PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C25D 21/14

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/18251

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 1995 (06.07.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/01542

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. December 1994 (23.12.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 44 387.7 24. December 1993 (24.12.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Erasmusstrasse 20-24, D-10553 Berlin (DE).

(71) Anmelder *(nur für US)*: MEYER, Helga (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Klosterheider Weg 18, D-13467 Berlin (DE). FROMME, Petra (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Klosterheider Weg 18, D-13467 Berlin (DE). KAFTANSKI, Silke (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Klosterheider Weg 18, D-13467 Berlin (DE).

(72) Erfinder: MEYER, Walter (verstorben).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHUMACHER, Rolf [DE/DE]; Paderborner Strasse 7E, D-10709 Berlin (DE). DAHMS, Wolfgang [DE/DE]; Hermsdorfer Strasse 53A, D-13437 Berlin (DE). SCHNEIDER, Reinhard [DE/DE]; Alte Fürther Strasse 37, D-90556 Cadolzburg (DE).

(74) Anwalt: EFFERT, Udo; Drosselweg 36, D-16761 Stolpe-Süd (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR ELECTROLYTIC PRECIPITATION OF METALLIC LAYERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ELEKTROLYTISCHEN ABSCHEIDUNG VON METALLSCHICHTEN

(57) Abstract

No soluble anodes are used in the electrolytic precipitation of uniform metallic layers having determined physico-mechanical properties, in particular copper layers, as the geometric form of soluble anodes is modified by precipitation and the field line distribution in the electrolytic cells continuously changes. In order to solve the resulting problems, a process is disclosed according to which compounds of a redox system added to the precipitation solution are reacted during precipitation at the insoluble anodes. The resulting compounds draw new metal ions out of part of the reservoir that contains the metal to be precipitated in order to replace the metal ions precipitated from the solution. A process is thus disclosed in which the additive compounds are not destroyed, contrary to the state of the art.

(57) Zusammenfassung

Zur elektrolytischen Abscheidung gleichmäßiger Metallschichten mit bestimmten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, insbesondere aus Kupfer, werden keine löslichen Anoden eingesetzt, da sich deren geometrische Form durch die Abscheidung verändert und sich daher die Feldlinienverteilung in der elektrolytischen Zelle fortwährend ändert. Um die hierbei entstehenden Probleme zu lösen, wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem während der Abscheidung an den unlöslichen Anoden Verbindungen eines der Abscheidelösung zugegebenen Redoxsystems umgesetzt werden. Die dabei entstehenden Verbindungen lösen aus einem Teile des abzuscheidenden Metalls enthaltenden Reservoir neue Metallionen auf, um die der Lösung durch Abscheidung entnommenen Metallionen wieder zu ergänzen. Die vorliegende Erfindung zeigt ein Verfahren auf, bei dem die Additivverbindungen anders als nach dem Stand der Technik nicht zerstört werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von gleichmäßigen Metallschichten, vorzugsweise aus Kupfer, mit bestimmten physikalisch-mechanischen Eigenschaften.

Die elektrolytische Metallisierung, beispielsweise mit Kupfer, von zumindest oberflächlich elektrisch leitfähigen Werkstücken ist seit langem bekannt. Hierzu werden die zu beschichtenden Werkstücke als Kathode geschaltet und zusammen mit Anoden mit der elektrolytischen Abscheidelösung in Kontakt gebracht. Zur Abscheidung wird ein elektrischer Stromfluß zwischen Anode und Kathode erzeugt.

Üblicherweise werden Anoden aus dem Metall verwendet, das aus der Abscheidelösung abgeschieden wird. In diesem Fall wird die aus der Lösung abgeschiedene Menge Metall der Abscheidelösung durch Auflösung an den Anoden wieder zugeführt. Im Falle von Kupfer sind die abgeschiedene Menge und die ano-

disch aufgelöste Menge bei vorgegebenem Ladungsdurchsatz ungefähr gleich. Dieses Verfahren ist einfach durchführbar, da zumindest im Falle von Kupfer nur eine sporadische Messung und Regelung der Metallionenkonzentrationen der Abscheidelösung erforderlich ist.

Bei der Durchführung des Verfahrens mit diesen löslichen Anoden haben sich jedoch Nachteile herausgestellt. Soll die Dicke der abgeschiedenen Metallschichten auf der Oberfläche des Werkstückes an allen Stellen sehr gleichmäßig sein, so eignen sich die löslichen Anoden für den genannten Zweck nur bedingt, da diese durch die Auflösung mit der Zeit ihre Form verändern, so daß sich die Feldlinienverteilung im elektrolytischen Bad ebenfalls verändert. Auch die Verwendung kleinerer, beispielsweise kugelförmiger, Metallstücke als Anoden in unlöslichen Metallkörben ist nur bedingt zur Lösung des Problems geeignet, da sich die Metallteile häufig ineinander verkeilen und sich infolge des Auflösevorganges häufig Lücken beim Nachrutschen in der Metallteilschüttung bilden.

Es wurden daher mehrfach Versuche unternommen, anstelle der löslichen Metallanoden unlösliche und daher dimensionsstabile Anoden zu verwenden. Als Materialien kommen hierzu beispielsweise Titan oder Edelstahl in Betracht. Durch Verwendung dieser Anodenmaterialien bilden sich Gase, wie beispielsweise Sauerstoff oder Chlor bei der elektrolytischen Abscheidung, da die anodische Metallauflösung nicht mehr stattfindet. Die entstehenden Gase greifen die Anodenmaterialien an und lösen diese allmählich auf.

In der deutschen Patentschrift DD 215 589 B5 ist ein Verfahren zur elektrolytischen Metallabscheidung bei Verwendung unlöslicher Metallanoden beschrieben, bei dem zur Abscheidelösung reversibel elektrochemisch umsetzbare Stoffe als Zusatz gegeben werden, die durch intensive Zwangskonvektion mit der Abscheidelösung an die Anoden einer Abscheidevorrichtung transportiert, dort durch den Elektrolysestrom elektrochemisch umgesetzt, nach ihrem Umsatz mittels intensiver Zwangs-

konvektion von den Anoden ab in einen Regenerierraum geleitet, im Regenerierraum an in ihm befindlichem Regenerierungsmetall bei gleichzeitiger außenstromloser Metallauflösung des Regenerierungsmetalls in ihren Ausgangszustand elektrochemisch zurückgesetzt und in diesem Ausgangszustand wieder mittels intensiver Zwangskonvektion der Abscheidevorrichtung zugeführt werden. Mit diesem Verfahren werden die angegebenen Nachteile bei Verwendung unlöslicher Anoden vermieden. Anstelle der korrosiven Gase werden die der Abscheidelösung zugegebenen Stoffe an der Anode oxidiert, so daß die Anoden nicht angegriffen werden.

Die Auflösung des Metalls im Regenerierraum ist hierbei unabhängig vom Prozeß der Metallabscheidung am Behandlungsgut. Deshalb wird die Konzentration der abzuscheidenden Metallionen durch die effektive Metalloberfläche im Regenerierraum und durch die Strömungsgeschwindigkeit im Kreislauf geregelt. Bei Metallionenmangel wird die effektive Metalloberfläche und/oder die Strömungsgeschwindigkeit vom Abscheidungsraum zum Regenerierraum erhöht oder bei Überschuß der Metallionen entsprechend verringert. Dieses Verfahren setzt also voraus, daß eine hohe Konzentration des reversibel elektrochemisch umsetzbaren Stoffes in der Abscheidelösung enthalten ist. Dies führt dazu, daß die oxidierten Verbindungen der Zusatzstoffe (Redoxsystem) an der Kathode wieder reduziert werden, so daß die Stromausbeute verringert wird.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE 31 10 320 A1 wird ein Verfahren zur Kationenreduktion durch anodenunterstützte Elektrolyse von Kationen im Kathodenraum einer Zelle beschrieben, wobei der Anodenraum Eisen(II)-Ionen als Reduktionsmittel enthält und die Anoden relativ zu dem die Anoden umgebenden Anolyten bewegt werden.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE 31 00 635 A1 werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Ergänzen einer Galvanisierlösung mit einem niederzuschlagenden Metall in einer Galvanisiervorrichtung beschrieben, wobei das galvanisch nie-

derzuschlagende Metall in einer in einem Galvanisierbehälter aufgenommenen Galvanisierlösung und ein Vorrat des niederzuschlagenden Metalls innerhalb eines eingeschlossenen Raums vorgesehen ist, die im Galvanisierbehälter beim Fortschreiten des Galvanisiervorganges erzeugten Gase zusammen mit der Galvanisierlösung in den eingeschlossenen Raum geleitet und dort auf den Metallvorrat zu dessen Auflösung aufgebracht werden und anschließend der aufgelöste Metallvorrat wieder zur Galvanisierlösung im Galvanisierbehälter hinzugefügt wird. Die für die Durchführung des Verfahrens benötigte Vorrichtung ist jedoch sehr aufwendig, da diese unter anderem gasdicht ausgeführt sein muß.

Die genannten Verfahren weisen den Nachteil auf, daß die zu regenerierenden Abscheidelösungen keine Additivverbindungen enthalten, die jedoch üblicherweise zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der abzuscheidenden Metallschichten benötigt werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich vorwiegend um organische Stoffe.

Erst durch diese Additivverbindungen werden die geforderten physikalisch-mechanischen Schichteigenschaften, wie beispielsweise ausreichender Glanz, hohe Bruchelongation und Resistenz der Schicht gegen Risse bei Lötschocktests, erreicht. Ohne Zugabe dieser Verbindungen sind die Schichten dunkel, matt und rauh.

In der Druckschrift DD 261 613 A1 wird ein Verfahren zur elektrolytischen Kupferabscheidung aus sauren Elektrolyten mit dimensionsstabiler Anode unter Verwendung bestimmter Additive zur Erzeugung von Kupferschichten mit definierten physikalisch-mechanischen Eigenschaften beschrieben, wobei der Abscheideelektrolyt auch die bereits vorgenannten elektrochemisch reversibel umsetzbaren Zusatzstoffe enthält.

Es hat sich herausgestellt, daß die Qualität der aus derartigen Abscheidelösungen niedergeschlagenen Metallschichten zunächst zwar den Anforderungen entspricht, namentlich hin-

sichtlich der physikalisch-mechanischen Eigenschaften, nach längerer Abscheidungszeit jedoch Schichten mit minderer Qualität erhalten werden, selbst wenn die Stoffe in der Abscheidelösung ergänzt werden, deren Konzentration durch Verbrauch beim Abscheiden verringert war. Aus gealterten Abscheidelösungen werden nur noch wenig duktile Kupferüberzüge erhalten, so daß derartige Schichten auf Leiterplatten im Bereich der Bohrlöcher zerreißen, wenn diese einem Lötschocktest unterworfen werden. Außerdem verändert sich dann die Metallschichtoberfläche nachteilig, indem sie matt und rauh wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der Verfahren und Anordnungen nach dem Stand der Technik zu vermeiden und ein wirtschaftliches Verfahren und die dazu geeignete Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, insbesondere aus Kupfer, zu finden, wobei die nach dem Verfahren und mittels der Vorrichtung abgeschiedenen Metallschichten vorgegebene physikalisch-mechanische Eigenschaften aufweisen, indem der Abscheidelösung zur Steuerung der Metallschichteigenschaften Additivverbindungen zugegeben werden und sich die Metallschichteigenschaften auch nach längerer Abscheidungszeit nicht nachteilig verändern. Ferner sollen die Metallschichtdicken an allen Stellen auf der Oberfläche des Behandlungsgutes nahezu gleich und die Abscheidung mit hoher Stromausbeute möglich sein.

Das Problem wird gelöst durch die Ansprüche 1, 8 und 16. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Um ausreichend gleichmäßige Schichtdicken an der Oberfläche des Behandlungsgutes zu erreichen, werden unlösliche, dimensionsstabile Anoden verwendet. Zur Ergänzung der durch Abscheidung verbrauchten Metallionen, in einer bevorzugten Anwendung Kupferionen, wird ein Metallionen-Generator eingesetzt, in dem Teile des abzuscheidenden Metalls enthalten

sind. Die Abscheidelösung enthält neben den Metallionen Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems. Zur Regenerierung der durch Verbrauch an Metallionen verarmten Abscheidelösung wird diese an den Anoden vorbeigeführt, wobei sich die oxidierenden Verbindungen des Redoxsystemes bilden. Anschließend wird die Lösung durch den Metallionen-Generator hindurchgeleitet, wobei die oxidierenden Verbindungen mit den Metallteilen unter Bildung von Metallionen reagieren. Gleichzeitig werden die oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems in die reduzierte Form überführt. Durch die Bildung der Metallionen wird die Gesamtkonzentration der in der Abscheidelösung enthaltenen Metallionen-Konzentration konstant gehalten. Vom Metallionen-Generator aus gelangt die Abscheidelösung wieder zurück in den mit den Kathoden und Anoden in Kontakt stehenden Elektrolytraum.

