



(11)

EP 1 979 511 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
31.10.2018 Patentblatt 2018/44

(51) Int Cl.:
C25D 21/12 ^(2006.01) **C25D 21/14** ^(2006.01)
C23C 18/16 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07703047.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/000658

(22) Anmeldetag: **26.01.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/088008 (09.08.2007 Gazette 2007/32)

(54) VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON SUBSTRATOBERFLÄCHEN

METHOD FOR COATING SUBSTRATE SURFACES

PROCÉDÉ POUR REVÊTIR LES SURFACES D'UN SUBSTRAT

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

US-B1- 6 277 180 US-B1- 6 361 677

(30) Priorität: **02.02.2006 EP 06002099**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.10.2008 Patentblatt 2008/42

(73) Patentinhaber: **MacDermid Enthone Inc. Waterbury, CT 06702 (US)**

(72) Erfinder:
• **HORSTHEMKE, Helmut**
42697 Solingen (DE)
• **STARK, Franz-Josef**
53909 Zülpich (DE)

(74) Vertreter: **Michalski Hüttermann & Partner**
Patentanwälte mbB
Speditionstraße 21
40221 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 413 646 GB-A- 1 378 458
JP-A- 2001 049 448 US-A- 3 637 473
US-A- 3 765 436 US-A- 4 353 933
US-A- 5 368 716 US-A1- 2002 166 772

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 1998, Nr. 04, 31. März 1998 (1998-03-31) -& **JP 09 324297 A (KAWASAKI STEEL CORP)**, 16. Dezember 1997 (1997-12-16) -& **DATABASE WPI** Section Ch, Week 199809 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1998-095940 XP002385516 **IKENAGA YUJI**: "Plating liquid density estimation in continuous electroplating installation-involves measuring density by density estimation model based on mass balance of component material in plating liquid which is used for plating installation blocks" & **JP 09 324297 A (KAWASAKI STEEL CORP)** 16. Dezember 1997 (1997-12-16)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 005, Nr. 140 (C-070), 4. September 1981 (1981-09-04) -& **JP 56 072166 A (C UYEMURA & CO LTD)**, 16. Juni 1981 (1981-06-16) & **DATABASE WPI** Section Ch, Week 198104 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B05, AN 1981-38439d **ARAKI K, SAKAI H, SUGIRUA Y**: "Electroless plating bath control - by measuring concentration and density and adding consumable and non-consumable components" & **JP 56 072166 A (UEMU)** 16. Juni 1981 (1981-06-16)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 009, Nr. 254 (C-308), 11. Oktober 1985 (1985-10-11) -& **JP 60 106970 A (UEMURA KOGYO KK)**, 12. Juni 1985 (1985-06-12) & **DATABASE WPI** Section Ch, Week 198611 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1986-071419 "Automatic treatment of surface treating liq. - involves detecting density gradient and adding replenishing liq." & **JP 60 106970 A (UEMU)** 12. Juni 1985 (1985-06-12)

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

EP 1 979 511 B1

- DATABASE WPI Week 200137 Thomson
Scientific, London, GB; AN 2001-347624 & JP
2001 049448 A (UEMURA KOGYO KK) 20
February 2001 (2001-02-20)

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Substratoberflächen mit einer metallischen oder oxidischen Schicht in einem Beschichtungsbad.

[0002] Auf dem Gebiet der Oberflächentechnik sind unterschiedlichste Verfahren bekannt, mit deren Hilfe sich die Eigenschaft einer Substratoberfläche anwendungsspezifisch verändern läßt. Solche Verfahren sind beispielsweise die Abscheidung von metallischen Schichten auf Substratoberflächen oder die Ausbildung von Oxid- oder Konversions-schichten.

[0003] Soll eine Substratoberfläche mit einem metallischen Überzug versehen werden, wird das zu beschichtende Substrat mit einer Behandlungslösung in Kontakt gebracht, welches das abzuscheidende Metall in Form seiner Kationen enthält. Durch Reduktion können die in Lösung befindlichen Kationen als metallische Schicht auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Hierbei kann die Reduktion mit Hilfe einer zwischen Substrat und einer Gegenelektrode angelegten Spannung oder auch mittels in der Lösung befindlicher Reduktionsmittel erfolgen. Dementsprechend handelt es sich um galvanische (elektrochemische) oder autokatalytische (stromlose) Beschichtungsverfahren.

[0004] Mit Hilfe dieser beiden Beschichtungsvarianten lassen sich eine Vielzahl von Metallen oder Metalllegierungen sowohl auf leitenden als auch auf nicht-leitenden Substratoberflächen mittels entsprechend angepaßter Verfahren abscheiden.

[0005] Neben den in der Behandlungslösung befindlichen Metallkationen und gegebenenfalls Reduktionsmitteln weisen die Behandlungslösungen, welche allgemein als Elektrolyten bezeichnet werden, weitere Additive auf, die insbesondere die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten wie z. B. die Druckeigenspannung oder die Härte beeinflussen.

[0006] Neben den Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten auf Substraten sind Verfahren zur Ausbildung von Oxidschichten auf der Substratoberfläche bekannt. Beispielhaft sei hier die anodische Oxidation von Aluminiumwerkstoffen genannt, welche zu einem verbesserten Korrosionsschutz der Oberflächen führt.

