



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 02 364 T2 2005.03.17**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 272 691 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 02 364.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR01/01021**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 921 482.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/077417**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.04.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **18.10.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **17.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.03.2005**

(51) Int Cl.7: **C25D 3/52**  
**C25D 3/56**

(30) Unionspriorität:  
**0004381 06.04.2000 FR**

(73) Patentinhaber:  
**Metalor Technologies France S.A.S., Courville sur  
Eure, FR**

(74) Vertreter:  
**Kreutzer, U., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 47119  
Duisburg**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:  
**GONZALEZ, Jose, F-93140 Bondy, FR;  
CHALUMEAU, Lionel, 75014 Paris, FR; LIMAYRAC,  
Michel, F-95330 Domont, FR**

(54) Bezeichnung: **ELEKTROLYTISCHE LÖSUNG ZUR ELEKTROCHEMISCHEN ABSCHIEDUNG VON PALLADIUM  
ODER DESSEN LEGIERUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

**[0001]** Die im Elektronikbereich verwendeten elektrischen Kontakte und Verbinder verwenden bei der Endbearbeitung feine Lagen metallisierter Edelmetalle, die einen ausreichenden Glanz, eine gute Leitfähigkeit, Porosität, Korrosionsbeständigkeit, Reibfestigkeit und wenig Berührungswiderstand aufweisen müssen. Die Industrie hat begonnen, Goldabscheidungen zu verwenden, die durch geringe mitabgeschiedene Mengen Nickel oder Kobalt gehärtet sind und oft als „Hard Gold“ bezeichnet werden. Palladium ist ein Edelmetall mit einer geringeren Abscheidungsichte ( $12 \text{ g/cm}^3$ ) als die „Hard Gold“-Abscheidungen ( $17,3 \text{ g/cm}^3$ ) und zugleich einer höheren Härte und geringeren Porosität. Das preiswertere Palladium und dessen Legierungen werden für die meisten Anwendungen als geeigneter Ersatz für Gold erachtet. In den verschiedensten Anwendungen verwendet die Industrie in der Endbearbeitung Abscheidungen von Gold von geringer Dicke (auch bestimmt durch Abscheidung vom Typ Flash) auf Palladium oder Palladiumlegierungen. Bei den verwendeten Palladiumlegierungen handelt es sich vorwiegend um Palladium-Nickel- oder Palladium-Silber-Legierungen. Die Tonne, der Schwingkorb, die Anlagerung, die diskontinuierliche oder kontinuierliche Metallisierung bei hoher Geschwindigkeit oder die Abscheidung mittels Strahl – im Englischen auch als „jet plating“ bezeichnet – oder Puffer sind gängige Verfahren zur Elektroabscheidung von Palladium und dessen Legierungen. Die Industrie ist ständig auf der Suche nach effizienteren Elektrolytbädern und Verfahren. Palladium und dessen Legierungen werden ebenfalls für dekorative Anwendungen, als Unterschicht oder bei der Endbearbeitung eingesetzt.

#### Stand der Technik bei Ammoniakbädern

**[0002]** Bei den gegenwärtig vermarkteten Palladium- oder Legierungsbädern handelt es sich vorwiegend um Ammoniakbäder, die in der Regel Chloridione enthalten. Diese Bäder sind jedoch sowohl für die Gesundheit der Bediener als auch im Hinblick auf die Korrosion des Materials sehr schädlich und erfordern viele Wartungs- und Instandhaltungsvorgänge.

**[0003]** Ammoniak neigt dazu, bei Umgebungstemperatur zu verdampfen. Viele vermarktete Bäder und insbesondere die so genannten "Hochgeschwindigkeits"bäder arbeiten bei 40 bis 60°C. Diese Bäder verursachen starke Gasdünste in den Behandlungswerkstätten; „diese Dämpfe sind nicht nur reizend für die Atemwege der Bediener sondern auch korrodierend für alle kupferhaltigen Metalle in der Umgebung, einschließlich für die Werkstückteile, die nicht in den Elektrolyten eingetaucht sind.

**[0004]** Im Übrigen führt starkes Verdampfen von Ammoniak zu einer schnellen Abnahme des pH und des Volumens dieser Elektrolyten und zwingen die Anwender zu ständigen und kostspieligen Ammoniakzugaben und pH-Regulierungen. Diese Wartung ist unerlässlich, und zwar auch nach jedem Stillstandszeitraum der Elektrolytverwendung.

**[0005]** Bei den Ammoniakbädern handelt es sich traditionell um Alkalibäder, die im pH-Bereich zwischen 8 und 13 funktionieren. Bei der Metallisierung auf Nickel beispielsweise begünstigt die Alkalität des Elektrolyten beim Eintauchen des Werkstücks die Passivierung des Nickels, was zu einer mangelnden Haftung der Abscheidungen von Palladiumlegierung führen kann.

**[0006]** Die Chloride, wenn sie anwesend sind, fügen weitere Nachteile hinzu:

- Die Korrosion von Material aus nichtrostendem Stahl wird begünstigt und somit auch Elektrolytverschmutzungen.
- Während der Elektrolyse entsteht an der Oberfläche der mit Titan überzogenen Anoden ein unlösliches, gelbes Palladiumsalz, was für alle Anwendungen vom Typ „jet plating“ oder für selektive kontinuierliche Puffermetallisierung viele Probleme aufwirft.

#### Stand der Technik bei Nichtammoniakbädern

**[0007]** Die ersten beschriebenen Bäder dieses Typs waren Bäder aus reinem Palladium in sehr sauren Medien ohne organische Amine. Sie waren sehr schwierig zu verwenden. Bei pH-Werten zwischen 0 und 3 ist nämlich der Angriff der Substrate zu bedeutend. Außerdem enthalten diese Formulierungen Chloride.

