens 2 mm oder mehr eingestellt, vorzugsweise wenigstens 5 mm, weiter bevorzugt wenigstens 10 mm. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass während der Dauer des elektrochemischen Metallabscheidungsprozesses möglichst wenig Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff durch die organische Flüssigkeitsschicht zum Elektrolyten diffundieren kann. Zudem kann bei solchen Schichtdicken der Elektrolyt auch durch Rühren oder Umpumpen einer Bewegung unterzogen werden, ohne dass es an der Oberfläche zu der Ausbildung von Durchbrüchen durch die schützende Schicht der organischen Flüssigkeit käme. Eine Durchmischung oder Bewegung des Elektrolyten kann von Vorteil sein, um der Ausbildung von Konzentrationsinhomogenitäten an gelösten Metallionen im Elektrolyten entgegenzusteuern.

[0015] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugbaren Metallschichten zeichnen sich ferner durch eine gute Haftung auf einer Vielzahl von einsetzbaren Kathodenmaterialien aus. Zudem können beispielsweise bei Verwendung von Aluminium als abzuscheidendes Metall hochglänzende Schichten erzeugt werden, ohne dass hierfür dem Elektrolyten Additive wie Glanzbildner oder dergleichen zugesetzt werden müssten.

[0016] Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass der Elektrolyt mit einer organischen Flüssigkeit überschichtet ist. Hierbei ist nicht der Aggregatzustand der entsprechenden Substanz bei Raumtemperatur, sondern bei der jeweiligen Temperatur des Elektrolyten zu verstehen. So wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 60°C als organische Flüssigkeit angesehen, wenn das Verfahren bei einer höheren Temperatur als dieser Schmelzpunkt betrieben wird, beispielsweise bei 80°C. Vorzugsweise ist die organische Flüssigkeit jedoch bei 25°C flüssig, bevorzugt bei 20°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von $\leq 15^\circ\text{C}$.

[0017] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das zur Beschichtung verwendete Metall oder der Halbleiter dem Elektrolyten zugesetzt und/oder in Form der Anode eingesetzt werden. Die Verwendung von Metallsalzen ist in galvanischen Prozessen hinlänglich bekannt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können im Prinzip sämtliche wasserfreien Salze des zu beschichtenden Metalls verwendet werden. Auch entsprechende metallorganische Verbindungen können verwendet werden oder auch Mischungen von wasserfreien Salzen und Metallorganen. Die Anode kann in diesem Fall aus einem passiven Elektrodenmaterial bestehen, also einem solchen, das unter den gewählten Potentialbedingungen selbst keinen elektrochemischen Reaktionen unterliegt. Hierfür kommen beispielsweise Elektroden aus Graphit oder Edelmetallen wie Platin oder Gold in Frage.

[0018] Um eine Nachdosierung an Metallionen zur Kompensation der während der Abscheidung aus der Lösung entfernten Metallionen zu vermeiden, kann die Anode auch aus dem zu beschichtenden Metall bestehen oder dieses beinhalten. In diesem Fall nimmt das Anodenmaterial an den elektrochemischen Prozessen aktiv teil, indem das Material der Anode oxidiert wird und in den Elektrolyten übergeht. Mit anderen Worten wird die Anode bei diesem Prozess verbraucht, wobei das aufgelöste Metall wiederum auf der Kathodenoberfläche abgeschieden wird. So unterliegt eine Anode aus Reinaluminium beispielsweise der folgenden anodischen Teilreaktion:

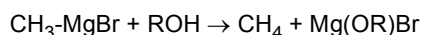


[0019] Zweckmäßigerweise weist die organische Flüssigkeit eine geringere Dichte als der Elektrolyt auf, damit die

organische Flüssigkeit auf dem Elektrolyten schwimmt und diesen somit vor Luft- und/oder Feuchtigkeit Zutritt schützen kann. Vorzugsweise beträgt die Dichte der organischen Flüssigkeit bei 25°C insbesondere höchstens 1 g/cm³, vorzugsweise höchstens 0,9 g/cm³, besonders bevorzugt höchstens 0,85 g/cm³.

[0020] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die organische Flüssigkeit ausgewählt aus Kohlenwasserstoffverbindungen, die keine Zerewitinoff-aktiven H-Atome aufweisen, wobei die organische Flüssigkeit insbesondere aus linearen, verzweigten oder zyklischen Alkanen oder Alkenen, oder aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen ausgewählt ist.

[0021] Unter einem Zerewitinoff-aktiven H-Atom wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein azides H-Atom oder "aktives" H-Atom verstanden. Ein solches kann in an sich bekannter Weise durch eine Reaktivität mit einem entsprechenden Grignard-Reagenz ermittelt werden. Die Menge an Zerewitinoff-aktiven H-Atomen wird typischerweise über die Methanfreisetzung bestimmt, die bei einer Reaktion der zu überprüfenden Substanz mit Methylmagnesiumbromid (CH₃-MgBr) gemäß der folgenden Reaktionsgleichung frei wird:



[0022] Zerewitinoff-aktive H-Atome stammen typischerweise von C-H aziden organischen Gruppen, -OH, -SH, -NH₂ oder -NHR mit R als organischem Rest sowie -COOH.

[0023] In Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die organische Flüssigkeit ausgewählt aus aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 9 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus Alkanen oder Alkenen. Besonders geeignet sind lineare Kohlenwasserstoffverbindungen mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen oder deren Mischungen. Insbesondere sind die zuvor genannten linearen Kohlenwasserstoffverbindungen gesättigt oder einfach ungesättigt. Dies sind beispielhaft n-Nonan, n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Tridecan, n-Tetradecan, n-Pentadecan sowie n-Pentadecen. Von diesen ist n-Decan besonders bevorzugt.

