



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 717 351 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.11.2006 Patentblatt 2006/44

(51) Int Cl.:
C25D 3/02 (2006.01) **C25D 3/56** (2006.01)
C25D 17/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05009183.4**

(22) Anmeldetag: **27.04.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR LV MK YU

(72) Erfinder:
• **Schmergel, Ulrich**
42699 Solingen (DE)
• **Rasmussen, Jean, Dr.**
51399 Burscheid (DE)

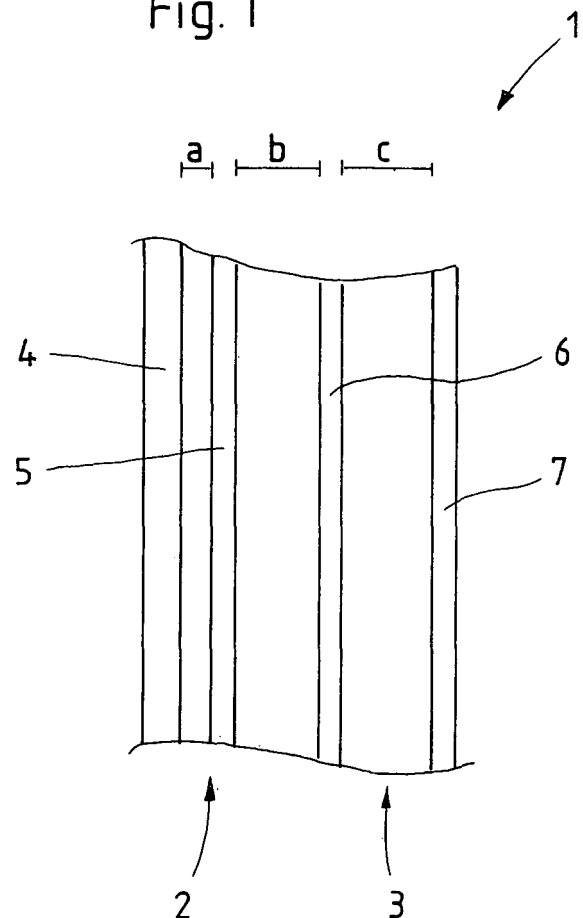
(71) Anmelder: **Enthone Inc.**
West Haven,
Connecticut 06516 (US)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)

(54) **Galvanikbad**

(57) Die Erfindung betrifft ein Galvanikbad, insbesondere ein saures Galvanikbad, mit einer Anode, einer Kathode und einem Elektrolyten. Um ein gattungsgemäßes Galvanikbad zu verbessern, wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß die Anode zwei- oder mehrphasig ausgebildet ist und daß der Elektrolyt mehr als 70 mg/l Chlorid sowie 5 bis 5000 mg/l, bevorzugt 200 bis 1200 mg/l mindestens eines Elements der Gruppe bestehend aus Molybdän, Vanadium, Zirkonium, Tantal, Wolfram, Hafnium oder Titan in Form von Anionen oder Polyanionen ihrer Oxo-Säuren oder Kationen ihrer Säureanhydride oder ihrer Heteropolyanionen aufweist.

Fig. 1



EP 1 717 351 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Galvanikbad, insbesondere ein saures Galvanikbad, mit einer Anode, einer Kathode und einem Elektrolyten.

[0002] Galvanikbäder der vorgenannten Art sind aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt, weshalb es eines gesonderten druckschriftlichen Nachweises an dieser Stelle nicht bedarf.

[0003] Galvanische Verfahren, wie zum Beispiel das Verkupfern, das Vernickeln, das Verzinken oder das Verzinnen werden mittels löslicher oder unlöslicher Anoden betrieben. Bei löslichen Anoden, die auch als aktives Anodensystem bezeichnet werden, geht die Anode während der Elektrolyse in Lösung. Unlösliche Anoden, auch als inertes Anodensystem bezeichnet, gehen hingegen während der Elektrolyse nicht in Lösung über und bestehen im allgemeinen aus einem Trägermaterial einerseits und einer darauf aufgetragenen Beschichtung, die als Aktiv-Schicht bezeichnet werden kann. Dabei werden als Trägermaterial üblicherweise Titan, Niob, Edelstahl oder andere reaktionsträge Metalle verwendet, in jedem Fall aber solche Materialien, die unter den Elektrolysebedingungen passivieren. Als Material für die Aktiv-Schicht kommen üblicherweise elektronenleitende Materialien, wie zum Beispiel Platin, Iridium oder andere Edelmetalle, deren Mischoxide oder Verbindungen dieser Elemente zum Einsatz. Dabei kann die Aktiv-Schicht entweder direkt auf die Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht sein oder sich auf einem zum Trägermaterial beabstandet angeordneten Substrat befinden. Als Substrat können unter anderem auch solche Materialien dienen, die als Trägermaterial in Betracht kommen, also beispielsweise Edelstahl, Titan oder dergleichen.

