

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 757 121 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.02.1997 Patentblatt 1997/06

(51) Int. Cl.⁶: **C25D 3/50, C25D 3/56**

(21) Anmeldenummer: **96112583.8**

(22) Anmeldetag: **03.08.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES IE LI

(72) Erfinder: **Marka, Erwin**
75203 Königsbach-Stein (DE)

(30) Priorität: **04.08.1995 DE 19528800**

(74) Vertreter: **Twelmeier, Ulrich, Dipl.Phys. et al**
Westliche Karl-Friedrich-Strasse 29-31
75172 Pforzheim (DE)

(71) Anmelder: **DODUCO GMBH + Co Dr. Eugen**
Dürrwächter
D-75181 Pforzheim (DE)

(54) **Alkalisches oder neutrales Bad zur galvanischen Abscheidung von Palladium oder Legierungen des Palladiums**

(57) Alkalisches oder neutrales Bad zur galvanischen Abscheidung von Palladium oder Legierungen des Palladiums, welches
2 bis 25 g/l Palladium als Diammino-dichloro-Palladium-Komplex,
0,01 Mol bis 1 Mol Nitrit (-NO₂) pro Mol Palladium,
wenigstens ein Leitsalz,
vorzugsweise auch eine Puffersubstanz, ein Glanzmittel und ein Netzmittel, sowie Wasser enthält.

EP 0 757 121 A1

Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einem Bad zur galvanischen Abscheidung von Palladium oder Palladium-Legierungen mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen. Ein solches Bad ist aus der DE-31 47 823 A1 bekannt. Palladiumbäder und Palladium-Legierungsbäder, welche das Palladium als Diammino-dichloro-Komplex enthalten, sind in der Lage, relativ dicke, duktile Schichten abzuscheiden. Der Glanzgrad solcher Schichten ist jedoch für die meisten Anwendungen im dekorativen Bereich nicht ausreichend.

Aus der DE-31 47 823 sind auch Palladiumbäder und Palladium-Legierungsbäder bekannt, welche das Palladium als Ammino-Nitrit-Komplex, z.B. als Palladiumdiammino-dinitrit-Komplex enthalten. Solche Bäder auf der Basis eines Nitrit-Komplexes sind zwar in der Lage, glänzende Schichten abzuscheiden, jedoch mit geringerer Duktilität; duktile Schichten mit Schichtstärken von einigen μm lassen sich aus solchen Bädern, in denen das Palladium als Nitrit-Komplex enthalten ist, nicht abscheiden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Zusammensetzung eines Bades anzugeben, aus welchem Palladiumschichten oder Palladium-Legierungsschichten abgeschieden werden können, die sich nicht nur durch Hochglanz auszeichnen, sondern auch duktil sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Badzusammensetzung mit den im Anspruch 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Überraschenderweise lassen sich aus einem Bad, welches das Palladium als Diammino-dichloro-Komplex enthält, Schichten abscheiden, die nicht nur relativ dick und duktil, sondern auch ohne Zusetzen eines üblichen Glanzmittels hochglänzend sind, wenn das Bad, bezogen auf die eingesetzte Menge des Palladiums, eine verhältnismässig geringe Menge eines Nitrits enthält, welches insbesondere als Natriumnitrit oder Kaliumnitrit zugesetzt wird. Das Nitrit ist allerdings nicht in Form von freien Ionen im Bad enthalten, es verdrängt vielmehr eine gleichwertige Menge Chlorid aus dem Palladium-diammino-dichloro-Komplex unter Bildung eines Palladium-ammino-nitrit-Komplexes, so daß das Palladium in dem Bad zum überwiegenden Teil als Diammino-dichloro-Komplex und zum kleineren Teil als Diammino-dinitrit-Komplex enthalten ist, wobei das Bad einen entsprechenden Anteil freien Chlorides enthält.

Insgesamt enthält das Bad 2 bis 25 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l Palladium und 0,01 Mol bis 1 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Mol Nitrit pro Mol Palladium.

