

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4154121号
(P4154121)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.

C25D 21/14 (2006.01)

F 1

C25D 21/14

F

請求項の数 16 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-507866 (P2000-507866)
 (86) (22) 出願日 平成10年8月19日 (1998.8.19)
 (65) 公表番号 特表2001-514330 (P2001-514330A)
 (43) 公表日 平成13年9月11日 (2001.9.11)
 (86) 國際出願番号 PCT/DE1998/002505
 (87) 國際公開番号 WO1999/010564
 (87) 國際公開日 平成11年3月4日 (1999.3.4)
 審査請求日 平成17年6月9日 (2005.6.9)
 (31) 優先権主張番号 197 36 350.4
 (32) 優先日 平成9年8月21日 (1997.8.21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 597075328
 アトーテヒ ドイッチュラント ゲゼルシ
 ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
 ツング
 ドイツ連邦共和国 デー・10553 ベ
 ルリン エラスムスシュトラーセ 20
 (74) 代理人 100091867
 弁理士 藤田 アキラ
 (72) 発明者 ガイスラー イエンス・エリック
 ドイツ連邦共和国 デー・10629 ベ
 ルリン ジーベルシュトラーセ 42
 (72) 発明者 ヴェヒター ラルフ・ペーター
 ドイツ連邦共和国 デー・90518 ア
 ルトドルフ インドウストリーシュトラ
 セ 5 ベー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電解液中の物質濃度を調整するための方法と装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属析出のために使用される電解質流体中の金属イオン濃度を調整するための方法であつて、

その電解質流体には付加的に電気化学的に可逆的な酸化還元系の化合物が含有され、その酸化型により、金属は電解質流体が貫流するイオン発生装置内で溶解し、その結果、酸化型の化合物がそれによって還元され、さらにその際に発生する還元型の化合物が不溶性陽極で再び酸化され、また金属は、電気めっき装置の少なくとも1つの電気めっき容器内にある電解質流体から、不溶性陽極を用いて被処理物に析出されるような、方法において、

a. 電気めっき装置(13)に含有される電解質流体の少なくとも一部が、少なくとも1つの不溶性陽極(8)と少なくとも1つの陰極(7)を備えた1つあるいは多数の電解補助槽(6)を介して導かれること、及び

b. 上記補助槽(6)の陽極(8)と陰極(7)の間で、電流密度が陽極表面では最小で6A/dm²、陰極表面では最大で3A/dm²の値となるように電流の流れを調整する

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

上記補助槽(6)が電気めっき容器と分かれて配置され、電解質流体が電気めっき容器と補助槽(6)を通って循環して運ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

上記補助槽（6）の陽極（8）と陰極（7）間の電流の流れが一時的に極変換されることを特徴とする請求項1と2のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4】

上記補助槽（6）が電気的に別々にスイッチ切り替えされる群に分配され、補助槽（6）の陽極（8）と陰極（7）間の電流の流れが個々の群で順次極変換されることを特徴とする請求項1から3までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

上記補助槽（6）内の電流の流れが、電解質流体中の金属イオン含有量が一定に保たれるように調整されることを特徴とする請求項1から4までのいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 6】

上記補助槽（6）の陽極（8）と陰極（7）間の電流の流れが、陰極（7）の金属除去のために極変換され、補助槽（6）の陽極（8）と陰極（7）間の電圧が所定の値に達した場合に、再び元の電流の向きに調整されることを特徴とする請求項1から5までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

上記補助槽（6）の陰極（7）が電解質流体中で、電流が通じない状態で金属除去されることを特徴とする請求項1と2のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

酸化型にある酸化還元系の化合物が補助槽（6）内で還元され、同時に電解質流体の一部が電気めっき容器から除かれ、新しい電解質流体によって置き換えられることによって、電解質流体中の金属イオン含有量が一定に保たれることを特徴とする請求項1から7までのいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 9】

電気めっき装置の少なくとも1つの電気めっき容器内で被処理物上に金属を析出するのに使用される電解質流体中の金属イオン濃度を調整するための装置にして、上記電気めっき装置が不溶性陽極と、当該陽極と被処理物を電気的に接続する電流供給源とを備えている装置において、

a. 各々が、

- i. 少なくとも1つの陰極（7）と、
- ii. 少なくとも1つの不溶性陽極（8）とを備えて構成され、
- iii. その際、陽極（8）表面の陰極（7）表面に対する割合が少なくとも1:4で、
- iv. さらに補助槽（6）の陽極（8）と陰極（7）に電気的に接続した補助槽（6）用電流供給源（11）を備えて構成される少なくとも1つの電解補助槽（6）と、