[0024] Aber auch technische Lösungsmittel wie Biodiesel, Diesel bzw. Heizöl, dünnflüssiges Paraffin, Weißöl, Petroleum, Kerosin oder Sinarol können eingesetzt werden. Bei Sinarol handelt es sich um ein C₁₄ - C₁₉-Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Siedebereich von 250°C - 330°C.

[0025] Als einsetzbare aromatische organische Flüssigkeiten seien Toluol, Xylol, Trimethylbenzol (Mesitylen, Hemlitol und/oder Pseudocumol) beispielsweise angeführt. Alle vorgenannten organischen Flüssigkeiten können auch als Mischungen verwendet werden.

[0026] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es besonders vorteilhaft, wenn sich die organische Flüssigkeit möglichst wenig mit Wasser mischt. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass die zur Übersichtung eingesetzte organische Flüssigkeit eine besonders wirksame Diffusionsbarriere gegenüber Wasser darstellt. So ist es vorteilhaft, wenn die organische Flüssigkeit einen Kow-Wert (n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient) von > 1,0, insbesondere von ≥ 2,0 aufweisen. Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel mit einem Kow-Wert von ≥ 4,0, insbesondere von ≥ 5,0 oder von ≥ 6,0. Lösungsmittel mit einem Kow-Wert von ≥ 5,0 sind beispielsweise n-Nonan, n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Tridecan, n-Tetradecan, n-Pentadecan sowie die entsprechenden Alkene, insbesondere n-Pentadecen.

[0027] Für das erfindungsgemäße Verfahren können eine Vielzahl an sich bekannter ionischer Flüssigkeiten verwendet werden. Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um eine Gruppe von Lösungsmitteln, welche im Gegensatz zu traditionellen organischen oder wässrigen Lösungsmitteln aus Anionen und Kationen aufgebaut sind. Hierbei sind ionische Flüssigkeiten typischerweise aus einem organischen Kation aufgebaut, welches häufig durch Alkylierung einer Verbindung erhalten wird. Diese können ausgewählt sein aus Imidazolen, Pyrazolen, Thiazolen, Isothiazolen, Azathiazolen, Oxothiazolen, Oxazinen, Oxazolen, Oxazaborolen, Dithiazolen, Triazolen, Selenozolen, Oxaphospholen, Pyrrolen, Borolen, Furanen, Thiophenen, Phospholen, Pentazolen, Indolen, Indolinen, Oxazolen, Isoxazolen, Isotriazolen, Tetrazolen, Benzofuranen, Dibenzofuranen, Benzothiophenen, Dibenzothiophenen, Thiadiazolen, Pyridinen, Pyrimidinen, Pyrazinen, Pyridazinen, Piperazinen, Piperidinen, Morpholonen, Pyranen, Anolinen, Phthalazinen, Quinazolinen, Quinoxalinen und Kombinationen davon.

[0028] Der anionische Teil der ionischen Flüssigkeit kann aus anorganischen oder organischen Anionen aufgebaut sein. Typische Beispiele hierfür sind Halogenide, BX₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, BR₄⁻, substituierte oder unsubstituierte Carborane, substituierte oder unsubstituierte Metallocarborane, Phosphate, Phosphite, Polyoxometalate, substituierte oder unsubstituierte Carboxylate wie Acetat, Triflate und nicht koordinierende Anionen. Dabei kann X unabhängig voneinander für Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid stehen und R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertes Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyl, Silyl, Boryl, Phosphino, Amino, Thio oder Seleno umfassen.

[0029] Eine geeignete Verbindung ist beispielsweise 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolchlorid.

[0030] Die vorgenannten ionischen Flüssigkeiten eignen sich im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders, da sie eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen. Zudem sind Verbindungen oder Salze des abzuscheidenden

Metalls oder Halbleiters gut in diesen ionischen Flüssigkeiten löslich.

[0031] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich Metalle, Halbleiter oder auch beliebige Mischungen bzw. Legierungen hiervon elektrisch chemisch abscheiden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dabei grundsätzlich nicht auf unedle Metalle beschränkt, sondern eignet sich genauso für Edelmetalle wie Kupfer, Gold, Silber, Platin, Palladium o. dgl. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, dass das zur Beschichtung verwendete Metall, der Halbleiter oder die Legierung aus vergleichsweise unedlen Metallen ausgewählt sein kann.

[0032] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter unedlen Metallen insbesondere solche verstanden, die in der elektrochemischen Spannungsreihe in saurer Lösung ein negativeres Normalpotential als Wasserstoff aufweisen, wobei das Normalpotential insbesondere 1,0 V oder weniger beträgt, bevorzugt -1,1 V oder weniger, besonders bevorzugt -1,5 V oder weniger. Hierbei liegt der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass der eingesetzte Elektrolyt kein protisches Lösungsmittel enthält, so dass keine Hydrogeniumionen an der Kathode zu Wasserstoff reduziert werden können. Die Wasserstoffreduktion würde ansonsten als Konkurrenzreaktion zur Metallabscheidung letztere verhindern, wenn das Normalpotential der Metallabscheidung bei negativeren Werten als die Wasserstoffabscheidung liegt und dieser Potentialunterschied nicht durch eine mögliche Unterpotentialabscheidung des Metalls auf dem jeweiligen Substrat oder durch eine Wasserstoffüberspannung kompensiert wird. So kann beispielsweise Zink mit einem Normalpotential von -0,76 V auf vielen Materialien noch aus wässrigen Lösungen galvanisch abgeschieden werden, wobei dies bei Aluminium ($e_0 = -1,66$ V) nicht mehr möglich ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren treten hingegen die vorgenannten Limitierungen durch protische Lösungsmittel nicht auf.