[0004] Allgemein kann eine Galvanisierung mit Gleichstrom, Pulsstrom oder Puls-Reverse-Strom erfolgen.

[0005] Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, Galvanikbädern Additive zuzusetzen, die beispielsweise als Glanzbildner wirken, die Härte steigern und/oder die Streuung erhöhen. Dabei werden als Additive vorzugsweise organische Verbindungen eingesetzt.

[0006] Während des Galvanisierungsvorganges entstehen an der unlöslichen Anode Gase, wie zum Beispiel Sauerstoff oder Chlor. Diese Gase können dazu führen, daß die im Galvanikbad enthaltenen Additive oxidieren, was zu einem teilweise oder sogar vollständigen Abbau dieser Additive führen kann. Dieser Umstand wiegt doppelschwer. Zum einen müssen die Additive fortlaufend ersetzt werden, zum anderen stören die Abbauprodukte der Additive, so daß es erforderlich wird, die Galvanikbäder häufiger zu erneuern oder zu reinigen bzw. regenerieren, was unwirtschaftlich und darüber hinaus auch ökologisch nicht sinnvoll ist.

[0007] Um diesem Problem zu begegnen, wurde mit der EP 1 102 875 B1 für ein alkalisches Galvanikbad bereits vorgeschlagen, die Anode von der Kathode durch eine Ionenaustauschermembran zu trennen. Diese Ausgestaltung hat den Vorteil, daß organische Verbindun-

gen von der Anode ferngehalten werden können, was ein Oxidieren der Additive weitestgehend unterbindet. Von Nachteil dieser Ausgestaltung ist allerdings, daß der apparative Aufwand steigt, denn bedarf es für das Galvanikbad eines geschlossenen Kastens mit einem Anolyten um die Anode und einem Katolyten um die Kathode. Zudem bedarf es einer höheren Spannung, was die Wirtschaftlichkeit der Ausgestaltung in Frage stellt. Von entscheidendem Nachteil ist aber vor allem, daß die mit der EP 1 102 875 B1 vorgeschlagene Lösung für all diejenigen Fälle überhaupt nicht anwendbar ist, in denen, zum Beispiel bei der Innenbeschichtung von Rohren, Formanoden eingesetzt werden.

[0008] Es wurde deshalb bereits mit der DE 102 61 493 A1 vorgeschlagen, eine Anode vorzusehen, die aus einem Anodengrundkörper einerseits und einer Abschirmung für den Anodengrundkörper andererseits besteht. Die Verwendung einer solchen Anode erlaubt zwar im Unterschied zur Ausgestaltung nach der EP 1 102 875 B1 eine Verminderung des apparativen Aufwandes, doch läßt sich in nachteiliger Weise eine nur verminderte Schichtdickenverteilung auf dem Werkstück, das heißt der Kathode erzielen. Zudem ist es von Nachteil, daß es an der Anode trotz der Abschirmung zu einer Gasentwicklung, beispielsweise einer Sauerstoffentwicklung kommen kann, was zu einer Oxidation von im Galvanikbad enthaltenen Zusatzmitteln, wie zum Beispiel Additiven führen kann. In der Konsequenz ergibt sich auch bei der aus der DE 102 61 493 A1 beschriebenen Anordnung ein übermäßig hoher Zusatzmittelverbrauch, was unwirtschaftlich ist und zudem einen erhöhten apparativen Aufwand erforderlich macht.

[0009] Die WO 2004/038070 A2 offenbart die Anwendung von Puls-Reverse Strömen bei der Kupferabscheidung aus sauren Kupfer-Galvanik-Bädern. Die hierbei beispielhaft eingesetzten Elektrolyten weisen einen Chloridgehalt zwischen 10 bis 500 mg/l, in der Regel um 80 g/l auf.

[0010] Mit der US 2002/0036144 A1 werden Polyvinylpyrrolidon enthaltende Kupfer-elektrolyten zur Abscheidung von Kupfer offenbart. Die hier offenbarten Elektrolyten weisen 70 mg/l HCl auf, was einem Chloridgehalt von 68 mg/l entspricht.

[0011] In der US 2003/085133 A1 werden Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung von Kupfer offenbart, welche einen Chloridgehalt von 20 bis 200 mg/l aufweisen können.

[0012] Auch in der US 6,610,192 werden Kupferelektrolyten offenbart. Die hier beschriebenen Elektrolyte könne 1 bis 300 g/l, bevorzugt 150 bis 250g/l einer Säure enthalten. Als geeignete Säure wird auch HCl offenbart. Der in den Beispielen beschriebene Chloridionengehalt liegt bei 50 mg/l.

[0013] In der US 5,972,192 werden Chlorid haltige Kupferelektrolyten für Puls-Elektroplattierungsverfahren beschrieben.