[0007] Den genannten Verfahren ist gemeinsam, daß die eingesetzten Elektrolyten im Laufe des Behandlungsverfahrens ihre Zusammensetzung verändern. Bei den Verfahren zur Abscheidung von metallischen Schichten auf Substraten wird der Elektrolyt um die Ionen des abzuscheidenden Metalls abgereichert. Um eine zur Abscheidung der Metall hinreichende Metallionenkonzentration aufrechtzuerhalten, müssen dem Elektrolyten entsprechende Metallionen freisetzen-
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995
 1000
 1005
 1010
 1015
 1020
 1025
 1030
 1035
 1040
 1045
 1050
 1055
 1060
 1065
 1070
 1075
 1080
 1085
 1090
 1095
 1100
 1105
 1110
 1115
 1120
 1125
 1130
 1135
 1140
 1145
 1150
 1155
 1160
 1165
 1170
 1175
 1180
 1185
 1190
 1195
 1200
 1205
 1210
 1215
 1220
 1225
 1230
 1235
 1240
 1245
 1250
 1255
 1260
 1265
 1270
 1275
 1280
 1285
 1290
 1295
 1300
 1305
 1310
 1315
 1320
 1325
 1330
 1335
 1340
 1345
 1350
 1355
 1360
 1365
 1370
 1375
 1380
 1385
 1390
 1395
 1400
 1405
 1410
 1415
 1420
 1425
 1430
 1435
 1440
 1445
 1450
 1455
 1460
 1465
 1470
 1475
 1480
 1485
 1490
 1495
 1500
 1505
 1510
 1515
 1520
 1525
 1530
 1535
 1540
 1545
 1550
 1555
 1560
 1565
 1570
 1575
 1580
 1585
 1590
 1595
 1600
 1605
 1610
 1615
 1620
 1625
 1630
 1635
 1640
 1645
 1650
 1655
 1660
 1665
 1670
 1675
 1680
 1685
 1690
 1695
 1700
 1705
 1710
 1715
 1720
 1725
 1730
 1735
 1740
 1745
 1750
 1755
 1760
 1765
 1770
 1775
 1780
 1785
 1790
 1795
 1800
 1805
 1810
 1815
 1820
 1825
 1830
 1835
 1840
 1845
 1850
 1855
 1860
 1865
 1870
 1875
 1880
 1885
 1890
 1895
 1900
 1905
 1910
 1915
 1920
 1925
 1930
 1935
 1940
 1945
 1950
 1955
 1960
 1965
 1970
 1975
 1980
 1985
 1990
 1995
 2000
 2005
 2010
 2015
 2020
 2025
 2030
 2035
 2040
 2045
 2050
 2055
 2060
 2065
 2070
 2075
 2080
 2085
 2090
 2095
 2100
 2105
 2110
 2115
 2120
 2125
 2130
 2135
 2140
 2145
 2150
 2155
 2160
 2165
 2170
 2175
 2180
 2185
 2190
 2195
 2200
 2205
 2210
 2215
 2220
 2225
 2230
 2235
 2240
 2245
 2250
 2255
 2260
 2265
 2270
 2275
 2280
 2285
 2290
 2295
 2300
 2305
 2310
 2315
 2320
 2325
 2330
 2335
 2340
 2345
 2350
 2355
 2360
 2365
 2370
 2375
 2380
 2385
 2390
 2395
 2400
 2405
 2410
 2415
 2420
 2425
 2430
 2435
 2440
 2445
 2450
 2455
 2460
 2465
 2470
 2475
 2480
 2485
 2490
 2495
 2500
 2505
 2510
 2515
 2520
 2525
 2530
 2535
 2540
 2545
 2550
 2555
 2560
 2565
 2570
 2575
 2580
 2585
 2590
 2595
 2600
 2605
 2610
 2615
 2620
 2625
 2630
 2635
 2640
 2645
 2650
 2655
 2660
 2665
 2670
 2675
 2680
 2685
 2690
 2695
 2700
 2705
 2710
 2715
 2720
 2725
 2730
 2735
 2740
 2745
 2750
 2755
 2760
 2765
 2770
 2775
 2780
 2785
 2790
 2795
 2800
 2805
 2810
 2815
 2820
 2825
 2830
 2835
 2840
 2845
 2850
 2855
 2860
 2865
 2870
 2875
 2880
 2885
 2890
 2895
 2900
 2905
 2910
 2915
 2920
 2925
 2930
 2935
 2940
 2945
 2950
 2955
 2960
 2965
 2970
 2975
 2980
 2985
 2990
 2995
 3000
 3005
 3010
 3015
 3020
 3025
 3030
 3035
 3040
 3045
 3050
 3055
 3060
 3065
 3070
 3075
 3080
 3085
 3090
 3095
 3100
 3105
 3110
 3115
 3120
 3125
 3130
 3135
 3140
 3145
 3150
 3155
 3160
 3165
 3170
 3175
 3180
 3185
 3190
 3195
 3200
 3205
 3210
 3215
 3220
 3225
 3230
 3235
 3240
 3245
 3250
 3255
 3260
 3265
 3270
 3275
 3280
 3285
 3290
 3295
 3300
 3305
 3310
 3315
 3320
 3325
 3330
 3335
 3340
 3345
 3350
 3355
 3360
 3365
 3370
 3375
 3380
 3385
 3390
 3395
 3400
 3405
 3410
 3415
 3420
 3425
 3430
 3435
 3440
 3445
 3450
 3455
 3460
 3465
 3470
 3475
 3480
 3485
 3490
 3495
 3500
 3505
 3510
 3515
 3520
 3525
 3530
 3535
 3540
 3545
 3550
 3555
 3560
 3565
 3570
 3575
 3580
 3585
 3590
 3595
 3600
 3605
 3610
 3615
 3620
 3625
 3630
 3635
 3640
 3645
 3650
 3655
 3660
 3665
 3670
 3675
 3680
 3685
 3690
 3695
 3700
 3705
 3710
 3715
 3720
 3725
 3730
 3735
 3740
 3745
 3750
 3755
 3760
 3765
 3770
 3775
 3780
 3785
 3790
 3795
 3800
 3805
 3810
 3815
 3820
 3825
 3830
 3835
 3840
 3845
 3850
 3855
 3860
 3865
 3870
 3875
 3880
 3885
 3890
 3895
 3900
 3905
 3910
 3915
 3920
 3925
 3930
 3935
 3940
 3945
 3950
 3955
 3960
 3965
 3970
 3975
 3980
 3985
 3990
 3995
 4000
 4005
 4010
 4015
 4020
 4025
 4030
 4035
 4040
 4045
 4050
 4055
 4060
 4065
 4070
 4075
 4080
 4085
 4090
 4095
 4100
 4105
 4110
 4115
 4120
 4125
 4130
 4135
 4140
 4145
 4150
 4155
 4160
 4165
 4170
 4175
 4180
 4185
 4190
 4195
 4200
 4205
 4210
 4215
 4220
 4225
 4230
 4235
 4240
 4245
 4250
 4255
 4260
 4265
 4270
 4275
 4280
 4285
 4290
 4295
 4300
 4305
 4310
 4315
 4320
 4325
 4330
 4335
 4340
 4345
 4350
 4355
 4360
 4365
 4370
 4375
 4380
 4385
 4390
 4395
 4400
 4405
 4410
 4415
 4420
 4425
 4430
 4435
 4440
 4445
 4450
 4455
 4460
 4465
 4470
 4475
 4480
 4485
 4490
 4495
 4500
 4505
 4510
 4515
 4520
 4525
 4530
 4535
 4540
 4545
 4550
 4555
 4560
 4565
 4570
 4575
 4580
 4585
 4590
 4595
 4600
 4605
 4610
 4615
 4620
 4625
 4630
 4635
 4640
 4645
 4650
 4655
 4660
 4665
 4670
 4675
 4680
 4685
 4690
 4695
 4700
 4705
 4710
 4715
 4720
 4725
 4730
 4735
 4740
 4745
 4750
 4755
 4760
 4765
 4770
 4775
 4780
 4785
 4790
 4795
 4800
 4805
 4810
 4815
 4820
 4825
 4830
 4835
 4840
 4845
 4850
 4855
 4860
 4865
 4870
 4875
 4880
 4885
 4890
 4895
 4900
 4905
 4910
 4915
 4920
 4925
 4930
 4935
 4940
 4945
 4950
 4955
 4960
 4965
 4970
 4975
 4980
 4985
 4990
 4995
 5000
 5005
 5010
 5015
 5020
 5025
 5030
 5035
 5040
 5045
 5050
 5055
 5060
 5065
 5070
 5075
 5080
 5085
 5090
 5095
 5100
 5105
 5110
 5115
 5120
 5125
 5130
 5135
 5140
 5145
 5150
 5155
 5160
 5165
 5170
 5175
 5180
 5185
 5190
 5195
 5200
 5205
 5210
 5215
 5220
 5225
 5230
 5235
 5240
 5245
 5250
 5255
 5260
 5265
 5270
 5275
 5280
 5285
 5290
 5295
 5300
 5305
 5310
 5315
 5320
 5325
 5330
 5335
 5340
 5345
 5350
 5355
 5360
 5365
 5370
 5375
 5380
 5385
 5390
 5395
 5400
 5405
 5410
 5415
 5420
 5425
 5430
 5435
 5440
 5445
 5450
 5455
 5460
 5465
 5470
 5475
 5480
 5485
 5490
 5495
 5500
 5505
 5510
 5515
 5520
 5525
 5530
 5535
 5540
 5545
 5550
 5555
 5560
 5565
 5570
 5575
 5580
 5585
 5590
 5595
 5600
 5605
 5610
 5615
 5620
 5625
 5630
 5635
 5640
 5645
 5650
 5655
 5660
 5665
 5670
 5675
 5680
 5685
 5690
 5695
 5700
 5705
 5710
 5715
 5720
 5725
 5730
 5735
 5740
 5745
 5750
 5755
 5760
 5765
 5770
 5775
 5780
 5785
 5790
 5795
 5800
 5805
 5810
 5815
 5820
 5825
 5830
 5835
 5840
 5845
 5850
 5855
 5860
 5865
 5870
 5875
 5880
 5885
 5890
 5895
 5900
 5905
 5910
 5915
 5920
 5925
 5930
 5935
 5940
 5945
 5950
 5955
 5960
 5965
 5970
 5975
 5980
 5985
 5990
 5995
 6000
 6005
 6010
 6015
 6020
 6025
 6030
 6035
 6040
 6045
 6050
 6055
 6060
 6065
 6070
 6075
 6080
 6085
 6090
 6095
 6100
 6105
 6110
 6115
 6120
 6125
 6130
 6135
 6140
 6145
 6150
 6155
 6160
 6165
 6170
 6175
 6180
 6185
 6190
 6195
 6200
 6205
 6210
 6215
 6220
 6225
 6230
 6235
 6240
 6245
 6250
 6255
 6260
 6265
 6270
 6275
 6280
 6285
 6290
 6295
 6300
 6305
 6310
 6315
 6320
 6325
 6330
 6335
 6340
 6345
 6350
 6355
 6360
 6365
 6370
 6375
 6380
 6385
 6390
 6395
 6400
 6405
 6410
 6415
 6420
 6425
 6430
 6435
 6440
 6445
 6450
 6455
 6460
 6465
 6470
 6475
 6480
 6485
 6490
 6495
 6500
 6505
 6510
 6515

der sich die Lebensdauer eines Elektrolyten signifikant verlängern läßt, wodurch eine ökonomisch und ökologisch verbesserte Anwendbarkeit der Elektrolyten erreicht wird.

[0013] Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich des Verfahrens durch ein Verfahren zur Beschichtung von Substratoberflächen mit einer metallischen oder oxidischen Schicht in einem Beschichtungsbad, wobei das Bad wenigstens eine Komponente aufweist, deren Konzentration sich im Laufe des Beschichtungsprozesses ändert und welche infolge dessen zur Erhaltung der Badqualität ergänzt oder entnommen werden muß, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren eine stromlose Abscheidung von Metallen ermöglicht, bei welchem Metallbasissalze eingesetzt werden, deren Anionen flüchtig sind, wobei das Metallbasissalz ein Salz aus der Gruppe bestehend aus Metallacetat, Metallformiat, Metallnitrat, Metalloxalat, Metallpropionat, Metallsitrat und Metallsorbinsäure ist; der pH-Wert des Elektrolyten im Bereich von 4,0 bis 5,2 liegt, die Ergänzung und/oder Entnahme der Komponente in Abhängigkeit von der Dichte der Badzusammensetzung erfolgt, wobei

- dem Elektrolyt kontinuierlich eine bestimmbare Menge der Elektrolytzusammensetzung aus dem Beschichtungsbad entnommen wird,
- die Dichte des Elektrolyten ermittelt wird,
- der ermittelte Dichtewert des Beschichtungsbad mit dem Sollwert für die Elektrolytzusammensetzung im Gleichgewichtszustand verglichen wird und
- die Ergänzung und/oder Entnahme in Abhängigkeit von der Abweichung des ermittelten Dichtewertes vom Sollwert erfolgt, wobei dem Elektrolyten in Abhängigkeit von der Abweichung des ermittelten Dichtewertes vom Sollwert Elektrolytzusammensetzung oder wenigstens eine Komponente der Elektrolytzusammensetzung im Gleichgewichtszustand des Elektrolyten nachgeführt wird..

[0014] Es wurde herausgefunden, daß die Dichte einer Elektrolytzusammensetzung ein geeignetes Maß für den Zustand eines Elektrolyten über die Standzeit ist. So wurde herausgefunden, daß beispielsweise bei der autokatalytischen Abscheidung von Nickel die besten Abscheideergebnisse in einem Dichtebereich zwischen 1,05 und 1,3 g/cm³ erhalten wurden. Übersteigt die Dichte einen Wert von 1,3 g/cm³ werden keine zufriedenstellenden Abscheideergebnisse mehr erhalten. Im Laufe des Beschichtungsprozesses und der Nachführung der Elektrolytkomponenten erhöht sich die Dichte sukzessive.