[0033] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Metall Aluminium oder eine Aluminiumlegierung.

[0034] Als Substrat kommt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Vielzahl möglicher Substanzen in Frage. Diese können aus Leitern, Halbleitern und auch Isolatoren ausgewählt sein. Selbstverständlich ist es bei Isolatoren erforderlich, diese zuvor mit einer elektrisch leitfähigen Oberfläche zu versehen, um sie als Kathode verwenden zu können. Hierfür kommt in an sich bekannter Weise eine Graphit- oder Metallbeschichtung in Frage, beispielsweise mit Kupfer oder Zink. Einsetzbare Isolatoren sind beispielsweise Gläser wie beispielsweise Borosilikatgläser, Quarzglas u. dgl., aber auch Kunststoffe wie Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) oder Polymethylmethacrylat (PMMA), um nur wenige Beispiele zu nennen.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren kann über einen breiten Temperaturbereich des Elektrolyten betrieben werden. So kann die Elektrolyttemperatur während der Abscheidung beispielsweise auf einer Temperatur von 0 bis 100 °C gehalten werden, insbesondere auf einer Temperatur von 20 bis 80 °C. Es kann beispielsweise erwünscht sein, die Elektrolyttemperatur auf einen Bereich von über 40 °C zu erhöhen, da auf diese Weise eine Verringerung des Elektrolytwiderstands erzielt werden kann. Zweckmäßigerweise werden dabei die Elektrolyttemperatur und die zum Überschichten verwendete organische Flüssigkeit so aufeinander abgestimmt, dass die Elektrolyttemperatur nicht zu nahe an den Siedepunkt der organischen Flüssigkeit heranreicht. So ist es empfehlenswert, die Elektrolyttemperatur insbesondere wenigstens 60 °C niedriger zu wählen als der Siedepunkt der organischen Flüssigkeit liegt. Vorzugsweise beträgt diese Differenz wenigstens 80 °C, weiter bevorzugt wenigstens 100 °C.

[0036] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat, umfassend eine galvanische Zelle mit einer Anode, einer Kathode sowie gewünschtenfalls eine Bezugselektrode sowie einen Elektrolytbehälter, in welchen die Elektroden eingetaucht werden können, sowie einer Spannungsquelle, mit der ein Potential in einer solchen Höhe angelegt werden kann, dass durch den dabei induzierten Strom das Metall oder der Halbleiter auf der Substratoberfläche galvanisch abgeschieden werden kann, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Vorrichtung eine Einrichtung zum Überschichten des Elektrolyten mit einer organischen Flüssigkeit umfasst.

[0037] In weiterer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung umfasst die Einrichtung zum Überschichten eine Dosiereinrichtung für die organische Flüssigkeit. Diese kann zudem mit einer Kontrolleinrichtung ausgestattet sein, mit der eine gleichmäßige Schichtdicke an organischer Flüssigkeit sichergestellt werden kann. Diese Kontrolleinrichtung kann über optische Sensoren die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit bestimmen und erforderlichenfalls bei Unterschreiten einer vorgebbaren Mindestschichtdicke zusätzliche organische Flüssigkeit zudosieren, um die gewünschte Schichtdicke wieder herzustellen.

[0038] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer organischen Flüssigkeit zum Überschichten eines eine ionische Flüssigkeit enthaltenden Elektrolyten in einem Verfahren zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat in einer galvanischen Zelle.

[0039] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erörtert.

Beispiel:**Verwendete Materialien:**

[0040]

1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolchlorid	Fluka, Reinheit $\geq 95\%$
Aluminiumchlorid Anhydrid	Fluka, Reinheit $\geq 99\%$
n-Dekan	Merck, Reinheit: d.a.
kohlenstoffarmer Stahl	grade A516, Blech
Reinaluminium	Gehalt Al $>99,99$ Gew.-%

Herstellung der zu beschichtenden Kathoden:

[0041] Zur Herstellung der Kathoden aus Stahl wurden ausgehend von kohlenstoffarmem Stahl (grade A516) Streifen von einer Kantenlänge von 100x20x2mm geschnitten. Der Stahl hat die folgende Zusammensetzung (in Gew.-%): 0,21 C, 0,13 bis 0,45 Si, 0,55 bis 0,98 Mn, 0,035 P und 0,040 S. Die Proben wurden mit 2004er SiC-Papier und danach mit Diamantpaste geschliffen, bis eine optisch glatte Oberfläche erhalten wurde. Anschließend wurden die Proben einer Ätzbehandlung in 10%iger Salzsäure für jeweils 5 Minuten unterzogen, gefolgt von einem Waschschriff mit destilliertem Wasser. Schließlich wurden die Proben nochmals in Aceton gereinigt und getrocknet.

Herstellung eines erfindungsgemäßen Elektrolyten:

[0042] Zunächst wurde ein Elektrolyt durch Mischung von 0,6 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid und 0,4 Mol 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolchlorid durch Vermischen in einem Gefäß im Inneren einer mit Argon gefüllten Glove-Box erzeugt. Durch die bei der Mischung entstehende Exothermie entstand binnen weniger Minuten der flüssige Elektrolyt. Anschließend wurde der Elektrolyt mit einer 1 cm starken Schicht aus n-Dekan überschichtet. Danach konnte der Behälter mit dem überschichteten Elektrolyten zur weiteren Verwendung aus der Glove-Box entnommen werden.