Die Lösung enthält ferner Additivverbindungen für die Steuerung der physikalisch-mechanischen Schichteigenschaften. Zur Aufrechterhaltung der Schichteigenschaften auch nach längerer Abscheidungszeit aus der Abscheidelösung sind erfindungsgemäß Mittel vorgesehen, mit denen die Konzentration der oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems in der unmittelbaren Nähe der Kathode minimiert werden kann, vorzugsweise auf einen Wert unterhalb von etwa 0,015 Mol/Liter.

Offenbar können die Additivverbindungen durch die oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems zersetzt werden. Dadurch würde sich zum einen die Konzentration der Additivverbindungen in unkontrollierter Weise verringern. Da die Konzentrationsbestimmung dieser Verbindungen im allgemeinen sehr aufwendig ist, sich der Gehalt der Verbindungen jedoch sehr empfindlich auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Schichten auswirkt, könnten zwangsläufig nur Schichten mit schwankenden Eigenschaften niedergeschlagen werden, da eine ausreichend schnell wirkende und präzise Analysentechnik für derartige Anforderungen nicht verfügbar ist.

Dieses Problem würde zudem dadurch verschärft werden, daß

sich bei der Zersetzung der Additivverbindungen Reaktionsprodukte bilden, die die Schichteigenschaften nachteilig verändern, so daß nach längerer Elektrolysedauer auch bei Aufrechterhaltung des Gehaltes der Additivverbindungen durch Anreicherung der schädlichen Reaktionsprodukte nur noch Schichten abgeschieden werden könnten, deren Eigenschaften den gestellten Anforderungen nicht genügen würden.

Die erfindungsgemäßen Mittel, mit denen die Konzentration der oxidierenden Verbindungen in der Nähe der Kathode minimiert werden kann, vorzugsweise auf einen Wert unterhalb von etwa 0,015 Mol/Liter, werden nachfolgend dargestellt:

Die Gesamtmenge der der Abscheidelösung hinzugefügten Verbindungen des Redoxsystems ist so bemessen, daß praktisch die gesamte Menge der dem Metallionen-Generator mit der Abscheidelösung zugeführten oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems zur dortigen Auflösung der Metallteile unter Bildung von Metallionen benötigt wird.

Die durch die Auflösung nachgelieferte Metallionenmenge muß gerade den Anteil ergänzen, der der Abscheidelösung durch Abscheidung verloren geht. Zur Aufrechterhaltung der Metallionenkonzentration und zur vollständigen Reduktion der in den Metallionen-Generator eingeführten Menge der oxidierenden Verbindungen wird daher eine Mindestgröße der Metallteiloberfläche im Metallionen-Generator benötigt. Diese Oberfläche kann nach oben hin beliebig vergrößert werden, insbesondere braucht sie aber nicht variabel zu sein. Damit ist das Nachfüllen der Metallteile in den Metallionen-Generator in beliebigen Mengen oberhalb der genannten Mindestmenge technisch einfach realisierbar.

Der räumliche Abstand zwischen den Anoden und dem Metallionen-Generator muß klein sein, die Verbindungen zur Überführung der an die Anoden angeströmten Abscheidelösung zum Metallionen-Generator und vom Metallionen-Generator zurück in den Elektrolytraum kurz. Dadurch wird erreicht, daß die Ver-

weilzeit der oxidierenden Verbindungen im Elektrolytraum kurz ist. Durch die schnelle Überführung der die oxidierenden Verbindungen enthaltenden Abscheidelösung in den Metallionen-Generator haben diese Verbindungen auch nur eine kurze Lebensdauer bis sie in die reduzierten Verbindungen des Redoxsystems umgewandelt werden.

Außerdem muß die Strömungsgeschwindigkeit der Abscheidelösung insbesondere bei der Überführung von den Anoden zum Metallionen-Generator möglichst groß sein.

Um die Konzentration der oxidierenden Verbindungen möglichst gering zu halten, besteht ferner die Möglichkeit, ein weiteres Oxidationsmittel direkt in den Metallionen-Generator einzuleiten. Zu diesem Zweck besonders geeignet ist der in der Luft enthaltene Sauerstoff. Bei der Reaktion von Sauerstoff mit den Metallteilen entsteht lediglich Wasser, das den Abscheideprozeß nicht beeinflußt.

Zum Einleiten von Luft in den Metallionen-Generator sind im unteren Bereich des Generators Mittel zum Einblasen von Luftsauerstoff vorgesehen.

Eine andere Möglichkeit zur Ergänzung der durch Abscheidung aus der Abscheidelösung entfernten Metallionen besteht grundsätzlich darin, die Metallionen in Form ihrer Verbindungen bzw. Salze zur Abscheidelösung zuzugeben. Jedoch kann in diesem Falle nicht verhindert werden, daß die Konzentration der zwangsläufig mit den Metallionen zugegebenen anionischen Anteile der Verbindungen bzw. Salze durch die fortwährende Zugabe der Verbindungen ununterbrochen ansteigt, so daß die Lösung nach einer bestimmten Zeit verworfen werden muß. Wird im vorliegenden Falle nur ein geringer Anteil der zu ergänzenden Metallionen durch Zugabe der entsprechenden Verbindungen bzw. Salze ergänzt, kann die Zeit bis zum Verwerfen der Lösung recht lang sein. Durch Kombination der Ergänzung der Metallionen durch Zugabe der Salze mit der Regenerierung der Lösung im Metallionen-Generator kann die Zugabe der Verbin-

dungen bzw. Salze bis auf wenige Prozent des Ergänzungsbedarfs abgesenkt werden.

Vorteilhaft ist in diesem Falle die Möglichkeit, die Metallionen-Konzentration in der Abscheidelösung auf regelungstechnisch einfache und schnelle Weise zu beeinflussen.

Durch die mittels der vorgenannten Maßnahmen erreichte Verringerung der Lebensdauer der an der Anode gebildeten oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems und die Minimierung der Konzentration der Verbindungen wird eine mögliche Zersetzung der Additivverbindungen vermieden oder zumindest deutlich verringert.

Die Metallionenkonzentration im Elektrolytraum läßt sich auch durch eine spezielle Kreislaufführung der Abscheidelösung beeinflussen. Im Kathodenraum befinden sich die reduzierten Verbindungen des Redoxsystems, die an den Anoden durch den Elektrolysestrom elektrochemisch wieder zu den oxidierenden Verbindungen umgesetzt werden. Die Menge der oxidierenden Verbindungen und damit die Metallionenkonzentration kann verringert werden, wenn nur ein Teil der Abscheidelösung aus dem in der Nähe der Kathode befindlichen Raum an die Anoden und von dort in den Metallionen-Generator geleitet wird. Der andere Teil dieser die oxidierenden Verbindungen nicht enthaltenden Lösung wird dagegen direkt in den Metallionen-Generator geleitet. Hierzu sind separate Abläufe für die Abscheidelösung, die sich in der Nähe der Kathode befinden, vorgesehen. Die über die Abläufe abgezweigte Lösung gelangt durch geeignete Rohrleitungen in den Metallionen-Generator.

Die Oberfläche des zu lösenden Metalls ist wiederum so reichlich bemessen, daß alle in den Metallionen-Generator eingebrachten oxidierenden Verbindungen elektrochemisch umgesetzt werden können.

Durch diese Maßnahme wird eine einfache Steuerung der Metallionen-Konzentration in der Abscheidelösung und damit eine

technisch einfach zu realisierende Automatisierung der Steuerung ermöglicht. Durch Regelung der Volumenströme der Abscheidelösung von der Kathode über die Anode in den Metallionen-Generator zum einen und von der Kathode direkt in den Metallionen-Generator zum anderen kann die Metallionen-Konzentration in einfacher Weise eingestellt werden.

Zur Steuerung können ferner auch die Strömungsgeschwindigkeit der Abscheidelösung im Kreislauf und die Spannung zwischen Kathode und Anode eingestellt werden.

Die Strömungsverhältnisse im Elektrolytraum sind so zu gestalten, daß zum einen eine Strömung der Abscheidelösung von der Kathode hin zur Anode gerichtet ist und zum anderen die Kathode jedoch zunächst direkt von der Abscheidelösung angeströmt wird. Letzteres ist erforderlich, um gleichmäßige Schichten mit ausreichend hohen Stromdichten und mit vorgegebenen physikalisch-mechanischen Eigenschaften wirtschaftlich erzeugen zu können. Diese Strömungen werden durch direkte Anströmung der Kathode mittels Düsenstöcken oder Schwalldüsen und durch nachfolgende Umlenkung dieser Strömung an die Anoden bewerkstelligt.

Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte Anordnung umfaßt neben den Kathoden unlösliche, vorzugsweise perforierte, dimensionsstabile Anoden, Vorrichtungen zum Anströmen der Kathoden und Anoden mit der Abscheidelösung (Düsenstöcke, Schwalldüsen), Mittel zum Umlenken der Strömung zu den Anoden und Verbindungsleitungen zur Überführung der an die Anode angeströmten Abscheidelösung zum Metallionen-Generator sowie zur Überführung der am Metallionen-Generator austretenden Abscheidelösung zurück in den Elektrolytraum. In einer bevorzugten Ausführungsform können zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bei der Überführung der Abscheidelösung von den Anoden zum Metallionen-Generator auch Mittel zum Absaugen der Abscheidelösung vorgesehen sein.

Zur Vermeidung der Vermischung der Teile der Abscheidelösung,

die sich in der Nähe der Kathode bzw. der Anode befinden, kann der Elektrolytraum auch durch ionendurchlässige Trennwände (Ionenaustauscher, Diaphragmen) in mehrere Abteile unterteilt sein.

Der Metallionen-Generator ist vorzugsweise eine von oben befüllbare rohrförmige Vorrichtung, die im unteren Bereich mit einem Boden und zur Elektrolyteinströmung mit mindestens einem Rohrstutzen mit seitlichen Öffnungen sowie im oberen Bereich mit einem in einem Elektrolytbehälter mündenden Überlauf versehen ist. In einer besonders günstigen Ausführungsform sind im Inneren des Metallionen-Generators schräggestellte, vorzugsweise perforierte Platten angebracht.

Das Verfahren ist bevorzugt geeignet für die Metallisierung von Leiterplatten. In diesem Fall wird insbesondere Kupfer auf deren Oberflächen und Mantelflächen der Bohrlöcher abgeschieden.

Es können übliche Tauchanordnungen, bei denen die Leiterplatten in die Abscheidelösung von oben eingetaucht werden, verwendet werden oder Horizontalanlagen, bei denen die Leiterplatten horizontal erfaßt und durch geeignete Mittel in horizontaler Richtung durch die Anlage hindurchbewegt werden.

Neben Kupfer, das bevorzugt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aus der ebenfalls beanspruchten Anordnung abgeschieden werden kann, können grundsätzlich auch andere Metalle, wie beispielsweise Nickel, auf die erfindungsgemäße Weise niedergeschlagen werden.

Die Grundzusammensetzung eines Kupferbades kann bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in relativ weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird eine wäßrige Lösung der folgenden Zusammensetzung benutzt:

Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$)	20	-	250 g/Liter
vorzugsweise	80	-	140 g/Liter oder

	180 - 220 g/Liter
Schwefelsäure, konz.	50 - 350 g/Liter
vorzugsweise	180 - 280 g/Liter oder
	50 - 90 g/Liter
Eisen(II)sulfat ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$)0	0,1 - 50 g/Liter
vorzugsweise	5 - 15 g/Liter
Chloridionen (zugegeben beispielsweise als NaCl)	0,01 - 0,18 g/Liter
vorzugsweise	0,03 - 0,10 g/Liter.

Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Chloridionen werden als Alkalichlorid, beispielsweise Natriumchlorid, oder in Form von Salzsäure, p.A. zugegegeben. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenionen enthalten sind.

Aus Eisen(II)sulfat-Heptahydrat bildet sich das wirksame Fe^{2+}/Fe^{3+}-Redoxsystem. Es ist hervorragend geeignet zur Regenerierung der Kupferionen in wäßrigen sauren Kupferbädern. Es können jedoch auch andere wasserlösliche Eisensalze, insbesondere Eisen(III)sulfat-Nonahydrat, verwendet werden, sofern die Salze keine biologisch nicht abbaubaren (harten) Komplexbildner in der Verbindung enthalten, da letztere bei der Spülwasserentsorgung Probleme bereiten (z.B. Eisenammoniumalaun).

Neben Eisensalzen sind als weitere Redoxsysteme Verbindungen der Elemente Titan, Cer, Vanadin, Mangan, Chrom und andere ebenfalls geeignet. Einsetzbare Verbindungen sind insbesondere Titanylschwefelsäure, Cer(IV)sulfat, Natriummetavanadat, Mangan(II)sulfat und Natriumchromat. Bei speziellen Anwendungen sind auch Kombinationen von den vorgenannten Redoxsystemen verwendbar.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die ansonsten aus

der elektrolytischen Metallabscheidung bekannten und bewährten Elemente beibehalten werden. So können der Abscheidelösung beispielsweise übliche Glanzbildner, Einebner und Netzmittel zugegeben werden. Um Kupferniederschläge mit vorgegebenen physikalisch-mechanischen Eigenschaften zu erhalten, werden zumindest eine wasserlösliche Schwefelverbindung und eine sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindung zugesetzt. Additivverbindungen, wie stickstoffhaltige Schwefelverbindungen, polymere Stickstoffverbindungen und/oder polymere Phenazoniumverbindungen sind ebenfalls einsetzbar.

