riag Oberflächentechnik AG · Postfach 169 · CH-9545 Wängi TG

20.04.2021

CUPRO-COAT 100

Aussenstromlos abscheidender Kupferelektrolyt

CUPRO-COAT 100 ist ein stromlos arbeitendes Kupferbad, das feinkristalline Kupferniederschläge abscheidet.
Es eignet sich besonders für die Beschichtung von Kunststoffen.
Die Kupferabscheidung erfolgt gemäss folgender Hauptreaktion:

$$Cu^{2+} + 4\ OH^- + 2\ HCHO \longrightarrow Cu^0 + 2\ HCOO^- + 2\ H_2O + H_2$$

Das Reduktionsmittel ist eine Lösung von Formaldehyd 37 %, als Alkali dient Kalilauge.
Mit **CUPRO-COAT 100** kann sowohl Gestell- als auch Trommelware behandelt werden. Die Abscheidungsgeschwindigkeit liegt bei 1,5 – 10 µm/h.

Kupferlösung, Komplexbildner, Kaliumhydroxidlösung + Additive, Formaldehyd sowie vier Stabilisatoren und ein Netzmittel werden zum Neuansatz benötigt. Regeneriert wird mit Kupferlösung (100 g/L), Kaliumhydroxid, Formaldehyd und vier Stabilisatoren. Zur Stabilisierung des Bades kann zusätzlich der Stabilisator **FL 11** eingesetzt werden.

Badbehälter und Ausrüstung

Als Badbehälter sollten PE- oder PP- Wannen Verwendung finden.

Zum Heizen eignen sich Teflonwärmeaustauscher oder Teflonbadwärmer. Damit keine partielle Überhitzung auftritt, sollte die Lufteinblasung in der Nähe der Badwärmeeinrichtung platziert und an den Wannenseiten angebracht sein, um ein Absetzen von Wasserstoffbläschen zu vermindern.

Eine Absaugvorrichtung ist zur Entfernung von Sprühnebeln oder Dämpfen notwendig. Während Betriebsstillstandzeiten sollte das Bad mit einem Deckel verschlossen werden, um bei oder nahe der Arbeitstemperatur Verdunstungsverluste zu vermeiden und das Einschleppen von Schmutzpartikeln aus der Umgebung zu verhindern.

Arbeitsbedingungen

Badansatz:	destilliertes oder deionisiertes Wasser (Leitwert < 5 µS)	
	FL 1	35 mL/L (Kupferlösung 100 g/L Cu)
	FL 2	60 mL/L (Komplexbildner)
	FL 3	60 mL/L (Komplexbildner)
	FL 4	75 mL/L (Kalilauge + Additive)
	FL 5 (1:10 in Wasser verdünnt)	0,25 mL/L (Stabilisator)
	FL 6 (1:10 in Wasser verdünnt)	0,25 mL/L (Stabilisator)
	FL 7 (1:10 in Wasser verdünnt)	0,20 mL/L (Stabilisator)
	FL 8 (1:10 in Wasser verdünnt)	0,20 mL/L (Stabilisator)
	FL 9	0,10 mL/L (Netzmittel)
	FL 10	6 mL/L (Formalin)
		Zugabe erfolgt erst bei Badbeginn
Regenerierung:	**FL 4**	450 g/L KOH plus Additive
	FL 10	37 %–ige HCHO-Lösung (Reduktionsmittel)

Dosierverhältnis: Die Zugabe von Kupferlösung **FL 1**, **FL 4** und **FL 10** erfolgt nach Analyse. **FL 4** und **FL 10** sollte man über eine Dosierpumpe dosieren, um grössere Schwankungen der Parameter zu vermeiden.
Mit **FL 7** und **FL 8** (1:10 mit Wasser) im gleichen Verhältnis sollte der Elektrolyt so gesteuert werden, dass die gewünschte Selektivität oder Abscheidungsgeschwindigkeit erreicht wird.
Bei 0,60 dm² Oberfläche/L Elektrolyt gibt man in der Regel je 0,15 – 0,30 mL/L **FL 7** und **FL 8** zu.