Erzeugung einer Aluminiumbeschichtung:

[0043] In den wie vorbeschrieben hergestellten Elektrolyten wurden in einer 3-Elektrodenanordnung eine Anode aus Reinaluminium, eine Kathode aus Stahl sowie ein Draht aus Reinaluminium als Bezugsselektrode eingebracht und an einen computergesteuerten Potentiostaten (Wenking PGS 95) angeschlossen. Die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre war aufgrund der erfindungsgemäßen Überschichtung aus n-Dekan nicht erforderlich.

[0044] Zunächst wurde zur Ermittlung des Abscheidungspotentials ein Zyklovoltammogramm in der vorgenannten Anordnung aufgenommen. Das in Fig. 1 dargestellte Zyklovoltammogramm (CV) wurde im Bereich von -1,0 bis +1,0 V vs. Al mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s im Hin- und Rücklauf aufgezeichnet. Wie in der Fig. 1 an der zunehmenden kathodischen Stromdichte zu erkennen ist, beginnt die Metallabscheidung bei etwa -200 mV vs. Al, wobei sich die Maximalstromdichte bei -650 mV einstellt.

[0045] Zur Erzeugung einer Aluminiumschicht auf den vorgenannten Materialien wurde eine Kathode aus Stahl in der vorbezeichneten Weise in 3-Elektrodenanordnung in den wie oben beschriebenen Elektrolyten eingetaucht und für einen Zeitraum von 3600 Sekunden bei verschiedenen statischen kathodischen Potentialen einer kathodischen Aluminiumabscheidung unterzogen. Hierbei wurden Potentiale von -400 mV und -600 mV vs. Al am Potentiostaten eingestellt, um die Potentialabhängigkeit der Korngrößen des abgeschiedenen Aluminiums zu untersuchen.

[0046] Die Ergebnisse sind in den REM-Aufnahmen der Fig. 2 und 3 abgebildet. Dabei zeigt sich, dass bei einem Abscheidungspotential von -400 mV gegenüber der Aluminium-Bezugsselektrode deutlich größere Aluminium-Kristallite auf der Kathodenoberfläche erzeugt wurden als bei einem Abscheidungspotential von -600 mV.

[0047] Unabhängig vom gewählten Abscheidungspotential haften die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Aluminiumschichten gut auf dem Substrat, wobei bei niedrigeren Abscheidungspotentialen hochglänzende Aluminiumschichten ohne weitere Zusätze zum Elektrolyten erzeugt werden konnten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat in einer galvanischen Zelle mit einer Anode, einer Kathode sowie gewünschtenfalls eine Bezugsselektrode,

die in einen Elektrolyten eingetaucht sind, wobei das zur Beschichtung verwendete Metall oder Halbleiter dem Elektrolyten zugesetzt und/oder in Form der Anode eingesetzt wird, das zu beschichtende Substrat als Kathode geschaltet und der Elektrolyt aus ionischen Flüssigkeiten ausgewählt ist und wobei ein Potential in einer solchen Höhe angelegt wird, dass durch den dabei induzierten Strom das Metall oder der Halbleiter auf der Substratoberfläche galvanisch abgeschieden wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

- der Elektrolyt mit einer organischen Flüssigkeit überschichtet ist, wobei die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit wenigstens 2 mm beträgt, und
- mit einer Dosiereinrichtung für organische Flüssigkeit zum Überschichten, die mit einer Kontrolleinrichtung ausgestattet ist, mit der eine gleichmäßige Schichtdicke an organischer Flüssigkeit sicherstellbar ist, eine gleichmäßige Schichtdicke an organischer Flüssigkeit sichergestellt wird, indem durch die Kontrolleinrichtung über optische Sensoren die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit bestimmt wird und erforderlichenfalls bei Unterschreiten einer vorgebbaren Mindestschichtdicke zusätzliche organische Flüssigkeit zudosiert wird, um die gewünschte Schichtdicke wiederherzustellen, und
- der Elektrolyt durch Rühren oder Umpumpen einer Bewegung unterzogen wird, ohne dass es an der Oberfläche zu der Ausbildung von Durchbrüchen durch die schützende Schicht der organischen Flüssigkeit kommt, so dass
- auf eine Schutzgasatmosphäre vollständig verzichtet werden kann und der Ausbildung von Konzentrationsinhomogenitäten an gelösten Metallionen im Elektrolyten entgegengesteuert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ionische Flüssigkeit ausgewählt ist aus solchen, die ein organisches Kation und ein anorganisches oder organisches Anion aufweisen,