[0014] Ausgehend vom vorgenannten Stand der Technik ist es deshalb die **Aufgabe** der Erfindung ein verbes-

sertes Galvanikbad für Gleichstrom-, Pulsstrom- oder Puls-Reverse-Stromanwendung vorzuschlagen, das hilft, die vorbeschriebenen Nachteile zu überwinden.

[0015] Zur Lösung dieser Aufgabe wird mit der Erfindung vorgeschlagen ein Galvanikbad, insbesondere ein saures Galvanikbad, mit einer Anode, einer Kathode und einem Elektrolyten, wobei die Anode zwei- oder mehrphasig ausgebildet ist und wobei der Elektrolyt mehr als 70 mg/l Chlorid enthält und darüber hinaus 5 bis 5000 mg/l, bevorzugt 200 bis 1200 mg/l mindestens eines Elements der Gruppe bestehend aus Molybdän, Vanadium, Zirkonium, Tantal, Wolfram, Hafnium oder Titan in ionischer Form aufweist. Hierbei können die aufgeführten Elemente in Form von Anionen oder Polyanionen ihrer Oxo-Säuren, in stark saurer Lösung auch als Kationen ihrer Säureanhydride oder auch als Heteropolyanionen wie z.B. als Silicometallate eingesetzt werden.

[0016] In überraschender Weise hat sich gezeigt, daß die Verwendung einer zwei- oder mehrphasig ausgebildeten Anode in Kombination mit einem hohen Chloridgehalt, das heißt mehr als 70 mg/l Chlorid zu hervorragenden Beschichtungsergebnissen führt. Insbesondere bei einem Kupfer-Elektrolyten eignet sich die erfindungsgemäße Ausgestaltung, denn führt der hohe Chloridgehalt zu einer feineren Kupferkristallstruktur sowie zu einer besseren Schichtdickenverteilung. Zudem wird eine schnellere Kupferabscheidung durch höhere anwendbare Stromdichten bewirkt. Auch läßt die erfindungsgemäße Ausgestaltung eine billigere Kupferoxid-Qualität zu, was die erfindungsgemäße Ausgestaltung besonders wirtschaftlich macht.

[0017] Der Zusatz von Elementen der Gruppe bestehend aus Molybdän, Vanadium, Zirkonium, Tantal, Wolfram, Hafnium oder Titan in Form von Anionen oder Polyanionen ihrer Oxo-Säuren, in stark saurer Lösung auch in Form von Kationen ihrer Säureanhydride oder auch als Heteropolyanionen wie z.B. als Silicometallate führt zu einer weiteren deutlichen Verbesserung der Kristallinität und der Schichtdickenverteilung.

[0018] Die mit der Erfindung erzielten Vorteile waren nicht zu erwarten, da der Chloridgehalt bei Elektrolyten mit aktivem Elektrodensystem typischer Weise in einem Bereich von ca. 80 mg/l liegt, da ansonsten eine Passivierung der Kupferelektroden stattfindet. Zudem findet bei erhöhtem Chloridgehalt unter Verwendung eines aktiven Elektrodensystems eine Anreicherung der Abbauprodukte statt, die zumindest eine Aktivkohle-Behandlung in recht kurzen Zeiten erforderlich macht.

[0019] Diese aus dem Stand der Technik mit Blick auf einen erhöhten Chloridgehalt einhergehenden Nachteile werden mit der erfindungsgemäßen Ausgestaltung überwunden, denn sieht diese die Verwendung eines zwei- oder mehrphasig ausgebildeten inerten Elektrodensystems in Kombination mit einem hohen Chloridgehalt vor. Dabei enthält der Elektrolyt 90 mg/l bis 5.000 mg/l, vorzugsweise 100 mg/l bis 300 mg/l, mehr bevorzugt 120 mg/l bis 250 mg/l Chlorid.

[0020] Unter "zwei- oder mehrphasig" ausgebildete

Anode ist im Sinne der Erfindung eine Anode zu verstehen, die aus einem Anodengrundkörper einerseits und einer Abschirmung für den Anodengrundkörper andererseits besteht. Dabei stellen der Anodengrundkörper die erste Phase und die Abschirmung die zweite Phase dar. Der Anodengrundkörper seinerseits besteht aus einem Trägermaterial einerseits und einer aktiven Schicht andererseits. Dabei kann das Trägermaterial aus Titan, Niob, Edelstahl oder andere reaktionsträgen Metallen bestehen. Die aktive Schicht kann als Beschichtung ausgebildet und direkt auf das Trägermaterial aufgebracht sein. Als aktive Schicht kommt insbesondere Iridium, Platin, andere Edelmetalle, deren Verbindungen und insbesondere deren Mischoxid in Betracht.