30

b. 上記補助槽（6）と電気めっき装置（13）との間の電解質流体の流体循環を生じ得る手段（14, 15, 16）

を特徴とする装置。

【請求項 10】

上記補助槽（6）の不溶性陽極（8）が、本質的に貴金属及び/又は混合金属酸化物コーティングからなる被膜を備えることを特徴とする請求項9に記載の装置。

40

【請求項 11】

上記補助槽（6）の陰極（7）が管状に形成され、エキスパンドメタルから成ることを特徴とする請求項9と10のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 12】

上方に開き布地で成る隔膜（9）が、上記補助槽（6）の陽極（8）と陰極（7）の間に配置されることを特徴とする請求項9から11までのいずれか一項に記載の装置。

【請求項 13】

補助槽（6）、可逆的な酸化還元系の化合物を用いて金属の溶解によって電解質流体中に金属イオンの形成に用いられるイオン発生装置（1）及び/又は電解質ろ過装置が一つの容器内に共に配置されること、及び電解質流体を電気めっき容器から全体配置（3）を

50

通して運ぶための装置(14)が備えられることを特徴とする請求項9から12までのいずれか一項に記載の装置。

【請求項14】

上記補助槽(6)の陽極(8)と陰極(7)の間の電流の流れを極変換するために、電気スイッチ及び／又は極変換スイッチ(12)が、補助槽(6)用電流供給源(11)と補助槽(6)の間の電気的接続配線(10)に設けられていることを特徴とする請求項9から13までのいずれか一項に記載の装置。

【請求項15】

電解質流体中の金属イオン含有量を測定するための分析器が備えられたことを特徴とする請求項9から14までのいずれか一項に記載の装置。

10

【請求項16】

上記補助槽(6)の陽極(8)と陰極(7)の間の電流の流れを調整するために、上記分析器で測定された金属イオン含有量の実際値-信号を、電流供給するための調整装置に送る手段が備えられていることを特徴とする請求項15に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属を析出するために使われる電解液中の物質濃度を調整するための方法と装置に関するものである。好適には上記方法は、それぞれ不溶性陽極を使用する浸漬浴設備並びに水平乃至垂直搬送設備においてプリント配線回路基板等、導体プレートを電気めっきするのに利用される。

20

【0002】

【従来の技術】

不溶性陽極使用の電気めっきの際に配慮すべきことは、析出されるべき金属のイオン濃度を電解液中で維持することと、またできるだけ一定に保持することである。それは例えば、電解液に金属含有塩を補充することにより達成される。そのために出費されるべき補給費並びに廃棄物処理費は非常に高額である。電解液中の金属イオンを補充する別の公知の方法は、酸素のような酸化剤を用いて、電解液中に金属を直接溶解することである。銅めっきするために、例えば金属銅を、空気中の酸素を豊富化されている(多く含む)電解液に溶解する。ここでは、金属塩を補充する際に生じる残渣は見られない。もっとも両方の場合の電気めっきでは、電解槽の不溶性陽極に酸素が発生する。この酸素は、電解液の有機添加剤を攻撃する。さらにこれは、陽極材料の腐食破壊の原因となる。

30

【0003】

上述の問題を解決し、電解液中の金属イオン濃度が、不溶性陽極でのガス発生なしに、一定に保たれることのできる金属の電解析出(電着)方法が、D D 215589 A 1とD E 4344387 A 1に記載されている。それによると、電解液に、ある種の適した酸化還元系化合物を加え、その化合物は電気化学的に酸化ないし還元型に変わることができる。電気めっきでは、その化合物は電解槽の不溶性陽極において気体の発生を避けながら酸化される。電解槽外でその化合物の酸化型を還元する際、容器内にある電解析出されるべき金属が、外部電流なしに溶解される。このように金属イオンの豊富化した(多く含む)電解液は、電解槽と上述の容器を循環している。そのため酸化還元剤の酸化されたイオンが、絶えず電解槽から容器へ輸送され、また酸化還元剤の還元されたイオンが再び電解槽に戻る。その容器内では析出されるべき金属がイオンの型で溶解しているため、その容器は以下でイオン発生装置と呼ばれる。