[0015] Es ist daher der grundlegende Gedanke der vorliegenden Erfindung, die Dichte der Elektrolytzusammensetzung im Gleichgewichtszustand, soll heißen, in einem Zustand, bei welchem optimale Beschichtungsergebnisse erhalten werden, durch geeignete Mittel zu halten, so daß sich die Dichte im weiteren Verfahrensverlauf nicht weiter erhöht.

[0016] Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die Dichte des Elektrolyten ermittelt wird, der ermittelte Dichtewert mit einem hinterlegten Sollwert für eine optimale Elektrolytzusammensetzung, also eine Elektrolytzusammensetzung im Gleichgewichtszustand, verglichen wird und dem Elektrolyten in Abhängigkeit von der Abweichung des ermittelten Dichtewertes vom Sollwert wenigstens eine Komponente entnommen und/oder ergänzt wird.

[0017] In der praktischen Anwendung kann dies dadurch geschehen, daß dem Elektrolyten kontinuierlich eine stimmbare Menge der Elektrolytzusammensetzung aus dem Beschichtungsbad entnommen wird, wodurch Elektrolyt künstlich verschleppt wird.

[0018] Durch Nachführen von Elektrolytzusammensetzungen im Gleichgewichtszustand ist die Lebensdauer des Elektrolyten nicht mehr begrenzt, wodurch Ressourcen geschont werden.

[0019] Darüber hinaus werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Schichten bei gleichbleibender Elektrolytzusammensetzung abgeschieden, was zu gleichbleibenden Beschichtungsergebnissen und Schichteigenschaften, wie beispielsweise gleichbleibend hoher Druckeigenspannung, über den gesamten Nutzungszeitraum des Elektrolyten führt.

[0020] Die Bestimmung der Dichte der Elektrolytzusammensetzung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich während des Beschichtungsprozesses erfolgen. Der ermittelte Dichtewert des Beschichtungsbad wird erfindungsgemäß mit einem Sollwert verglichen und die Ergänzung und/oder Entnahme erfolgt in Abhängigkeit von der Abweichung des ermittelten Dichtewertes vom Sollwert. Hierzu kann der Sollwert in einer Datenspeichereinheit hinterlegt sein. Der Sollwert kann dann mittels einer Rechneinheit mit dem ermittelten Dichtewert des Beschichtungsbad verglichen werden. Die Rechneinheit ermittelt die Abweichung des aktuellen Dichtewertes des Beschichtungsbad vom Sollwert und bestimmt die zu entnehmende und/oder zu ergänzende Menge an Elektrolytzusammensetzung oder wenigstens einer Komponente dieser.

[0021] Vorteilhafterweise steuert die Rechneinheit eine elektronisch steuerbare Entnahme- und/oder Ergänzungsvorrichtung zur Entnahme oder Ergänzung der Elektrolytzusammensetzung oder wenigstens einer Komponente der Elektrolytzusammensetzung, mit der Maßgabe, die Dichte des Beschichtungsbad dem hinterlegten Sollwert anzugleichen. Vorteilhafterweise kann die entnommene Menge an Elektrolyt oder Elektrolytkomponente gesammelt und einer zentralen Wiederaufbereitung zugeführt werden. Weiterhin vorteilhaft können im erfindungsgemäßen Verfahren von vornherein Elektrolyten im Gleichgewichtszustand eingesetzt werden, welche mittels des erfindungsgemäßen

Verfahrens in diesem gehalten werden können. Hierdurch steht dem Anwender sofort ein Elektrolyt zur Verfügung, welcher umgehend, das heißt ohne Anlaufphase, gleichbleibende Beschichtungsergebnisse liefert.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich für die autokatalytische Abscheidung von Metall- oder Metalllegierungsschichten auf Oberflächen eines Substrates einsetzen. Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Verfahren auch bei Behandlungslösungen zur Ausbildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche eines metallischen Substrats einsetzbar. Auch diese Behandlungslösungen lassen sich mittels Kontrolle der Dichte der Behandlungslösung optimieren. Beispielsweise sei hier die Eloxierung von Aluminiumoberflächen genannt.

[0023] Hinsichtlich der Vorrichtung wird die Aufgabe durch eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Entnahme und/oder Zugabe von wenigstens einer Elektrolytkomponente eines Elektrolyten zur Beschichtung von Substratoberflächen mit einer metallischen oder oxidischen Schicht **gelöst**, welche eine Einrichtung zur Entnahme und/oder Zugabe wenigstens einer Elektrolytkomponente, eine Einrichtung zur Bestimmung der Dichte des Elektrolyten und eine Rechneinheit aufweist, wobei die Einrichtung zur Entnahme und/oder Zugabe der wenigstens einen Elektrolytkomponente von der Rechneinheit gesteuert wird, wobei die Rechneinheit den durch die Einrichtung zur Bestimmung der Dichte des Elektrolyten ermittelten Dichtewert mit einem hinterlegten Solldichtewert vergleicht, mit der Maßgabe, daß die Dichte des Elektrolyten dem vorgegebenen und in der Datenspeicherungseinrichtung hinterlegten Solldichtewert durch Zugabe und/oder Entnahme wenigstens einer Komponente des Elektrolyten angeglichen wird.

[0024] Die Einrichtung zur Zugabe und/oder Entnahme kann vorteilhafterweise eine Pumpe oder ein Ventil sein.

[0025] Die Einrichtung zur Bestimmung der Dichte kann ein Pyknometer, eine Spindel, eine Dichtewaage, ein Biegeschwinger oder eine andere geeignete Einrichtung zur Dichtebestimmung sei. Alternativ kann die Dichte indirekt über den Berechnungsindex mittels eines Refraktometers bestimmt werden.

[0026] Vorteilhafterweise kann die Vorrichtung weitere Einrichtungen zur Bestimmung von Badeigenschaften wie Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, spezifische Extinktion oder Absorption, Trübung, aufweisen, wobei die mittels dieser Einrichtung ermittelten Werte auch der Rechneinheit zugeleitet werden können und mit in der Speicherungseinrichtung hinterlegten Sollwerten verglichen werden können, wobei die Rechneinheit weitere, die ermittelten Badeigenschaften beeinflussende Einrichtungen wie Heiz- und Kühlsysteme, Filtersysteme oder Regenerationssysteme steuern kann, mit der Maßgabe, die Badeigenschaften den hinterlegten Sollwerten anzugleichen.

[0027] Vorteilhafterweise läßt sich die Vorrichtung in bestehende Beschichtungsanlagen integrieren. Die mittels der Vorrichtung entnommene Menge Elektrolyt oder zumindest einer Komponente des Elektrolyten können in geeigneten Einrichtungen gesammelt werden und einer zentralen Wiederaufbereitung zugeführt werden. Geeignete Einrichtungen können beispielsweise Mehrwegcontainer, Tanksysteme und dergleichen sein.

[0028] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Vorrichtung läßt sich nicht nur die Lebensdauer eines Elektrolyten erhöhen, sondern auch die Betriebszeit zwischen den notwendigen Passivierungszyklen von Beschichtungsanlagen verdoppeln. Mit den aus dem Stand der Technik bekannten Beschichtungsverfahren und -vorrichtungen ist beispielsweise bei Kunststofftanks eine Passivierung alle ein bis zwei Tage, bei Edelstahltanks alle ein bis zwei Wochen notwendig. Durch das erfindungsgemäße Verfahren sowie die Vorrichtung liegt diese Zeit bei Kunststofftanks nun bei zwei bis vier Tagen und bei Edelstahltanks bei ca. zwei bis vier Wochen. Hierdurch lassen sich weitere ökonomische und ökologische Vorteile durch Verminderung von Totzeiten und Spülverlusten beim Reinigen der Beschichtungssysteme erzielen.

[0029] In besonders vorteilhafter Weise läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren sowie die Vorrichtung mit weiteren Verfahren oder Vorrichtungen zur Verbesserung der Anwendungsdauer von Elektrolytzusammensetzungen kombinieren. So läßt sich zum Beispiel das erfindungsgemäße Verfahren mit dem aus der europäischen Patentanmeldung EP 1 413 646 A2 bekannten Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Metallen kombinieren, bei welchem Metallbasissalze eingesetzt werden, deren Anionen flüchtig sind. Hierdurch wird die im Laufe der Lebensdauer eines Elektrolyten auftretende Dichtezunahme durch das Entweichen der Anionen aus der Elektrolytzusammensetzung verringert, was in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Vorrichtung noch optimiert werden kann. Ein solcher Elektrolyt zur stromlosen Abscheidung von Metallschichten, bevorzugt Nickel, Kupfer, Silber oder Gold, enthält ein Metallbasissalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner, einen Beschleuniger und einen Stabilisator, wobei der Elektrolyt als Metallbasissalz ein Metallsalz aufweist, dessen Anionen flüchtig sind, bevorzugt in einer Konzentration von 0,01 bis 0,3 mol/l. Dieses Metallsalz, dessen Anionen flüchtig sind ist bevorzugt mindestens ein Salz aus der Gruppe bestehend aus Metallacetat, Metallformiat, Metallnitrat, Metalloxalat, Metallpropionat, Metallcitrat und Metallascorbinat, bevorzugt Metallacetat.

[0030] Insbesondere durch den Einsatz von Metallsalzen, dessen Anionen flüchtig sind, bevorzugt Metallacetate als Elektrolytbasissalz läßt sich die Lebensdauer des Elektrolyten bei hohen Abscheidengeschwindigkeiten und gleichmäßig abgeschiedenen Schichten mit konstanten Schichteigenschaften verlängern. Gleichzeitig werden Schichten mit Druckeigenspannung abgeschieden.