Die Additivverbindungen sind innerhalb folgender Konzentrationsbereiche in der Abscheidelösung enthalten:

übliche sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen	0,005 - 20 g/Liter
vorzugsweise	0,01 - 5 g/Liter
übliche wasserlösliche organische Schwefelverbindungen	0,0005 - 0,4 g/Liter
vorzugsweise	0,001 - 0,15 g/Liter

Thioharnstoffderivate und/oder polymere Phenazoniumverbindungen und/oder polymere Stickstoffverbindungen als Additivverbindungen werden in folgenden Konzentrationen eingesetzt:

	0,0001 - 0,50 g/Liter
vorzugsweise	0,0005 - 0,04 g/Liter

Zum Ansatz der Abscheidelösung werden die Additivverbindungen zur vorstehend angegebenen Grundzusammensetzung hinzugefügt. Nachfolgend sind die Bedingungen bei der Kupferabscheidung angegeben:

pH-Wert:	< 1
Temperatur:	15 °C - 50 °C
vorzugsweise	25 °C - 40 °C
kathodische Stromdichte:	0,5 - 12 A/dm^2
vorzugsweise	3 - 7 A/dm^2

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind einige sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen aufgeführt:

Tabelle 1 (Sauerstoffhaltige hochmolekulare Verbindungen)

Carboxymethylcellulose
Nonylphenol-polyglykolether
Octandiol-bis-(polyalkylenglykolether)
Octanolpolyalkylenglykolether
Ölsäure-polyglykolester
Polyethylen-propylenglykol + Polyethylenglykol
Polyethylenglykol-dimethylether
Polyoxypropylenglykol
Polypropylenglykol
Polyvinylalkohol
Stearinsäurepolyglykolester
Stearylakohol-polyglykolether
ß-Naphthol-polyglykolether

Tabelle 2 (Schwefelverbindungen)

3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz
3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
Ethylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz
Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω-sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω-sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Bis-(ω-sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz
Methyl-(ω-sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz
Methyl-(ω-sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz
O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω-sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz
Thioglykolsäure
Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(ω-sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz
Thiophosphorsäure-tris-(ω-sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz

In der vorstehenden Tabelle 2 sind einige Schwefelverbindungen mit geeigneten funktionellen Gruppen zur Erzeugung der Wasserlöslichkeit aufgeführt.

Durch Einblasen von Luft in den Elektrolytraum wird die Abscheidelösung bewegt. Durch zusätzliches Anströmen der Anode und/oder der Kathode mit Luft wird die Konvektion im Bereich der jeweiligen Oberflächen erhöht. Dadurch wird der Stofftransport in der Nähe der Kathode bzw. Anode optimiert, so daß größere Stromdichten erreichbar sind. Gegebenenfalls in geringer Menge entstehende aggressive Oxidationsmittel, wie beispielsweise Sauerstoff und Chlor, werden dadurch von den Anoden abgeführt. Auch eine Bewegung der Anoden und Kathoden bewirkt einen verbesserten Stofftransport an den jeweiligen Oberflächen. Dadurch wird eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung erzielt. Die Bewegungen können horizontal, vertikal, in gleichmäßig lateraler Bewegung und/oder durch Vibration erfolgen. Eine Kombination mit der Luftanströmung ist besonders wirksam.

Für die Anoden wird inertes Material verwendet. Geeignet sind Anodenwerkstoffe, die gegenüber der Abscheidelösung und dem verwendeten Redoxsystem chemisch und elektrochemisch stabil sind, beispielsweise Titan oder Tantal als Grundwerkstoff, beschichtet mit Platin, Iridium, Ruthenium oder deren Oxiden oder Mischoxiden. Titananoden mit einer Iridiumoxidoberfläche, die mit kugelförmigen Körpern bestrahlt und dadurch porenfrei verdichtet wurde, waren ausreichend beständig und wiesen daher eine lange Lebensdauer auf. Durch die anodische Stromdichte bzw. das über die Spannung zwischen Kathode und Anode geregelte Anodenpotential wird die Menge der entstehenden aggressiven Reaktionsprodukte an der Anode bestimmt. Unterhalb von 2 A/dm^2 ist deren Bildungsrate sehr klein. Um diesen Wert daher nicht zu überschreiten, werden große effektive Anodenoberflächen angestrebt. Daher werden bei begrenzten räumlichen Abmessungen bevorzugt perforierte Anoden, beispielsweise Anodennetze oder Streckmetall, mit einer entsprechenden Beschichtung verwendet. Dadurch wird der Vorteil der

großen effektiven Oberfläche mit der gleichzeitigen Möglichkeit der intensiven Durchströmung der Anoden mit der Abscheidelösung, so daß eventuell entstehende aggressive Reaktionsprodukte abgeführt werden können, kombiniert. Anodennetze und/oder Streckmetall lassen sich zusätzlich in mehreren Lagen verwenden. Dadurch wird die effektive Oberfläche entsprechend erhöht, so daß die anodische Stromdichte bei vorgegebenem Galvanisierstrom verringert wird.

Metall wird in einem separaten Behältnis, dem Metallionen-Generator, der von der Abscheidelösung durchflossen wird, ergänzt. Im Metallionen-Generator befinden sich im Falle der Kupferabscheidung metallische Kupferteile, beispielsweise in Form von Stücken, Kugeln oder Pellets. Das für die Regenerierung verwendete metallische Kupfer braucht Phosphor nicht zu enthalten, jedoch stört Phosphor auch nicht. Beim herkömmlichen Einsatz von löslichen Kupferanoden ist die Zusammensetzung des Anodenmaterials hingegen von großer Bedeugung: In diesem Fall müssen die Kupferanoden etwa 0,05 % Phosphor enthalten. Derartige Werkstoffe sind teuer, und der Phosphorzusatz verursacht Rückstände in der elektrolytischen Zelle, die durch zusätzliche Filterung zu entfernen sind.

Da nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch metallische Kupferteile verwendet werden können, die keine Zusätze enthalten, wird in der Regel Elektrolytkupfer, einschließlich Kupferschrott, eingesetzt. Eine interessante Variante besteht darin, daß die mit Kupfer beschichteten Leiterplattenabfälle, wie sie bei der Leiterplattenproduktion in großen Mengen anfallen, hierzu ebenfalls verwendet werden können, sofern diese nicht weitere Metalle enthalten. Diese Abfälle, bestehend aus dem polymeren Basismaterial und den aufgebrachten Kupferschichten, sind wegen des haftfesten Verbundes zwischen den beiden Materialien in herkömmlicher Weise nur mit hohen Kosten entsorgbar. Nach dem nutzbringenden Auflösen des Kupfers dieser Abfälle in einem hierfür geeigneten Metallionen-Generator ist ein sortenreines Entsorgen des Basismaterials möglich. In ähnlicher Weise können auch Ausschuß-Leiterplatten

verwendet werden.

In die Kreislaufführung der Abscheidelösung können ferner Filter zum Abtrennen mechanischer und/oder chemischer Rückstände eingefügt werden. Jedoch ist deren Bedarf im Vergleich zu elektrolytischen Zellen mit löslichen Anoden geringer, weil der durch die Phosphorbeimengung zu den Anoden entstehende Anodenschlamm nicht entsteht.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung und weiterer bevorzugter Ausführungsformen dienen die nachfolgenden schematischen Figuren.

Fig. 1	-	Prinzip einer Vorrichtung zur Tauchbehandlung,
Fig. 2	-	Prinzip einer Vorrichtung ohne und mit Diaphragma,
Fig. 3	-	Prinzip einer Vorrichtung mit serieller Führung der Abscheidelösung,
Fig. 4	-	Prinzip einer Vorrichtung mit horizontalem Transport des Behandlungsgutes,
Fig. 5	-	Metallionen-Generator an einer Vorrichtung zur Tauchbehandlung,
Fig. 6	-	Metallionen-Generator an einer Vorrichtung zum horizontalem Transport des Behandlungsgutes.

In Fig. 1 ist das erfindungsgemäße Verfahren anhand einer schematischen Vorrichtung dargestellt. Der Elektrolytraum 1 befindet sich im Behälter 3. Der Metallionen-Generator 2 ist in bezug zum Behälter 3 so konstruiert und angeordnet, daß sich kurze Wege bei der Zuführung der Abscheidelösung von den Anoden 5 zum Metallionen-Generator und von dort wieder zurück in den Elektrolytraum ergeben. Aus diesem Grunde ist der Metallionen-Generator im vorliegenden Falle zweiteilig ausgewiesen und jeweils in der Nähe der unlöslichen Anoden angeordnet. Diese Zweiteilung ist jedoch nicht zwingend. So kann er beispielsweise auch als einteilige Einheit seitlich oder

unterhalb des Badbehälters angeordnet sein. Die aufzulösenden Kupferteile 8 werden in loser Schüttung in den Metallionen-Generator eingebracht, um ein leichtes Hindurchleiten der Abscheidelösung durch den Generator zu ermöglichen. In diesem darf andererseits jedoch eine Mindestbeladung mit Kupferteilen nicht unterschritten werden. Die Pumpe 11 fördert die Abscheidelösung im Kreislauf durch die Anordnung. Wesentlich ist, daß das als Kathode geschaltete Behandlungsgut 6, wie mit den Pfeilen 14 angedeutet, mit der mit Kupferionen angereicherten Abscheidelösung über Düsenstöcke oder Schwalldüsen, die hier nicht dargestellt sind, angeströmt wird. Dadurch wird erreicht, daß die Kupferschichten auf den Oberflächen des Behandlungsgutes mit der erforderlichen Qualität und Geschwindigkeit abgeschieden werden. Ferner entsteht innerhalb des Elektrolytraumes eine weitere Strömung von dem sich in der Nähe des Behandlungsgutes befindenden Raum 15 in Richtung zu dem in der Nähe der Anoden befindlichen Räume 16. Die an die Anoden angeströmte Abscheidelösung tritt durch diese hindurch, wenn es sich um perforierte Anoden handelt, und gelangt mit der fortschreitenden Strömung in den Ablauf 4, der in den Metallionen-Generator führt. Dadurch wird erreicht, daß ein Transport von anodisch gebildeten oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems (Eisen(III)-Ionen) in den Kathodenraum 15 minimiert wird. Dies vermindert wiederum die schädliche Zersetzung der Additivverbindungen bei gleichzeitiger Erhöhung der kathodischen Stromausbeute.

Entlang des Transportweges von den Anoden über den Ablauf in den Metallionen-Generator werden die Additivverbindungen wahrscheinlich über eine chemische Abbaureaktion unter Beteiligung der oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems zersetzt. Deshalb wird außerhalb des Elektrolytraums 1 eine möglichst kurze Verbindung mit hoher Strömungsgeschwindigkeit der Abscheidelösung zum Metallionen-Generator angestrebt.

Die Mindestbeladung des Metallionen-Generators mit Kupferteilen gewährleistet, daß die gebildeten oxidierenden Verbindungen innerhalb des Metallionen-Generators vollständig umge-

setzt werden und die Konzentration dieser Verbindungen am Ausgang des Metallionen-Generators auf einen Wert von etwa Null abgesenkt werden. Dies bedeutet, daß die mit der Abscheidelösung in Kontakt stehende Kupferoberfläche im Metallionen-Generator zur vollständigen Reduktion der oxidierenden Verbindungen zu den reduzierten Verbindungen (Eisen(II)-Ionen) bei gleichzeitiger außenstromloser Auflösung von Kupfer unter Bildung von Kupferionen führt. Die reduzierten Verbindungen des Redoxsystems tragen nicht zur Zersetzung der Additivverbindungen bei.

Durch gezielte Anströmung der Kathodenoberflächen unterliegen die Anoden bei vorgegebener Gesamt-Umwälzleistung einem geringeren Elektrolytaustausch. Dadurch werden die an den Anoden gegebenenfalls entstehenden aggressiven Gase entsprechend langsamer abgeführt, so daß die Korrosion der Anoden einerseits zunimmt, andererseits jedoch durch die nachfolgenden Maßnahmen begrenzt wird:

- niedrige anodische Stromdichte
- inerter Anodengrundwerkstoff
- inerte Anodenbeschichtung
- Anodenoberflächenverdichtung
- flüssigkeitsdurchlässige Anodengeometrie.

Durch diese Maßnahmen wird erreicht, daß die Additivverbindungen, die zur Steuerung der physikalisch-chemischen Metallschichteigenschaften zur Abscheidelösung zugegeben werden, auch in Anordnungen mit unlöslichen dimensionsstabilen Anoden verwendet werden können. Spezielle Gemische der Additivverbindungen sind hierzu nicht erforderlich. Es wird eine hohe kathodische Stromausbeute und eine lange Standzeit der unlöslichen Anoden erreicht.