40

【0004】

プリント配線回路基板の、酸化還元剤として鉄を添加した電解質流体からの電解作用による銅めっきでは、広範囲な実験例がある。それによると、電解槽に実際使用される電流密度では、特に不溶性陽極における酸化還元剤の理想的な完全酸化には達していないことが明らかにされている。同様に酸化還元剤の酸化されたイオンが、イオン発生装置ばかりでなく、わずかに電解槽の陰極でも寄生的に還元される。その結果、陰極の電流効率は減少

50

し、そのため僅か約 90 % 足らずである。

【0005】

電解質流体中には電解作用により絶えず空気が取り込まれ、その結果空気中に含まれる酸素が電解質流体中に溶解する。それは銅を溶解することができる。イオン発生装置では、そのためそこにある金属が、一部は酸化還元剤の酸化型が還元されることにより、また一部は追加的に溶解した酸素によって、溶解される。そのため、金属溶解による溶液中の金属イオンの形成と金属の電解析出による金属イオンの消費間の平衡が、成り立たない。電解質流体中の析出されるべき金属イオンの含有量は、さらに絶えず増え続ける。

【0006】

しかしながら溶液中の金属イオン含有量は、析出金属の十分に優れた物理的特性を保証するため、狭い範囲に抑えられなければならない。酸化還元系化合物を使用しながら不溶性陽極での既述の方法では、電解質流体中の金属イオン濃度を、不溶性陽極を使用しながら追加的な電解二次槽内での金属析出によって、下げることは、可溶性陽極を有した従来の電気めっき設備で知られているように、不可能である。

10

【0007】

不溶性陽極を備え酸化還元系を用いながら作動する電気めっき設備では、電解二次槽にもまた不溶性陽極を具備する必要がある。電気めっきでは、この二次槽内に金属が確かに電解液から析出されるが、同時に酸化還元剤が二次槽の陽極で酸化される。そのため、酸化還元剤の酸化されたイオン量は、電解液内で相応して上昇することになる。それに基づいて調整される多量の金属イオン量を含む電解液は、電解液の流れによって、イオン発生装置に到達する。そこで相応して多量の金属が、電気化学的に酸化還元剤の還元により溶解されることになる。

20

【0008】

そのため、溶液内の金属含有量の低下もしくはその一定維持のため、公知の方法では、唯一の可能性として電解溶解を永久的に希釈する方法がとられた。このために常に多量の電解液量は避けられなければならない。廃棄物処理されなければならない。その値は、6メートルの長さの連続電気めっき設備で、3層稼動で週に約 500 リットルの電解液となる。さらにまた有害な電解液の有機系と無機系添加物が補充されなければならない。経済的及び環境的観点から、この「フィードブリード(feed-bleed)」法として知られるこの方法は、満足できるものではない。

30

【0009】

不溶性陽極を備え電解質流体中に酸化還元系を用いた電気めっき設備を長期に稼動するための前提条件は、析出されるべき金属の溶解と、被処理物上のその析出との平衡が、調整されることである。

【0010】

公知の電気めっき設備では、電解液はポンプを使って被処理物に運ばれる。運ばれる際に生じる電解質流体中の流体運動によって、特に電解液が電気めっき容器へ垂直に戻る場合にも、空気が電解液中に取り込まれる。電気めっき用の浸漬浴設備では、電解液循環のため好適には空気の吹き込みがなされる。いずれの場合にも空気中の酸素は、電解液中に取り込まれる。この酸素の取り込みを避けるには、非常に巨額の技術的な出費を余儀なくされる。この問題を解決するには、例えば、電解質流体すべてを不活性ガスで保護することが考えられる。そうすると、しかしながらイオン発生装置を含むすべての電気めっき設備が、大きな技術的出費を伴って、気密に覆われなければならないであろう。

40

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

そのことから、本発明の根底をなす課題は、公知の方法や装置の欠点を回避し、とりわけ、不溶性陽極を備え、可逆的な酸化還元系の化合物を含有する析出電解液を用いた電解槽内での、金属の電解析出において、被処理物上で電解作用により析出されるべき金属イオンの量を一定に保つことに適した経済的な方法や装置を供することにある。

【0012】

50

【課題を解決するための手段】

この問題は、請求項1による方法と請求項9による装置によって解決される。

【0013】

本発明に係る金属析出方法では、電解質流体から金属を、不溶性陽極を用いて、被処理物上に析出する。電解質流体中には、追加的に電気化学的に可逆的な酸化還元系の化合物が含まれる。金属は、この酸化還元化合物の酸化型により、電解質流体が貫流するイオン発生装置で溶解し、その際この化合物は還元される。この酸化還元系の化合物の還元型は、不溶性陽極で再び酸化される。電解質流体中の金属イオン濃度を調整するため、本発明によれば、