[0031] Ein solcher Elektrolyt setzt sich im Grunde aus einem oder mehreren Metallbasissalzen, bevorzugt Metallacetat und einem Reduktionsmittel, bevorzugt Natriumhypophosphit zusammen. Weiterhin werden dem Elektrolyten verschiedene Zusätze, wie Komplexbildner, Beschleuniger und Stabilisatoren, welche vorteilhafterweise in sauren Elektrolyten

zur stromlosen Abscheidung von Nickel verwendet werden, zugegeben. Da die Abscheidegeschwindigkeit im sauren Milieu deutlich höher ist, wird dem Elektrolyten als Komplexbildner bevorzugt eine Säure zugegeben. Als besonders vorteilhaft stellt sich der Einsatz von Carbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren heraus, da diese zum einen eine vorteilhafte Löslichkeit der Metallsalze sowie die gezielte Steuerung der freien Metallionen bedingt und zum anderen aufgrund ihrer Säurestärke die Einstellung des für das Verfahren benötigten pH-Wertes vorgibt bzw. erleichtert. Der pH-Wert des Elektrolyten liegt vorteilhafterweise im Bereich von 4,0 bis 5,2. Zudem wird das gelöste Metall besonders vorteilhaft durch den Einsatz von Carbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren deren Salze und/oder Derivate, vorzugsweise Hydroxyd (Poly) Carbonsäuren, besonders bevorzugt 2-Hydroxy-Propansäure und/oder Propandisäure komplex gebunden. Gleichzeitig dienen diese Verbindungen als Aktivatoren und als pH-Puffer und tragen durch ihre vorteilhaften Eigenschaften wesentlich zur Stabilität des Bades bei.

[0032] Vorteilhafterweise wird dem Elektrolyten als Beschleuniger ein schwefelhaltiger Heterocyclus zugegeben. Als schwefelhaltiger Heterocyclus wird vorzugsweise Saccharin, dessen Salze und/oder Derivate, besonders bevorzugt Natriumsaccharin eingesetzt. Im Gegensatz zu den im Stand der Technik bekannten und üblicherweise eingesetzten Beschleunigern auf S^{2-} Basis, wirkt sich die Zugabe von Saccharinat auch in höhere Konzentration nicht negativ auf die Korrosionsbeständigkeit der abgeschiedenen Metallschichten aus.

[0033] Eine weitere wichtige Voraussetzung für eine schnelle sowie qualitativ hochwertige Abscheidung von Metallschichten ist der Einsatz geeigneter Verbindungen zur Stabilisierung des Elektrolyten. Hierzu sind im Stand der Technik eine Reihe unterschiedlichster Stabilisatoren bekannt. Da jedoch die Stabilität des erfindungsgemäßen Elektrolyten maßgeblich durch den Einsatz von Metallsalzen, deren Anionen flüchtig sind, die Acetate, Formiate, Nitrate, Oxalate, Propionat, Citrat und Ascorbinat der Metalle, besonders bevorzugt Metallacetat, beeinflusst wird, werden vorteilhafterweise nur geringe Mengen an Stabilisatoren verwendet. Dies ist zum einen wirtschaftlicher, zum anderen werden dadurch Ausfällungen etc. vermieden, die durch die Zugabe zusätzlicher Stoffe entstehen können und damit die Lebensdauer des Elektrolyten erheblich verkürzen. So werden vorteilhafterweise dem Elektrolyten nur geringe Mengen eines Stabilisators zugegeben, um einer Spontanzersetzung des Metallisierungsbades entgegen zu wirken. Diese können beispielsweise Metalle, Halogenverbindungen und/oder Schwefelverbindungen, wie Thioharnstoffe sein. Hierbei hat sich als besonders vorteilhaft der Einsatz von Metallen als Stabilisatoren herausgestellt. Bevorzugt wird hierbei die Verwendung von Blei, Wismut, Zink und/oder Zinn, die besonders bevorzugt in Form eines Salzes, dessen Anion mindestens ein Kohlenstoffatom enthalten vorliegen. Bei diesen Salzen handelt es sich bevorzugt um ein oder mehrere der Salze aus der Gruppe bestehend aus Acetaten, Formiaten, Nitraten, Oxalaten, Propionaten, Citraten und Ascorbinaten, besonders bevorzugt um Acetate.

[0034] Je nachdem welche zusätzlichen Eigenschaften die Metallschichten aufweisen sollen, werden neben Phosphor weitere Komponenten, wie beispielsweise zusätzliche Metalle, vorzugsweise Cobalt, und/oder fein disperse Partikel in die Schicht mit eingelagert. Zudem weist der Elektrolyt kleinere Mengen zusätzlicher Komponenten, wie beispielsweise Salze, vorzugsweise Kaliumjodid auf.

[0035] Es können durch das hier beschriebene Verfahren gleichmäßige Metallschichten bei gleichbleibend hoher Abscheidegeschwindigkeit im Bereich von mindestens 7 bis 12 $\mu\text{m/h}$, mit einem Durchsatz von mindestens 14 abgeschieden werden.

[0036] Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens wird überraschenderweise die Qualität des Metallisierungsbades verbessert sowie die Lebensdauer erheblich verlängert, bis hin zu einer unbegrenzten Lebensdauer des Metallisierungsbades. Das hat vorteilhafterweise zur Folge, daß durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht nur hohe Abscheidegeschwindigkeiten erreicht werden, sondern daß zudem die durch das Verfahren abgeschiedenen Schichten gleichmäßig und qualitativ hochwertig sind, eine sehr gute Haftfestigkeit aufweisen sowie durchgehend poren- und rissfrei sind. Zudem wird die Metallisierung der Oberfläche vor allem von komplexeren Substraten verbessert.

[0037] Das mit der Erfindung vorgeschlagene Verfahren ist in einer bevorzugten Ausgestaltung durch die Zusammensetzung des Elektrolyten in Kombination mit der Ergänzung und/oder Entnahme wenigstens einer Badkomponente in Abhängigkeit von der Dichte gekennzeichnet. Es ist insbesondere in dieser Ausgestaltung mithin in vorteilhafterweise wirtschaftlich und gegenüber den herkömmlichen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zudem umweltfreundlicher.

[0038] Ein Elektrolyt, wie er zuvor beschrieben zur bevorzugten Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben wurde, kann beispielsweise im Fall einer Vernickelung im Wesentlichen folgende Zusammensetzung aufweisen:

4 - 6 g/l	Nickelionen
25 - 60 g/l	Reduktionsmittel
25 - 70 g/l	Komplexbildner
1 - 25 g/l	Beschleuniger
0,1 - 2 mg/l	Stabilisator

(fortgesetzt)

0 - 3 g/l weitere Bestandteile

5 **[0039]** Der pH-Bereich eines derartigen Grundelektrolyten liegt zwischen 4,0 und 5,0. Wie bereits vorstehend beschrieben, werden als Metallrezipient vorteilhafterweise Metallsalze eingesetzt, deren Anionen flüchtig sind. Als Metallsalze, deren Anionen flüchtig sind werden ein oder mehrere Salze aus der Gruppe bestehend aus Metallacetaten, Metallformiaten, Metallnitraten, Metalloxalaten, Metallpropionaten, Metallsitrat und Metallsorbaten, besonders bevorzugt ausschließlich Metallacetat verwendet. Da während der Reaktion der pH-Wert durch die kontinuierliche Bildung von H⁺-Ionen fällt und dieser aufwendig durch alkalische Medien, wie Hydroxid, Carbonat, oder wie üblicherweise bevorzugt durch Ammoniak in Sollbereich gehalten werden muß, liegt ein besonderer Vorteil in der alleinigen Verwendung von Metallsalzen, deren Anionen flüchtig sind und die aus der Gruppe der Acetate, Formiate, Nitrate, Oxalate, Propionate, Citrate und Ascorbate stammen. Begründet liegt dies darin, daß bei der Abscheidung der Metall-Phosphor-Schichten Anionen der Acetate, Formiate, Nitrat, Oxalate, Propionate, Citrate und Ascorbate gebildet werden, welche mit den Natriumcarbonaten aus dem Natriumhypophosphit zu basischen Natriumsalzen abreagieren. Der erfindungsgemäße Elektrolyt arbeitet somit während des gesamten Abscheideverfahrens in einem pH-Bereich von 4,0 bis 5,2, vorzugsweise 4,3 bis 4,8, ohne daß zusätzlich größere Mengen alkalischer Medien zugesetzt werden müssen. Durch die äußerst vorteilhafte pH-Selbstregulierung kann während des Verfahrens auf eine kontinuierliche pH-Kontrolle sowie alkalische Zusatzstoffe verzichtet werden.

20 **[0040]** Die Konzentration der Metallbasissalze liegt bezogen auf Nickel bei 0,04 bis 0,16 mol/l, vorzugsweise bei 0,048 bis 0,105 mol/l, wobei der Gehalt an Metall zwischen 0,068 bis 0,102 mol/l, vorzugsweise bei 0,085 mol/l liegt.

[0041] Als Reduktionsmittel wird bevorzugt Natriumhypophosphit mit einer Konzentration von 25 bis 65 g/l eingesetzt.

25 **[0042]** Wie bereits vorstehend erläutert werden als Komplexbildner Carbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren, deren Salze und/oder Derivate, vorzugsweise Hydroxy-(Poly)-Carbonsäuren, besonders bevorzugt 2-Hydroxy-Propansäure und/oder Propandisäure verwendet. Durch den Einsatz dieser Verbindungen wird das gelöste Nickel besonders vorteilhaft komplex gebunden, so daß bei kontinuierlicher Zugabe derartiger Komplexbildner die Abscheidegeschwindigkeit in einem entsprechenden Intervall von 7 bis 14 µm/h, vorzugsweise 9 bis 12 µm/h gehalten werden kann. Die Konzentration der Komplexbildner im Grundelektrolyten liegt zwischen 25 und 70 g/l, vorzugsweise 30 bis 65 g/l.