- wobei das organische Kation insbesondere ausgewählt ist aus einem Alkylierungsprodukt von Imidazolen, Pyrazolen, Thiazolen, Isothiazolen, Azathiazolen, Oxothiazolen, Oxazinen, Oxazolinen, Oxazaborolen, Dithiazolen, Triazolen, Selenozolen, Oxaphospholen, Pyrrolen, Borolen, Furanen, Thiophenen, Phospholen, Pentazolen, Indolen, Indolinen, Oxazolen, Isoxazolen, Isotriazolen, Tetrazolen, Benzofuranen, Dibenzofuranen, Benzothiophenen, Dibenzothiophenen, Thiadiazolen, Pyridinen, Pyrimidinen, Pyrazinen, Pyridazinen, Piperazinen, Piperidinen, Morpholonen, Pyranen, Anolinen, Phthalazinen, Quinazolinen, Quinoxalinen und Kombinationen davon,
- und wobei das anorganische oder organische Anionen insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Halogenide, BX_4^- , PF_6^- , ASF_6^- , SbF_6^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , BR_4^- , substituierte oder unsubstituierte Carborane, substituierte oder unsubstituierte Metallocarborane, Phosphate, Phosphite, Polyoxometalate, substituierte oder unsubstituierte Carboxylate wie Acetat, Triflate und nicht koordinierende Anionen oder Kombinationen davon, wobei X unabhängig voneinander für Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid und R unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertes Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy-Aryloxy, Acyl, Silyl, Boryl, Phosphino, Amino, Thio oder Seleno steht.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Flüssigkeit ausgewählt ist aus Kohlenwasserstoffverbindungen die keine Zerewitinoff aktiven H-Atome aufweisen, insbesondere aus linearen, verzweigten oder zyklischen Alkanen oder Alkenen, oder aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kohlenwasserstoffverbindungen 5 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen und insbesondere ausgewählt sind aus linearen oder verzweigten Alkanen mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Flüssigkeit einen n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient von $K_{ow} > 1,0$ aufweist, insbesondere von $K_{ow} \geq 2,0$.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metall oder der Halbleiter eine Legierung ist.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zur Beschichtung verwendete Metall, der Halbleiter oder die Legierung ausgewählt ist aus solchen, die in der elektrochemischen Spannungsreihe in saurer Lösung ein negativeres Normalpotential als Wasserstoff aufweisen, wobei das Normalpotential insbesondere -1,0 V oder weniger beträgt, bevorzugt -1,1 V oder weniger, besonders bevorzugt -1,5 V oder weniger.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metall Aluminium oder eine Aluminiumlegierung ist.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ausgewählt ist aus Leitern, Halbleitern und Isolatoren, wobei das Substrat gewünschtenfalls mit einer leitfähigen Beschichtung versehen ist.
10. Verfahren nach Patentanspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ein Isolator ist, der mit einer elektrisch leitenden Oberfläche versehen ist, um sie als Kathode verwenden zu können, und die elektrisch leitende Beschichtung eine Graphit- oder Metallbeschichtung ist.
11. Verfahren nach Patentanspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Isolator um Borosilikatgläser, Quarzglas, Kunststoffe, Polycarbonat, Polystyrol, Polyvinylchlorid oder Polymethylmethacrylat handelt.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt während der Abscheidung auf einer Temperatur von 0 bis 100 °C gehalten wird, insbesondere auf einer Temperatur von 20 bis 80 °C.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit wenigstens 5 mm, insbesondere wenigstens 10 mm beträgt.
14. Vorrichtung zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat, umfassend eine galvanische Zelle mit einer Anode, einer Kathode sowie gewünschtenfalls eine Bezugselektrode sowie einen Elektrolytbehälter, in welchen die Elektroden eingetaucht werden können, sowie einer Spannungsquelle, mit der ein Potential in einer solchen Höhe angelegt werden kann, dass durch den dabei induzierten Strom das Metall oder der Halbleiter auf der Substratoberfläche galvanisch abgeschieden wird,
dadurch gekennzeichnet, dass
 - die Vorrichtung eine Dosiereinrichtung zum Überschichten des Elektrolyten mit einer organischen Flüssigkeit umfasst, und
 - die Vorrichtung mit einer Kontrolleinrichtung ausgestattet ist, mit der eine gleichmäßige Schichtdicke an organischer Flüssigkeit sichergestellt wird, und diese Kontrolleinrichtung über optische Sensoren die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit bestimmt und erforderlichenfalls bei Unterschreiten einer vorgebbaren Mindestschichtdicke zusätzliche organische Flüssigkeit zudosiert, um die gewünschte Schichtdicke wieder herzustellen.

Claims

1. A process for the galvanic deposition of at least one metal or semiconductor on a substrate to be coated in a galvanic cell comprising an anode, a cathode, and, if desired, a reference electrode immersed in an electrolyte, wherein the metal or semiconductor to be used for the coating is added to the electrolyte and/or is used in the form of the anode, the substrate to be coated is connected as cathode, and the electrolyte is selected from ionic liquids, and wherein a potential is applied at a height such that the metal or the semiconductor is galvanically deposited on the substrate surface by means of the current induced thereby,
characterized in that
 - the electrolyte is overcoated with an organic liquid, wherein the layer thickness of the organic liquid is at least 2 mm, and
 - comprising a metering device for organic liquid for overcoating, which is equipped with a control device, by means of which an even layer thickness of organic liquid can be ensured, an even layer thickness of organic liquid is ensured, **in that** the control device determines the layer thickness of the organic liquid via optical sensors and, if required, additional organic liquid is added when falling below a specifiable minimum layer thickness, in order to reestablish the desired layer thickness, and
 - the electrolyte is subjected to a movement by stirring or recirculating, without resulting to the formation of perforations through the protecting layer of the organic liquid on the surface, which is to be protected, on the surface, so that
 - a protective gas atmosphere can be completely forgone and the formation of concentration inhomogeneities of dissolved metal ions in the electrolyte is counteracted.

2. The process according to claim 1, **characterized in that** the ionic liquid is selected from those having an organic cation and an inorganic or organic anion,

• wherein the organic cation is in particular selected from an alkylation product of imidazoles, pyrazoles, thiazoles, isothiazoles, azathiazoles, oxothiazoles, oxazines, oxazolines, oxazaboroles, dithiozoles, triazoles, selenozoles, oxaphospholes, pyrroles, boroles, furanes, thiophenes, phospholes, pentazoles, indoles, indolines, oxazoles, isoxazoles, isotriazoles, tetrazoles, benzofuranes, dibenzofuranes, benzothiophenes, dibenzothiophenes, thiadiazoles, pyridines, pyrimidines, pyrazines, pyridazines, piperazines, piperidines, morpholones, pyranes, anolines, phtalazines, quinazolines, quinoxalines, and combinations thereof,

• and wherein the inorganic or organic anions is in particular selected from the group comprising halogenides, BX_4^- , PF_6^- , ASF_6^- , SbF_6^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , BR_4^- , substituted or unsubstituted carborane, substituted or unsubstituted metallocarboranes, phosphates, phosphites, polyoxometalates, substituted or unsubstituted carboxylates, such as acetate, triflate, and non-coordinating anions or combinations thereof, wherein X independently of one another stands for fluoride, chloride, bromide, or iodide, and R independently of one another stands for hydrogen, alkyl, substituted alkyl, cycloalkyl, substituted cycloalkyl, heteroalkyl, heterocycloalkyl, substituted heterocycloalkyl, aryl, substituted aryl, heteroaryl, substituted heteroaryl, alkoxy-aryloxy, acyl, silyl, boryl, phosphino, amino, thio, or seleno.