- a. 電気めっき設備内に含まれる電解質流体の少なくとも一部を、少なくとももう一つ別の不溶性陽極と少なくとも1つの陰極を備えた一つないし複数の電解補助槽に送り、
- b. 補助槽の陽極と陰極の間の電流の流れを、陽極表面の電流密度が最低で 6 A/dm^2 、好適には少なくとも 12 A/dm^2 、特に好ましくは少なくとも 20 A/dm^2 で、陰極表面の電流密度が、最大で 3 A/dm^2 、好適には多くとも 0.5 A/dm^2 、特に好ましくは多くとも 0.2 A/dm^2 の値となるように調整する。

【0014】

本発明に係る装置は、少なくとも1つの電気めっき容器、不溶性陽極及び被処理物上に金属析出するための電流供給装置を備え、その電流供給装置は陽極と被処理物を電気的に接続している。さらに、

- a. 各々が、
- i. 少なくとも1つの陰極と、
- ii. 少なくとも1つの不溶性陽極とを備えて構成され、
- iii. その際、陽極表面の陰極表面に対する割合が少なくとも1:4で、好適には1:6かそれ以上で、特に好ましくは1:10かそれ以上であり、
- iv. さらに補助槽の陽極と陰極に電気的に接続されている補助槽用の電流供給装置とを備えて構成される少なくとも1つの電解補助槽と

b. 上記補助槽と電気めっき設備の間の電解質流体の流体循環を生じ得る手段、例えば電解質用管とポンプを備える。

【0015】

本発明によって、酸化型の酸化還元系化合物の少なくとも一部が、電気めっき設備の電解質流体を導く少なくとも1つの電気分解補助槽内で、還元型に電気分解的に還元されることで、金属イオン濃度を一定に保つために巨額の技術的な出費が回避される。その際これらの化合物は、同時に析出されるべき金属が溶解されることで、外部電流なしで還元される。酸化段階にある酸化還元系の化合物の一部は、補助槽内で還元され、イオン発生装置内では、外部電流なしで金属を溶解するためにもはや使われない。それによって析出されるべき金属イオンの僅かな部分は酸化還元化合物により酸化される。

【0016】

補助槽内の電流を調整することによって、還元型の化合物の生成率とそれに引き続くイオン発生装置内の金属イオンの生成率が、ある値に調整され、すなわちその値は、電解質（液）に取り込まれた空気中の酸素によって金属を溶解することで生じた量を加えた、酸化還元化合物での酸化によって単位時間当たりに発生する金属イオンの量が、電気めっき設備の陰極で消費された金属イオンの量に正確に一致するような大きさである。それで、電気めっき設備の電解質中の析出されるべき金属イオンの総含有量は一定に保たれる。そのため本発明に係る方法を使用すると、金属イオン形成とその消費の間に所望の平衡が保たれることになる。

【0017】

補助槽が、電気めっき装置内にあるのと同様に、陽極電位と陰極電位により作動するならば、補助槽の陰極に電気めっき装置と同様に金属が析出することとなる。補助槽の陽極では、酸化還元系の化合物が酸化される。この場合、全体系での金属イオンの含有量を安定

10

20

30

40

50

化することはできないであろう。それに対して、電解補助槽内で、本発明にしたがい、予想外に高い陽極の電流密度と同時に予想外に低い陰極の電流密度とが設定され、金属イオン含有量の安定化が高い効率で達成される。この場合、陰極では、驚くべきことにごく僅かな量の金属だけが析出されるか全く析出されない。その代わりに、陰極電位を低く調整しているために、陰極では酸化還元系の酸化段階にある化合物が多量に還元される。陽極では電気化学的な逆反応において、陽極電位が高いため、酸素が発生する。陰極では、酸化還元系の酸化段階にある化合物が、補助槽電流によって還元される。同時に金属の一部が析出する。双方とも最終的には、電解液中で、析出されるべき金属のイオン濃度が減少する。逆反応において、補助槽の陽極で酸化還元系の化合物のごく僅かな部分のみが酸化される。電流密度が高いために陽極電位が上がり、そのために多量の酸素が発生する。

10

【0018】

補助槽の電極で調整される電位は、補助槽内の電解プロセスを決定する。補助槽の陽極表面積の陰極表面積に対する割合を決めることにより、これら電極での電流密度比も決定されることになる。それにより、本発明にしたがった電流密度の値が得られる。