30 **[0043]** Die Konzentration des Beschleunigers, wobei vorzugsweise ein schwefelhaltiger Heterocyclus, besonders bevorzugt Saccharin, dessen Salze und/oder Derivate, ganz besonders bevorzugt Natriumsaccharin verwendet wird, liegt bei 1 bis 25 g/l, vorzugsweise 2,5 bis 22 g/l. Als Stabilisatoren können Halogenverbindung und/oder Schwefelverbindung, vorzugsweise Thioharnstoff verwendet werden. Besonders vorteilhaft jedoch ist der Einsatz von Metallen, vorzugsweise Blei, Wismut, Zink und/oder Zinn, besonders bevorzugt in Form von Salzen, deren Anionen flüchtig sind: Diese Salze stammen vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Acetaten, Formiaten, Nitraten, Oxalaten, Propionaten, Citraten und Ascorbinaten. Ganz besonders bevorzugt werden die Nitrate der als Stabilisatoren eingesetzten Metalle. Die Konzentrationen der Stabilisatoren liegen vorteilhafterweise bei 0,1 bis 2 mg/l, bevorzugt bei 0,3 bis 1 mg/l.

35 **[0044]** Optional können dem Grundelektrolyten zudem weitere Bestandteile, wie beispielsweise Kaliumjodid in einer Konzentration von 0 bis 3 g/l zugegeben werden.

40 **[0045]** In diesem Grundelektrolyten werden unterschiedlichste Substrate eingebracht und galvanisiert. Zur Unterstützung der Lebensdauer sowie der Stabilität des Elektrolyten kann dieser während des Abscheideprozesses mittels Elektrodialyse und/oder Ionentauscherharzen regeneriert werden. Ebenso können dem Elektrolyten während des Abscheideprozesses Ergänzergelösungen (wie nachstehend beispielhaft aufgeführt) beigegeben werden. Diese Ergänzergelösungen werden zur Regelung der einzelnen Gehalte der Grundkomponenten besonders zusammengestellt und in unterschiedlichen Mengen dem Elektrolyten zugegeben.

45 **[0046]** Eine erste Ergänzergelösung umfaßt beispielsweise folgende Zusammensetzung:

	500 - 580 g/l	Reduktionsmittel
	5 - 15 g/l	Komplexbildner
	50 - 150 g/l	alkalischer Puffer
50	11 - 20 g/l	Beschleuniger
	0 - 3 g/l	weitere Bestandteile

55 **[0047]** Bei der Erstellung und Verwendung der Ergänzergelösung werden vorteilhafterweise die gleichen Stoffe wie im Grundelektrolyten verwendet. Hieraus ergibt sich ein weiterer sehr wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Da fortwährend gleiche Stoffe eingesetzt werden und es nahezu keine Verunreinigungen und Ausfällungen gibt, können selbst die Verbindungen aus der Spüle wieder dem Elektrolyten zugeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren weist somit einen beschlossenen Stoffkreislauf auf, der das Verfahren mithin wirtschaftlicher und umweltbewusster

werden läßt. Der Komplexbildnergehalt und der Gehalt an alkalischem Puffer werden so gewählt, daß sich ein Gesamtgehalt der Komplexbildner im Elektrolyten auf 70 bis 90 g/l ergibt.

[0048] Gleichzeitig wird der Gehalt des Beschleunigers im Elektrolyt so geregelt, daß beispielsweise im Fall eines Nickelelektrolyten bei der Verwendung von Natriumsaccharinat als Beschleuniger je Gramm abgeschiedenes Nickel zwischen 0,100 und 0,200 g, vorzugsweise 0,150 g ergänzt werden.

[0049] Als zweite Ergänzerlösung kann beispielsweise folgende Zusammensetzung verwendet werden:

10 - 50 g/l	Komplexbildner
0,68 - 2,283 mol/l	Metallrezipient
1 - 25 g/l	Beschleuniger
40 - 80 mg/l	Stabilisator

[0050] Hierbei kann der Komplexbildner der zweiten Ergänzerlösung der gleiche wie in der ersten Ergänzerlösung oder je nach Bedarf ein anderer sein. So kann beispielsweise bei einem Gehalt einer Hydroxycarbonsäure, beispielsweise 2-Hydroxy-Propansäure von 60 g/l zusätzlich eine Hydroxycarbonsäure, beispielsweise Propandisäure mit einem Gehalt von 0,5 g/l als zweiter Komplexbildner im Grundlektrolyten eingesetzt werden. Durch Zudosierung mittels Ergänzerlösung wird dann der Gehalt der Propandisäure um 0,005 bis 0,015 g/g abgeschiedenem Nickel erhöht.

[0051] Mit einem derartigen Ansatz sowie der dazugehörigen Ergänzerlösung ist bei der Verwendung von Metallsulfat neben den bisher beschriebenen Metallbasissalzen eine Abscheidung von haftfesten Metallschichten mit Druckeigenspannungen bei einem Durchsatz von mindestens 14 MTO gewährleistet. Werden allein Metallbasissalze verwendet, deren Anion mindestens ein Kohlenstoffatom besitzen und die vorzugsweise aus der Gruppe der Acetate, Formiate, Oxalate, Propionate, Citrate und Ascorbate stammen, steigt die Lebensdauer des Elektrolyten weiter. Die bereits erwähnte Druckeigenspannung ist hierbei eine äußerst wichtige und sehr wünschenswerte Schichteigenschaft. Sie beeinflusst die Biegewechselbeanspruchung positiv und erhöht die Duktilität. So werden z. B. im Falle des Nickels Metallschichten mit einer Duktilität von > 0,5% abgeschieden. Ebenso wirken sich die Druckeigenspannungen positiv auf die Korrosionsbeständigkeit der Metall-Phosphor-Schichten aus.

[0052] Zusätzlich können dem Elektrolyten sowie den Ergänzerlösungen weitere Komponenten wie beispielsweise zusätzliche Metalle, vorzugsweise Kupfer, und/oder fein disperse Partikel, wie beispielsweise fein disperse Partikel Fluor enthaltender thermo- oder duroplastischer Kunststoff, zugegeben werden, welche in den abgeschiedenen Schichten zusätzliche Härte-, Trockenschmiereffekte und/oder andere Eigenschaften erzielen.

[0053] Zur detaillierteren Darstellung der Erfindung wird im Folgenden eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt einsetzbaren Elektrolyten beschrieben.

Beispiel 1:

[0054]

Zusammensetzung	Elektrolyt	Ergänzerlösung RA	Ergänzerlösung SA
Nickelacetat-4-Hydrat (g/l)	12,5 - 25,5	/	200 - 212
Natriumhypophosphit (g/l)	30 - 50	515 - 565	/
Hydroxycarbonsäure (g/l)	32 - 55	/	25 - 35
Hydroxypolycarbonsäure (g/l)	0,5-5	/	/
Natriumsaccharin (g/l)	2,5 - 22	12,5 - 15	/
Kaliumjodid (g/l)	0,1 - 2	1 - 2	/
Bleiacetat (mg/l)	0,3 - 1	/	60 - 65
Ammoniak 25 Gew. % (ml/l)	100-150		

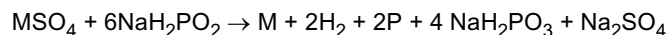
[0055] Ein derartiger Elektrolyt hat einen sich selbst regulierenden pH-Bereich von 4,3 bis 4,8 und ermöglicht Abscheidengeschwindigkeiten von 8 bis 12 $\mu\text{m/h}$. Die innere Spannung der daraus abgeschiedenen Schichten beträgt dabei -10 bis -40 N/mm². Bei der Verwendung der vorstehenden Elektrolytzusammensetzung werden Metall-Phosphor-Schichten mit gleichbleibend guten Eigenschaften.

[0056] Durch Anhebung des pH-Bereiches auf 4,6 - 5,2 werden Schichten mit Druckeigenspannungen von 0 bis -15 N/mm² abgeschieden. Die Festlegung eines 2. pH-Intervalls führt zu einer signifikanten Erhöhung der Abscheidengeschwindigkeit auf 12 - 20 $\mu\text{m/h}$. Der Phosphorgehalt dieser Schichten liegt bei 8 - 10 % P. Durch weitere Anhebung des pH-Bereiches auf 5,5 - 6,2 werden Schichten mit Druckeigenspannungen von -5 bis -30 N/mm² abgeschieden. Der

Phosphorgehalt dieser Schichten liegt bei 2 - 7% P.

[0057] Darüber hinaus läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung auch mit Elektrodialyseverfahren und -vorrichtungen oder anderen Mitteln zur Regenerierung von Beschichtungszusammensetzungen vorteilhaft kombinieren. Der erfindungsgemäße Elektrolyt läßt sich beispielsweise mittels elektrodialytischer Verfahren regenerieren. Bei Verwendung von Metallsalzen deren Anionen flüchtig sind wird die Trennwirkung der Elektrodialyse-Anlage signifikant erhöht. Bei gleicher Salzfracht orthophosphitionenhaltiger aber sulfationenfreier Elektrolyten kann die Anzahl der Elektrolysezellen zur Abtrennung von Orthophosphitionen bei gleicher Trennleistung reduziert werden.

[0058] In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die entnommenen und gesammelten Mengen an Elektrolyt im Falle eines Hypophosphit als Reduktionsmittel aufweisenden Elektrolyten in einer zentralen Wiederaufbereitung einer Phosphatrückgewinnung zugeführt. Hierbei kann das durch die autokatalytische Abscheidereaktion gemäß der allgemeinen Formel



gebildete Orthophosphit als Phosphat zurückgewonnen und in einem Stoffkreislauf wieder zur Herstellung neuer Elektrolytzusammensetzungen eingesetzt werden.