Arbeitstemperatur:	56 – 58 °C
Kupfergehalt:	3,0 – 3,5 g/L Cu
FL 10 (Red.mittel):	4 – 8 mL/L
KOH-Gehalt:	30 – 35 g/L
Literbelastung:	max.1,25 dm²/L
Abscheidungs-geschwindigkeit:	1,5 – 10 µm/h

Make up

In den gründlich gereinigten Arbeitsbehälter wird zuerst das Wasser vorgelegt. Dann werden der Reihe nach **FL 1**, **FL 2**, **FL 3** und **FL 4** zugegeben. Nach der Zugabe wird mit dest. oder ention. Wasser auf das Endvolumen aufgefüllt. Zum Schluss werden 0,25 mL/L **FL 5** und 0,25 mL/L **FL 6** sowie 0,2 mL/L **FL 7** und 0,2 mL/L **FL 8** und 0,1 mL/L **FL 9** zugegeben. Die Stabilisatoren **FL 5**, **FL 6**, **FL 7** und **FL 8** sind **vorher** 1:10 mit Wasser zu verdünnen. Schliesslich wird das Bad unter Luftbewegung auf Arbeitstemperatur aufgeheizt. Die Zugabe von **FL 10** (am Start 600 mL/100 L) erfolgt erst bei Beschichtungsbeginn (Bauteile oder Ballastplatten), danach **FL 10** - Zugaben durch Dosierpumpe.

Arbeitshinweise

Produktionsbeginn
Vor Produktionsbeginn ist der Cu- und KOH-Gehalt auf den Sollwert einzustellen. Dann erfolgt die Zugabe der Stabilisatoren **FL 5** und **FL 6** (siehe Tabelle) und das Bad wird auf Arbeitstemperatur gebracht. Die Zugabe von **FL 10** erfolgt direkt vor dem Beschichten.

Laufende Produktion
Bei 0,6 dm^2/L gibt man in der Regel pro 30 Minuten Produktionszeit je 0,15 – 0,30 mL/L **FL 7** und **FL 8** zu. Um grössere Schwankungen zu vermeiden erfolgt die Zugabe von **FL 1**, **FL 4** und **FL 10** nach Analyse.
Das Dosierverhältnis zwischen **FL 1**, **FL 4** und **FL 10** ist je nach Anlage und zu beschichtendem Grundwerkstoff respektive dessen Anspringverhalten unterschiedlich, dies muss dann jeweils über die Analyse ermittelt werden.

Produktionsende
Nach Stillstand über Nacht oder nach dem Wochenende ist der Elektrolyt durch einen Filter (Filterfeinheit 1 µm) in eine gereinigte Wechselwanne zu pumpen. Danach erfolgt die Einstellung des Cu-, KOH,- und Formaldehydgehaltes auf Sollwert. Gleichzeitig erfolgt die Zugabe von **FL 7**, **FL 8** und **FL 11**.

Zugabe pro 100 L

FL 7 (1:10 verdünnt)	20 mL
FL 8 (1:10 verdünnt)	20 mL
FL 5 (1:10 verdünnt)	25 mL nur bei Produktionsbeginn
FL 6 (1:10 verdünnt)	25 mL nur bei Produktionsbeginn
FL 11	Produktionsende: 20 – 40 mL; Wochenende: 40 – 80 mL
FL 2 und **3**	Ca. 5 % der Neuansatzmenge bei jedem zweiten Umpumpen, um Verschleppungsverluste auszugleichen

Diese Zugaben sind notwendig, da die Stabilisatoren durch die Lufteinblasung und bei Stillstand zersetzt werden.

Bitte beachten Sie:
Diese Zugaben wurden aufgrund der bisherigen Erfahrungen beim Betrieb des Elektrolyten durchgeführt und gelten für den Einschicht-Betrieb des Elektrolyten. Bei Zwei- bzw. Dreischichtbetrieb muss die Menge der zugegebenen Stabilisatoren sicherlich verringert bzw. verändert werden.

Die Abscheidungsgeschwindigkeit des Elektrolyten ist durch X-Ray Messung oder über das Schichtgewicht von frisch verkupferten Stundenplättchen zu ermitteln oder an den beschichteten Bauteilen selbst.
Bei der Beschichtung von 2K – Kunststoffen sollten die Bauteile nach 15 – 25 min. im Elektrolyten anspringen. Wichtig ist, dass nach der Beschichtungszeit eine geschlossene Kupferschicht vorliegt. (Mikroskop)

Die Standzeit des Elektrolyten wird durch das Einsetzen der Cannizzaro-Reaktion (Absinken des HCHO und KOH-Gehaltes bei gleichbleibendem Kupfergehalt) begrenzt. Bei Eintreten der Cannizzaro-Reaktion sind 2/3 des Elektrolyten zu verwerfen, anschliessend erfolgt der Neuansatz des restlichen Elektrolytvolumens.