3. The process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the organic liquid is selected from hydrocarbon compounds, which do not have any Zerewitinoff-active H atoms, in particular from linear, branched or cyclical alkanes, or alkenes, or aromatic hydrocarbon compounds.

4. The process according to claim 3, **characterized in that** the hydrocarbon compounds have 5 or more carbon atoms and are in particular selected from linear or branched alkanes with at least 10 carbon atoms, preferably 10 to 18 carbon atoms.

5. The process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the organic liquid has an n-octanol-water partition coefficient of $K_{ow} > 1.0$, in particular of $K_{ow} \geq 2.0$.

6. The process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the metal or the semiconductor is an alloy.

7. The process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the metal used for the coating, the semiconductor, or the alloy is selected from those, which, in the electrochemical series in acidic solution, have a more negative normal potential than hydrogen, wherein the normal potential is in particular -1.0 V or less, preferably -1.1 V or less, particularly preferably -1.5 V or less.

8. The process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the metal is aluminum or an aluminum alloy.

9. The process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the substrate is selected from conductors, semiconductors, and insulators, wherein, if desired, the substrate is provided with a conductive coating.

10. The process according to patent claim 9, **characterized in that** the substrate is an insulator, which is provided with an electrically conductive surface, in order to be able to use it as cathode, and the electrically conductive coating is a graphite or metal coating.

11. The process according to patent claim 10, **characterized in that** the insulator is borosilicate glasses, quartz glass, plastics, polycarbonate, polystyrene, polyvinylchloride, or polymethylmethacrylate.

12. The process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the electrolyte is held at a temperature of between 0 and 100°C , in particular at a temperature of between 20 and 80°C , during the deposition.

13. The process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the layer thickness of the organic liquid is at least 5 mm, in particular at least 10 mm.

14. A device for the galvanic deposition of at least one metal or semiconductor on a substrate to be coated, comprising a galvanic cell comprising an anode, a cathode, and, if desired, a reference electrode as well as an electrolyte

container, in which the electrodes can be immersed, as well as a voltage source, by means of which a potential can be applied at a height such that the metal or the semiconductor is galvanically deposited on the substrate surface by means of the current induced thereby, **characterized in that**

- the device comprises a metering device for overcoating the electrolyte with an organic liquid, and
- the device is equipped with a control device, by means of which an even layer thickness of organic liquid is ensured, and said control device determines the layer thickness of the organic liquid via optical sensors and, if required, adds additional organic liquid when falling below a specifiable minimum layer thickness, in order to reestablish the desired layer thickness.

Revendications

1. Procédé de séparation galvanique au moins d'un métal ou semi-conducteur sur un substrat à revêtir dans une cellule galvanique avec une anode, une cathode et éventuellement une électrode de référence qui est immergée dans un électrolyte, le métal ou semi-conducteur utilisé pour le revêtement étant ajouté à l'électrolyte et/ou utilisé comme sous forme d'anode, le substrat à revêtir étant monté comme cathode, l'électrolyte étant sélectionné parmi des liquides ioniques et un potentiel étant créé à un niveau tel que le métal ou le semi-conducteur à la surface du substrat est séparé galvaniquement par le courant induit,

caractérisé en ce que

- l'électrolyte est recouvert d'un liquide organique, l'épaisseur de couche de liquide organique étant au moins de 2 mm, et
- avec un dispositif de dosage du liquide organique pour le revêtement, qui est équipé d'un appareil de contrôle permettant d'assurer une épaisseur de couche régulière de liquide organique, une épaisseur de couche régulière de liquide organique étant assurée par le fait que l'épaisseur de couche de liquide organique est déterminée par l'appareil de contrôle au moyen de capteurs optiques et, le cas échéant, si une épaisseur de couche minimale prédéfinie n'est pas atteinte, un dosage de liquide organique est ajouté afin de rétablir l'épaisseur de couche souhaitée, et
- l'électrolyte est soumis à un mouvement par agitation ou transvasement par pompage sans engendrer à la surface une formation de percées à travers la couche protectrice de liquide organique,
- l'on peut, de ce fait, complètement renoncer à une atmosphère inerte et la formation d'inhomogénéités de concentrations sur des ions de métal dissous dans l'électrolyte est contrée.