**[0008]** Bei einem zweiten Typ handelt es sich um Bäder aus reinem Palladium oder einer Legierung, die organische Amine enthalten und bei 40 bis 65°C funktionieren, allerdings typischerweise in einem pH-Bereich von 9 bis 12, also unter sehr basischen Bedingungen. Bei diesen hohen pH-Werten und diesen Temperaturen verdampfen die Polyamine stark und setzen sich schnell in ein Carbonat um, indem sie Kristallierungen erzeugen. Andererseits ist unter diesen Bedingungen die Passivierung der vernickelten Substrate noch erhebli-

cher als bei den Ammoniakbädern. Um die mangelnde Haftung auszugleichen, ist im Vorstadium eine Vorpalladierung erforderlich. Dies erhöht wiederum den Selbstkostenpreis dieser Abscheidungen.

**[0009]** Ein dritter Typ von Bädern aus reinem Palladium, der organische Amine enthält, ist insbesondere in der Patentschrift US 4 278 514 beschrieben. Diese Bäder mit pH-Zwischenwerten von 3 bis 7 enthalten normalerweise Phosphate und verwenden als Glanzmittel eine Verbindung vom Imidtyp wie z.B. Succinimid. In solchen Bädern liegen die zulässigen Stromdichten unter  $4 \text{ A/dm}^2$ . Im Übrigen enthalten diese Bäder reines Palladium und sind hauptsächlich für dekorative Zwecke bestimmt.

**[0010]** Diese Bäder verwenden normalerweise wirksame Phosphatpuffer für die angestrebten basischen pH. Dennoch kann in bestimmten Fällen das Einschleppen von Phosphorspuren in die Abscheidungen die Qualität der Abscheidungen beeinflussen und insbesondere deren Glanz beeinträchtigen.

**[0011]** Andererseits können die Verbindungen vom Imidtyp den Glanz dieser Bäder aus reinem Palladium mit geringen Stromdichten verbessern, aber die maximalen Stromdichten, die glänzende Abscheidungen liefern, überschreiten  $4 \text{ A/dm}^2$  nicht. Im Übrigen werden, um diese Glanzwirkung zu erhalten, erhebliche Mengen an Imiden hinzugefügt. Da die Imide starke Komplexbildner sind, beeinflusst ihre Konzentration in starkem Maß die Komplexbildung jedes eingebrachten Sekundärmetalls. Dies macht die Beherrschung der Legierungszusammensetzung unter akzeptablen Glanzbedingungen zu schwierig.

**[0012]** Es liegt also ein Bedarf nach einem neuen Verfahren vor, das die Verwendung von Ammoniak, Chloriden, Phosphaten und Imiden ausschließt und es ermöglicht, stabile Legierungen von glänzendem Aspekt eventuell bei sehr hoher Geschwindigkeit abzuscheiden, um ohne Vorpalladierung leitfähige, haftende Abscheidungen zu erhalten. Der pH dieser Bäder muss im leicht basischen pH-Bereich bleiben. Diese Bäder müssen außerdem mit einem Verfahren der Wiederaufladung mit Metall verbunden werden können, das die schnelle Konzentration der Salze vermeidet, um eine lange Lebensdauer zu erhalten.

**[0013]** Gegenwärtig ist kein einziges der auf dem Markt existierenden Verfahren völlig zufriedenstellend.

**[0014]** Die vorliegende Erfindung stellt genau eine optimale Formulierung bereit, die es ermöglicht, allen diesen Anforderungen gerecht zu werden.

**[0015]** Ein Problem, das sich besonders bei Elektronikanwendungen stellt, besteht darin, einen wirksamen Glanz bei sehr starker Stromdichte in einem nicht ammoniakalischen Medium zu finden. Wie zuvor ausgeführt ermöglichen viele Glanzmittel, insbesondere die vom Imidtyp, es nicht, bei mittleren oder geringen Stromdichten glänzende Abscheidungen zu erhalten. In den nicht ammoniakalischen Bädern sind die vermarkteten bekannten Glanzmittel wie z.B. Nicotinamid oder Zusammensetzungen vom Sulfonattyp nicht in der Lage, den Glanz der Abscheidungen bei starken Stromdichten, insbesondere jenen, die zwischen den erwünschten 15 und  $150 \text{ A/dm}^2$  in Elektroabscheidungsbadern von hoher Geschwindigkeit liegen, zu erhöhen.

**[0016]** Die vorliegende Erfindung zielt insbesondere auf die Lösung dieses Problems ab, indem sie die Verwendung ganz bestimmter Glanzmittel unter den oben dargelegten Idealbedingungen bereitstellt.

**[0017]** Die Patentschrift US 4 767 507 beschreibt Elektroabscheidungsbadern von Gold, die zwei spezifische Glanzmittel einsetzen, genauer gesagt 3-(3-Pyridyl)acrylsäure oder 3-(3-Chonolyl)acrylsäure.

**[0018]** In den in diesem Dokument beschriebenen Goldbädern weisen diese Glanzmittel eine sehr gute Stabilität auf, auch wenn sie in sehr geringen Mengen angewendet werden. Sie ermöglichen es, den Glanz bei hohen Stromdichten zu erhöhen.

**[0019]** Nun ist festgestellt worden, dass diese Glanzmittel auch in Elektrolytbädern verwendet werden können, die zur elektrochemischen Abscheidung von Palladium oder dessen Legierungen in Gegenwart von Ethylendiamin, das als Komplexbildner des Palladiums fungiert, bestimmt sind. Insbesondere ist nachgewiesen worden, dass in solchen Bädern diese Glanzmittel sich als besonders aktiv für die starken Stromdichten erweisen, und dies auch bei sehr geringer Konzentration.