【0019】

例えば $0, 1 \text{ A} / \text{dm}^2$ から $0, 5 \text{ A} / \text{dm}^2$ までの値であるような低い陰極電流密度で存在する低い陰極電位で、補助槽の陰極上には殆ど金属が析出しない。この場合、酸化還元系の酸化段階にある化合物が著しく還元される。補助槽の陰極上には殆ど金属が析出しないので、元の状態に戻すために僅かな金属はその後にこれら陰極から再び取り除かなければならない。そのためこの条件下では、短い金属除去時間が選択される。補助槽の効率は、寄生電流、例えば金属の析出が、全陰極電流のほんの僅かな割合にのみ寄与しているため、その後も高い。しかしながら、陰極の電流密度が上昇すると、補助槽の陰極で銅の析出が増加し、酸化還元系の酸化段階化合物の電解的な還元が減少する。基本的には例えば $3 \text{ A} / \text{dm}^2$ あるいは $10 \text{ A} / \text{dm}^2$ のような高めの陰極電流密度も、またさらに陰極での高めの電位も、電解液中の金属含有量を減少する。しかしながら、この電流密度を調整すると、補助槽の効率が低下し、言い換えれば、酸化型にある酸化還元系の化合物を還元するために消費される電気エネルギーが多く必要で、それは金属析出量が増加するためである。このような条件下では、また陰極の金属除去ないし維持に要する費用も大きくなる。

20

【0020】

また補助槽の陽極でも、補助槽の効率は電位に影響される。例えば $20 \text{ A} / \text{dm}^2$ ないし $60 \text{ A} / \text{dm}^2$ のような、高めの陽極電流密度での高い陽極電位では、実際にはなお酸素が陽極で発生する。低い電位では、すなわち低い陽極電流密度では、例えば $6 \text{ A} / \text{dm}^2$ のように低い陽極電流密度では、同様に酸化還元系の還元段階にある化合物は酸化される。電解液中にこれらの化合物の濃度は、それで上昇し、また金属溶解速度も上昇する。またこのことにより、補助槽の効率の低下が見られる。

30

【0021】

補助槽の高い効率を達成するため、及び比較的長い非生産的なメンテナンス時間を回避するため、実際には陽極の電流密度は高く、陰極の電流密度は低く設定される。補助槽内の電流密度を必要に応じて異なって調整するため、補助槽の陽極表面積は、陰極の表面積に比べて、極めて大きい値が選ばれる。その面積比は、少なくとも $1:4$ 、好適には少なくとも $1:6$ で、なお良好には少なくとも $1:10$ の値であるべきである。特に好ましくは、少なくとも $1:40$ の、とりわけ $1:100$ の比である。実際にこれは、棒状の陽極を、管状の陰極内に浸漬することにより達成される。有効な表面積を拡大するために、陰極は管状の展性金属からなり、それは同時に格子構造によって、非常に優れた電解液交換を可能とする。このために材質としてチタンが適し、それは電解金属除去の際に陽極的に不動態化し、そのため溶解しないからである。

40

【0022】

好適にはこれもチタンからなる陽極は、過剰な極性付与乃至分極電圧を避け、陽極の電気伝導性を保ち、さらに同時に陽極を電解スパッタリングに対し保護するために、表面では

50

貴金属及び／又は混合金属酸化物からなる被覆を備える。単独の補助槽ないし複数の補助槽は、少なくとも1つの直流源より供給されている。電極の正負を入れ替える装置、例えば時間制御されるように操作される電気スイッチ及び／又は極変換スイッチのようなものは、補助槽の陽極と陰極の間の電流の流れの極を変換するのに用いられ、それにより管状陰極の一時的な陽極操作が可能である。このためにこれら装置は、補助槽用電流供給と補助槽の間の電気的な接続導線に設けられている。補助槽の陽極と陰極の間を流れる電流の一時的な極変換によって、補助槽陰極の僅かな金属被覆乃至金属化が必要に応じて時折はがされる。

【0023】

別の操作方法では、補助槽が電気的に別々に接続された群に分けられ、群ごとにケーブルがひかれ、その結果、各々の群の陽極と陰極の間を流れる電流が次々に極変換される。この場合、一つの群ないし幾つかの群で管状陰極に金属が析出し、その間に別の補助槽群では同時に電流使用下で酸化還元系の酸化段階にある化合物が還元される。順々に群全部が陰極と陽極に操作される。