In Figur 2 ist eine weitere erfindungsgemäße Vorrichtung dargestellt. Zum einen unterscheidet sich diese von der Anordnung nach Figur 1 durch eine geänderte Führung der Abscheidelösung innerhalb des Elektrolytraums, der aus einem in der

Nähe des Behandlungsgutes befindlichen Raum 15, dem Kathodenraum, und den in der Nähe der Anoden befindlichen Räumen 16, den Anodenräumen, besteht. Diese Räume sind in der zeichnerischen Darstellung durch die gestrichelten Linien 17 getrennt. Die Abscheidelösung, die im Metallionen-Generator 2 bei der Reduktion von Fe(III)- zu Fe(II)-Ionen mit Kupferionen angereichert wurde, strömt in jeden Raum getrennt ein und gelangt durch nicht dargestellte Düsenstöcke oder Schwalldüsen entsprechend der Pfeile 12 und 14 an die Anoden 5 bzw. an das kathodische Behandlungsgut 6. Eine Durchmischung der Abscheidelösung im Anodenraum 16 mit der im Kathodenraum 15 kann nur in geringem Umfange stattfinden, insbesondere deshalb, weil die Abscheidelösung aus dem Anodenraum über eigene Abläufe 4 und getrennt davon die Abscheidelösung im Kathodenraum einen Ablauf 18 hat. In dieser Ausführungsform wird die Fe(III)-Ionenkonzentration im Kathodenraum kleingehalten, der unmittelbar mit dem Einlauf zum Metallionen-Generator 2 verbunden ist, so daß sich ein kurzer Führungsweg vom Anodenraum zum Metallionen-Generator ergibt. Demgegenüber können die Transportwege vom Kathodenraum über den Ablauf 18 zu den Generatoren lang sein, da keine schädlichen Wechselwirkungen zwischen der reduzierten Verbindung, die in der sich im Kathodenraum befindenden Abscheidelösung enthalten ist, und den Additivverbindungen besteht. Zur Vermeidung auch einer geringfügigen Elektrolytdurchmischung der Abscheidelösungen im Kathoden- und im Anodenraum können diese Räume entlang der Linien 17 durch je eine ionendurchlässige Trennwand (Diaphragma), die ihrerseits von der Abscheidelösung chemisch nicht verändert wird, getrennt werden. Die Trennwände sind nur in einem sehr geringen Maße oder überhaupt nicht für die Abscheidelösung durchlässig, so daß sie gegebenenfalls nur einen langsamen Ausgleich unterschiedlicher hydrostatischer Drücke in den Räumen 15 und 16 ermöglichen. Geeignet sind beispielsweise Polypropylengewebe oder andere Membranen mit einer Durchlässigkeit für Metallionen und ihre entsprechenden Gegenionen (beispielsweise Nafion der Firma DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, Del., USA). Durch Trennung der Räume durch Trennwände wird sichergestellt, daß die Abscheidelösung beispiels-

weise durch Verwirbelung nicht vom Anoden- in den Kathodenraum gelangen kann. Diese Maßnahme führt gleichermaßen zu einer weiteren Absenkung der Konzentration der oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems in der Nähe der Kathode. Daher ergeben sich auch durch diese Maßnahmen vorteilhafte Effekte im Hinblick auf die Alterungsbeständigkeit der Abscheidelösung.

Die im Anodenraum befindliche Abscheidelösung, die die dort gebildeten Fe(III)-Ionen enthält, wird wiederum auf kürzestem Wege in den Metallionen-Generator überführt und dort unter Bildung der Fe(II)-Ionen wieder mit Kupfer angereichert. Im praktischen Betrieb wird ein Gleichgewichtszustand zwischen der Kupferauflösung im Metallionen-Generator und der Kupferabscheidung am Behandlungsgut eingestellt.

In Figur 3 ist eine weitere Ausführungsform der Erfindung mit einem zweiteiligen Metallionen-Generator dargestellt. Die im Metallionen-Generator 2 mit Kupferionen angereicherte Abscheidelösung wird nur in den Kathodenraum 15 eingeleitet. Diese Lösung enthält ferner lediglich Fe(II)-Ionen und keine Fe(III)-Ionen. Die Abscheidelösung wird seriell vom Kathodenraum 15 zum Anodenraum 16 geleitet. Die im Metallionen-Generator gebildeten Fe(II)-Ionen gelangen daher nach dem Durchtritt durch den Kathodenraum mit der Abscheidelösung über eine Pumpe 19 in den Anodenraum. Die Zuführung der Abscheidelösung in den Kathodenraum wird über eine weitere Pumpe 11 bewerkstelligt. Vorteilhaft ist eine hydrodynamische Konstanz und die sich daraus ergebenden konstanten Transportbedingungen für die elektrochemisch aktiven Zusätze des Redoxsystems.

Desweiteren erlaubt diese serielle Führung der Abscheidelösung eine Aufteilung der aus dem Kathodenraum abgezogenen Abscheidelösung. Zur Regelung der Konzentration der Kupferionen im Elektrolytraum 1, umfassend die Kathoden- und Anodenräume, wird ein Teil der Lösung über die gestrichelt dargestellten Leitungen 43 direkt in den Metallionen-Generator ge-

leitet. Diese Teilmenge enthält nahezu keine oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems, so daß durch Zumischung dieses Anteils in den Lösungsstrom, der vom Anodenraum kommend in den Metallionen-Generator eingeleitet wird, die Kupferauflösungsgeschwindigkeit verringert wird. Durch Steuerung und/oder Regelung der Teilmengen der beiden Ströme mittels nicht dargestellter Dreiwegeventile läßt sich somit die Kupferionenkonzentration in der Abscheidelösung einstellen. In der in Figur 2 dargestellten Anordnung werden diese Möglichkeiten nicht genutzt, obwohl auch dort zwei getrennte Abläufe 4 und 18 für die Abscheidelösungen aus dem Kathoden- und Anodenraum vorhanden sind. Dort werden die Lösungen beider Räume zusammengeführt und gemeinsam in die Metallionen-Generatoren geleitet. Die aus den Metallionen-Generatoren austretenden regenerierten Lösungen werden den Räumen 15 und 16 zugeführt. Die Vorgehensweise gemäß Figur 3 ist dann vorteilhaft, wenn die Abscheidelösungen des Anoden- und Kathodenraumes im Elektrolytraum nicht durchmischt werden können, in den Abläufen 4 und 18 aus dem Anoden- und Kathodenraum eine vollständige Trennung der ablaufenden Lösungen jedoch nicht gewährleistet ist.

In den Figuren 1 bis 3 ist die Einleitung der mit Kupferionen angereicherten Abscheidelösung in den Behälter 3 beispielhaft von unten und in den Metallionen-Generator 2 von oben dargestellt. Entsprechend sind die Ausleitungen durch Abläufe 4 und 18 aus dem Behälter 3 oben und aus dem Metallionen-Generator 2 unten dargestellt. Kreisläufe der Abscheidelösung in anderen Richtungen sind ebenfalls möglich, wie beispielsweise die Einleitung der Lösung in den Metallionen-Generator von unten.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung, insbesondere zum elektrolytischen Metallisieren von plattenförmigem Behandlungsgut, vorzugsweise von Leiterplatten, im horizontalen Durchlauf durch die Anordnung ist in Figur 4 dargestellt. Die ausschnittsweise in der Seitenansicht dargestellte Anlage besteht aus dem elektrolytischen Teil 20 und einem darunter

dargestellten Metallionen-Generator 21 mit Kupferbefüllung. Der elektrolytische Teil 20 besteht aus mehreren elektrolytischen Einzelzellen. Vier dieser Einzelzellen sind in Figur 4 mit den Bezugsziffern 22, 40, 41, 42 dargestellt, und zwar jeweils mit einer unlöslichen Anode 23 für die Oberseite und für die Unterseite des Behandlungsgutes 24. Das Behandlungsgut ist mit einem nicht dargestellten Gleichrichter elektrisch verbunden und kathodisch polarisiert. Es wird in Pfeilrichtung 25 mittels Rollen oder Scheiben 26 geführt durch die Anlage transportiert. Die Transportelemente 26 befinden sich gleichmäßig verteilt entlang der gesamten Anlage. Aus Gründen der Vereinfachung der Darstellung sind diese hier nur am Anfang und am Ende des Transportweges wiedergegeben. In den elektrolytischen Zellen befinden sich ebenfalls gleichmäßig verteilt Schwalldüsen oder Flutrohre 27, 39. Diese entsprechen den bereits vorstehend genannten Düsenstöcken.

Den Flutrohren 27, 39 wird über die Rohrleitungen 28 Abscheidelösung kommend aus dem Metallionen-Generator 21 mittels Pumpen 29 gefördert zugeführt. Durch die Austrittsöffnungen der Flutrohre oder Schwalldüsen strömt die Abscheidelösung an die Oberflächen des Behandlungsgutes 24. Dabei werden Kupferionen zu metallischem Kupfer reduziert und auf dem Behandlungsgut als metallische Schicht abgeschieden, und die gleichfalls vorhandenen Eisen(II)-Ionen werden mit dem abströmenden Elektrolyten in Richtung der Anoden 23 gefördert. Zur Vermeidung einer Rückströmung von den Anoden zu den Kathoden sind verschiedene Maßnahmen vorgesehen, deren Realisierung in Figur 4 schematisch dargestellt ist. Die mit Kupfer angereicherte Abscheidelösung wird zur Anströmung der Kathode (Behandlungsgut) verwendet. Vom plattenförmigen Behandlungsgut wird der Lösungsstrom anschließend so umgelenkt, daß er sich, wie mit den Pfeilen 30 angedeutet, in Richtung der Anoden fortbewegt. Im Falle der bevorzugt eingesetzten perforierten Anoden tritt die Lösung durch diese hindurch und gelangt anschließend über Saugrohre 31 und Rohrleitungen 32 wieder in den Metallionen-Generator. Die Anoden können beispielsweise aus Streckmetall oder Netzen bestehen. Durchlässe

33 unterstützen den Durchströmungsvorgang. Zur Vermeidung von Wirbelbildungen können an den Saugrohren Leitwände 34, die sich in Richtung des Behandlungsgutes erstrecken, angebracht werden. Der verbleibende Spalt 35 zwischen den Leitwänden und dem Behandlungsgut kann wenige Millimeter betragen. Dies bildet, strömungstechnisch gesehen, nahezu abgeschlossene elektrolytische Zellen mit günstigen Strömungsbedingungen. Auch die Flutrohre 27 können mit Leitwänden 36 versehen werden, um weitere mögliche Verwirbelungen zu unterbinden.

In den elektrolytischen Zellen der Anordnung in Figur 4 sind beispielhaft verschiedene Flutrohre in unterschiedlicher Anzahl dargestellt. Der Kreislauf der Abscheidelösung wird so geführt, daß sich im elektrolytischen Teil der Anlage das Niveau 37 einstellt, das oberhalb der Saugrohre liegt. In der rechts dargestellten elektrolytischen Zelle 42 sind jeweils Trennwände 38 zwischen den Anoden 23 und dem Behandlungsgut 24 eingezeichnet. Dadurch wird der Austausch der Abscheidelösungen im Kathoden- und Anodenraum auf direktem Wege minimiert. Durch Verwendung ionendurchlässiger Trennwände wird andererseits ein Ionenaustausch zwischen den Kammern ermöglicht. Die Lösung im Kathodenraum kann stirnseitig austreten. Im Anodenraum sind weitere Flutrohre 39 vorgesehen. Die Lösung dieser Kammer tritt über die Saugrohre 31 aus. Für eine derartige Zelle eignet sich wiederum die serielle Strömungsführung, wie sie anhand der Figur 3 bereits beschrieben wurde.

Die Ableitung der Abscheidelösung aus dem Anodenraum über die Saugrohre 31 in den Metallionen-Generator 21 kann auf kürzestem Wege erfolgen, um die Lebensdauer der Eisen(III)-Ionen so gering wie möglich zu halten. Daher ist der Metallionen-Generator 21 hier auch so dicht wie möglich am elektrolytischen Teil 20 angeordnet. Dadurch ergeben sich kurze Verbindungswege und geringe Transportzeiten. Das Konstruktionsprinzip kann vorteilhaft auch so gewählt werden, daß die Teile 20 und 21 ein Gesamtsystem bilden. Mehrere Flutrohre 27 werden von jeweils einer Pumpe 29 gespeist, und zwar so, wie in Fi-

gur 4 dargestellt ist. Es kann aber auch eine einzige Pumpe verwendet werden. Dies würde zu längeren Verbindungswegen zwischen den Flutrohren 27, 39 und dem Metallionen-Generator 21 führen. Die Abscheidelösung in diesen Verbindungsleitungen enthält praktisch keine oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems. Somit ist der Schutz der Additivverbindungen auch in diesem Bereich gewährleistet.

Die Galvanoanlage ist in Figur 4 in der Seitenansicht dargestellt. Die gezeigten Teile (Anoden, Rohre) verlaufen langgestreckt in die Tiefe der Zeichnung hinein, also quer zur Transportrichtung über das Behandlungsgut. Die im elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode befindlichen Teile, wie beispielsweise die Flutrohre 27, bestehen aus elektrisch nichtleitendem Kunststoff. Ihre elektrische Abblendwirkung ist hier nicht störend, weil sich das Behandlungsgut langsam durch die Anlage bewegt und somit kontinuierlich den unterschiedlichen elektrischen Feldern ausgesetzt wird.