[0021] Die Abschirmung der Anode ist vorzugsweise zum Trägermaterial beabstandet angeordnet und besteht aus Kunststoff oder Metall. Die Abschirmung kann als Gewebe oder Gitter bzw. Netz ausgebildet sein. In einer ersten Ausführungsform besteht die Abschirmung aus einem aus Titan bestehenden Gitter oder Netz. In einer zweiten Ausgestaltung wird die Abschirmung durch ein aus Polypropylen bestehendes Gewebe gebildet. Bevorzugt ist die Verwendung einer zweiteilig ausgebildeten Abschirmung, wobei der erste Teil der Abschirmung aus einem aus Titan bestehenden Gitter oder Netz gebildet ist, wobei der zweite Teil der Abschirmung ein aus Polypropylen bestehendes Gewebe ist. Dabei ist das aus Polypropylen bestehende Gewebe zwischen dem Anodenkörper einerseits und dem aus Titan bestehenden Gitter oder Netz andererseits angeordnet. Eine Anode mit einer zweiteilig ausgebildeten Abschirmung ist dreiphasig.

[0022] Das zwei- oder mehrphasige Elektrodensystem verhindert eine zu hohe Kontamination des Elektrolyten mit Sauerstoff und somit einen zu hohen Zusatzmittelverbrauch. Das erfindungsgemäße Galvanikbad erweist sich insofern als besonders wirtschaftlich.

[0023] Darüber hinaus findet eine geringe oxidative Zerstörung der Zusätze mit nur geringen Mengen an Sauerstoff statt, was die erforderliche Reinigung des Elektrolyten, beispielsweise durch Aktivkohlebehandlung oder durch die klassische oxidative Behandlung erheblich hinauszögert. In diesem Zusammenhang durchgeführte Versuche haben ergeben, daß die Arbeitsdauer des erfindungsgemäßen Galvanikbades gegenüber aus dem Stand der Technik bekannten Galvanikbädern um 300 % gesteigert werden konnte.

[0024] Mit der Erfindung wird des weiteren ein Verfahren zur Galvanisierung vorgeschlagen, bei dem ein Galvanikbad mit den vorbeschriebenen Merkmalen eingesetzt wird. Die Abscheidung erfolgt dabei vorzugsweise mittels Gleichstrom. Hierdurch kann eine besonders feine Kristallstruktur erreicht werden, die zu verbesserten physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht führt. Dabei kann das erfindungsgemäße Galvanikbad sowohl in Horizontal- wie auch in Vertikalanlagen eingesetzt werden.

[0025] Anstelle von Gleichstrom ist das erfindungsge-

mäße Galvanikbad auch für die Metallisierung mittels Puls-Plating geeignet.

[0026] In Abhängigkeit des Chloridgehaltes können unterschiedliche Schichtdickenverteilungen erreicht werden, die insgesamt besser als die aus dem Stand der Technik bekannten Schichtdickenverteilungen sind. So hat sich beispielsweise die durchschnittliche Schichtdickenverteilung von 10 Löchern unterschiedlichen Durchmessers in einer Leiterplatte in Abhängigkeit des Chloridgehaltes bei ansonsten unveränderten Prozessparametern wie folgt ergeben:

(Verhältnis Bohrlochmitte zu Oberfläche)

[0027]

75 mg/l Chlorid ermöglichen 72 % Schichtdickenverteilung (Streuung)

100 mg/l Chlorid ermöglichen 89 % Schichtdickenverteilung (Streuung)

125 mg/l Chlorid ermöglichen 102 % Schichtdickenverteilung (Streuung)

150 mg/l Chlorid ermöglichen 125 % Schichtdickenverteilung (Streuung)

175 mg/l Chlorid ermöglichen 132 % Schichtdickenverteilung (Streuung)

250 mg/l Chlorid ermöglichen 99 % Schichtdickenverteilung (Streuung).

[0028] Wie die obige Beispielaufstellung zeigt, können mit dem erfindungsgemäßen Galvanikbad signifikant verbesserte Schichtdickenverteilungen erreicht werden.

[0029] Von Vorteil der erfindungsgemäßen Ausgestaltung ist zudem die wirtschaftliche Verwendbarkeit. Bei der Verwendung von inerten Anodensystemen kann nämlich für die Regenerierung des ausgearbeiteten Kupfers Kupferoxid oder eine andere Kupfer-Verbindung eingesetzt werden. Dabei richtet sich der Preis des verwendeten Kupferoxids sehr stark nach dem Chloridgehalt, wobei das Kupferoxid um so teurer ist, je niedriger der Chloridgehalt ist. Nach der Erfindung wird nun ein besonders hoher Chloridgehalt eingesetzt, was es ermöglicht, zu Regenerierungszwecken besonders preiswertes Kupferoxid einzusetzen. Auch aus diesem Grunde erweist sich die Erfindung daher als besonders wirtschaftlich anwendbar.

[0030] Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung anhand der einzigen Fig. 1. Diese Fig. 1 zeigt in schematischer Seitenansicht eine nach der Erfindung mehrphasig ausgebildete Anode.