2. Procédé conformément à la revendication 1, **caractérisé en ce que** le liquide ionique est sélectionné parmi des liquides qui présentent un cation organique et un anion inorganique ou organique,

- le cation organique étant en particulier sélectionné dans un produit d'alkylation d'imidazoles, pyrazoles, thiazoles, isothiazoles, azathiazoles, oxothiazoles, oxazines, oxazolines, oxazaboroles, dithiazoles, triazoles, selenozoles, oxaphospholes, pyrroles, boroles, furanes, thiophènes, phospholes, pentazoles, indoles, indolines, oxazoles, isoxazoles, isotriazoles, tétrazoles, benzofuranes, dibenzofuranes, benzothiophènes, dibenzothiophènes, thiadiazoles, pyridines, pyrimidines, pyrazines, pyridazines, pipérazines, pipéridines, morpholones, pyranes, anolines, phthalazines, quinazolines, quinoxalines et des combinaisons de ces composés,
- et l'anion inorganique ou organique étant en particulier sélectionné dans le groupe comprenant des halogénures, BX_4^- , PF_6^- , ASF_6^- , SbF_6^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , BR_4^- , carboranes substitués ou non substitués, métallo-carboranes substitués ou non substitués, phosphates, phosphites, polyoxométalates, carboxylates substitués ou non substitués, comme l'acétate, les triflates et des anions non coordinants, ou des combinaisons de ces composés, X représentant indépendamment le fluorure, le chlorure, le bromure ou l'iodure et R représentant indépendamment l'hydrogène, l'alkyle, l'alkyle substitué, le cycloalkyle, le cycloalkyle substitué, l'hétéroalkyle, l'hétérocycloalkyle, l'hétérocycloalkyle substitué, l'aryle, l'aryle substitué, l'hétéroaryle, l'hétéroaryle substitué, l'alkoxy-aryloxy, l'acyle, le silyle, le boryle, les composés phosphino, amino, thio ou seleno.

3. Procédé conformément à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liquide organique est sélectionné parmi des composés hydrocarbonés qui ne présentent aucun atome H actif selon Zerewitinoff, en particulier parmi des alcanes ou alcènes linéaires, ramifiés ou cycliques, ou des composés hydrocarbonés aromatiques.

4. Procédé conformément à la revendication 3, **caractérisé en ce que** les composés hydrocarbonés présentent 5

atomes de carbone ou plus et sont en particulier sélectionnés parmi des alcanes linéaires ou ramifiés présentant au moins 10 atomes de carbone, préférablement 10 à 18 atomes de carbone.

5 5. Procédé conformément à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liquide organique présente un coefficient de partage n-octanol/eau de $K_{ow} > 1,0$, en particulier de $K_{ow} \geq 2,0$.

6. Procédé conformément à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le métal ou le semi-conducteur est un alliage.

10 7. Procédé conformément à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le métal, le semi-conducteur ou l'alliage utilisé pour le revêtement est sélectionné parmi des éléments qui présentent un potentiel normal plus négatif que l'hydrogène dans l'ordre de tension électrochimique en solution acide, le potentiel normal s'élevant en particulier à $-1,0$ V ou moins, préférablement $-1,1$ V ou moins, en particulier préférablement $-1,5$ V ou moins.

15 8. Procédé conformément à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le métal est l'aluminium ou un alliage d'aluminium.

9. Procédé conformément à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat est sélectionné parmi des conducteurs, semiconducteurs et isolants, le substrat étant éventuellement doté d'un revêtement conducteur.

20 10. Procédé conformément à la revendication 9, **caractérisé en ce que** le substrat est un isolant qui est doté d'une surface électriquement conductrice pour pouvoir être utilisé comme cathode et le revêtement électriquement conducteur étant un revêtement en graphite ou en métal.

25 11. Procédé conformément à la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'isolant est du verre borosilicate, du verre de quartz, des matières plastiques, du polycarbonate, du polystyrène, du chlorure de polyvinyle ou du polyméthacrylate de méthyle.

30 12. Procédé conformément à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyte est maintenu, pendant la séparation, à une température de 0 à 100°C , en particulier à une température de 20 à 80°C .

35 13. Procédé conformément à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de couche de liquide organique s'élève au moins à 5 mm, en particulier au moins à 10 mm.

40 14. Dispositif pour la séparation galvanique au moins d'un métal ou semi-conducteur sur un substrat à revêtir, comprenant une cellule galvanique avec une anode, une cathode et éventuellement une électrode de référence ainsi qu'un réservoir d'électrolyte, dans lequel les électrodes peuvent être immergées, ainsi qu'une source de tension permettant de créer un potentiel à un niveau tel que le métal ou le semi-conducteur à la surface du substrat est séparé galvaniquement par le courant induit,
caractérisé en ce que

- le dispositif comprend un appareil de dosage pour le revêtement de l'électrolyte avec un liquide organique,
- le dispositif est équipé d'un appareil de contrôle permettant d'assurer une épaisseur de couche régulière de liquide organique et **en ce que** cet appareil de contrôle détermine l'épaisseur de couche de liquide organique au moyen de capteurs optiques et, le cas échéant, si une épaisseur de couche minimale prédéfinie n'est pas atteinte, ajoute un dosage de liquide organique pour rétablir l'épaisseur de couche souhaitée.