In Figur 5 ist eine erfinderische Anordnung mit zwei Metallionen-Generatoren 44, einen Elektrolytraum 1 und zwei weiteren Elektrolytbehältern 45 dargestellt. Diese Anordnung wird im Tauchverfahren betrieben. Die Zelle ist in diesem Fall zum Galvanisieren der Vorder- und Rückseite des Behandlungsgutes 6 symmetrisch aufgebaut. Die beiden in der Figur dargestellten Metallionen-Generatoren 44 und die Elektrolytbehälter 45 können jeweils auch einzeln vorgesehen werden und in diesem Fall beiden Seiten des Behandlungsgutes zugeordnet sein.

Der Metallionen-Generator 44 besteht aus einem vorzugsweisen runden Rohrkörper 46 mit einer oberen Öffnung 47. Alle hierfür verwendeten Werkstoffe sind beständig gegenüber der Abscheidelösung und den in der Lösung enthaltenen Zusätzen. Durch den Boden 48 des Metallionen-Generators ragt mindestens ein Rohrstutzen 49 in das Innere des Metallionen-Generators hinein. Dieser Rohrstutzen hat seitliche Öffnungen 50. Diese bilden ein Sieb, das zum einen ein Eindringen von metallischem Kupfer in das Rohrleitungssystem verhindert und zum

anderen den Durchtritt der Abscheidelösung in den Metallionen-Generator gestattet. Ein kleines überstehendes Dach verschließt den Rohrstutzen nach oben. Das Dach hält zugleich die seitlichen Öffnungen 50 frei von feinem Kupfergranulat, das sich in diesem Bereich des Metallionen-Generators befindet. Unterhalb des Bodens befindet sich eine Misch- und Auffangkammer 51. In ihr werden Kupferpartikel und Verunreinigungen, die das Sieb passieren konnten, aufgefangen. Nach Öffnen der Grundplatte 52 ist die Kammer für Reinigungszwecke zugänglich. Beim Betrieb strömt die aus dem Anodenraum 16 abgepumpte Abscheidelösung, die mit kupferlösenden Fe(III)-Ionen angereichert ist, ein. Zusätzlich kann auch Luft, die oxidierenden Sauerstoff enthält, über Leitungen 56 in den Metallionen-Generator eingeblasen werden. In diesem Falle dient die Kammer 51 zugleich als Mischkammer. Durch die Löcher 50 des Rohrstutzens 49 gelangt die Abscheidelösung und gegebenenfalls Luft in das Innere des Metallionen-Generators. Im unteren Bereich des Generators befindet sich überwiegend feines Kupfergranulat, das durch Auflösung des metallischen Kupfers entstanden ist. Es hat eine sehr große spezifische Oberfläche, die sich der eingeströmten und mit Fe(III)-Ionen angereicherten Abscheidelösung sofort zur Kupferauflösung anbietet. Die Fe(III)-Ionen werden daher schnellstens zu Fe(II)-Ionen bei gleichzeitiger Auflösung von Kupfer reduziert. Im Inneren des Metallionen-Generators nimmt die Menge der Fe(III)-Ionen nach oben hin schnell ab. Dies bewirkt, daß das als Granulat oder Abschnitte 53 eingebrachte Elektrolytkupfer nach oben hin in immer geringerem Umfange aufgelöst wird. Die Abmessungen des Granulats bleiben im oberen Bereich des Metallionen-Generators groß. Damit bleibt auch die Durchlässigkeit für die Abscheidelösung erhalten. Durch den Überlauf 54 läuft die Lösung drucklos aus dem Metallionen-Generator in den Elektrolytbehälter 45 ab. Im Inneren des Metallionen-Generators knickt der Überlauf 54 nach unten derart ab, daß von oben nachrutschendes Kupfergranulat 53 nicht zur Verstopfung des Generators führen kann. Infolge der aufeinander abgestimmten genügend großen Verweilzeit der in den Generator eingeströmten Abscheidelösung und der zugleich genügend gro-

ßen zur Auflösung angebotenen Kupferoberfläche enthält die Abscheidelösung, die über den Überlauf 54 in den Elektrolytbehälter 45 fließt, praktisch keine Fe(III)-Ionen mehr. Eine derartige Überdimensionierung der Regeneriereinheit stellt somit sicher, daß der Angriff der Fe(III)-Ionen auf die Additivverbindungen der Abscheidelösung schon im mittleren Bereich des Generators beendet ist.

Die Befüllung und Nachfüllung des Metallionen-Generators mit metallischem Kupfer 53 erfolgt von oben durch die beispielsweise trichterförmige Öffnung 47. Diese kann mit einem Deckel verschlossen werden. Der Bereich oberhalb des Überlaufes 54, indem sich keine Abscheidelösung befindet, dient zur Bevorratung von metallischem Kupfer, das in dem Metallionen-Generator aufgelöst werden soll. Das Befüllen und Nachfüllen kann manuell geschehen. Die Anordnung ist infolge der Drucklosigkeit an der Einfüllöffnung 47 und der senkrechten oder schrägen Aufstellung hervorragend zur Automatisierung des Befüllvorganges geeignet. Dies kann kontinuierlich oder diskontinuierlich geschehen. Aus der Fördertechnik bekannte, hier nicht dargestellte Transportbänder oder Schwingförderer transportieren das metallische Kupfer in die Öffnungen 47 der Generatoren.

Vorteilhaft bei der Erfindung ist, daß im Metallionen-Generator Kupferteile unterschiedlicher geometrischer Formen aufgelöst werden können. Unterschiedliche Formen haben aber unterschiedliches Schüttverhalten. Zur Aufrechterhaltung der Durchlässigkeit der Schüttung für die Abscheidelösung und zur Sicherstellung einer ausreichend großen und der Lösung zugänglichen Kupferoberfläche sind zusätzliche individuelle Maßnahmen möglich:

Nach unten schräggestellte Platten 55 im Inneren des Generators verhindern eine zu hohe Verdichtung des Kupfers im unteren Bereich. Die Platten sind mit Durchbrüchen versehen, deren Abmessungen der Größe der eingefüllten metallischen Kupferteile angepaßt ist. Die Durchbrüche werden von Platte zu

Platte entsprechend der Kupferauflösung von oben nach unten kleiner gewählt. Desgleichen können die Abmessungen der Platten von oben nach unten zunehmen. Die Winkel der Schrägstellungen lassen sich ebenfalls den Gegebenheiten der in den Metallionen-Generator eingefüllten Kupferstücke anpassen.

Die Schrägstellung des Metallionen-Generators selbst kann das gleiche bewirken. Durch die Lufteinblasung 56 in den unteren Bereich des Metallionen-Generators oder in die Misch- und Auffangkammer 51 wird zusätzlich ein kupferauflösender Stoff, in diesem Falle Sauerstoff, eingebracht. Darüber hinaus steigert die damit verbundene Verwirbelung des Kupfergranulates im Metallionen-Generator die Reduktion der Fe(III)-Ionen und die Kupferauflösung. Gleichzeitig wird die Durchlässigkeit für die Abscheidelösung durch die Kupferteile erhöht. Bei sich gegenseitig verhakenden Kupferfüllungen kann es zweckmäßig sein, den Metallionen-Generator zeitweilig oder permanent zu rütteln. Die Rüttelbewegung kann vorzugsweise von einem Schwingförderer, mit dem zugleich die automatische Befüllung besorgt wird, abgeleitet werden. Alle vorstehend beschriebenen Maßnahmen für einen störungsfreien Dauerbetrieb des Metallionen-Generators sind auch untereinander kombinierbar.

Die in den Figuren 5 und 6 dargestellten Elektrolytbehälter 45, 67 dienen dazu, die Abhängigkeit der Strömung der Abscheidelösung an das Behandlungsgut 6, 69 von der Strömung durch den Metallionen-Generator 44, 66 zu verringern. Dies hat den Vorteil, daß in beiden Kreisläufen die Menge der Abscheidelösung und deren Geschwindigkeit individuell einstellbar sind. Diese Vorgänge werden nachfolgend anhand Figur 5 beschrieben.

Die Abscheidelösung wird mittels einer Pumpe 57 aus dem Elektrolytbehälter 45 in den Elektrolytraum 1 gefördert. Durch die dort angeordneten Flutrohre 58 strömt die Lösung an das Behandlungsgut 6 und aus den Flutrohren 59 an die flüssigkeitsdurchlässigen unlöslichen Anoden 5. Die Aufteilung des Lösungsstromes auf die Flutrohre 58 und 59 erfolgt durch hier

nicht dargestellte einstellbare Ventile. Aus dem Kathodenraum 15 fließt die Abscheidelösung über den Auslauf 18 durch Rohrleitungen 60 und den Auslauf 61 wieder in den Elektrolytbehälter 45 zurück. Dicht hinter den Anoden 5 befinden sich Saugrohre 62, durch die mittels der Pumpe 63 die mit Fe(III)-Ionen angereicherte Abscheidelösung abgesaugt und mit hoher Geschwindigkeit in den Metallionen-Generator gefördert wird. Von dort gelangt die mit Fe(II)- und Cu(II)-Ionen angereicherte Lösung dann wieder in den Elektrolytbehälter 45 zurück.

Die Aufteilung der Ströme auf die Flutrohre 58 und 59 wird so eingestellt, daß sich ein Überschuß im Kathodenraum 15 ergibt. Dieser gleicht sich zum Anodenraum 16 hin aus. Sind die beiden Räume durch eine Trennwand 17, wie in Figur 5 dargestellt, getrennt, so sorgt mindestens eine Öffnung 64 in der Trennwand dafür, daß der Ausgleich der Abscheidelösungen in beiden Räumen in Pfeilrichtung stattfinden kann. Zur Vermeidung einer Durchmischung der Lösungen im Elektrolytraum 1 und eines konvektiven Transportes von Fe(III)-Ionen vom Anoden- zum Kathodenraum ist demnach nur dafür zu sorgen, daß ein höherer hydrostatischer Druck in der Abscheidelösung im Kathodenraum 15 gegenüber der im Anodenraum 16 besteht. Dies wird mit einer entsprechenden Einstellung der Teilströme durch das Flutrohr 58 und durch die Flutrohre 59 des Kreislaufes der Pumpe 57 sichergestellt. Darüber hinaus sind die Kreisläufe der Pumpen 57 und 63 voneinander unabhängig.

Im Metallionen-Generator werden alle mit dem Förderstrom eingeleiteten Fe(III)- zu Fe(II)-Ionen reduziert. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, daß eine sehr geringe, kaum meßbare Anzahl von Fe(III)-Ionen den Metallionen-Generator passiert und in den Elektrolytbehälter 45 gelangt. Um in diesen Behälter gelangte Fe(III)-Ionen zu Fe(II)-Ionen zu reduzieren, werden auch in diesen Behälter Kupferteile 65 gegeben. Hierbei kann es sich auch um Kupferschrott handeln.

Eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrich-

tung zur Durchführung des Verfahrens ist in Figur 6 dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine im Querschnitt gezeigte horizontale Leiterplattengalvanisieranlage. In der Figur ist der Metallionen-Generator 66, ein Elektrolytbehälter und eine Galvanisierzelle 68 dargestellt. Die zu metallisierende Leiterplatte 69 wird in der Anordnung von Klammern 70 gegriffen und horizontal durch die Anlage befördert. Die Kontaktierung der Leiterplatte mit dem Minuspol eines nicht dargestellten Gleichrichters erfolgt ebenfalls über diese Klammern. In einer anderen Ausführungsform könnte die Kontaktierung auch über Kontakträder erfolgen. Eine Pumpe 71 fördert die Abscheidelösung über Flutrohre 72, 73 an die Leiterplatten und an die unlöslichen perforierten Anoden 74. Über Abläufe 75 wird die Abscheidelösung aus dem Kathodenraum in den Elektrolytbehälter 67 zurückgeleitet. Aus dem Anodenraum fördert die Pumpe 86 die mit Fe(III)-Ionen angereicherte Abscheidelösung durch Saugrohre 76 mit hoher Geschwindigkeit in den Metallionen-Generator. Ein Ablauf 77, der zur Niveauregulierung als Überlauf ausgebildet ist, sorgt dafür, daß überschüssige Abscheidelösung aus dem oberen Bereich des Anodenraumes auch in den Kreislauf zum Metallionen-Generator 66 und nicht in den Elektrolytbehälter 67 gelangt. Der Metallionen-Generator ist so aufgebaut, wie er anhand der Figur 5 beschrieben wurde. Über den Überlauf 78 gelangt die Abscheidelösung wieder in den Elektrolytbehälter 67 zurück. Auch in diesem befinden sich Kupferteile 79, die eine Reduktion von in diesem Bereich möglicherweise vagabundierenden Fe(III)-Ionen zu Fe(II)-Ionen bewirken. Ferner sind Trennwände 80 zwischen den Anoden- und Kathodenräumen vorgesehen. Öffnungen 81 in diesen Trennwänden sorgen auch hier für einen Ausgleich der Ströme der Abscheidelösung vom Kathoden- in den Anodenraum. Diese Strömungsrichtungen werden auch eingestellt, wenn keine Trennwände vorhanden sind.