[0031] Fig. 1 zeigt in schematischer Seitenansicht eine nach der Erfindung mehrphasig ausgebildete Anode 1.

Diese Anode 1 besteht aus einem Anodengrundkörper 2 einerseits und einer Abschirmung 3 andererseits.

[0032] Fig. 2 zeigt die grafische Auftragung der Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit des Chloridgehaltes.

[0033] Fig. 3 zeigt die grafische Auftragung der Schichtdickenverteilung bei gleich bleibendem Chloridgehalt in Abhängigkeit der Molybdänkonzentration.

[0034] Der Anodengrundkörper 2 besteht seinerseits aus einem Trägermaterial 4 und einer Beschichtung 5, das heißt einer aktiven Schicht. Das Trägermaterial 4 besteht vorzugsweise aus Edelstahl, Titan oder dergleichen, wohingegen die Beschichtung 5 vorzugsweise aus Iridiummischoxid, Platin oder dergleichen gebildet ist. Die Beschichtung 5 kann entweder direkt auf das Trägermaterial 4 aufgebracht oder von diesem beabstandet angeordnet sein. Im Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 ist die Beschichtung 5 vom Trägermaterial 4 beabstandet angeordnet, wobei der Abstand zwischen Trägermaterial 4 und Beschichtung 5 mit a gekennzeichnet ist. Dieser Abstand a kann beispielsweise einige Zehntel Millimeter betragen. Die Beschichtung 7 ist im Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 von einem Substrat getragen, das aus Edelstahl, Titan oder dergleichen bestehen kann.

[0035] Die Abschirmung 3 der Anode 1 ist, wie Fig. 1 erkennen läßt, zweiteilig ausgebildet. Ein erster Teil der Abschirmung 3 wird durch ein aus einem nicht leitenden Material wie Kunststoff (z.B. Polypropylen), Glasfaser, oder Mineralfaser bestehendes Gewebe 6 oder porösen nicht leitenden Diaphragmen gebildet. Der zweite Teil der Abschirmung 3 besteht aus einem aus Titan bestehenden Gitter oder Netz 7. Die Abschirmung 3 ist beabstandet zum Anodengrundkörper 2 ausgebildet, wobei der Abstand b zwischen dem Anodengrundkörper 2 und dem aus Polypropylen bestehenden Gewebe 6 0,01 bis 10 mm betragen kann. Der zweite Teil der Abschirmung 3, das heißt das aus Titan bestehende Gitter oder Netz 7 ist vom ersten Bestandteil der Abschirmung 3, das heißt dem aus Polypropylen bestehenden Gewebe 6 gleichfalls beabstandet angeordnet, wobei der Abstand c gleichfalls 0,1 mm bis 10 mm betragen kann. Andere Abmessungen sind hier in Abhängigkeit des Einsatzgebietes des Galvanikbades gleichfalls vorstellbar. Insofern sind die vorgenannten Abstandsangaben nicht einschränkend für die Erfindung zu werten.

Bezugszeichenliste

[0036]

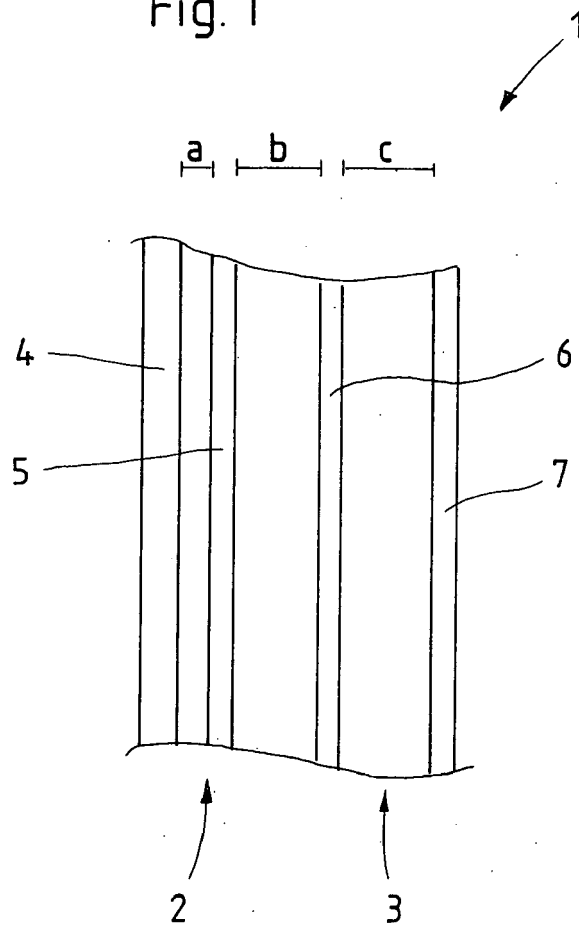
- 1 Anode
- 2 Anodengrundkörper
- 3 Abschirmung
- 4 Trägermaterial
- 5 Beschichtung
- 6 Gewebe
- 7 Gitter oder Netz