[0059] In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein zu beschichtendes Substrat in einem Verfahren zur Beschichtung von Substratoberflächen mit einer metallischen Schicht in einem Beschichtungsbad beschichtet, wobei das Beschichtungsbad wenigstens eine Komponente aufweist, deren Konzentration sich im Laufe des Beschichtungsprozesses ändert und welche in Folge dessen zur Erhaltung der Badqualität ergänzt oder entnommen werden muss, wobei die Ergänzung und/oder Entnahme der Komponente in Abhängigkeit der Dichte der Badzusammensetzung erfolgt und die Badzusammensetzung ein Metallbasissalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner, einen Beschleuniger und einen Stabilisator aufweist, wobei die Badzusammensetzung als Metallbasissalz ein Metallsalz aufweist, dessen Anionen flüchtig sind und das in einer Ausgangskonzentration von 0,01 bis 0,30 mol/l vorliegt.

[0060] Durch die Kombination aus künstlicher Verschleppung und Nachführung der Verbrauchten Badbestandteile in Abhängigkeit der Dichte, dem Einsatz von flüchtige Anionen aufweisenden Elektrolyten und den Einsatz von Elektrolyten im Gleichgewichtszustand von vornherein wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals ein Beschichtungsverfahren zur stromlosen Beschichtung von Substratoberflächen zur Verfügung gestellt, das eine theoretisch unbegrenzte Nutzungszeit aufweist. Hierdurch wird der Neuansatz von Metallisierungsbädern vermieden und durch die damit verbundene Schonung von Ressourcen bisher nicht erreichte ökologische und ökonomische Vorteile erlangt.

Fig. 1 zeigt den Dichteverlauf eines Elektrolyten in Abhängigkeit von der Betriebszeit.

Fig. 2 zeigt den Dichteanstieg bei unterschiedlichen Entnahmemengen für konventionelle Elektrolyten und solchen gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 1 413 646 A2.

Fig. 3 zeigt den Materialverlust in Elektrolyten bei konstanter Betriebsweise.

Fig. 4 zeigt ein Prozeßschema einer erfindungsgemäßen Vorrichtung.

[0061] In Fig. 2 ist der Verlauf der Dichte unterschiedlicher Elektrolytzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Betriebszeit des Elektrolyten und der entnommenen Menge an Elektrolyt wiedergegeben. Kurve Nr. 1 zeigt den Dichteverlauf eines aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolyten zur Abscheidung von Nickelschichten. Kurve Nr. 2 zeigt den Dichteverlauf eines aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolyten zur Abscheidung einer Nickelschicht bei einer eingestellten Entnahmemenge an Elektrolyt von 3,3 %. Kurve Nr. 3 zeigt den Dichteverlauf eines Elektrolyten, wie er aus der europäischen Patentanmeldung EP 1 413 646 bekannt ist und bei welchem als Metallbasissalz der Elektrolytzusammensetzung Metallsalze eingesetzt werden, deren Anionen flüchtig sind. Kurve Nr. 4 zeigt den zu Kurve Nr. 3 beschriebenen Elektrolyten bei einer eingestellten Entnahmemenge an Elektrolyt von 3,3 %. Kurve Nr. 5 zeigt den zu Kurve Nr. 3 beschriebenen Elektrolyten bei einer eingestellten Entnahmemenge an Elektrolyt von 10 %.

[0062] Der in Fig. 2 mit Nr. 6 gekennzeichnete Bereich stellt den optimalen Arbeitsbereich für Elektrolyten dar. Hierbei ist zu erkennen, daß bei einer eingestellten kontinuierlichen Entnahme von 3,3 % für eine aus der EP 1 413 646 A2 bekannte Elektrolytzusammensetzung ohne Verlassen des optimalen Arbeitsbereiches bereits 10 MTO's erreicht werden. Bei einer eingestellten kontinuierlichen Entnahme von 10 % wird die Dichteobergrenze des optimalen Arbeitsbereichs für einen aus der EP 1 413 646 A2 bekannten Elektrolyten nicht mehr erreicht und die Elektrolytzusammensetzung besitzt eine theoretisch unbegrenzte Lebensdauer.

[0063] Fig. 3 zeigt den relativen Materialverlust im Elektrolyten je MTO gegenüber dem Elektrolytalter im Gleichge-

wichtszustand. Die linke Grenzlinie stellt ein konventionelles Elektrolytsystem dar. Die rechte Grenze entspricht einem Elektrolytsystem gemäß der EP 1 413 646 A2.

[0064] Fig. 4 zeigt ein Prozeßschema einer Vorrichtung. Aus den Komponentenbehältern 1A bis 1F werden die für die Herstellung des Elektrolyten benötigten Einzelkomponenten in das Elektrolytbad 2 mittels geeigneter Fördermedien, wie beispielsweise Pumpen, überführt. Die in dem Elektrolytbad 2 befindliche Elektrolytzusammensetzung wird entweder direkt im Elektrolytbad oder in einem mit einem Teilstrom aus dem Elektrolytbad versorgten externen Kontrollmodul 3 hinsichtlich seiner chemikophysikalischen Eigenschaften wie Dichte, pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit oder Metallgehalt analysiert. Wird ein Teilstrom des Elektrolyten aus dem Elektrolytbad 2 entnommen, kann dieser optional einer Wärmerückgewinnung 5 zugeführt werden. Aus dem Elektrolyten können nun in Abhängigkeit der ermittelten Werte festgelegte Entnahmemengen mittels geeigneter Vorrichtungen wie beispielsweise Pumpen entnommen werden und in einen Aufnahmebehälter 7 überführt werden. Sowohl die Komponentenbehälter 1A bis 1F als auch das Elektrolytbad sowie der Aufnahmebehälter für entnommenen Elektrolyten verfügen vorteilhafter Weise über Füllstandssensoren, welche ein Über- oder Unterschreiten von Füllgrenzen registrieren und entsprechende Meldungen ausgeben und/oder entsprechende Verfahrensschritte zur Aufrechterhaltung des störungsfreien Beschichtungsbetriebs einleiten.

Bezugszeichenliste:

[0065]

- | | |
|--------|---|
| 1A - F | Komponentenbehälter |
| 2 | Elektrolytbad |
| 3 | Kontrollmodul |
| 4 | Sensor |
| 5 | optionale Wärmerückgewinnung |
| 6 | Füllstandssensoren |
| 7 | Aufnahmebehälter für entnommenen Elektrolyten |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Substratoberflächen mit einer metallischen oder oxidischen Schicht in einem Beschichtungsbad, wobei das Bad wenigstens eine Komponente aufweist, deren Konzentration sich im Laufe des Beschichtungsprozesses ändert und welche infolge dessen zur Erhaltung der Badqualität ergänzt oder entnommen werden muß,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Verfahren eine stromlose Abscheidung von Metallen ermöglicht, bei welchem Metallbasissalze eingesetzt werden, deren Anionen flüchtig sind, wobei das Metallbasissalz ein Salz aus der Gruppe bestehend aus Metallacetat, Metallformiat, Metallnitrat, Metalloxalat, Metallpropionat, Metallsitrat und Metallsorbitat ist;
der pH-Wert des Elektrolyten im Bereich von 4,0 bis 5,2 liegt,
die Ergänzung und/oder Entnahme der Komponente in Abhängigkeit von der Dichte der Badzusammensetzung erfolgt, wobei
 - dem Elektrolyt kontinuierlich eine bestimmbare Menge der Elektrolytzusammensetzung aus dem Beschichtungsbad entnommen wird,
 - die Dichte des Elektrolyten ermittelt wird,
 - der ermittelte Dichtewert des Beschichtungsbades mit dem Solldichtewert für die Elektrolytzusammensetzung im Gleichgewichtszustand verglichen wird und
 - die Ergänzung und/oder Entnahme in Abhängigkeit von der Abweichung des ermittelten Dichtewertes vom Sollwert erfolgt, wobei dem Elektrolyten in Abhängigkeit von der Abweichung des ermittelten Dichtewertes vom Sollwert Elektrolytzusammensetzung oder wenigstens eine Komponente der Elektrolytzusammensetzung im Gleichgewichtszustand des Elektrolyten nachgeführt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Rechneinheit eine Entnahme- und/oder Ergänzungsvorrichtung steuert, mit der Maßgaben, die Dichte des Beschichtungsbades dem hinterlegten Sollwert anzugleichen.
3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die entnommene wenigstens eine Komponente des Beschichtungsbades gesammelt und einer Wiederverwertung zugeführt wird.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** von Verfahrensbeginn an Beschichtungsbadzusammensetzungen eingesetzt werden, welche eine dem Solldichtewert entsprechende Dichte aufweisen.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei dem Verfahren ein Elektrolyt zur Abscheidung einer Nickel- oder Nickellegierungsschicht auf einem Substrat eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei dem Verfahren eine Oxidschicht auf der Oberfläche eines Aluminiumsubstrats ausgebildet wird.
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Metallbasissalz ein Metallacetat ist.
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Metallbasissalz Nickelionen enthält.

