

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 161 343
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84115540.1

51

Int. Cl.⁴: **C 23 C 18/36**

22 Anmeldetag: 15.12.84

30

Priorität: 28.03.84 DE 3411980

71

Anmelder: **SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin und Bergkamen, Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 (DE)**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.11.85
Patentblatt 85/47

84

Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB**

72

Erfinder: **Linka, Gerd, Dr., Schwatlostrasse 12, D-1000 Berlin 45 (DE)**

54

Wässriges, stabiles Bad zur chemischen Abscheidung von Kobalt-Phosphor-, Nickel-Phosphor- und Kobalt-Nickel-Phosphor-Legierungen.

57

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Bad zur chemischen Abscheidung von Kobalt-Phosphor-, Nickel-Phosphor- und/oder Kobalt-Nickel-Phosphor-Legierungen von hoher Qualität, enthaltend Kobaltsalz und/oder Nickelsalz, Hypophosphit sowie gegebenenfalls Komplexbildner und pH-regulierende Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz als Hypophosphit vorliegt, sowie ein Verfahren unter Verwendung dieses Bades.

EP 0 161 343 A1

5 Die Erfindung betrifft ein wäßriges, stabiles Bad zur chemischen Abscheidung von Kobalt-Phosphor-, Nickel-Phosphor- und Kobalt-Nickel-Phosphor-Legierungen gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur chemischen Abscheidung dieser Legierungen gemäß Oberbegriff des Anspruchs 7.

10 Wäßrige Bäder zur chemischen Abscheidung der eingangs genannten Legierungen unter Verwendung von Kobalt- und Nickelsalzen, vorwiegend deren Sulfate oder Chloride, und von Alkalihypophosphiten als Reduktionsmittel sind allgemein bekannt.

10 Da beim Abscheidungsvorgang Metallionen und Reduktionsmittel ständig verbraucht werden, ist eine ständige Ergänzung der Bäder mit Metallsalz und Alkalihypophosphit erforderlich.

15 Das führt zwangsläufig zu einer Anreicherung der aus den Anionen des Metallsalzes und den Kationen des Reduktionsmittels gebildeten Salze, wodurch die Lebensdauer der Bäder erheblich eingeschränkt wird.

20 Ein weiterer Nachteil ist die mangelnde Qualität der hieraus abgeschiedenen Überzüge, indem technologisch so wichtige Eigenschaften wie Haftfestigkeit, Dehnbarkeit beziehungsweise Duktilität, Eigenspannung, Härte, Verschleißbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit nachteilig beeinflusst werden.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Bades und eines Verfahrens der eingangs bezeichneten Art mit drastisch verlängerter Lebensdauer des Bades und überragender Qualität der daraus abgeschiedenen Überzüge.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand gelöst.

30 Aus dem erfindungsgemäßen Bad können überraschenderweise auch aus stark gealterten Bädern Legierungen von höchster Qualität abgeschieden werden, was mit den bekannten Bädern nicht möglich ist.

35 Die Qualität der erfindungsgemäß abgeschiedenen Legierungen entspricht über das gesamte Badalter derjenigen, die sonst nur aus neu angesetzten Bädern erreicht wird.

Das erfindungsgemäße Bad ermöglicht daher insbesondere die Herstellung korrosionsbeständiger Überzüge über eine bisher unerreichte Lebensdauer des Bades, was technologisch einen bedeutenden Fortschritt darstellt.

- 5 Als erfindungsgemäß zu verwendende Metallsalze können Kobalthypophosphit und/oder Nickelhypophosphit eingesetzt werden, und zwar in Badkonzentrationen vorzugsweise von 10^{-2} Mol/Liter bis 1 Mol/Liter.
Die Dosierung zum Bad kann entweder in fester oder flüssiger Form erfolgen.