Glänzende und duktile Schichten erhält man nicht nur, wenn man reines Palladium abscheidet, sondern auch dann, wenn man Palladium-Legierungen abscheidet. Durch das Legierungsmetall lassen sich Glanz und Duktilität günstig beeinflussen. Als Legierungsmetall eignet sich besonders Nickel. Soweit Nickel im Hinblick auf befürchtete Nickelallergien nicht in Frage kommt, eignen sich auch Kobalt und insbesondere Zink, welche das Bad als Legierungskomponenten in einer 50 Gew.-% des Palladiums nicht überschreitenden Menge vorzugsweise enthält. Der optimale Zinkgehalt des Bades liegt zwischen 0,3 und 0,6 g/l. Das Zink kann z.B. als Zinksulfat zugesetzt werden; um das Zink komplex zu binden, kann ein für diesen Zweck üblicher Komplexbildner zugesetzt werden. Als Komplexbildner eignen sich Phosphonsäuren oder eine komplex bildende Aminverbindung wie z.B. EDTA oder NTA. Ein besonders geeigneter Komplexbildner für das Zink ist 1-Hydroxy-ethan-1.1-diphosphonsäure, welche vorzugsweise in Mengen von 5 g/l bis 50 g/l im Bad enthalten ist.

Das erforderliche Leitsalz kann aus der Gruppe der in der Galvanotechnik üblichen Leitsalze ausgewählt werden. Besonders geeignet sind die Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalze von Schwefelsäure und Salzsäure, insbesondere Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat, welche in Mengen von 5 bis 300 g/l im Bad enthalten sein können.

Es ist günstig, daß das Bad neutral oder schwach alkalisch betrieben werden kann, vorzugsweise mit einem pH-Wert zwischen 6,8 und 8, insbesondere bei einem pH-Wert von 7,5. Der pH-Wert des neutralen oder schwach alkalischen Bades muß nicht unbedingt durch eine Puffersubstanz stabilisiert werden, obwohl die Zugabe einer Puffersubstanz bevorzugt ist. Besonders geeignet ist ein Zu-satz von 5 bis 40 g/l, insbesondere 25 bis 35 g/l Borsäure, mit welcher der gewünschte pH-Wert erreichbar ist. Erforderlichenfalls kann zur Neutralisierung von Borsäure Ammoniak zugesetzt werden.

Zur Erhöhung des Glanzgrades können dem Bad Nikotinsäure, Nikotinsäureamid oder ähnliche Verbindungen, die für diesen Zweck bekannt sind, zugesetzt werden. Ferner können dem Bad Netzmittel zugesetzt werden. Als Netzmittel eignen sich komplexe organische Phosphat- oder Sulfatester, insbesondere Polyoxyethylenfettalkoholäther oder Natriumlaurylsulfat, welche dem Bad zweckmässigerweise in einer Menge von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 2 g/l zugesetzt werden.

Ein solches Bad arbeitet zufriedenstellend bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 80°C, vorzugsweise zwischen 50 und 60°C, mit Stromdichten zwischen 0,1 und 1,5 A/dm², insbesondere mit einer Stromdicht von ungefähr 1 A/dm².

Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung angegeben.

Beispiel 1

Zusammensetzung des Bades:

5

10

15

Palladium (als Palladium-diammino-dichlorid Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂)	10 g/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	50 g/l
NTA	30 g/l
Zink (als Zinksulfat)	0,5 g/l
Nikotinsäure	5 g/l
NaNO ₂	2 g/l
Netzmittel: ein organischer Sulfatester	1 g/l
NH ₄ OH zugeben, bis ein pH-Wert von 8,0 erreicht ist Wasser auf 1,0 Liter auffüllen.	

20

Durch Betreiben des Bades bei einer Temperatur von 50° C und mit einer Stromdichte von 0,7 A/dm² wurde eine weiße, glänzende und duktile Abscheidung einer Palladium-Zink-Legierung erhalten. Der Zinkgehalt lag bei 7 Gew.-%.