**[0020]** So ist es möglich, unter Verwendung dieser Glanzmittel Bäder bereitzustellen, die sich in Elektroabscheidungsverfahren von hoher Geschwindigkeit einsetzen lassen unter Verwendung von Stromdichten, die analog zu bzw. über jenen sind, die in den leistungsstärkeren Ammoniakbädern verwendet werden. Für solche Anwendungen konnten glänzende Abscheidungen von  $0,1$  bis  $6 \mu\text{m}$  bei Stromdichten zwischen  $0,5$  und  $150 \text{ A/dm}^2$

A/dm<sup>2</sup> ausgeführt werden.

**[0021]** Im Übrigen hat es die Erfindung ermöglicht, Bedingungen zu finden, unter denen man in Abwesenheit von Ammoniakchloriden die Elektroabscheidung ohne Abscheidung unlöslicher Salze auf den Anoden ausführen konnte, so dass Anwendungen wie „jet plating“ und selektive kontinuierliche Metallisierung vom Typ Puffermetallisierungen in Frage kommen.

**[0022]** Genauer gesagt betrifft die Erfindung nach einem ihrer wesentlichen Kennzeichen ein wässriges Elektrolytbad einen sauren pH für die elektrochemische Abscheidung des Palladiums oder dessen Legierungen, umfassend eine Palladiumverbindung und optional mindestens eine Verbindung eines sekundären Metalls, das dazu bestimmt ist in Legierungsform zusammen mit dem Palladium abgeschieden zu werden, und umfassend außerdem Ethylendiamin als Komplexbildner des Palladiums und ein organisches Glanzmittel, das dadurch gekennzeichnet, dass das Glanzmittel 3-(3-Pyridyl)acrylsäure, 3-(3-Chinoly)acrylsäure oder eines ihrer Salze, vorzugsweise eines ihrer Alkalisalze, zum Beispiel ein Natrium- oder Kaliumsalz, ist.

**[0023]** Das Bad gemäß der Erfindung ermöglicht es, Palladium oder Palladiumlegierungen abzuscheiden, insbesondere Legierungen, die 60 bis 100 % Palladium und 40 bis 0 % von einem oder mehreren sekundären Metallen enthält, wie z.B. Nickel, Kobalt, Eisen, Indium, Gold, Silber oder Zinn.

**[0024]** Die Bäder gemäß der vorliegenden Erfindung sind völlig frei von Ammoniak, sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch hinsichtlich ihrer Wartung.

**[0025]** Sie verwenden als Komplexbildner Ethylendiamin, das einen sauren pH aufweist und daher kaum flüchtig ist und es nicht zu Dampfemissionen kommt, die reizend auf die Atemwege der Bediener wirken. Diese Bäder, die ohne wirklich wahrnehmbaren Geruch bei 75°C funktionieren können, lassen also Betriebstemperaturen über denen zu, die bei den Ammoniakbädern angewendet werden (40 bis 60°C), was für Elektronikabscheidungen bei hoher Geschwindigkeit interessant ist.

**[0026]** In Abwesenheit korrodierender Dämpfe werden die kupferhaltigen Metalle in der Umgebung nicht angegriffen, und es kommt zu keiner Kupferverschmutzung des Bades. Viele Entfernungsvorgänge lassen sich dadurch vermeiden.

**[0027]** Aus denselben Gründen bleibt der pH in Abwesenheit von Elektrolyse unverändert, und bei den Elektrolysen sind die pH-Anpassungen viel unerheblicher. Die Volumenschwankungen des Bades entsprechen nur der Verdampfung von Wasser bei Arbeitstemperatur sowie Verlusten durch Mitschleppen.

**[0028]** Die Elektrolytbäder der Erfindung sind Bäder mit leicht saurem pH, vorzugsweise einem pH zwischen 3 und 5. In diesem Bereich erweisen sich nämlich die Bäder der Erfindung als besonders stabil. Dieser pH-Bereich eignet sich besonders für Bäder, die Nickel oder Kobalt enthalten, deren Hydroxide möglicherweise zu pH-Werten zwischen 6 und 7 führen, und vermeidet die Entstehung trüber Abscheidungen, wie es bei bestimmten Bädern mit einem pH zwischen 5 und 6 der Fall ist.

**[0029]** In dem bevorzugten pH-Bereich zwischen 3 und 5 wird der Glanz der geschaffenen Abscheidungen generell noch verstärkt durch die Gegenwart eines Sekundärmetalls, das als mineralisches Glanzmittel fungiert, und dies analog zu dem, was in den sauren Goldbädern zu beobachten ist.

**[0030]** Folglich enthält das Elektrolytbad vorteilhafterweise zwischen 0 und 60 g/l von mindestens einem Metall, das als mineralisches Glanzmittel fungiert.

**[0031]** Eine der Besonderheiten der Bäder gemäß der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass sie bei leicht saurem pH, vorzugsweise zwischen 3 und 5, funktionieren.

**[0032]** Diese Bäder weisen also nicht die Nachteile der ersten zu sauren Bäder auf, die das Substrat angreifen, und erfordern auch keine Vorpalladierung. Im Gegensatz zu diesen pH passiviert ein nickelhaltiges Substrat sich beim Eintritt in den Elektrolyt nicht wie bei den basischen Bädern, die Abscheidung ist immer sehr haftend.

**[0033]** Diese Werte sowie die Möglichkeit, bei hoher Temperatur abzuscheiden, sind die günstigsten Bedingungen, um nicht poröse Abscheidungen zu erhalten.