Horizontal arbeitende Durchlaufanlagen, so wie in den Figuren 4 und 6 gezeigt, und vertikal arbeitende Galvanisieranlagen haben Abmessungen von mehreren Metern Länge der elektrolytischen Zellen. Deshalb werden in der Praxis vorzugsweise meh-

rere Metallionen-Generatoren entlang der Anlage angeordnet. Dies erlaubt ihre Aufstellung in räumlicher Nähe zur elektrolytischen Zelle oder ein teilweises oder vollständiges Ineinanderstellen von elektrolytischer Zelle, Elektrolytbehälter und Metallionen-Generator.

Während des Durchlaufes einer Leiterplatte durch die Galvanisieranlage werden auch die Klammern 70 im Bereich ihrer Kontakte 82 metallisiert. Diese Schicht muß vor der erneuten Verwendung der Klammern wieder entfernt werden. Dies geschieht in bekannter Weise während des Rücklaufes der Klammern zum Anfang der Galvanisieranlage. Dabei durchlaufen die rücklaufenden Klammern 83 ein gesondertes Abteil 84, das in Verbindung mit der Abscheidelösung in der elektrolytischen Zelle 68 steht. Zur Entmetallisierung sind die Klammern 83 über Schleifkontakte mit dem Pluspol eines nicht dargestellten Gleichrichters verbunden. Der Minuspol dieses Gleichrichters ist mit einem Kathodenblech 85 verbunden. Während des elektrolytischen Entmetallisierungsvorganges verlieren Kupferablagerungen auf den Isolierschichten der Klammern 83 vor ihrer vollständigen Auflösung den elektrischen Kontakt zur Stromversorgung. Daher bleiben störende Kupferablagerungen auf diesen Bereichen zurück. Erfindungsgemäß werden deshalb die Parameter zur Entmetallisierung Strom und Zeit so eingestellt, daß beispielsweise nur 70 % der Entmetallisierungsstrecke zur Entfernung der Metallschicht benötigt werden. In der dann noch verbleibenden Strecke werden durch den Elektrolysestrom an den metallischen und kontaktierten Teilen der Klammern Fe^{3+}-Ionen erzeugt. Diese befinden sich genau dort, wo möglicherweise noch kontaktlose Kupferablagerungen vorhanden sind. Sie lösen dieses Kupfer außenstromlos auf. Ein spürbarer Anstieg von Fe(III)-Ionen in der elektrolytischen Zelle tritt dadurch nicht ein, weil im Vergleich zur Metallisierung des Behandlungsgutes nur sehr geringe Ströme und Flächen beteiligt sind.

Zum Aufrechterhalten einer funktionsfähigen Metallabscheidung muß der Kupfergehalt in der Abscheidelösung in bestimmten

Grenzen gehalten werden. Dies setzt voraus, daß sich die Verbrauchsrate und die Rate der Nachführung von Kupferionen entsprechen. Zur Kontrolle des Kupfergehaltes kann das Absorptionsvermögen der Abscheidelösung bei einer Wellenlänge von etwa 700 nm gemessen werden. Auch die Verwendung einer ionensensitiven Elektrode hat sich bewährt. Die erhaltene Meßgröße dient als Istwert eines Reglers, dessen Stellgröße zur Aufrechterhaltung der Kupferionenkonzentration in den jeweiligen beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung herangezogen wird.

Zur analytischen Verfolgung der Konzentrationen der Verbindungen des Redoxsystems kann eine Potentialmessung durchgeführt werden. Hierzu wird eine Meßzelle verwendet, die aus einer Platinelektrode und einer Referenzelektrode aufgebaut ist. Durch eine entsprechende Eichung der gemessenen Potentiallage mit dem Konzentrationsverhältnis der oxidierenden und der reduzierten Verbindungen des Redoxsystems für eine gegebene Gesamtkonzentration der Verbindungen kann das jeweilige Konzentrationsverhältnis ermittelt werden. Die Meßelektroden können sowohl im Anoden-, Kathodenraum als auch in den Rohrleitungen der Anordnung eingebaut werden.

Zur Kontrolle der Anodenprozesse, wie beispielsweise der Oxidation des zur Kupfererzeugung benötigten Redoxsystemes sowie einer möglichen anodischen Zersetzung der Additivverbindungen kann eine weitere Meßeinrichtung vorgesehen sein, bei der das Anodenpotential gegenüber einer Referenzelektrode gemessen wird. Hierzu wird die Anode über ein Potentialmeßgerät mit der entsprechenden Referenzelektrode verbunden.

Die kontinuierliche oder diskontinuierliche meßtechnische Bestimmung weiterer galvanotechnischer Parameter ist zweckmäßig, wie beispielsweise die Bestimmung des Gehaltes an Additivverbindungen mittels zyklischer Voltammetrie. So können nach längeren Betriebspausen temporäre Verschiebungen der Konzentrationen auftreten. Die Kenntnis der momentanen Größen kann genutzt werden, um Fehldosierungen der zu ergänzenden

Chemikalien zu vermeiden.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1

In einer Anordnung gemäß Figur 2 und unter Anwendung der erfindungsgemäßen Maßnahmen (große spezifische Oberfläche der Kupferteile im Metallionen-Generator, hohe Strömungsgeschwindigkeit in der gesamten Anordnung, Führung der Strömung, so daß die an der Anode durch Oxidation gebildeten oxidierenden Verbindungen des Redoxverbindungen nicht an die Kathode zurückgelangen können) wurde ein Kupferbad mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

80 g/Liter Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$)
180 g/Liter Schwefelsäure konz.
10 g/Liter Eisen als Eisen(II)sulfat ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$)
0,08 g/Liter Natriumchlorid

mit folgenden Glanzbildnern:

1,5	g/Liter	Polypropylenglykol
0,006	g/Liter	3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz
0,001	g/Liter	N-Acetylthioharnstoff

Es wurde eine Stromausbeute von 84 % ermittelt. Der Verbrauch wurde über 100 Ah/Liter ermittelt zu:

Polypropylenglykol	3,3	g/kAh
3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz	0,3	g/kAh
N-Acetylthioharnstoff	0,04	g/kAh

Die Bruchelongation der abgeschiedenen Schichten betrug am

Ende des Versuches 17 %.

Beispiel 2

Der Versuch von Beispiel 1 wurde in der in Figur 3 dargestellten Anordnung wiederholt, wobei die Abscheidelösung seriell durch den Kathoden- und den Anodenraum geführt wurde. Es wurde eine Stromausbeute von 92 % erreicht. Der Verbrauch, wieder gemittelt über 100 Ah/Liter, betrug:

Polypropylenglykol	2,0	g/kAh
3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz	0,2	g/kAh
N-Acetylthioharnstoff	0,02	g/kAh

Die Bruchelongation verbesserte sich auf 20 %. In diesem Versuch überstanden die beschichteten Leiterplatten einen zweimaligen Lötschocktest (10 Sekunden bei 288 °C Löttemperatur) ohne Risse im Bereich der Bohrlöcher. Die Abscheidung war gleichmäßig glänzend.

Beispiel 3

In einer Horizontalanlage gemäß Figur 4 wurden Leiterplatten in einer Abscheidelösung folgender Zusammensetzung verkupfert:

80 g/Liter Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$)
200 g/Liter Schwefelsäure konz.
8 g/Liter Eisen als Eisen(III)sulfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\ H_2O$)
0,06 g/Liter Natriumchlorid

Als Glanzbildner wurden

1,0 g/Liter Polyethylenglykol

0,01 g/Liter 3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz

0,05 g/Liter Acetamid

zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von 34 °C wurden auf einem gekratzten Kupferlaminat bei einer Stromdichte von 6 A/dm^2 glänzende Metallschichten erhalten. Die derart metallisierte Leiterplatte überstand einen fünfmaligen Lötschocktest (10 Sekunden bei 288 °C Löttemperatur). Die Stromausbeute betrug 91 %. Bei der Führung (Nachdosierung der verbrauchten Zusatzstoffe) der Abscheidelösung stellten sich keine Probleme ein.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

In einer Elektrolysezelle wurde der in Beispiel 1 beschriebene Versuch durchgeführt. Die erfindungsgemäßen Maßnahmen wurden nicht eingestellt, insbesondere nicht die erfindungsgemäße Anströmung der Kathoden und Anoden.

Bei einer Temperatur der Abscheidelösung von 30 °C ergaben sich auf gekratzter Kupferlaminatoberfläche bei einer Stromdichte von 4 A/dm^2 glänzende Metallschichten. Die kathodische Stromausbeute betrug nur 68 %. Der Verbrauch der Additivverbindungen betrug ohne Verschleppung der Abscheidelösung durch Ausheben des Behandlungsgutes aus dem Badbehälter gemittelt über 100 Ah/Liter:

Polypropylenglykol	5 g/kAh
3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz	1,6 g/kAh
N-Acetylthioharnstoff	0,2 g/kAh

Die Bruchelongation der abgeschiedenen Schichten betrug am Ende des Versuchs nur 14 %.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Gemäß Beispiel 1 wurden Kupferschichten auf Leiterplatten abgeschieden, nachdem zuvor über eine längere Zeitspanne auf einem Substrat Kupfer aus der Lösung abgeschieden worden war (2000 Ah/Liter).

Die Leiterplatten überstanden einen zweimaligen Lötschocktest (10 Sekunden bei 288 °C Löttemperatur) nicht mehr ohne Risse. Außerdem wurden ungleichmäßige Kupferschichten erhalten. In den Beispielen 1 bis 3 konnten zwar Kupferschichten mit guter bis sehr guter Bruchelongation abgeschieden werden. Auch die kathodische Stromausbeute und der Verbrauch der Additivverbindungen, die der Abscheidelösung zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Schichteigenschaften zugegeben wurden, waren zufriedenstellend. Das Aussehen der Kupferschichten war einwandfrei und hielt den anwendungstechnischen Prüfungen stand.

Nach einer längeren Belastung der Abscheidelösung bei der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer wurden dagegen keine einwandfreien Resultate mehr erhalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von gleichmäßigen Metallschichten bestimmter physikalisch-mechanischer Eigenschaften, insbesondere Kupferschichten, mit hoher Stromausbeute aus einer Abscheidelösung, enthaltend Ionen des abgeschiedenen Metalls, Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems und Additivverbindungen zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Metallschichten, wobei

- Kathoden;
- unlösliche, dimensionsstabile Anoden;
- ein Metallionen-Generator, vermittels dessen die Metallionen durch Auflösung entsprechender Metallteile beim Hindurchleiten der durch anodische Oxidation gebildete oxidierende Verbindungen des Redoxsystems enthaltenden Abscheidelösung gebildet werden, und
- Mittel, mit denen die Konzentration der oxidierenden Verbindungen in unmittelbarer Nähe der Kathode minimiert wird, vorzugsweise auf einen Wert unterhalb von etwa 0,015 Mol/Liter,

verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Verbindungen des Redoxsystems geringfügig unterhalb eines Wertes gehalten wird, der zur Aufrechterhaltung der Metallionen-Konzentration erforderlich ist.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Metallteile so groß gewählt wird, daß die Konzentration der oxidierenden Verbindungen beim Hindurchleiten durch den Metallionen-Generator auf einen Wert von etwa Null abgesenkt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidelösung mit hoher Strömungsgeschwindigkeit an die Anoden geströmt und von dort mit hoher Geschwindigkeit zum Metallionen-Generator überführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in den Metallionen-Generator zusätzlich mindestens eine zweite oxidierende Verbindung, vorzugsweise Sauerstoff, eingeleitet wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der im Kathodenraum befindlichen Lösung ohne Anströmung an die Anoden direkt zum Metallionen-Generator überführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die durch den Metallionen-Generator hindurchgeleitete Abscheidelösung direkt an die Kathode und anschließend durch eine Umlenkung der Strömungsrichtung danach an die Anoden angeströmt wird.

8. Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von gleichmäßigen Metallschichten bestimmter physikalisch-mechanischer Eigenschaften, insbesondere Kupferschichten, mit hoher Stromausbeute aus einer mit Kathoden (6,24,69) und unlöslichen, vorzugsweise perforierten, dimensionsstabilen Anoden (5,23, 74) in Kontakt stehenden Abscheidelösung, umfassend einen

zwischen den Kathoden und Anoden angeordneten Elektrolytraum (1), Einrichtungen zum Anströmen der Kathoden und Anoden mit der Abscheidelösung, einen Metallionen-Generator (2,21,44, 66), ein erstes Mittel zur Überführung der an die Anoden angeströmten Abscheidelösung zum Metallionen-Generator und ein zweites Mittel zur Überführung der vom Metallionen-Generator austretenden Abscheidelösung in den Elektrolytraum vorgesehen sind, wobei die Mittel einen geringen räumlichen Abstand zwischen den Anoden und dem Metallionen-Generator überbrücken.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel (31,62,76) vorgesehen sind, mit denen die sich in der Nähe der Anoden befindende Abscheidelösung mit hoher Geschwindigkeit abgesaugt oder über Abläufe (4,61,77) entnommen und zum Metallionen-Generator (2,21,44,66) überführt wird.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolytraum (1) durch ionendurchlässige Trennwände (17,38,80) in mehrere Abteile unterteilt ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Abläufe (18,75) vorgesehen sind, mit denen die sich in der Nähe der Kathoden befindende Abscheidelösung aus dem Elektrolytraum (1) entfernt und zum Metallionen-Generator (2,21,44,66) überführt wird.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallionen-Generator (2,21,44,66) eine von oben befüllbare, rohrförmige Vorrichtung vorgesehen ist, die im unteren Bereich mit einem Boden (48) und zur Einströmung der Abscheidelösung mit mindestens einem Rohrstutzen (49) mit seitlichen Öffnungen (50) sowie im oberen Bereich mit einem in einen Elektrolytbehälter (45,67) mündenden Überlauf (54,78) versehen ist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, gekennzeichnet durch im Inneren des Metallionen-Generators (2,21,

44,66) schräggestellte, vorzugsweise perforierte, Platten (55).