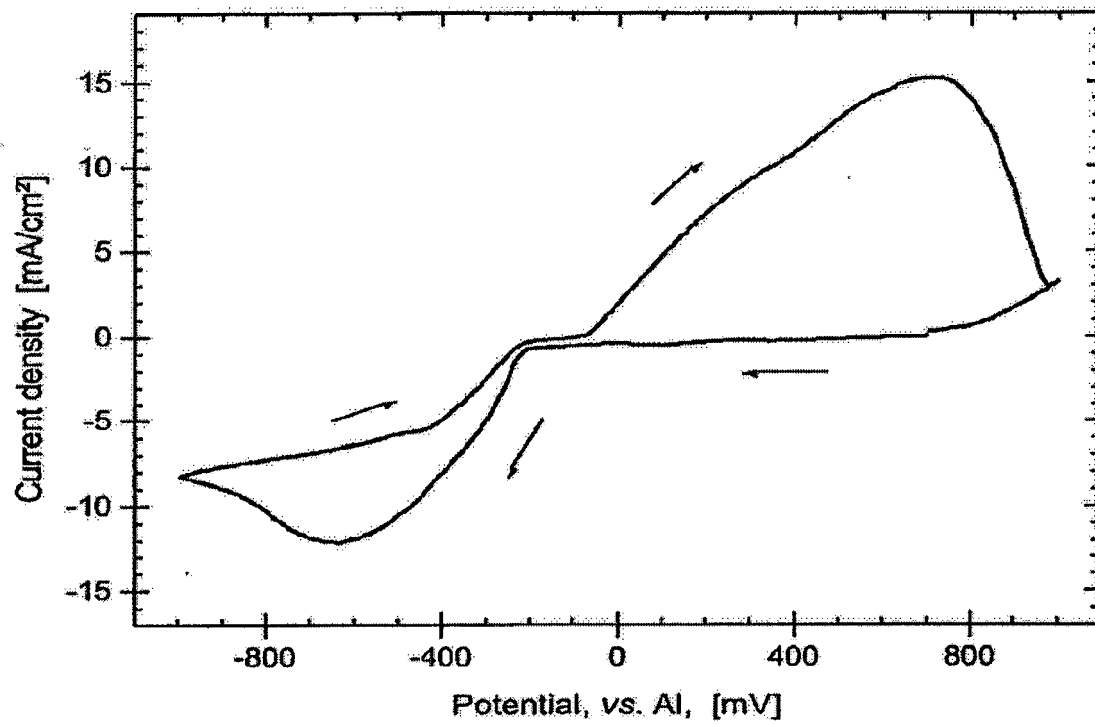


FIG.1

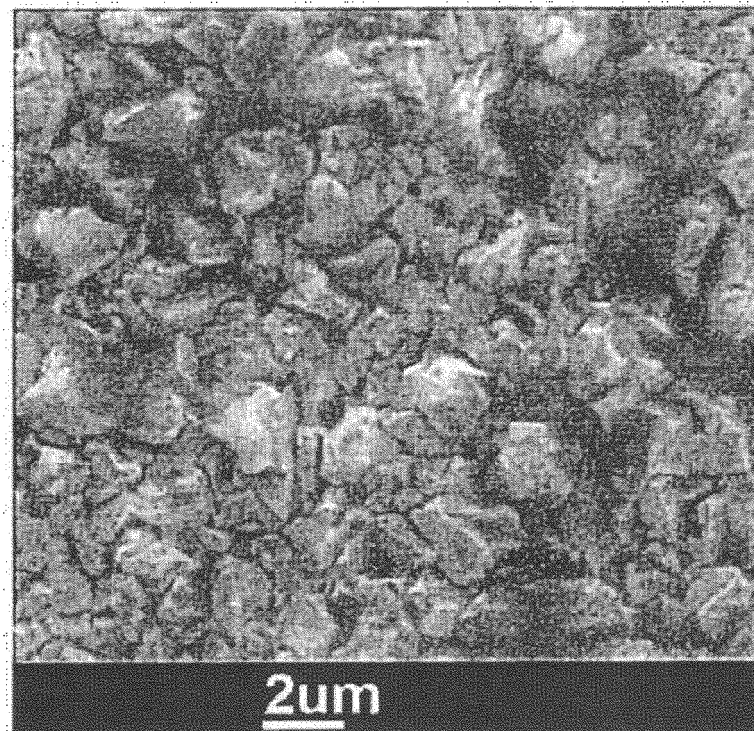


FIG.2

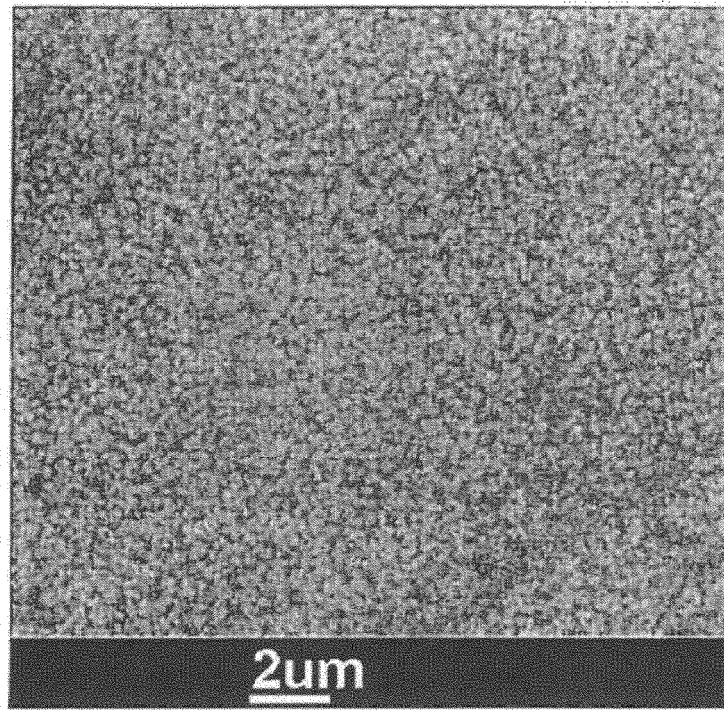


FIG.3

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102011007559 A1 [0009]
- EP 0339536 A1 [0009]
- WO 2010106072 A2 [0009]
- WO 2011064556 A2 [0010]
- US 2849349 A [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- J. FRANSAER ; E. LEUNIS ; T. HERATO ; J. P. CELLIS. *J. Appl. Electrochem.*, 2002, vol. 32, 123-128 [0007]
- T. ZUDA ; C. L. HOSSEY ; G. R. STAFFORD. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151 [0008]
- F. H. HURLEY ; T. P. WIER. *J. Electrochem. Soc.*, 1951, vol. 98, 207 [0008]
- T. ZUDA ; C. L. HOSSEY ; G. R. STAFFORD. *210th ECS Meeting* [0008]