**[0034]** Wie im Vorhergehenden dargelegt, sind die Bäder der Erfindung zur Abscheidung von Palladium oder dessen Legierungen bestimmt, insbesondere Legierungen, die mindestens ein Sekundärmetall wie Nickel, Kobalt, Eisen, Indium, Gold, Silber oder Zinn in Anteilen von 0,1 bis 40 % enthalten.

**[0035]** Die Bäder der Erfindung enthalten vorteilhafterweise zwischen 1 bis 100 g/l Palladium.

**[0036]** Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung enthalten sie mindestens ein Sekundärmetall, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Kobalt, Eisen, Indium, Gold, Silber und Zinn, in einer Konzentration, die zwischen 0,1 und 60 g/l liegt.

**[0037]** Wie im Vorhergehenden dargelegt, ist einer der wesentlichen Bestandteile des Bades der Erfindung Ethylendiamin, dessen Wirkung das Palladium im Bad komplexiert und daher solubiliziert. Dieses Ethylendiamin ist in ausreichender Menge im Bad enthalten, um das Palladium in dem Bad zu komplexieren und löslich zu machen, vorzugsweise in einer Konzentration, die zwischen 2 und 200 ml/l liegt.

**[0038]** Schließlich ist das spezifische verwendete Glanzmittel gemäß der Erfindung, genauer gesagt 3-(3-Pyridyl)acrylsäure oder 3-(3-Chinoly)acrylsäure oder eines ihrer Salze, in dem Bad in Konzentrationen enthalten, die vorteilhafterweise zwischen 0,01 und 3 g/l liegen.

**[0039]** Von diesen zwei Glanzmitteln verwendet man in besonders vorteilhafter Weise die 3-(3-Pyridyl)acrylsäure und ganz besonders das Transisomer dieser Säure.

**[0040]** Wie im Vorhergehenden dargelegt, können diese zwei Glanzmittel, im Unterschied zu Glanzmitteln im Stand der Technik, in relativ niedrigen Konzentrationen und mit hohen Stromdichten verwendet werden, insbesondere mit Stromdichten, die bis zu 150 A/dm<sup>3</sup> betragen können, so dass die Anwendung der Bäder gemäß der Erfindung insbesondere als Hochgeschwindigkeitsbad zur Ausführung glänzender Abscheidungen ins Auge gefasst werden kann. Sie können auch für Anwendungen vom Typ „jet plating“ und kontinuierliche selektive Metallisierung verwendet werden.

**[0041]** Im Übrigen können die Elektrolytbäder gemäß der Erfindung verschiedene traditionell in Elektrolytbädern verwendete Zusätze enthalten, wie z.B. Leitsalze, Puffer zur pH-Stabilisierung, Netzmittel, Zusätze zur Reduzierung der inneren Spannungen der Elektrolytabscheidungen.

**[0042]** Vorteilhafterweise wählt man diese verschiedenen Zusätze so, dass sie keine unerwünschten Ionen in das Elektrolytbad mitschleppen, und insbesondere so, dass sie weder Chlorid noch Phosphorsäure in das Bad einschleppen.

**[0043]** Folglich enthalten die Bäder der Erfindung vorteilhafterweise mindestens 20 g/l von mindestens einem Leitsalz. Dieses Leitsalz wird vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Natriumsulfat, Kaliumsulfat und deren Gemischen.

**[0044]** Die Puffer zur pH-Stabilisierung sind vorzugsweise vom Typ Essigsäure, Zitronensäure, Borsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Phtalsäure, Acrylsäure, Weinsäure, Oxalsäure oder Bernsteinsäure.

**[0045]** Vorteilhafterweise setzt man Netzmittel ein. Die bevorzugten Netzmittel gemäß der Erfindung sind Cetyltrimethylammoniumbromid oder-iodid.

**[0046]** Um innere Spannungen zu vermeiden, bringt man Natriumsaccharinat in das Elektrolytbad ein.

**[0047]** Gemäß verschiedenen besonders vorteilhaften Ausführungsformen schafft die Erfindung Bedingungen, die es insbesondere ermöglichen, völlig auf die Verwendung von Chloriden zu verzichten.

**[0048]** Sie schafft außerdem Bedingungen, bei denen maximal vermieden, das Bad mit Ionen zu laden, und dies in einer Weise, dass seine Lebensdauer verbessert wird.

**[0049]** Um die Verwendung von Chloriden zu vermeiden, bringt man also vorteilhafterweise das Palladium in Sulfatform ein.

**[0050]** Folglich sind die Bäder gemäß der Erfindung vorteilhafterweise frei von Chloriden, und das Basisanion dieser Bäder ist vorteilhafterweise Sulfat. Es ist in der Tat bekannt, dass die Sulfatanione oft in der Galvano-

plastik verwendet werden, weil sie viel weniger leicht auf die Elektroden reagieren als die Nitrit- oder Sulfitionen, deren Konzentrationen viel schwieriger auf einem stabilen Niveau im Elektrolyt zu halten sind. Diese Zusammensetzungsschwankungen können zu getrübbten Abscheidungen führen. Im Gegensatz zu diesen Formulierungen weisen die Bäder der Erfindung eine sehr gute Stabilität auf.

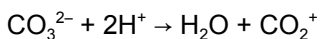
**[0051]** Im Übrigen ist gut bekannt, dass die Lebensdauer eines galvanoplastischen Bades erheblich verlängert werden kann, wenn man während der Wirkung des Bades die Anhäufung chemischer Spezies vermeidet, um zu verhindern, dass der Elektrolyt gesättigt wird.