10

【0024】

金属は、電解質流体中で補助槽の陰極が電流が通じない状態で、つまり化学的方法による無電解な状態で金属除去されることにより、陰極から再び取り除かれる。この場合、補助槽の個々の群又はすべての群は電流が通じない状態で接続されている。陰極上にある金属堆積物は、その後に電流が通じない状態で再び腐食剤で洗浄される。これはイオン発生装置での過程に相当する。陰極での金属除去は、洗浄の目的でなされ、それは時折追加的なメンテナンス作業を結果的に伴う。

20

【0025】

補助槽の陽極に発生する気体、好適には酸素は、陽極を取り巻くように、それ故に陽極と陰極の間にある隔膜によって、その中を流れる電解液から分離され、隔膜が上向きに開いていると、上部の開口部を通じて導き出される。隔膜は、例えば上側が開いた布製の、とりわけポリプロピレン製の袋からなる。

【0026】

電解補助槽は、電気めっき設備の電解液により貫流されなければならない。酸化還元剤の還元が、特に補助槽の陰極における強い流れによって促進される。これは、補助槽の効率が高まることに対応する。簡単な実施形態では、補助槽は電気めっき設備内の電解液の流れ内に設置される。それにより補助的な容器、導管やポンプが不要となる。補助槽を設備内に置くことが欠点で、並びに陽極から確実にガス抜きするために費用がかかることも欠点である。これらの欠点は、補助槽を電気めっき設備の電気めっき容器から分かれた容器内に設置し、電解質流体を電気めっき容器と補助槽に循環還流することによって回避される。補助槽は、イオン発生装置との及び／又は電気めっき設備の電解質フィルター装置とを組み合わせ、一つの容器内に共に設置することができる。さらにこの場合には、電解質流体を電気めっき容器からこれら共通配置を通して、例えば導管やポンプを通して輸送するための設備が備えられている。

30

【0027】

電解質流体中の金属濃度が高くなりすぎるので避けるために、補助槽内で6メートルの長さを有する電気めっき設備内で連続運転において常時およそ200アンペアの電流が必要とされる。それで効率は80%である。陰極の電流密度が0.5A/dm²であると、それは陰極表面400dm²に相当する。陽極の電流密度が20A/dm²であると、陽極表面10dm²が必要である。これらの表面を発明の目的にしたがって分け、多数の補助槽に分配される。前記設備のために、厚さ10mmと長さ400mmの陽極棒を備えた12個の補助槽が実際的な解答である。これら槽は、時間の5から20パーセント内で極変換されて操作され、つまりその間に陰極が金属除去される。

40

【0028】

一定の金属除去電流で補助槽の電圧が上昇することは、陰極での完全な金属除去を暗示である。これは、陰極の金属除去のために補助槽の陽極と陰極の間を流れる電流が極変換さ

50

れ、陽極と陰極の間の電圧が所定の高められた値に達した場合、金属除去後に電流が元の電流の向きで再び調整されることによって、補助槽の制御に用いることができる。そのため電圧が上昇すると、直ちに再び通常操作に切り替えられる。それに対して電圧が時間制御で極変換される場合、陰極の完全なる金属除去のために十分な逆転乃至入れ替え時間を組み入れる必要がある。これは、補助槽のキャパシティーを減少させる。金属除去の際に陽極棒に析出する金属は付着性ではない。通常操作では粉末状であるためにすぐに再び溶解する。

【0029】

別の実施形態では、それぞれ補助槽の一部のみが極変換され、電気的に且つ金属除去されるように、操作される。金属除去操作は、連続して次の槽に切り替わっていく。切り替わりの時間間隔は、数分から数時間である。

10

【0030】

補助槽の電流と補助槽内での金属析出時間は、すべての場合に調整され、電気めっき設備全体で金属溶解と金属析出の間に必要な平衡が成り立ち、電解質流体中の金属イオンの含有量は、一定に保たれることができる。このため、金属含有量を連続して測定しなければならない。電気めっき設備内での析出されるべき金属イオン濃度がゆっくりと変化するので、数時間の間隔でのマニュアル分析で十分である。それ故に補助槽電流は、分析に基づいて手動で容易に補正ができる。

【0031】

この操作は自動化することもできる。この場合、電解質流体中の金属濃度は分析器で測定され、補助槽の陽極と陰極の間を流れる電流は、分析器で測定された金属イオン含有量の実際値・信号を、電流供給調整装置に伝えることにより、自動的に調整される。それで、酸化還元剤の酸化型の還元も自動的に調整される。電流の理論値は、プロセスデータにより設定されている。実際値は自動的に分析される。理論値と実際値は調整装置で比較される。この標準化パラメータによって、補助槽電流は調整され、それで電気めっき設備内で析出されるべき金属のイオン濃度が一定に保たれる。補助槽電流によって、電解質流体中の酸化還元系のイオン含有量が一次的に影響を受ける。このイオン含有量は、被処理物上に析出すべき金属の溶解量に影響を与える。