- a Abstand
- b Abstand
- c Abstand

Patentansprüche

1. Galvanikbad, insbesondere saures Galvanikbad, mit einer Anode (1), einer Kathode und einem Elektrolyten, wobei die Anode (1) zwei- oder mehrphasig ausgebildet ist und wobei der Elektrolyt mehr als 70 mg/l Chlorid sowie 5 bis 5000 mg/l, bevorzugt 200 bis 1200 mg/l mindestens eines Elements der Gruppe bestehend aus Molybdän, Vanadium, Zirkonium, Tantal, Wolfram, Hafnium oder Titan in Form von Anionen oder Polyanionen ihrer Oxo-Säuren oder Kationen ihrer Säureanhydride oder ihrer Heteropolyanionen aufweist.
2. Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrolyt 90 mg/l bis 5.000 mg/l, vorzugsweise 100 mg/l bis 300 mg/l, mehr bevorzugt 120 mg/l bis 250 mg/l Chlorid enthält.
3. Galvanikbad nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anode (1) aus einem Anodengrundkörper (2) und einer Abschirmung (3) besteht.
4. Galvanikbad nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anodengrundkörper (2) aus einem Trägermaterial (4), vorzugsweise Edelstahl oder Titan, und einer darauf aufgebrachtten Beschichtung (5), vorzugsweise Iridiummischoxid oder Platin, besteht.
5. Galvanikbad nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abschirmung (3) zum Trägermaterial (4) beabstandet angeordnet ist und aus Kunststoff oder Metall besteht.
6. Galvanikbad nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abschirmung (3) ein Gewebe ist.
7. Galvanikbad nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abschirmung (3) ein aus Titan bestehendes Gitter oder Netz (7) ist.
8. Galvanikbad nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abschirmung (3) ein aus einem nicht leitenden Material bestehendes Gewebe (6) ist.
9. Galvanikbad nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das aus einem nicht leitenden Material bestehende Gewebe ein Kunststoff-, Glasfaser oder Mineralfasergewebe ist.
10. Galvanikbad nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das der Kunststoff ein Polypropylen ist.
11. Galvanikbad nach einem der vorhergehenden Ansprüche 3 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abschirmung (3) zweiteilig ausgebildet ist und ein aus Titan bestehendes Gitter oder Netz (7) und ein aus Polypropylen bestehendes Gewebe (6) aufweist, wobei das aus Polypropylen bestehende Gewebe (6) zwischen dem Anodengrundkörper (2) einerseits und dem aus Titan bestehenden Gitter oder Netz (7) andererseits angeordnet ist.
12. Galvanikbad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Kupfer-Elektrolyten.
13. Verfahren zur Galvanisierung, bei dem ein Galvanikbad nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12 eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abscheidung mittels Gleichstrom, Pulsstrom oder Puls-Reverse-Strom erfolgt.
15. Verwendung eines Galvanikbades nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12 zur Galvanisierung.
16. Verwendung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bad im Horizontalbetrieb und/oder Vertikalbetrieb eingesetzt wird.