**[0052]** Folglich bringt man gemäß der Erfindung vorteilhafterweise das Palladium in einer speziell an diesen Effekt angepassten Verbindung ein. Diese Verbindung, die ihrerseits eine neue Verbindung ist, ist Gegenstand einer Patentanmeldung, hinterlegt am selben Tag wie die vorliegende Erfindung. Genauer gesagt erzielt diese Verbindung, die als in Wasser unlösliches Salz vorliegt, den Vorteil, dass sie bei ihrer Einbringung in das Bad in Gegenwart eines Überschusses an Ethylendiamin in einen löslichen Komplex umgewandelt werden kann. Im Übrigen ermöglicht es diese Verbindung aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung, das Palladium mit einer erheblich geringeren Menge an Gegenionen (Sulfat) einzubringen als im Stand der Technik. Im Stand der Technik bringt man das Palladium entweder in Form eines seiner Salze, zum Beispiel seines Sulfats, oder gegebenenfalls direkt in Form des in Wasser zwischen dem Sulfat und dem Ethylendiamin löslichen Komplexes in das Elektrolytbad ein.

**[0053]** Genauer gesagt wird das Palladium in das Elektrolytbad der Erfindung in besonders vorteilhafter Weise in Form eines festen Salzes aus Palladiumsulfat und Ethylendiamin ein, das 31 bis 41 % Palladium enthält und bei dem das Molverhältnis  $[\text{SO}_4]:[\text{Pd}]$  zwischen 0,9 und 1,15 und das Verhältnis  $[\text{Ethylendiamin}]:[\text{Pd}]$  zwischen 0,8 und 1,2 liegt.

**[0054]** Ein Verfahren zur Synthese des Palladiumsulfats, komplexiert durch ein einziges Ethylendiamin in Form von festem Salz, ist speziell bereit gestellt worden. Obschon unlöslich in Wasser, ist dieses Salz in den Bädern, wo stets ein Überschuss an komplexierendem Silber vorliegt, löslich. Dieses Salz ist sehr interessant, um die Palladiumkonzentration wiederherzustellen, seine Herstellung wird weiter unten beschrieben.

**[0055]** Immer noch mit demselben Ziel, ein Laden des Elektrolytbades mit Gegenionen zu vermeiden, wenn ein oder mehrere Legierungsmetalle mit abgeschieden und folglich verbraucht werden, hat sich das Wiederaufladen des Bades mit diesen Metallen in Form von Carbonaten als am besten geeignet erwiesen. Die Carbonate reagieren nämlich in saurem Medium, um  $\text{CO}_3$  zu bilden, das beim Hinzufügen schnell in Gasform entweicht.



**[0056]** Diese Umsetzung findet statt, wenn das Carbonat des Metalls zum Elektrolyt hinzugefügt wird. Mit diesem System können die Sekundärmetalle wieder angepasst werden ohne ein Anion im Bad zu lassen. Dieses System ermöglicht es also, die Lebensdauer der Bäder gemäß der Erfindung zu verlängern.

**[0057]** Ein anderer Weg, die Metalle einzubringen, stets mit demselben Ziel, das Laden des Bades mit Gegenionen zu vermeiden, besteht darin, sie in Form ihrer Hydroxide einzubringen.

**[0058]** Die Sekundärmetalle können auch in Sulfatform eingebracht werden.

**[0059]** Allgemein werden die Sekundärmetalle vorteilhafterweise in Sulfat, Carbonat, Hydroxid oder deren Gemischen in das Bad eingebracht.

**[0060]** Folglich, um vorzugsweise die Gegenwart von Chloriden zu vermeiden, ermöglichen es die Bäder der Erfindung, die Lebensdauer der galvanoplastischen Ausrüstung zu verlängern, indem deren Korrosion vermieden wird.

**[0061]** Gemäß einem anderen ihrer Aspekte betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Elektroabscheidung von Palladium oder dessen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass es die Elektrolyse eines Elektrolytbades, wie es zuvor definiert ist, unter Einsatz von Stromdichten zwischen 0,5 und 150  $\text{A}/\text{dm}^2$  umfasst.

**[0062]** Das Verfahren der Erfindung lässt sich besonders vorteilhaft in elektronischen Anwendungen einsetzen, wo man bestrebt ist, mit einer maximalen Abscheidegeschwindigkeit zu arbeiten, und wo die erwünschten

Abscheidungen unter anderem glänzend, leitfähig und nicht porös sein müssen. Um eine hohe Produktivität zu erzielen, müssen die Bäder unter der höchstmöglichen Stromdichte wirken, und eine hohe Temperatur und ein verstärktes Rühren sind oft notwendig. Die Bäder auf der Basis von Ethylendiamin lassen Betriebstemperaturen zu, die über denen liegen, die bei den Ammoniakbädern oberhalb der erzeugten Gasemissionen praktiziert werden.

**[0063]** Die Verwendung der Bäder der Erfindung ermöglicht es dank der gemeinsamen Gegenwart von Ethylendiamin als Komplexbildner und eines der zwei spezifischen Glanzmittel der Erfindung innerhalb eines pH-Bereichs, der vorzugsweise zwischen 3 und 5 liegt, den Glanz in den Starken und sehr starken Stromdichten deutlich zu erhöhen. Die maximal verfügbare Stromdichte, die glänzende Abscheidungen liefert, ist somit proportional zur Menge dieses Glanzmittels.

**[0064]** Das spezifische Glanzmittel der Erfindung kann in den Bädern aus Palladium und Palladiumlegierungen verwendet werden, wo es als Glanzmittel bei starken Stromdichten und sogar bei sehr geringer Konzentration auch sehr wirksam ist.