Wirkung der einzelnen Komponenten

FL 4 enthält Stabilisator **FL 5** und **FL 6** sowie Stabilisator **FL 11**.
Die Stabilisatoren **FL 5** und **FL 6** stabilisieren das Cu^+ und wirken auf die Korngrösse der Kristalle (Kornverfeinerer), sie beeinflussen ebenfalls die Farbe der Kupferschicht. Die Stabilisatoren **FL 7** und **FL 8** wirken auf das Redoxpotential von Cu^{2+}/Cu^+ bzw. Cu^+/Cu. **FL 8** ist ein Pyridinderivat und kann eine leicht violette Färbung der Kupferschicht verursachen. Eine Violettfärbung der Schicht hat keinen Einfluss auf die Qualität der Kupferschicht. Sollten angetrocknete Elektrolytreste auf dem Trommelkörper nach dem Einfahren in den Cu-Elektrolyten verkupfern, so handelt es sich hierbei um eine deutliche Überdosierung von **FL 7** und **FL 8**. Diese lassen sich nur sehr schwer wieder entfernen. Der Stabilisator **FL 11** behindert die Abscheidung von Kupfer durch Komplexbildung von Cu^+ und beeinflusst die Farbe der abgeschiedenen Kupferschicht.

Troubleshooting

Mangelnde Selektivität

Erhöhung der stündlichen Zugabe von **FL 7** und **FL 8** bis max. 40 mL/100 L. Bei einer Überdosierung von **FL 7** und **FL 8** ist das Anspringen von Cu auf Vectra E820 i Pd verlangsamt oder findet überhaupt nicht mehr statt. Dann sollte der Elektrolyt mit Ballastplatten und ohne Dosierung von **FL 7** und **FL 8** solange betrieben werden, bis wieder das typische Anspringverhalten auf Vectra E820 i Pd zu beobachten ist. **FL 7** und **FL 8** können auch durch Stillstand des Elektrolyten bei Lufteinblasung über Nacht zersetzt werden.

Zu hohe oder zu niedrige Abscheidungsgeschwindigkeit

Bei zu hoher Abscheiderate soll stündlich max. 5 mL/100 L **FL 11** zugegeben werden bis die gewünschte Abscheiderate wieder erreicht ist. Bei Überdosierung von **FL 11** kann das Anspringverhalten gestört werden. In diesem Fall sollte der Elektrolyt ohne jegliche Zugabe von **FL 11** betrieben werden, bis wieder das typische Anspringverhalten zu beobachten ist. Auch durch Lufteinblasung bei Betriebsstillstand findet eine Zerstörung des Stabilisators **FL 11** durch Oxidation statt.

Abgeschiedenes Kupfer braun bis dunkelbraun

Beheben durch Zugabe von **FL 11** (2 – 4 mL/100 L) bis zur Rosafärbung der Schicht.

Abgeschiedenes Kupfer metallisch glänzend rot

Der Elektrolyt enthält mehr als 13 mL/L **FL 10** (Reduktionsmittel).

Schlechtes Anspringverhalten

FL 10 -Gehalt auf max 8 mL/L anheben; Bad mit Ballastplatte (Stahl) einarbeiten. Eventuell Lufteinblasung erhöhen.
Ursache für ein schlechtes Anspringverhalten kann auch eine Überdosierung von **FL 7**, **FL 8** oder **FL 11** sein. Der Elektrolyt sollte dann auf Ballastmaterial ohne Zugabe der Stabilisatoren betrieben werden, bis wieder das typische Anspringverhalten zu beobachten ist.
Auch bei Elektrolytstillstand unter Lufteinblasung findet eine Zersetzung der Stabilisatoren statt.

Partikel im Elektrolyten (Elektrolyt erscheint grau), Fremdabscheidung auf Bauteil

Elektrolyt mit **FL 11** (ca. 5 – 10 mL/100 L) abstabilisieren, die Lufteinblasung erhöhen. Den Elektrolyten in eine saubere Wechselwanne filtrieren; anschliessend wird die Wanne mit einer Ätzlösung bestehend aus 100 – 150 mL/L konz. H_2SO_4 und 50 – 100 mL/L H_2O_2 gereinigt und gespült. Diese Ätzlösung kann mehrfach verwendet werden (gegebenenfalls H_2O_2 nachdosieren). Bei Wiederinbetriebnahme des Elektrolyten **FL 1**, **FL 4** und **FL 10** nach Analyse zugeben.