Claims

1. Method of coating substrate surfaces with a metallic or oxidic layer in a coating bath, wherein the bath comprises at least one component whose concentration changes in the course of the coating process and which as a consequence has to be added or removed in order to maintain the bath quality;
characterized in that
the method enables electroless plating of metals by use of metal base salts whose anions are volatile, wherein the metal base salt being a salt of the group consisting of metal acetate, metal formate, metal nitrate, metal oxalate, metal propionate, metal citrate and metal ascorbate;
the pH-value of the electrolyte is in the range of 4.0 to 5.2;
the addition and/or removal of the component is carried out as a function of the density of the bath composition, wherein
a definable amount of the electrolyte composition is continuously extracted from the electrolyte of the coating bath;
the density of the electrolyte is determined;
the determined density values of the coating bath are compared with a target density value for the electrolyte composition in the equilibrium state; and
the addition and/or removal is carried out depending on the deviation of the determined density value from the target density value, wherein depending on the deviation of the determined density value from the target density value in the equilibrium state electrolyte composition or at least one component of the electrolyte composition is added to the electrolyte.
2. Method according to claim 1, **characterized in that** a computer unit controls a removal and/or adding device with the provision to adjust the density of the coating bath to the stored target value.
3. Method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the removed at least one component of the coating bath is accumulated and fed to a recycling process.
4. Method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** from the onset of the process coating bath compositions are used which have a density corresponding to the target density value.
5. Method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** in the method an electrolyte for depositing a nickel or nickel alloy layer on a substrate is used.
6. Method according to one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** in the method an oxide layer is formed on the surface of an aluminum substrate.
7. Method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the metal base salt is a metal acetate.
8. Method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the metal base salt includes nickel ions.

Revendications

1. Procédé de revêtement de surfaces de substrat avec une couche métallique ou oxydante dans un bain de revêtement, où le bain présente au moins une composante dont la concentration se modifie au cours du processus de revêtement et à la suite de quoi, laquelle doit être complétée ou prélevée pour le maintien de la qualité du bain,
caractérisé en ce que
le procédé permet une précipitation de métaux sans courant, dans lequel des sels de bases métalliques sont employés, dont les anions sont volatils, où le sel de base métallique est un sel du groupe constitué d'acétates métalliques, de formiates métalliques, de nitrates métalliques, d'oxalates métalliques, de propionates métalliques, de citrates métalliques et d'ascorbates métalliques ;
la valeur de pH de l'électrolyte se situe dans la plage de 4,0 à 5,2,
le complément et/ou le prélèvement de la composante a lieu en fonction de la densité de la composition de bain, où
 - une quantité de la composition d'électrolyte pouvant être déterminée peut être prélevée de manière continue de l'électrolyte à partir du bain de revêtement,
 - la densité de l'électrolyte est déterminée,
 - la valeur de densité déterminée du bain de revêtement est comparée avec la valeur de densité souhaitée pour la composition d'électrolyte à l'état d'équilibre, et
 - le complément et/ou le prélèvement a lieu en fonction de la déviation de la valeur de densité déterminée par rapport à la valeur souhaitée, où on ajoute à l'électrolyte, en fonction de la déviation de la valeur de densité déterminée par rapport à la valeur souhaitée, de la composition d'électrolyte ou au moins une composante de la composition d'électrolyte à l'état d'équilibre de l'électrolyte.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**une unité de calcul commande un dispositif de prélèvement et/ou de complément avec la condition d'aligner la densité du bain de revêtement à la valeur souhaitée consignée.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'au moins une composante prélevée du bain de revêtement est collectée et est emmenée pour un recyclage.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**à partir du début du procédé, des compositions de bains de revêtement, lesquelles présentent une densité correspondant à une valeur de densité souhaitée, sont mises en oeuvre.
5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, lors du procédé, on emploie un électrolyte pour la précipitation d'une couche de nickel ou d'une couche d'un alliage de nickel sur le substrat.
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, lors du procédé, une couche d'oxyde est formée sur la surface d'un substrat en aluminium.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le sel de base métallique est un acétate métallique.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le sel de base métallique contient des ions nickel.