20

【0032】

電気めっき設備から循環によって補助槽へ、引き続いてイオン発生装置へ、またそこから再び戻ってくる電解液における、酸化還元系の酸化物質の含有量が減少すると、追加的な有効な効果がみられる。電気めっき設備内にある被処理物は、本発明に係る方法を実施する際に、酸化段階にある酸化還元系の化合物濃度が減少する電解質流体中にある。酸化還元系の対応する僅かな化合物が、電気めっき電流により被処理物表面で還元される。その結果、電気めっき設備内の陰極の電流収率が改善される。それに関連した生産能力の増加は10パーセントまでになる。

30

【0033】

本発明の更なる長所は、可溶性陽極を用いた電気めっき設備では周知の陽極泥がないということである。それにもかかわらず部分的に電解液のフィードブリード"feed and bleed"操作が有効である。これは特に、電解液中の有機及び/又は無機添加物が長期間で交換されるべき場合において有効である。部分的に電解液を拒絶する結果として、金属含有量もまたその分だけ減少する。この分だけ、電解補助槽の容量が低下される。それで電解質流体中で被処理物に析出されるべき金属のイオン量も、補助槽内の酸化型にある酸化還元系の化合物が還元され、同時に電解質流体の一部が電気めっき容器から取り除かれ、新しい電解質流体によって置き換えられることによって、一定に保たれることができる。

40

【0034】

本発明に係る方法は、とりわけ水平な搬送設備、つまり電気めっき設備での使用に適する。当該設備では、プレート状の被処理物、好適にはプリント配線回路基板等の導体プレートが水平あるいは垂直状態でまた水平方向に直線的に進み、その際に電解質流体と接触するようになっている。この方法は当然ながらまた、被処理物がたいてい垂直な向きで浸漬

50

される従来の浸漬設備での被処理物の電気めっきにも使用できる。同じことは当然のことながら本発明に係る装置を、対応する水平ないし浸漬式の電気めっき設備との組み合わせにも当てはまる。

【0035】

【発明の実施の形態】

本発明は、以下に図1に基づいて詳しく説明される。この図では、イオン発生装置と電解補助槽からなる装置が、例示として平面図で示されている。

【0036】

イオン発生装置1は、補助槽容器2とともに組み合わせ容器3の中に置かれる。イオン発生装置内には、溶解されるべき金属4が貯蔵されるが、当該金属は電解質流体(電解液)中に溶解されまた被処理物上に金属を析出することにより連続して電解質流体からなくなる金属イオンを補充するのに供される。それはバスケット5中にある。当該バスケットは、プラスチック材料あるいは例えはチタンのような耐性金属からできている。溶解されるべき金属4は、注入可能な形で必要に応じて上部から補充される。補助槽容器2には、電解補助槽6が置かれる。これら補助槽は、垂直に配置され細長い管状の陰極7を備えて構成され、当該陰極は例えはチタン製エキスパンドメタルから作られている。陰極7の中央には、同様に細長い棒状の陽極8が位置している。当該陽極8は、金属製で、好ましくはチタン製で、その表面には抵抗性のある導電性被膜(層)を具備している。陰極7の電解的に有効的な表面は、少なくとも陽極8の表面の10倍の大きさである。陰極と陽極の直径は、対応するように選択される。陽極8は隔膜9で取り巻かれている。当該隔膜は、電解に対して耐性のある布地乃至織り構造からなっている。このためにはポリプロピレンから成るフェルトが適する。この布地はイオン透過性がある。そのため陽極8で発生するガスは保持される。当該ガスは電解液から上方へ放出される。補助槽6は、破線で示された電気配線10を介して、補助槽電源11に接続している。図に描かれた例では、二つの補助槽のグループが形成されている。それぞれのグループに、極変換スイッチ12が挿入されている。当該極変換スイッチ12は、電子式スイッチあるいは電気機械式スイッチとして作られ得る。これらのスイッチはマニュアルコントロールまたは図には示されていないシステムコントロールによって、操作される。これによって、補助槽グループの時間制御された又は電位制御された極変換が保証される。