**[0065]** In ihrer Hochgeschwindigkeitsausführung lassen also die Bäder der Erfindung Stromdichten zu, die analog oder höher als die der leistungsstärksten Ammoniakbäder sind. Je nach Anwendung können glänzende Abscheidungen von 0,1 bis 6 µm bei Stromdichten zwischen 0,5 und 150 A/dm<sup>2</sup> ausgeführt werden.

**[0066]** Allerdings können die Bäder der Erfindung auch bei geringeren Geschwindigkeiten und Dichten und insbesondere bei Dekorationsanwendungen eingesetzt werden.

**[0067]** Auf den Anoden aus platinierterem Titan bildet sich kein unlösliches Salz. Diese Besonderheit ermöglicht Anwendungen vom Typ jet plating" sowie kontinuierliches, selektives Metallisieren vom Typ Puffermetallisierung.

**[0068]** Bei dem Elektroabscheidungsverfahren der Erfindung sind die Anoden unlösliche Anoden, vorzugsweise aus platinierterem Titan, aus mit Iridiumoxid überzogenem Platin oder aus einem Edelmetall wie beispielsweise Platin. Im Übrigen besteht die Kathode aus einem metallisierten Substrat.

**[0069]** Die bevorzugten Formulierungen von Bädern gemäß der vorliegenden Erfindung können in nicht einschränkender Weise beschrieben werden durch die allgemeine Zusammensetzung, gemäß welcher die Konzentrationen von Metallderivaten (Palladium und eventuell Legierungsmetalle) sich auf das Metall beziehen und in denen das Palladium vorteilhafterweise in Form einer Verbindung aus Palladiumsulfat und Ethylendiamin mit Molverhältnissen [SO<sub>4</sub>]:[Pd] zwischen 0,9 und 1,15 und [Ethylendiamin]:[Pd] = 0,8 bis 1,2, eingebracht werden:

– Palladium	1 bis 100 g/l
– Legierungsmetall, ausgewählt aus Ni, Co, Fe, In, Au, Ag oder Sn	0 bis 60 g/l
– Ethylendiamin	2 bis 200 ml/l
– 3-(3-Pyridyl)acrylsäure oder 3-(3-Chinoly)acrylsäure	0,01 bis 3 g/l
– Natriumsulfat	> 20 g/l

Die Betriebsbedingungen sind vorteilhafterweise wie folgt:

– pH	3 bis 5
– Temperatur	10 bis 75°C
– Rühren	Mäßig bis sehr kräftig
– Stromdichte	0,5 bis 150 A/dm <sup>2</sup>
– Anode	platinierteres Titan

#### BEISPIELE

**[0070]** In den Beispielen sind die Konzentrationen von Palladium und Legierungsmetallen auf das Metall bezogen.

**[0071]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen die guten Leistungen der Bäder der Erfindung.

**[0072]** a) In allen diesen Beispielen wird das zu metallisierende Substrat je nach Art des Metall durch ein geeignetes Verfahren hergestellt. Beispielsweise werden kupferhaltige Substrate oder Nickelsubstrate vorher elektrolytisch entfettet, nach Spülen mit Wasser wird das Substrat in zu 5 – 20 Vol.-% verdünnter Schwefelsäure depassiviert, das Substrat wird mit entionisiertem Wasser gespült, bevor es in einen der Elektrolyten der Erfindung eingetaucht wird.

**[0073]** Fakultativ können bestimmte Zusätze hinzugefügt werden. Folglich:

- Als Leitsalz kann Natriumsulfat aber auch Kaliumsulfat oder Gemische aus diesen zwei Salzen verwendet werden.
- Ein Puffer aus Essigsäure, Zitronensäure, Borsäure oder irgendeines anderen Puffersystems, das im pH-Bereich wirksam ist, kann zur pH-Stabilisierung des Bades verwendet werden.
- Ein Netzmittel kann hinzugefügt werden, um Poren zu vermeiden, die durch die Freisetzung von Wasserstoff auf den Werkstücken verursacht werden. Ein kationisches oder nicht kationisches Netzmittel kann geeignet sein, beispielsweise können Cetyltrimethylammoniumiodid oder -bromid in sehr geringen Mengen verwendet werden.
- Ein Mittel zur Reduzierung innerer Spannungen kann für dekorative Anwendungen hinzugefügt werden, in bestimmten Fällen können sehr geringe Mengen Natriumsaccharinat hinzugefügt werden.

**[0074]** b) Die Anpassung der Palladiumkonzentration erfolgt durch Hinzufügen einer Verbindung, im Folgenden durch A gekennzeichnet, gemäß dem folgenden Verfahren:

- Rohmaterial: eine saure Lösung Palladiumnitratlösung.
- Hinzufügen von Schwefelsäure im Molverhältnis  $[H_2SO_4]/[Palladium] = 1,0$  bis 1,7
- Destillieren eines Gemischs aus Wasser und Salpetersäure
- Trockenverdampfung
- Wiederauflösen des Palladiumsulfats in Wasser
- Hinzufügen einer verdünnten Ethylendiaminlösung im Molverhältnis  $[Ethylendiamin]:[Palladium]=0,8$  bis 1,2
- Reaktionszeit unter Rühren bei Umgebungstemperatur ( $> 12$  h)
- Filtern, Trocknen

**[0075]** Das gelbliche Salz aus Palladiumsulfat und Ethylendiamin enthält ungefähr 31 bis 41 Palladium und weist ein Molverhältnis von  $[SO_4]:[Pd] = 0,9$  bis 1,15 und  $[Ethylendiamin]:[Pd] = 0,8$  bis 1,2 auf, im Folgenden durch A bezeichnet.