Fig. 1



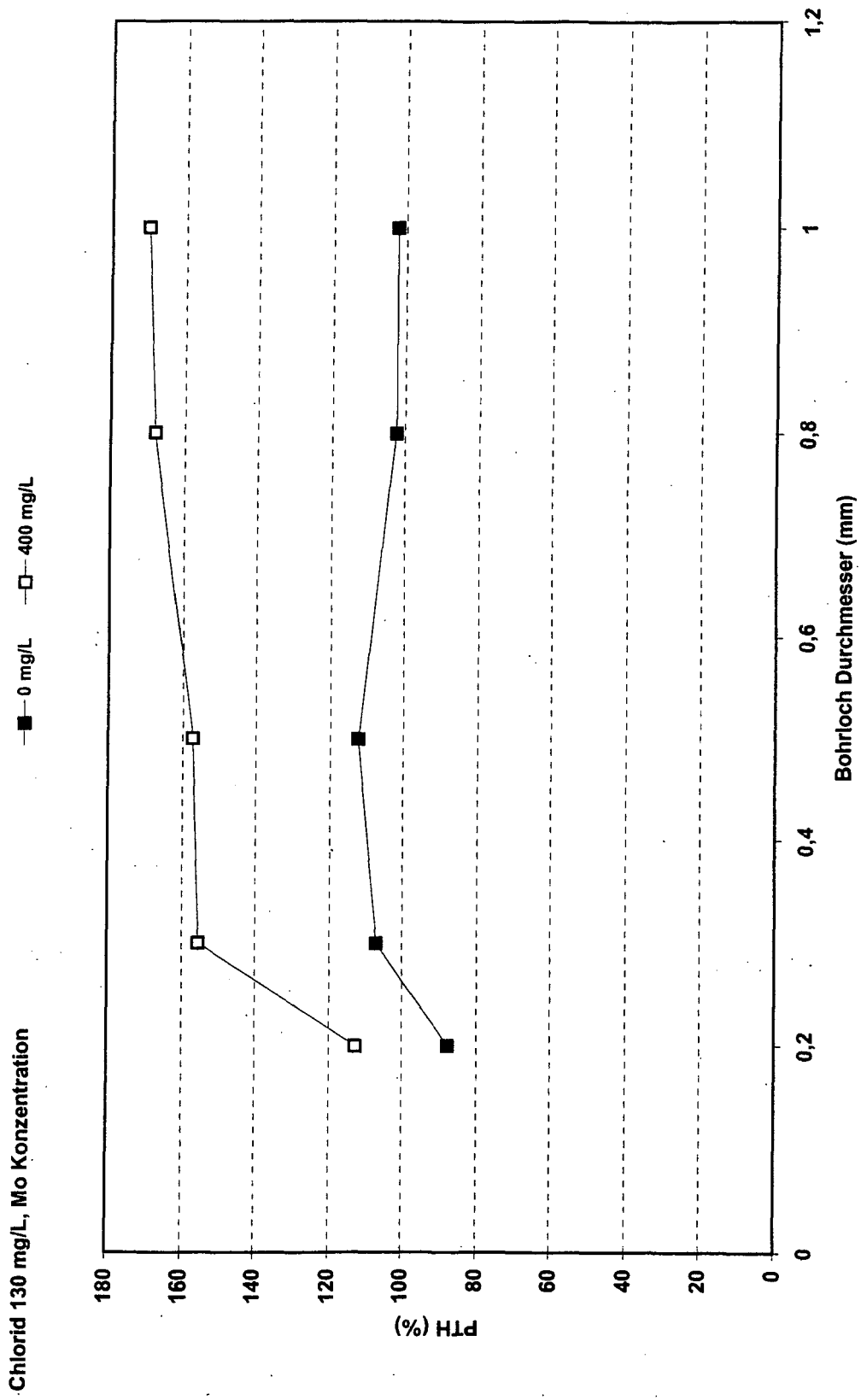


Fig. 2

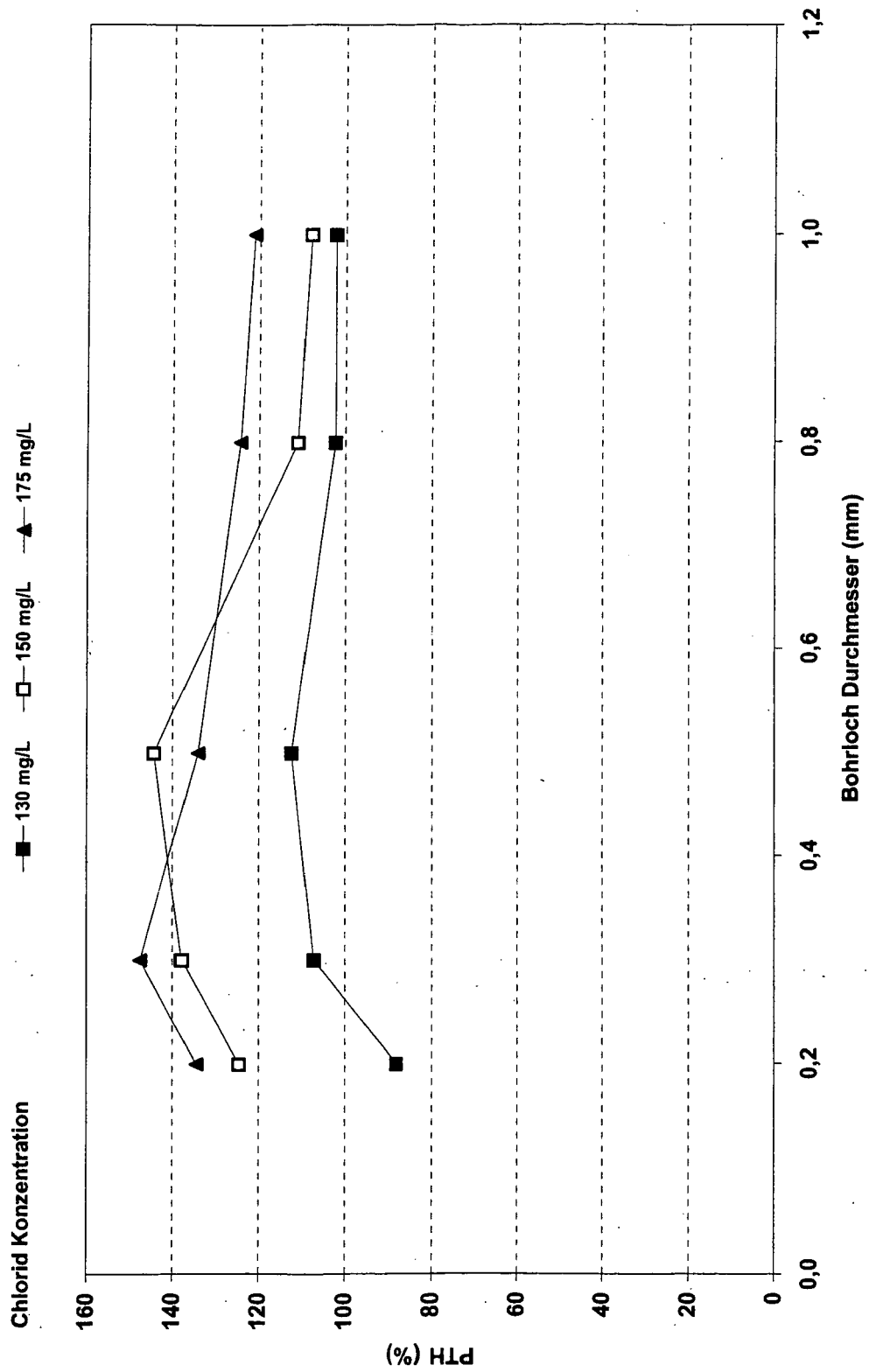


Fig. 3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	WO 2004/059045 A (METAKEM GESELLSCHAFT FUER SCHICHTCHEMIE DER METALLEMBH; M.P.C. MICROPU) 15. Juli 2004 (2004-07-15) * Seite 2, Absatz 3; Ansprüche 1,4-7,15,16; Abbildung 2; Beispiel 2 *	1-16	C25D3/02 C25D3/56 C25D17/12
Y	US 2004/060728 A1 (STEIERT PHILIPPE ET AL) 1. April 2004 (2004-04-01) * Seite 2, Absatz 20 * * Seite 5, Absatz 87 * * Seite 4, Absätze 60,71,87; Abbildung 4c *	1-16	
Y	EP 0 625 593 A (LEARONAL, INC; LEARONAL INC) 23. November 1994 (1994-11-23) * Seite 5, Zeile 57 - Seite 6, Zeile 41 * * Ansprüche 1-4,14-17 *	1-16	
Y	EP 1 310 582 A (SHIPLEY COMPANY LLC) 14. Mai 2003 (2003-05-14) * Seite 2, Zeilen 22-54 * * Seite 3, Absatz 13; Ansprüche 1,7,8 * * Seite 5, Absatz 36 * * Seite 7, Absätze 45,48 * * Seite 8, Zeilen 1-55 *	1-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C25D C23D
Y	US 3 857 683 A (CASTONGUAY R,US) 31. Dezember 1974 (1974-12-31) * Beispiele xxix,xxx *	1-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlussdatum der Recherche 18. August 2005	Prüfer Gault, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 00 9183

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-08-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
WO 2004059045	A	15-07-2004	DE 10261493 A1	08-07-2004			
			AU 2003296716 A1	22-07-2004			