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, gekennzeichnet durch im unteren Bereich des Metallionen-Generators (2,21,44,66) angeordnete Mittel zum Einblasen von Luft (56).

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 14, gekennzeichnet durch Mittel (26,70,82) zum horizontalen Erfassen, elektrischen Kontaktieren und zum Bewegen der Kathoden in horizontaler Richtung.

16. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Metallisierung von Leiterplatten.

17. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, gekennzeichnet durch einzelne oder alle neuen Merkmale oder Kombinationen der offenbarten Merkmale.

18. Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, gekennzeichnet durch einzelne oder alle neuen Merkmale oder Kombinationen der offenbarten Merkmale.

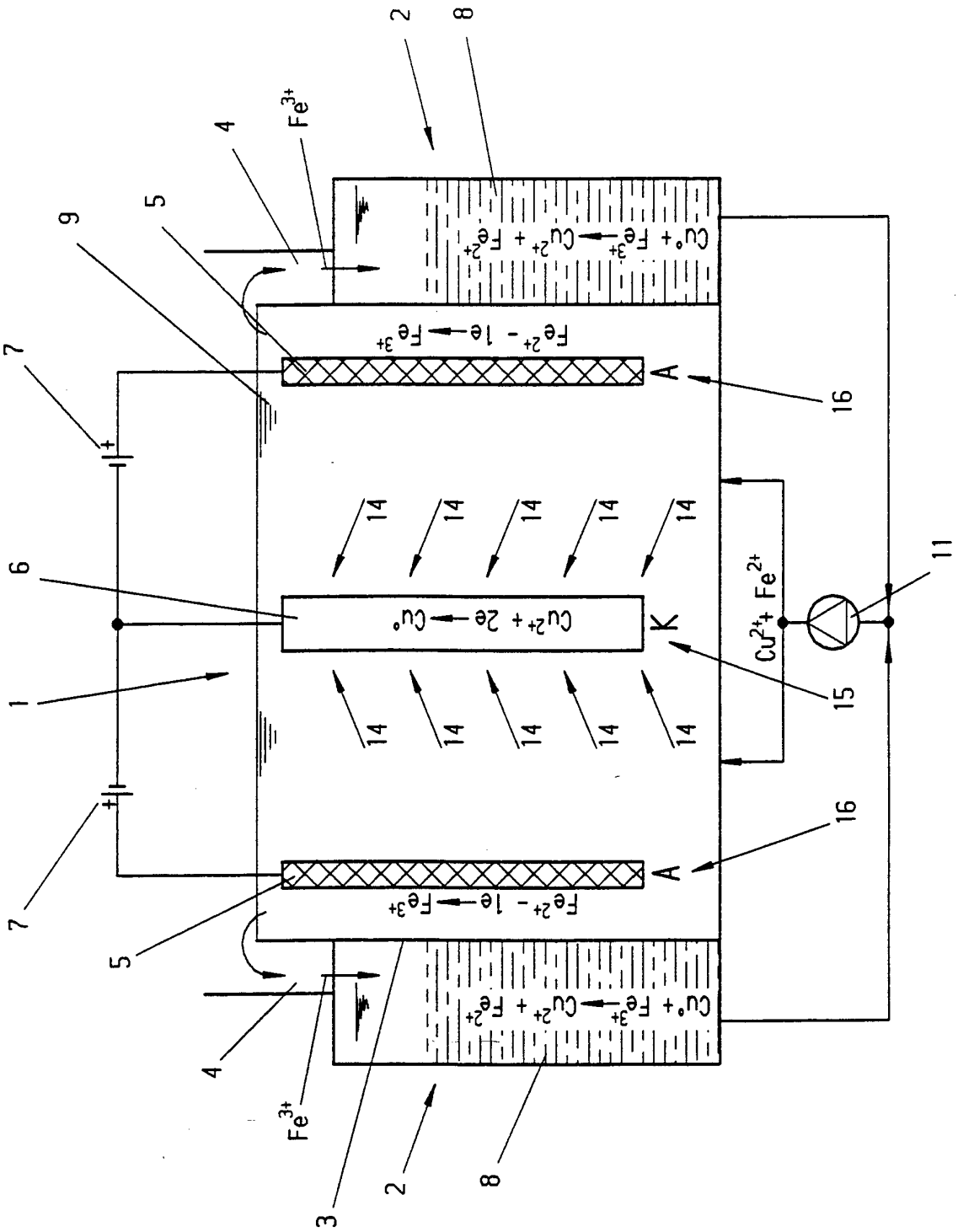
1
2
3
4
5
6
7
8
9
11
14
15
16
A
K
Fe^{3+}
$Cu^{2+} + Fe^{2+}$
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{0}$
$Fe^{2+} - 1e \rightarrow Fe^{3+}$
$Cu^{0} + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$

Fig. 1

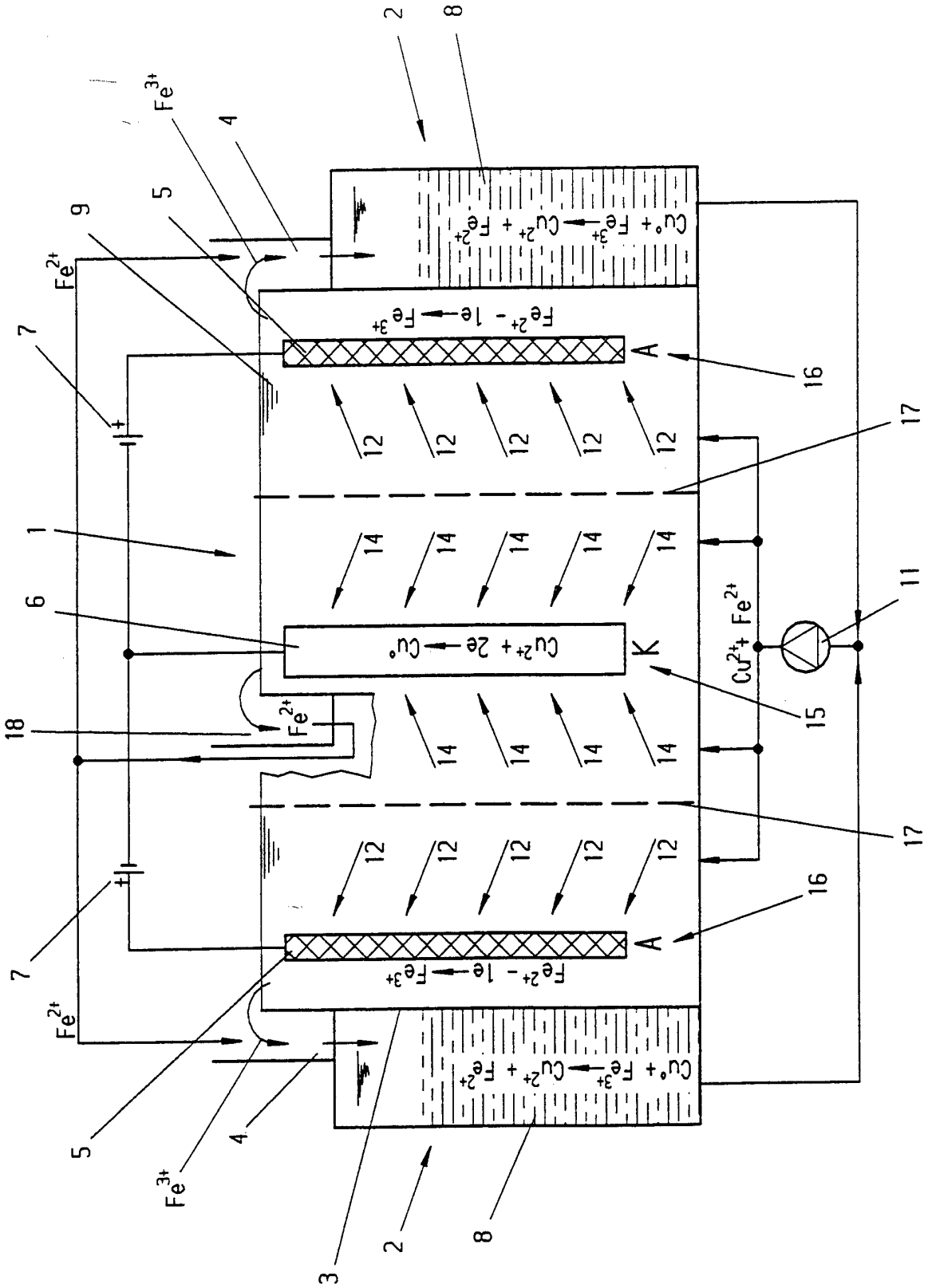
Cu° + Fe3+ → Cu2+ + Fe2+
Fe2+ - 1e → Fe3+
Cu2+ + 2e → Cu°
Cu2+ + Fe2+
Fe3+
Fe2+
A
K
1
2
3
4
5
6
7
8
9
11
12
14
15
16
17
18

Fig. 2

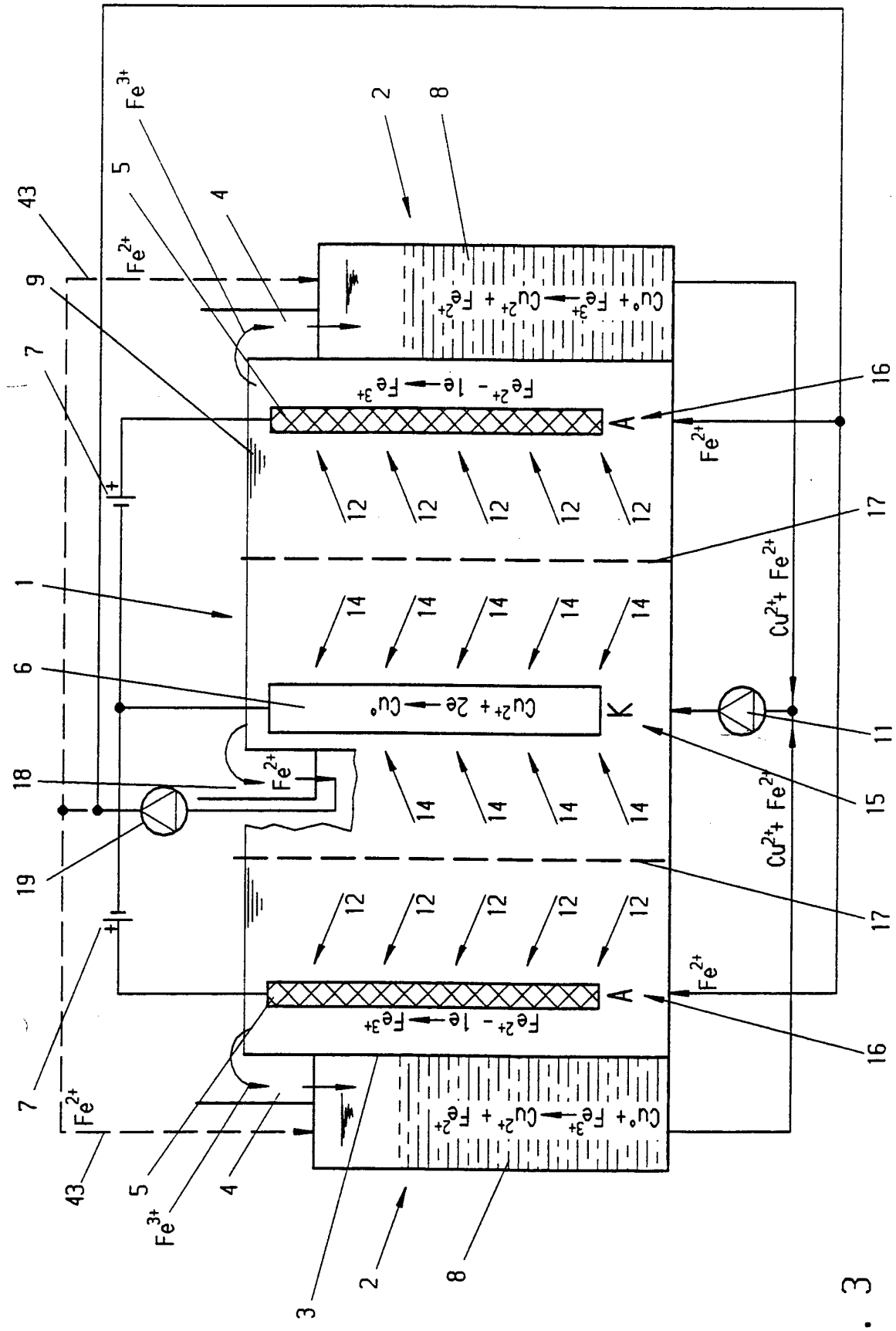
Fe3+
Fe2+
Cu0 + Fe3+ → Cu2+ + Fe2+
Fe2+ - 1e → Fe3+
A
K
Cu2+ + 2e → Cu0
Cu2+ + Fe2+
1
2
3
4
5
6
7
8
9
11
12
14
15
16
17
18
19
43