**[0076]** Dieses Verfahren, Palladium zum Elektrolyt hinzuzufügen, kann für das erste Ansetzen des Bades und für die Palladiumanpassungen während der Wirkung eingesetzt werden.

#### BEISPIEL 1: Hochgeschwindigkeits-Palladiumbad

– Palladium (eingebracht in Form der Verbindung A)	17 bis 23 g/l
– Nickel (in Form von Sulfat)	0,2 bis 0,5 g/l
– Ethylendiamin	55 bis 75 ml/l
– Trans 3-(3-Pyridyl)acrylsäure	0,22 bis 0,38 g/l
– Natriumsulfat	20 bis 50 g/l

#### Betriebsbedingungen:

– pH (Schwefelsäure/Natriumhydroxid)	3,5 bis 4,5
– Temperatur	40 bis 75°C
– Rühren	Kräftig bis sehr kräftig
– Stromdichte	5 bis 42 A/dm <sup>2</sup>
– Anode	Platiniertes Titan

**[0077]** Dieses Bad, in dem das Nickel nur als Glanzmittel dient, scheidet Palladium zu mehr als 99,9 % ab, die Abscheidung ist spiegelglänzend, weiß, leitfähig mit einer geringen Resistivität, einer geringen Porosität und einer guten Korrosionsbeständigkeit.



## BEISPIEL 2: Palladium-Nickel-Hochgeschwindigkeitsbad

– Palladium (eingebracht in Form der Verbindung A)	17 bis 23 g/l
– Nickel (in Form von Sulfat)	9,0 bis 13,0 g/l
– Ethylendiamin	55 bis 75 ml/l
– Trans 3-(3-Pyridyl)acrylsäure	0,22 bis 0,38 g/l
– Natriumsulfat	20 bis 50 g/l

## Betriebsbedingungen:

– pH (Schwefelsäure/Natriumhydroxid)	3,5 bis 4,5
– Temperatur	60 bis 75°C
– Rühren	Kräftig bis sehr kräftig
– Stromdichte	21 bis 56 A/dm <sup>2</sup>
– Anode	Platiniertes Titan

Die mittleren Ergebnisse sind wie folgt:

– Abscheidegeschwindigkeit bei 70°C und 28 A/dm <sup>2</sup>	1 µm in 10 Sekunden
– Abscheidegeschwindigkeit bei 70°C und 242A/dm <sup>2</sup>	1 µm in 7 Sekunden
– Abscheidegeschwindigkeit bei 70°C und 56 A/dm <sup>2</sup>	1 µm in 5 Sekunden
– Kathodenertrag bei 70°C und 56 A/dm <sup>2</sup>	87,2 %

**[0078]** Dieses Bad scheidet die Legierung Palladium 80 % – Nickel 20 % ab. Die Abscheidung von 0,1 bis 6 µm ist spiegelglänzend, leitfähig, mit einem geringen Berührungswiderstand, einer Vickers-Härte von 390 HV unter 100 gf (gemessen nach der Norm ISO 4516 (1980)). Die Abscheidungen, kontrolliert nach der Norm ISO 4524/3 (85) sind nicht porös, sie haben eine gute Korrosionsbeständigkeit und sind für eine Dicke von 0,5 bis 6 konform mit dem so genannten „CASS TEST“, definiert durch die Norm ISO 9 227 (1990). Im Übrigen weisen Sie eine gute Reibfestigkeit auf und bestehen den so genannten „BRITISH TELECOM“-Test positiv.

## BEISPIEL 3: Palladium-Kobalt-Hochgeschwindigkeitsbad

– Palladium (eingebracht in Form der Verbindung A)	17 bis 23 g/l
– Kobalt (in Form von Sulfat)	6,0 bis 9,0 g/l
– Ethylendiamin	55 bis 75 ml/l
– Trans 3-(3-Pyridyl)acrylsäure	0,22 bis 0,38 g/l
– Natriumsulfat	20 bis 50 g/l

## Betriebsbedingungen:

– pH (Schwefelsäure/Natriumhydroxid)	3,5 bis 4,5
– Temperatur	60 bis 75°C
– Rühren	Kräftig bis sehr kräftig
– Stromdichte	21 bis 56 A/dm <sup>2</sup>
– Anode	Platiniertes Titan

**[0079]** Dieses Bad scheidet die Legierung Palladium 75 % – Kobalt 25 % ab, die Abscheidung von 0,1 bis 6 µm ist spiegelglänzend, leitfähig, mit einem geringen Berührungswiderstand, hart. Die Abscheidungen sind nicht porös, sie weisen eine gute Korrosionsbeständigkeit und Reibfestigkeit auf.

## BEISPIEL 4: Dekoratives Palladiumbad

– Palladium (eingebracht in Form der Verbindung A)	17 bis 23 g/l
– Nickel (in Form von Sulfat)	(vorz.w.0,01 bis 0,38 g/l)
– Ethylendiamin	55 bis 75 ml/l
– Trans 3-(3-Pyridyl)acrylsäure	0,10 bis 0,38 g/l
– Natriumsulfat	20 bis 50 g/l

## Betriebsbedingungen:

– pH (Schwefelsäure/Natriumhydroxid)	3,5 bis 4,5
– Temperatur	30 bis 75°C
– Rühren	Mäßig
– Stromdichte	0,5 bis 5 A/dm <sup>2</sup>
– Anode	Platinisiertes Titan

**[0080]** Dieses Bad, in dem Nickel nur als Glanzmittel dient, scheidet Palladium mit > 99,9 % Reinheit aus. Die Abscheidung von 0,2 bis 6 µm ist spiegelglänzend, weiß, leitfähig, frei von Rissen. Die Abscheidungen sind nicht porös, sie haben eine gute Korrosionsbeständigkeit und Reibfestigkeit.