Beispiel 2

25

Zusammensetzung des Bades:

30

35

40

Palladium (als Palladium-diammino-dichlorid)	5 g/l
NH ₄ Cl	80 g/l
Borsäure	20 g/l
1-Hydroxy-ethan-1.1-diphosphonsäure	30 g/l
Nikotinamid	15 g/l
Kobalt (als Kobaltsulfat)	3 g/l
NaNO ₂	0,5 g/l
NH ₄ OH zugeben, bis ein pH-Wert von 7,0 erreicht ist, Wasser auf 1,0 Liter auffüllen.	

Durch Betreiben des Bades bei einer Temperatur von 60° C und mit einer Stromdichte von 1,2 A/dm² ließen sich glänzende, duktile Abscheidungen einer Palladium-Kobalt-Legierung mit 10 Gew.-% Kobalt erzielen.

Beispiel 3

Zusammensetzung des Bades:

50

55

Palladium (als Palladium-diammino-dichlorid)	8 g/l
NH ₄ Cl	40 g/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	40 g/l
Borsäure	30 g/l
Nikotinamid	10 g/l
NaNO ₂	1 g/l
NH ₄ OH zugeben, bis ein pH-Wert von 8,5 erreicht ist, Wasser bis auf 1,0 Liter auffüllen.	

Durch Betreiben des Bades bei einer Temperatur von 40° C und mit einer Stromdichte von 0,5 A/dm² können weiße, glänzende, duktile Palladiumschichten abgeschieden werden.

20 Patentansprüche

1. Alkalisches oder neutrales Bad zur galvanischen Abscheidung von Palladium oder Legierungen des Palladiums, welches
2 bis 25 g/l Palladium als Diammino-dichloro-Palladium - Komplex, wenigstens ein Leitsalz,
vorzugsweise auch eine Puffersubstanz, ein Glanzmittel und ein Netzmittel, sowie Wasser enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß das Bad 0,01 Mol bis 1 Mol Nitrit (-NO₂) pro Mol Palladium enthält, und zwar in Form eines Ammino-nitrit-Komplexes.
2. Bad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 5 bis 15 g/l Palladium enthält.
3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,1 Mol bis 0,3 Mol, vorzugsweise 0,2 Mol Nitrit pro Mol Palladium enthält.
4. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Nitrit als Kaliumnitrit oder Natriumnitrit zugegeben wird.
5. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Legierungskomponente für das Palladium Kobalt, Nickel oder Zink in einer 50 Gew-% des Palladiums nicht überschreitenden Menge enthält.
6. Bad nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komplexbildner für die Legierungskomponente des Palladiums eine Phosphonsäure oder eine Aminverbindung wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitrioltriessigsäure (NTA) vorgesehen ist.
7. Bad nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Komplexbildner für das Zink 0,5 bis 50 g/l 1-Hydroxyethan-1.1-diphosphonsäure enthält.
8. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,1 bis 10 g/l Zink als Zinksulfat enthält.
9. Bad nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,3 bis 0,6 g/l Zink enthält.
10. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Leitsalz 5 bis 300 g/l Ammoniumchlorid und/oder 5 bis 300 g/l Ammoniumsulfat enthält.
11. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als pH-Puffer 5 bis 40 g/l, vorzugsweise 25 bis 35 g/l Borsäure enthält.
12. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es nur schwach alkalisch ist, mit einem pH-Wert zwischen 6,8 und 8, vorzugsweise 7,5.

EP 0 757 121 A1

13. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Glanzmittel 0,1 bis 30 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l Nikotinsäure oder Nikotinsäureamid enthält.

5 14. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Netzmittel 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 2 g/l, eines organischen Phosphatesters oder Sulfatesters enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 2583

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DD-A-290 546 (SAXONIA AG) -----		C25D3/50 C25D3/56
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	22. November 1996	Nguyen The Nghiep, N	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1500 03.82 (P/MC03)