Basismaterialien

CUPRO-COAT 100 kann sowohl für Kunststoffe als auch für metallische Werkstoffe verwendet werden. Verkupferte Bauteile können auch nach Lagerung mit z.B. Nickel und Gold weiterbeschichtet werden.

Temperatur

Die normale Arbeitstemperatur liegt zwischen 56 und 58 °C. Eine dauernde Lufteinblasung während des Aufheizens, der Produktion und des Abkühlens ist notwendig.

Sicherheitshinweise

Bitte beachten Sie das Sicherheitsdatenblatt und die allgemeinen Anweisungen für den Umgang mit Chemikalien. Chemikalien dürfen nicht unter 10 °C gelagert werden.

Haftung

Die vorliegende Betriebsanleitung wurde unter Berücksichtigung des Stands der Technik sowie der Die vorliegende Betriebsanleitung wurde unter Berücksichtigung des Stands der Technik sowie der geltenden Normen erstellt und beruht auf langjährigen Erkenntnissen und Erfahrungen von riag. Das Einhalten dieser Betriebsanleitung und der beschriebenen Methoden beim Kunden/Anwender können von riag nicht überwacht werden. Das Arbeiten mit Produkten von riag muss den örtlichen Verhältnissen entsprechend angepasst werden. Insbesondere bei Nichtbeachtung der vorliegenden Betriebsanleitung, unsachgemässer Anwendung der Methoden, eigenmächtigen technischen Veränderungen, fehlender oder mangelhafter Wartung der technischen und notwendigen Geräte/Apparaturen und beim Einsatz von nichtqualifiziertem Personal übernimmt riag keine Haftung für Schäden, Verluste oder Kosten. Für durch riag oder ihre Erfüllungsgehilfen entstandene Schäden haftet riag nur bei Vorsatz oder grober Fahrlässigkeit.
riag behält sich zudem das Recht vor, ohne vorherige Mitteilung Änderungen bezüglich der Produkte, Methoden und Betriebsanleitung vorzunehmen.

Wir liefern und leisten zu den im Internet unter www.riag.ch einsehbaren Allgemeinen Lieferbedingungen der Vereinigung Lieferfirmen für Oberflächentechnik VLO (Link „AGB“, Dokument „Allgemeine Lieferbedingungen“, Version 5/2018), die wir Ihnen auf Anforderung auch gerne zusenden.

Auf dieses Geschäft findet das materielle Schweizer Recht (Obligationenrecht) unter Ausschluss des Kollisionsrechts und völkerrechtlicher Verträge, insbesondere des Wiener Kaufrechts, Anwendung.

riag Oberflächentechnik AG
Murgstrasse 19a
CH-9545 Wängi
T +41 (0)52 369 70 70
F +41 (0)52 369 70 79
riag.ch
info@riag.ch

Analytik – Analysenmethoden

Kupfer

Sollwert:	3,5 g/L Kupfer
Methode:	AAS oder ICP, Verdünnung 0,5 mL/500 mL

Formaldehyd- und Kaliumhydroxidgehalt

Sollwert:	4 – 8 mL/L	**FL 10**
	30 – 35 g/L	KOH
Durchführung:	5 mL 400 mL 150 mL 0,1 mol/L HCl 25 mL 0,1 mol/L HCl	des zu untersuchenden Bades werden in ein fassendes Becherglas einpipettiert, mit destilliertem Wasser versetzt und unter stetem Rühren mit einer auf pH 10,0 titriert. Der Verbrauch sei A mL. Nun werden, ebenfalls unter stetem Rühren 1,0 mol/L Natriumsulfitlösung (126 g/L Natriumsulfit wasserfrei) zugesetzt. Der pH-Wert steigt wieder auf 10,5. Die Bürette wird nun wieder aufgefüllt und es wird nochmals unter stetem Rühren mit einer auf pH 10,0 titriert. Der Verbrauch ist B mL.
Berechnung:	KOH-Gehalt (g/L) = Verbrauch A mL HCl x 1,12 **FL 4** enthält 450 g/L KOH plus Additive	
Berechnung:	**FL 10** (mL/L) = Verbrauch B mL HCl x 3	