## BEISPIEL 5: Dekoratives Palladium-Nickel-Bad

– Palladium (eingebracht in Form der Verbindung A)	6 bis 9 g/l
– Nickel (in Form von Sulfat)	18,0 bis 22,0 g/l
– Ethylendiamin	55 bis 75 ml/l
– Trans 3-(3-Pyridyl)acrylsäure	0,02 bis 0,15 g/l
– Natriumsulfat	20 bis 50 g/l

## Betriebsbedingungen:

– pH (Schwefelsäure/Natriumhydroxid)	3,5 bis 4,5
– Temperatur	55 bis 75°C
– Rühren	Mäßig
– Stromdichte	1 bis 5 A/dm <sup>2</sup>
– Anode	Platinisiertes Titan

**[0081]** Dieses Bad scheidet die Legierung Palladium 80 % – Nickel 20 % ab. Die Abscheidung von 0,2 bis 6 µm ist spiegelglänzend, weiß, leitfähig, frei von Rissen. Die Abscheidungen sind nicht porös, sie weisen eine gute Korrosionsbeständigkeit und Reibfestigkeit auf.

## BEISPIEL 6: Dekoratives Palladium-Kobalt-Bad

– Palladium (eingebracht in Form der Verbindung A)	10 bis 14 g/l
– Kobalt (in Form von Sulfat)	7,5 bis 8,5 g/l
– Ethylendiamin	55 bis 75 ml/l
– Trans 3-(3-Pyridyl)acrylsäure	0,02 bis 0,15 g/l
– Natriumsulfat	20 bis 50 g/l

## Betriebsbedingungen:

– pH (Schwefelsäure/Natriumhydroxid)	3,5 bis 4,5
– Temperatur	20 bis 45°C
– Rühren	Mäßig
– Stromdichte	1 bis 8 A/dm <sup>2</sup>
– Anode	Platinisiertes Titan

**[0082]** Dieses Bad scheidet die Legierung Palladium 70 % – Kobalt 30 % zur dekorativen Anwendung ab, die Abscheidung von 0,2 bis 6 µm ist spiegelglänzend, leitfähig, frei von Rissen. Die Abscheidungen sind nicht porös, sie weisen eine gute Korrosionsbeständigkeit und Reibfestigkeit auf.

## Patentansprüche

1. Wässriges Elektrolytbad mit saurem pH-Wert zur elektrochemischen Abscheidung von Palladium oder dessen Legierungen, mit einer Palladiumverbindung und, auf Wunsch, wenigstens einer Verbindung eines Sekundärmetalls, das in Form einer Legierung zusammen mit dem Palladium abgeschieden werden soll, und weiterhin mit Ethylendiamin als Komplexbildner des Palladium und einem organischen Glanzmittel, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Glanzmittel 3-(3-Pyridyl)acrylsäure, 3-(3-Chinoly)acrylsäure oder eines ihrer Salze, vorzugsweise eines ihrer Alkalisalze ist.

2. Elektrolytbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ein pH-Wert zwischen 3 und 5 liegt.
3. Elektrolytbad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens ein Metall enthält, das als mineralisches Glanzmittel wirkt.
4. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 100 g/l Palladium enthält.
5. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens ein Sekundärmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Kobalt, Eisen, Indium, Gold, Silber und Zinn, in einer Konzentration zwischen 0,1 und 60 g/l enthält.
6. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es 2 bis 200 ml/l Ethylendiamin enthält.
7. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,01 bis 3 g/l 3-(3-Pyridyl)acrylsäure oder 3-(3-Chinoly)acrylsäure oder eines ihrer Salze enthält.
8. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens 20 g/l wenigstens eines Leitsalzes enthält.
9. Elektrolytbad nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Leitsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumsulfat, Kaliumsulfat und deren Mischungen.
10. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Puffer zur Stabilisierung des pH-Wertes enthält, wobei der Puffer vorzugsweise vom Typ Essigsäure, Zitronensäure, Borsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Phtalsäure, Acrylsäure, Weinsäure, Oxalsäure oder Bernsteinsäure ist.
11. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens ein Netzmittel, vorzugsweise Cetyltrimethylammoniumbromid oder -iodid enthält.
12. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Additiv zur Reduzierung der inneren Spannungen des Niederschlags, vorzugsweise Natriumsaccharinat enthält.
13. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Palladium in Sulfatform eingebracht wird.
14. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Palladium in Form eines festen Salzes aus Palladiumsulfat und Ethylendiamin eingebracht wird, welches 31 bis 41 % Palladium enthält und bei dem das Molverhältnis  $[\text{SO}_4] : [\text{Pd}]$  zwischen 0,9 und 1,15 und das Verhältnis  $[\text{Ethylendiamin}] : [\text{Pd}]$  zwischen 0,8 und 1,2 liegt.
15. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens ein Sekundärmetall enthält, das in Form von Sulfat, Carbonat, Hydroxid, oder einer Mischung aus diesen Verbindungen in das Bad eingebracht wird.
16. Verfahren zur Elektroabscheidung von Palladium oder einer Palladiumlegierung, dadurch gekennzeichnet, dass es die Elektrolyse eines Elektrolytbades, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert ist, unter Einsatz von Stromdichten zwischen 0,5 und 150 A/dm<sup>2</sup> umfasst.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse unter Verwendung nicht löslicher Anoden, vorzugsweise aus platinisiertem Titan, aus mit Iridiumoxid überzogenem Platin oder aus einem Edelmetall wie beispielsweise Platin, und eines metallisierten, als Kathode angeordneten Substrats durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen