

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 84112868.9

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 D 3/52**

⑱ Anmeldetag: 25.10.84

③① Priorität: 29.12.83 DE 3347384

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.07.85 Patentblatt 85/30

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH FR GB LI NL SE

⑦① Anmelder: INOVAN-Stroebe GmbH & Co. KG
Industriestrasse 44
D-7534 Birkenfeld(DE)

⑦② Erfinder: Schneider, Thomas
Lönsweg 6
D-7537 Remchingen 3(DE)

⑦④ Vertreter: Trappenberg, Hans
Wendtstrasse 1
D-7500 Karlsruhe 21(DE)

⑥④ **Palladiumbad.**

⑥⑦ Glänzende, hochduktile riß- und porenfreie Palladiumschichten konnten mit den bisher bekannten Palladiumbädern kaum, zumindest nicht unter wirtschaftlichen Bedingungen, hergestellt werden.

Die Erfindung gibt ein Palladiumbad an, das mit hoher Grenzstromdichte, also mit hohem Wirkungsgrad, glänzende, hochduktile riß und porenfreie Palladiumschichten, praktisch wartungsfrei, abscheidet, das gekennzeichnet ist durch die Beifügung von Pyridin oder eines Pyridinderivates als Komplexbildner.

- 1 -

INOVAN-Stroebe GmbH & Co. KG
Industriestr. 44, 7534 Birkenfeld

Palladiumbad

Die Erfindung betrifft ein Bad zum schnellen galvanischen Abcheiden von glänzenden, hochduktilen, riß- und porenfreien Palladiumschichten, das Palladium in Form eines Palladiumsalzes enthält.

Palladiumschichten werden sowohl zum dekorativen als auch zum technischen Einsatz benötigt. Im technischen Einsatz wird es insbesondere als Substitut für Gold eingesetzt. Im dekorativen Einsatz kann zwar noch eine geringfügige Riß- oder Porenbildung in Kauf genommen werden, jedoch nicht im technischen Einsatz. Hier müssen die Palladiumschichten absolut riß- und porenfrei und im allgemeinen auch hochduktil sein, um den an diese Palladiumschichten gestellten Forderungen zu genügen.

Bei Palladiumbädern kann man unterscheiden:

- a) Bäder auf Sulfatbasis, die auch mit löslichen Palladiumanoden betrieben werden,
- b) alkalische Bäder auf der Basis des Palladiumhydroxokomplexes,
- c) Bäder auf Chloridbasis oder auf der Basis der Nitratbeziehungsweise Nitritkomplexe in neutralem oder ammoniakalischem Medium.

Die Palladiumbäder auf Sulfatbasis sind fast durchweg aggressiv und greifen eine Reihe von Grundmetallen an. Auch wird durch diese Aggressivität eine schnelle Verunreinigung durch Fremdmetail-Ionen herbeigeführt. Da sie zudem meistens pulvrige Niederschläge abscheiden, genügen diese bekannten Palladiumbäder nur untergeordneten Anforderungen.

Auch die unter b) angeführten alkalischen Bäder ergeben nur unvollkommene Niederschläge mit mehr oder weniger starken Poren, die auch nur in verhältnismäßig dünnen Schichten glänzend sind.

Die zur letzten Gruppe zählenden Palladiumbäder werden in der Praxis bevorzugt, wobei als unlösliches Anodenmaterial im allgemeinen Platin oder platinisiertes Titan zum Einsatz kommt. Der verhältnismäßig guten Ausbeute derartiger Bäder stehen jedoch die Nachteile gegenüber, daß kaum porösfreie Überzüge zu erzielen sind, daß das ständig verdampfende Ammoniak unangenehme Betriebsbedingungen schafft und umfangreiche Absaugvorrichtungen erfordert, und daß auch der pH-Wert solcher Bäder instabil ist und daher nur sehr schwierig konstant gehalten werden kann.

Um trotzdem porenfreie Überzüge zu erzielen ist es auch schon bekanntgeworden, zum Abscheiden von Palladiumüberzügen eine wäßrige neutrale oder alkalische Lösung mit einer Palladiumverbindung und einem Ammoniumsalz einer schwachen organischen Säure, die keine unlösliche Verbindung mit der Palladiumverbindung bildet, zu verwenden. So ist bereits ein Bad zum Abscheiden von zähen Palladiumüberzügen auf elektrischen Kontakten bekanntgeworden, das Palladium in Form eines Stickstoff enthaltenden Komplexes enthält, wobei der Komplex aus einer wäßrigen alkalisch-ammoniakalischen Lösung von Tetramin-Palladium-Bromid besteht. Obwohl hierdurch eine Verbesserung erreicht werden konnte, gelingt es auch damit nicht, dicke, vollkommen porenfreie Überzüge mit Palladium zu erzielen; außerdem bleibt nach wie vor die Notwendigkeit des Absaugens der Ammoniakdämpfe bestehen.

Festzustellen ist auch, daß infolge der Wasserstoffaufnahme des Palladiums bei der kathodischen Abscheidung aus den bekannten Bädern trotz geringer Stromausbeute, also mit niedriger Grenzstromdichte, die Duktilität im allgemeinen unter der Anforderung verbleibt und auch die innere Spannung der Niederschläge verhältnismäßig hoch ist.

Die Erfindung gibt ein Palladiumbad an, das schnell, also mit hoher Grenzstromdichte, die zu fordernden glänzenden, hochduktilen, riß- und porenfreien Palladiumschichten abscheidet. Dies gelingt in erfindungsgemäßer Weise durch die Beifügung von Pyridin oder einem Pyridinderivats als Komplexbildner.

Wie beim Einsatz des erfindungsgemäßen Bades festgestellt werden konnte, ergeben sich bei hoher Stromausbeute und demgemäß hoher Grenzstromdichte entsprechend schnelle Abscheidungen tatsächlich glänzende, hochduktilen, riß- und porenfreie Palladiumschichten, wobei der Glanz auch noch bei dicken Schichten erhalten bleibt. Es treten keine un-

angenehmen Begleiterscheinungen auf, insbesondere wenn bei Pyridinzugabe eine gut wirkende Absaugung vorgesehen wird, wie beispielsweise bei den Bädern mit ammoniakalischem Medium. Außerdem ist die Härte des Niederschlags einstellbar etwa zwischen einer Härte von 100 bis 500 HV. Bemerkenswert ist, daß auch die weichen Niederschläge trotzdem äußerst abriebfest sind.

Besonders gute Ergebnisse lassen sich dann erzielen, wenn die Seitengruppe des Pyridinderivats in 3er-Position steht. Bevorzugt wird hierbei Pyridilelessigsäure zugegeben.

Für spezielle Bedingungen empfiehlt es sich, dem Bad noch sekundäre Komplexbildner und organische Puffersysteme beizufügen. Recht gut bewährt hierzu hat sich di-Ammoniumhydrogenphosphat, das außerdem noch ein gutes Puffer-/Leitsalzesystem darstellt. Ähnlich kann auch Kalium-natrium-tartrat eingesetzt werden. Als organische Puffersysteme haben sich Salze organischer Polyhydroxysäuren, wie beispielsweise Gluconsäure-Natrium-Salz, bewährt. Selbstverständlich können diese organischen Puffersysteme auch gleichzeitig Komplexbildner für Palladium sein, ähnlich wie beispielsweise $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Zur Modifizierung der mechanischen Niederschlagseigenschaften, insbesondere zur Einstellung der gewünschten Härte, können dem Bad weiterhin geeignete schwefelhaltige Zusätze zugegeben werden. Nach der Erfindung werden diese schwefelhaltigen Zusätze zweckmäßigerweise in Form organischer Schwefelverbindungen beigelegt, insbesondere als Sulfonsäure, als Sulfonat oder als Sulfonamid.

Beispiel

Ansatz: 20...60 g/l K-Na-tartrat
 10...50 g/l $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$
 2...19 g/l Polyoxisäure
 10...40 g/l Pyridinessigsäure
 10...20 g/l Pd^{2+}

pH = 12

Temperatur = 10...50 °C

$i = 0,5 - 3 \text{ A/dm}^2$ im Standbad

= 95 - 100 %

$t = 0,5 - 1 \text{ } \mu\text{m/min}$ (Standbad)

Niederschlag: Rißfrei und glänzend.

Die Rißfreiheit bleibt auch nach dem
Wärmetest (Erwärmung auf 150 °C über
60 min, danach abschrecken in kaltem
Wasser) erhalten.

Außerordentlich erwähnenswert ist, daß die Haftung der
Schicht, insbesondere auf Nickel und auf Buntmetallen, sehr
gut ist.

- 1 -

INOVAN-Stroebe GmbH & Co. KG
Industriestr. 44, 7534 Birkenfeld

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Bad zum schnellen galvanischen Abscheiden von glänzenden, hochduktilen, riß- und porenfreien Palladiumschichten, das Palladium in Form eines Palladiumsalzes enthält, gekennzeichnet durch die Beifügung von Pyridin oder einem Pyridinderivat als Komplexbildner.

2. Bad nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Seitengruppe des Pyridinderivates in 3er-Position
steht.
3. Bad nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Pyridin als Pyridilelessigsäure zugegeben wird.
4. Bad nach einem oder mehreren
der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß weitere sekundäre Komplexbildner und organische Puffer-
systeme beigelegt werden.
5. Bad nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß als sekundärer Komplexbildner di-Ammoniumhydrogen-
phosphat beigelegt wird.
6. Bad nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß als sekundärer Komplexbildner Kalium-natrium-tartrat
beigelegt wird.
7. Bad nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß als organischer Puffer Polyhydroxysäure beigelegt wird.
8. Bad nach einem oder mehreren
der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß neben den Komplexbildnern organische Schwefelverbindun-
gen, insbesondere Sulfonsäuren, Sulfonate und Sulfonamide
beigelegt werden.

9. Bad nach einem oder mehreren
der vorhergehenden Ansprüche,
gekennzeichnet durch

20...60 g/l K-Na-tartrat, 10...50 g/l $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$, 2...19
g/l Polyoxisäure, 10...40 g/l Pyridinessigsäure, 10...20
g/l Pd^{2+} , pH = 7-12, Temperatur = 10...50 °C, $i = 0,5 - 3$
A/dm² im Standbad



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	DE-A-3 307 174 (TECHNIC) * Insgesamt *	1-4	C 25 D 3/52
X	--- US-A-3 972 787 (NOBEL) * Lösung Nr. 5; Ansprüche *	1,2,4 5	
X	--- FR-A-2 364 980 (SOC. CONTINENTALE PARKER) * Seite 5; Ansprüche *	1,2,4 7,8	
A	--- US-A-3 285 754 (HOPKIN) * Spalte 3, Zeilen 20-25 *	4,6	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D 3/50
			C 25 D 3/52
			C 25 D 3/56
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-03-1985	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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			