Fig. 3

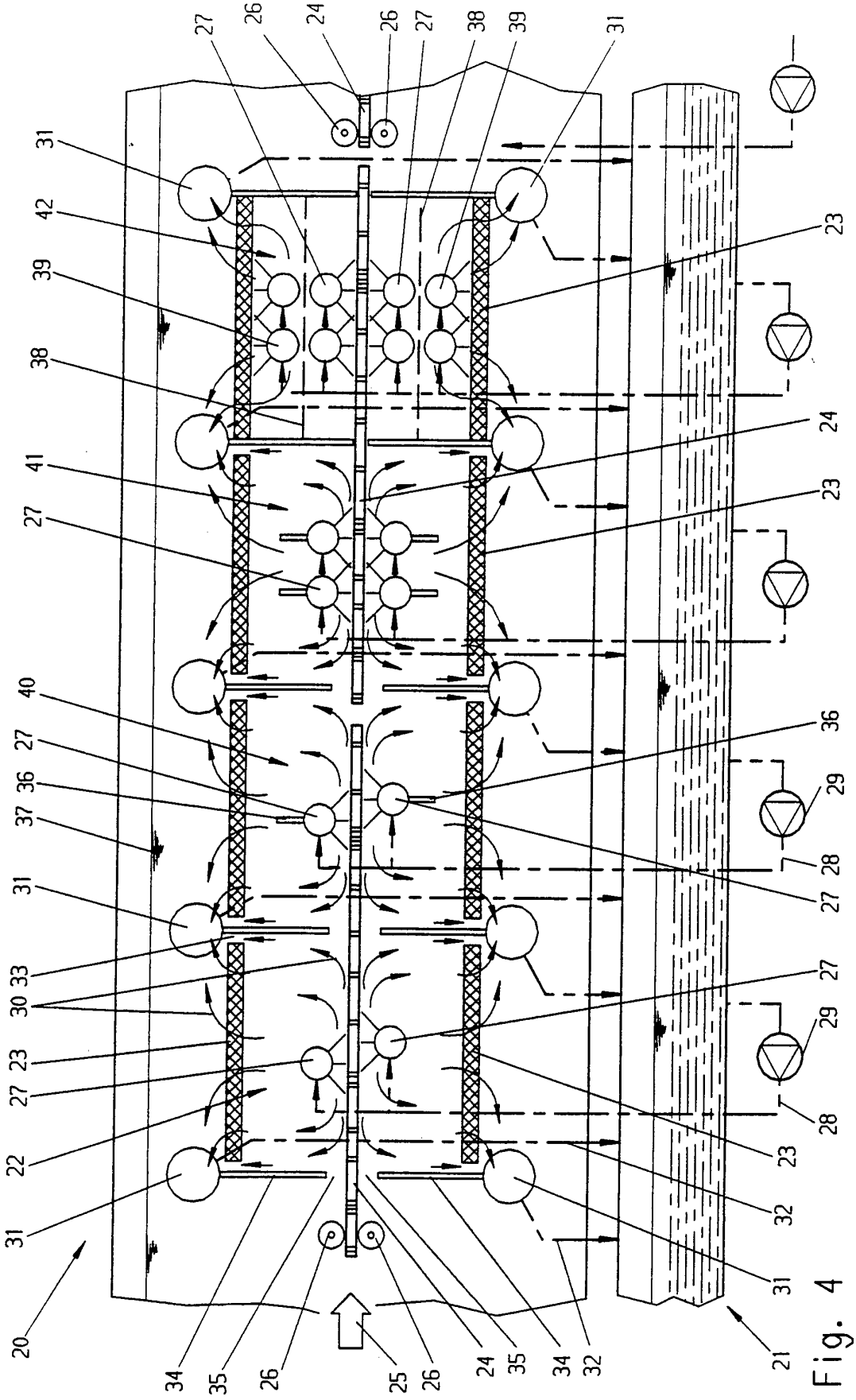

Fig. 4

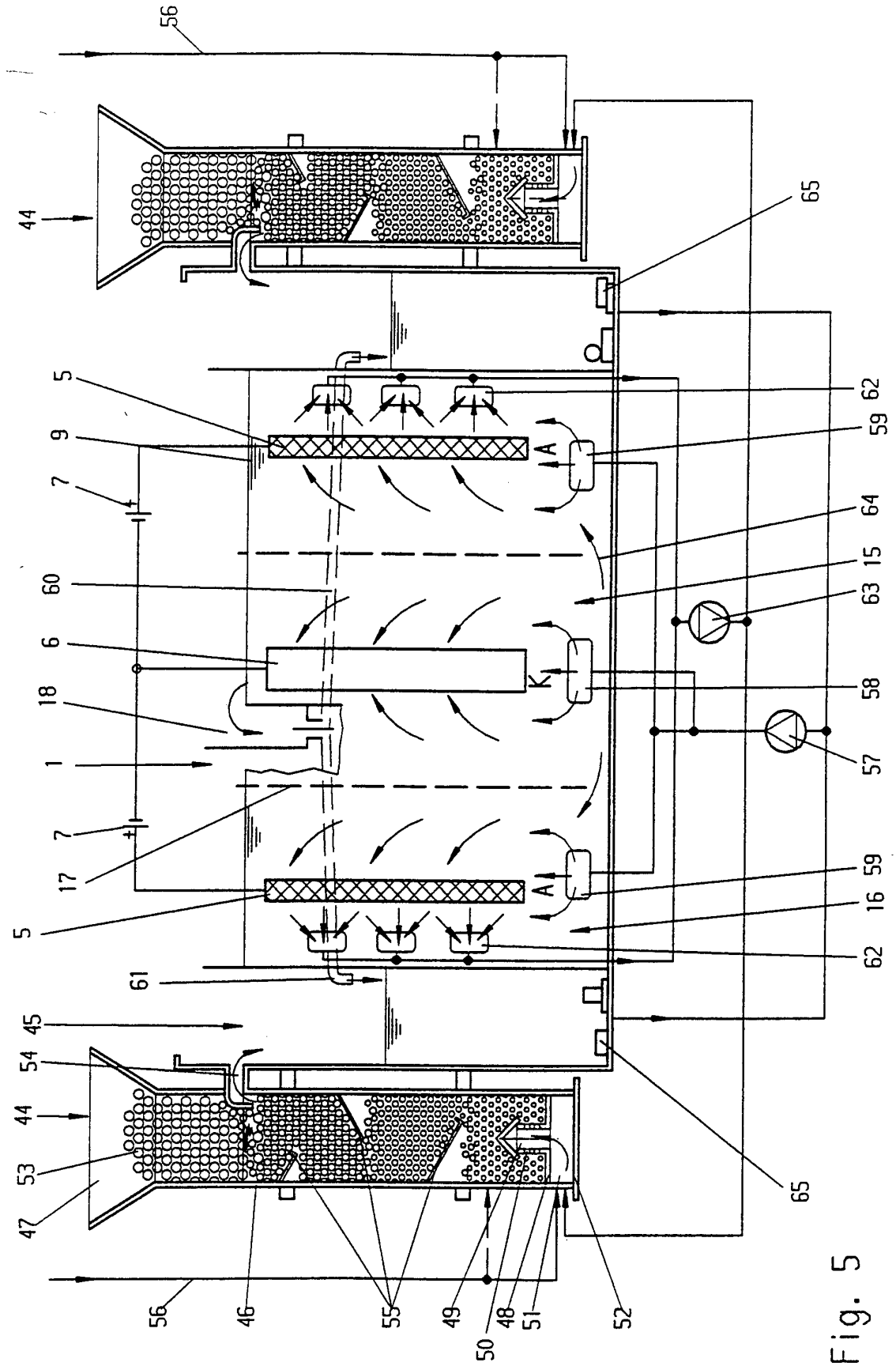
56
44
65
5
9
7
60
6
18
1
7
17
5
61
45
54
44
53
47
62
59
64
15
63
58
57
59
16
62
65
56
46
55
49
50
48
51
52

Fig. 5

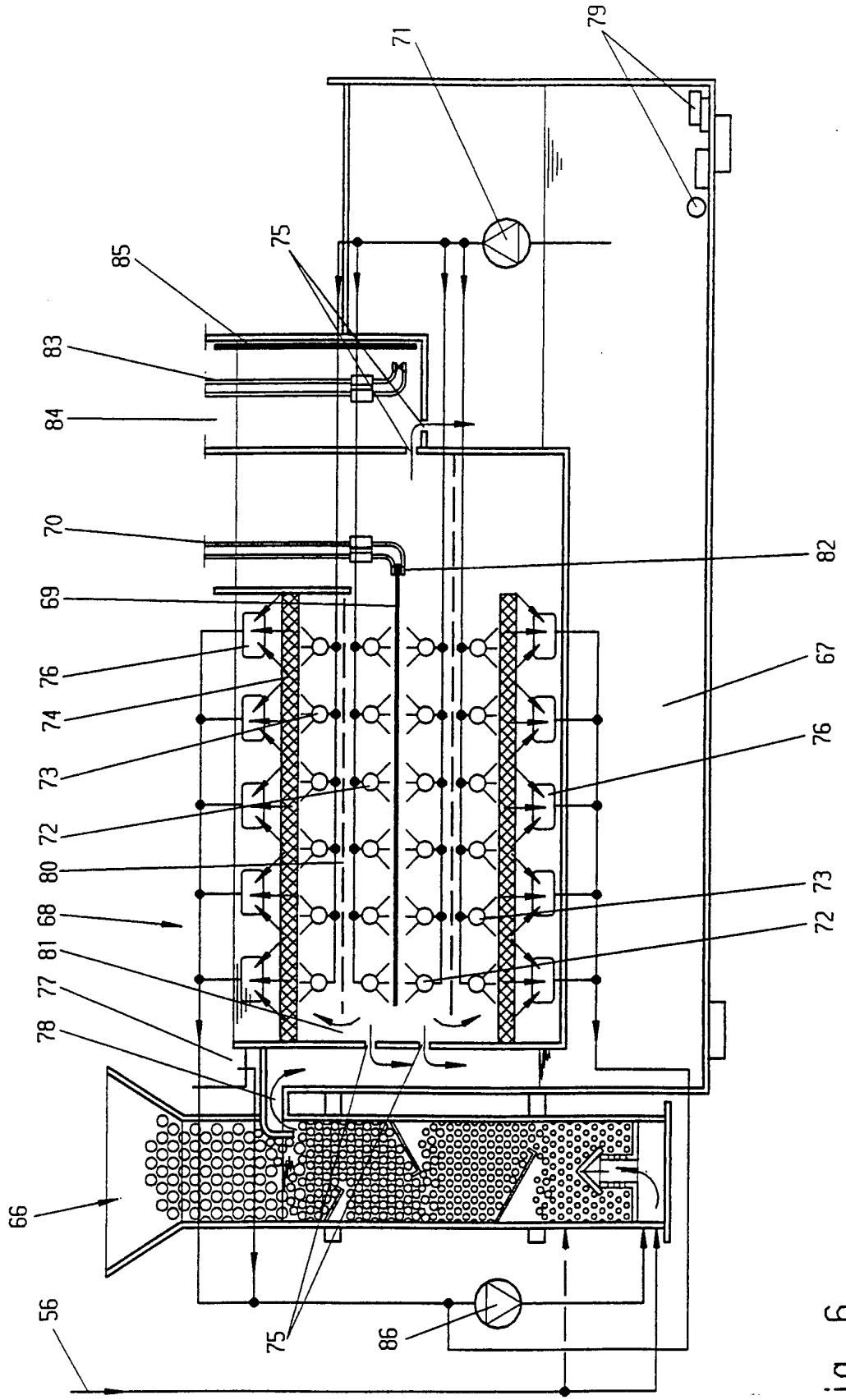
79
71
75
85
83
84
70
69
76
74
73
72
80
68
81
77
78
66
56
75
86
82
67
76
73
72

Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation. Application No
PCT/DE 94/01542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C25D21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 208 (C-361) (2264) 22 July 1986 & JP,A,61 048 599 (NIPPON STEEL CORP) 10 March 1986 see abstract ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 21 (C-263) (1744) 29 January 1985 & JP,A,59 170 299 (SHIN NIPPON SEITETSU KK) 26 September 1984 see abstract -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 April 1995	18.04.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation .s Aktenzeichen
PCT/DE 94/01542

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C25D21/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 208 (C-361) (2264) 22. Juli 1986 & JP,A,61 048 599 (NIPPON STEEL CORP) 10. März 1986 siehe Zusammenfassung ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 21 (C-263) (1744) 29. Januar 1985 & JP,A,59 170 299 (SHIN NIPPON SEITETSU KK) 26. September 1984 siehe Zusammenfassung -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. April 1995	18.04.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Nguyen The Nghiep, N