【0037】

象徴的に描かれた電気めっき装置13内の電解液は、ポンプ14によって補助槽容器2に運ばれる。ここでそれは補助槽6を貫流する。電気めっき装置から直接流れてくる電解液には、酸化還元系の酸化段階にある化合物の量が多いいため、補助槽の陰極では対応する相当量の酸化還元剤が還元され、殆ど金属は析出しない。管路15とバルブ16を通って、電解液は続いてイオン発生装置1に到達する。

【0038】

そこで、溶解されるべき金属は電解液によって貫流される。その際、その金属は酸化還元系の化合物とまた電解液中で溶解した酸素と接触される。両者は、イオン発生装置内に含まれた金属の溶解に影響する。バスケット5内の金属との接触を集中的に行うため、電解液は邪魔板17の周りを蛇行するようにイオン発生装置1内を貫流する。

【0039】

電解液は、イオン発生装置1から電気めっき装置13に戻ってくる。組み合わせ槽3と電気めっき装置13との距離は、できるだけ短くすべきである。

図では、さらに別のバルブを備えた追加的な敷設管18が示されている。対応するバルブの切り換えと共にこの敷設管によって、例えはメンテナンス作業の際にイオン発生装置を一時的に迂回することを可能にする。異なった敷設管と容器の配置は可能である。しかしながらそれらは本発明に対して本質ではない。それで電解液はまた電気めっき装置13から、まずイオン発生装置1に、そしてそこから補助槽容器2に運ばれることができる。この場合、金属溶解は、酸化還元系の酸化段階にある化合物の濃度の上昇のために、より一層著しい。そのためイオン発生装置は、空間的に小さな構造を持つことができる。いずれ

10

20

30

40

50

にしろこの電解液供給の際には、補助槽の効率は低下する。

【0040】

本発明の別の実施例では、イオン発生装置1及び／又は補助槽6は、電気めっき装置13に組み込まれる。組み合わせ容器3に要する費用は、この場合除かれる。

【0041】

開示されたすべての特徴と開示された特徴の組み合わせは、これらが公知であると明示的に述べられない限り、本発明の対象である。

【図面の簡単な説明】

【図1】イオン発生装置と電解補助槽からなる装置の平面図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | イオン発生装置 |
| 2 | 補助槽容器 |
| 3 | 組み合わせ容器 |
| 4 | 溶解されるべき金属 |
| 5 | バスケット |
| 6 | 補助槽 |
| 7 | 陰極 |
| 8 | 陽極 |
| 9 | 隔膜 |
| 10 | 電気配線 |
| 11 | 補助槽電源 |
| 12 | 極変換スイッチ |
| 13 | 電気めっき装置 |
| 14 | ポンプ |
| 15 | 管路 |
| 16 | バルブ |
| 17 | 邪魔板（壁） |
| 18 | 敷設管 |

10

20

【図1】

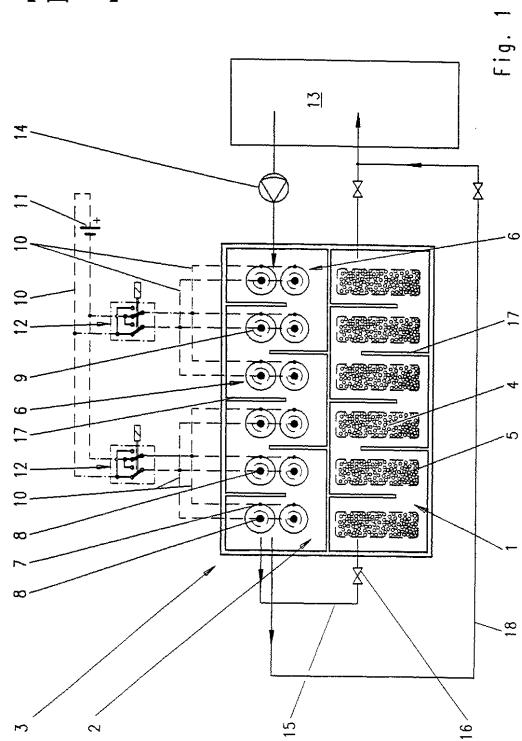


Fig. 1

フロントページの続き

(72)発明者 コップ ロレンツ
ドイツ連邦共和国 デー・90518 アルトドルフ ツア シュタインシュナイデリン 2

(72)発明者 マウラー マンフレート
ドイツ連邦共和国 デー・91180 ハイデック タウテンヴィント 12

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特表平08-507106 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 13/00 ~ 21/22

C25D 5/00 ~ 7/12