Fig.1

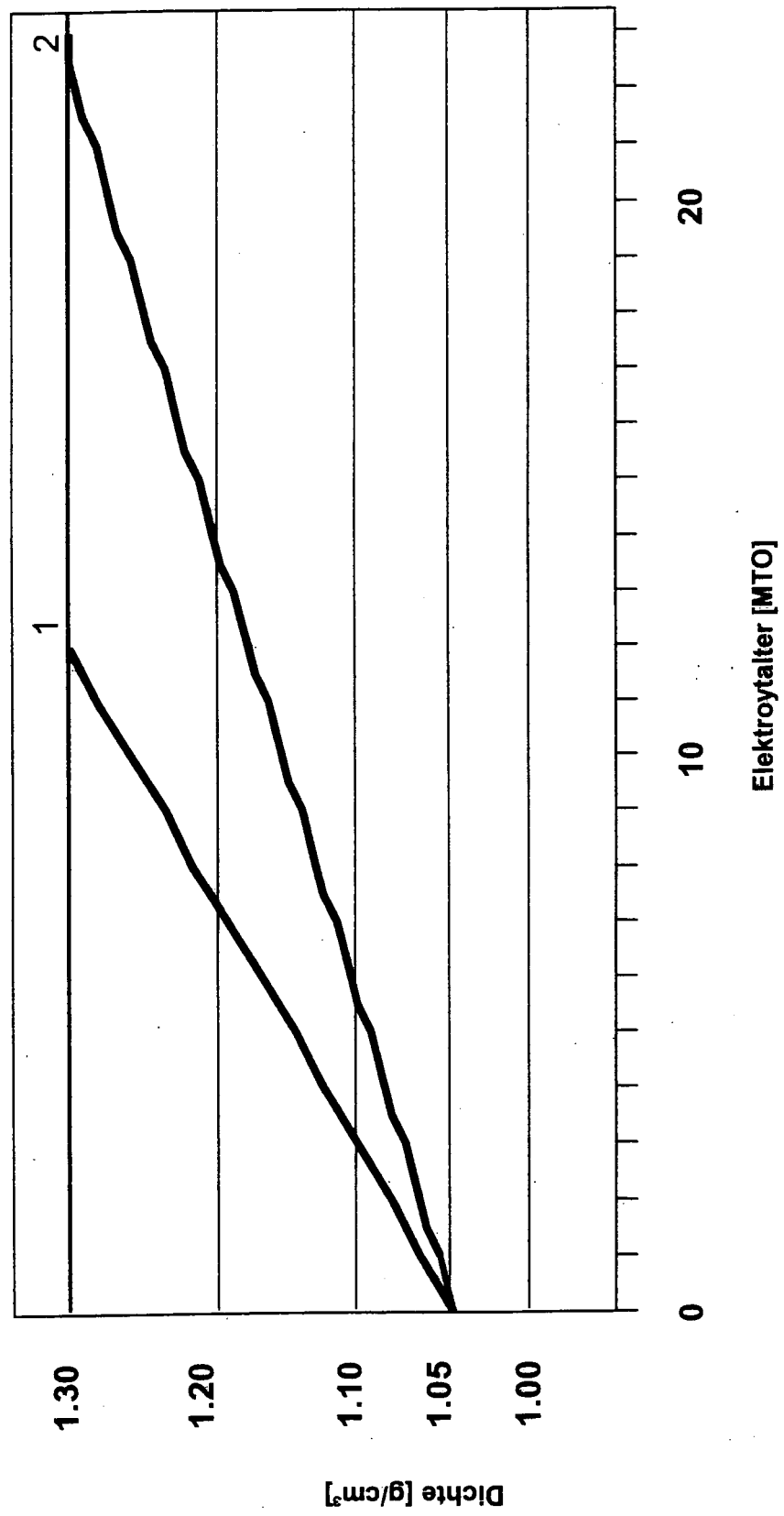


Fig. 2

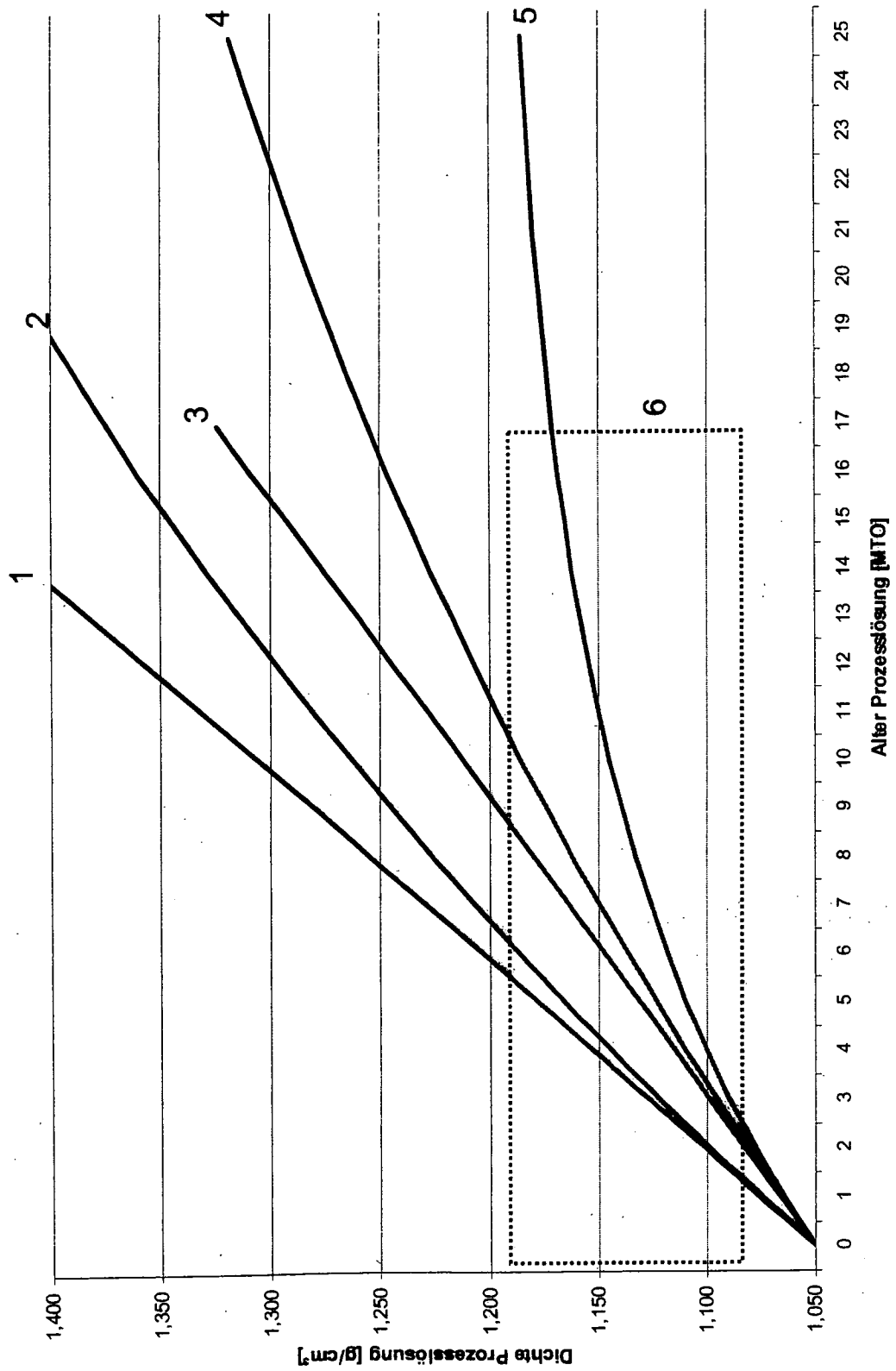
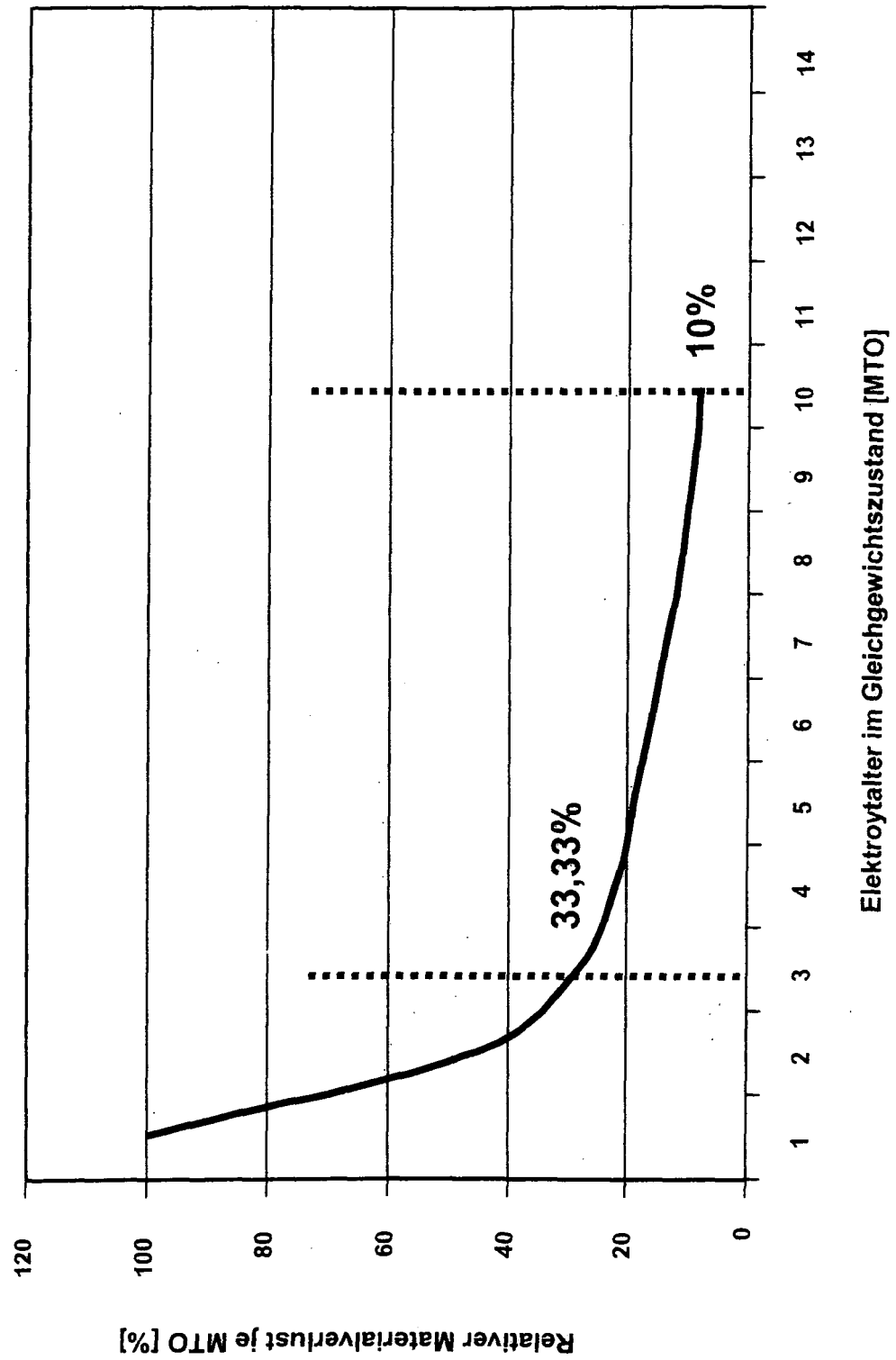


Fig. 3



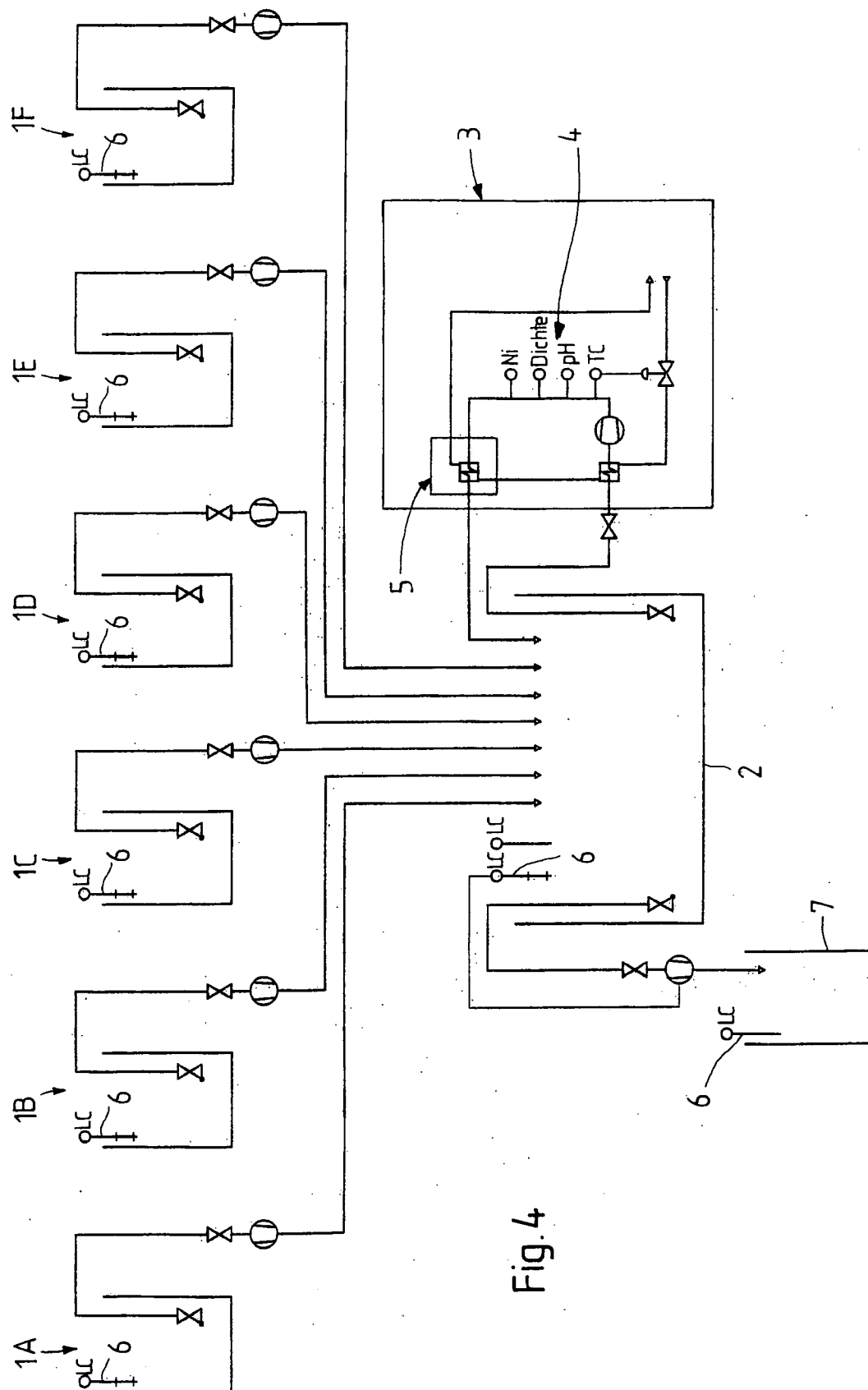


Fig.4

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

- US 4353933 A [0010]
- US 2002166772 A1 [0010]
- US 3765436 A [0010]
- US 5368716 A [0010]
- US 6277180 B1 [0010]
- US 6361677 B1 [0010]
- US 3637473 A [0010]
- JP 2001049448 A [0010]
- GB 1378458 A [0010]
- EP 1413646 A2 [0011] [0029] [0060] [0062] [0063]
- EP 1413646 A [0061]