			WO 2004059045 A2	15-07-2004			

US 2004060728	A1	01-04-2004	AT 235795 T	15-04-2003			
			AU 2139501 A	16-07-2001			
			WO 02054840 A1	11-07-2002			
			DE 50100130 D1	30-04-2003			
			EP 1245138 A1	02-10-2002			
			EP 1348320 A1	01-10-2003			
			JP 2003519442 T	17-06-2003			
			JP 2005501394 T	13-01-2005			
			TW 546717 B	11-08-2003			

EP 0625593	A	23-11-1994	US 5378347 A	03-01-1995			
			AT 183249 T	15-08-1999			
			DE 69419964 D1	16-09-1999			
			DE 69419964 T2	20-01-2000			
			EP 0625593 A2	23-11-1994			
			JP 3450424 B2	22-09-2003			
			JP 7048692 A	21-02-1995			
			SG 52249 A1	28-09-1998			

EP 1310582	A	14-05-2003	CN 1432666 A	30-07-2003			
			EP 1310582 A1	14-05-2003			
			JP 2003213478 A	30-07-2003			
			US 2004089557 A1	13-05-2004			

US 3857683	A	31-12-1974	CA 995824 A1	24-08-1976			
			DE 2436173 A1	06-02-1975			
			FR 2238583 A1	21-02-1975			
			GB 1482773 A	17-08-1977			
			HK 63178 A	03-11-1978			
			IT 1016433 B	30-05-1977			
			JP 1304271 C	28-02-1986			
			JP 50071513 A	13-06-1975			
			JP 60025917 B	20-06-1985			
			MY 45678 A	31-12-1978			
			NL 7410107 A	29-01-1975			

EPC FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EP 1 717 351 A1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1102875 B1 [0007] [0007] [0008]
- DE 10261493 A1 [0008] [0008]
- WO 2004038070 A2 [0009]
- US 20020036144 A1 [0010]
- US 2003085133 A1 [0011]
- US 6610192 B [0012]
- US 5972192 A [0013]