- 10 Das erfindungsgemäß zu verwendende Nickelhypophosphit läßt sich zum Beispiel als grünes Salz $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ isolieren, wenn gesättigte wäßrige Lösungen von Nickelsulfat und Natriumhypophosphit zusammengegeben werden. Hierbei verbleibt das leichter lösliche Natriumsulfat in Lösung.

- 15 Erfolgt die Dosierung in flüssiger Form, so brauchen die erfindungsgemäß zu verwendenden Salze nach ihrer Herstellung nicht isoliert zu werden. Beispielsweise läßt sich Kobalthypophosphit durch Zugabe von Bariumhypophosphit zu Kobaltsulfat in wäßriger Lösung herstellen.

- 20 Werden Kobalt-Nickel-Phosphor-Legierungen abgeschieden, so können die erfindungsgemäß zu verwendenden Metallsalze Kobalt- und Nickelhypophosphit je nach gewünschter Legierungszusammensetzung in jedem beliebigen Verhältnis variiert werden. So können aus einer erfindungsgemäßen Bad, das 21 g/Liter
25 Kobalthypophosphit und 22 g/Liter Nickelhypophosphit enthält, Legierungen mit ca. 35 Gew.% Kobalt abgeschieden werden.

- Soll die Abscheidungsgeschwindigkeit oder die Legierungszusammensetzung verändert werden, so kann zusätzlich Kobalt- oder Nickelmetall zum Beispiel
30 in Form von Carbonaten oder Hydroxiden eingesetzt werden. Außerdem können dem erfindungsgemäßen Bad zusätzliche Reduktionsmittel wie beispielsweise Diethylaminoboran, Dimethylaminoboran, Natriumborhydrid, Ammoniumhypophosphit, hypophosphorige Säure oder Hydrazin zugegeben werden.

- 35 So hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das molare Verhältnis von Metall : Hypophosphit etwa 1:1,5 bis 1:4 beträgt. Hier kann zweckmäßigerweise Hypophosphit in Form von Ammoniumhypophosphit oder

hypophosphoriger Säure ergänzt werden oder, falls eine geringe Aufsaugung toleriert wird, in Form von Natriumhypophosphit.

5 Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Bades soll bei der Abscheidung von Nickel-Phosphor-Legierungen größer als 4, bei der Abscheidung von Kobalt-Phosphor-beziehungsweise Nickel-Kobalt-Phosphor-Legierungen größer als 7 sein.

10 Der pH-Wert wird durch Zusatz üblicher pH-regulierender Stoffe oder Stoffgemische auf dem gewünschten Wert gehalten.

Das Bad wird bei Temperaturen von 5°C bis zum Siedepunkt, vorzugsweise von 20°C bis 90°C betrieben.

15 Als Komplexbildner eignen sich insbesondere α -Alanin, Äpfelsäure, Aminobernsteinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, EDTA, Glutaminsäure, Glycin, Glykolsäure, Iminodiessigsäure, Iminotriessigsäure, Milchsäure und Weinsäure sowie Derivate und Mischungen von diesen.

20 Sofern gewünscht kann das Bad zusätzlich an sich bekannte Stabilisatoren sowie Netzmittel enthalten.

Die Grundzusammensetzung des erfindungsgemäßen Bades ist wie folgt:

Metallsalz	10^{-3} Mol/Liter bis zur Sättigung
25 Komplexbildner	10^{-3} Mol/Liter bis 1 Mol/Liter

Das erfindungsgemäße Bad eignet sich für die Voll- und Partiell-Metallisierung von Leitern und Nichtleitern nach entsprechender üblicher Vorbehandlung. Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Herstellung korrosionsbeständiger
30 Überzüge.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

35

5 BEISPIEL 1

Kobalthypophosphit $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 g/Liter

10 Tri-natriumcitrat-2-hydrat 60 g/Liter

NaOH

pH = 10

15 Temperatur 90° C

Aus diesem Bad wurden Kobalt-Phosphor-Legierungen mit 4 Gew.-% Phosphor
abgeschieden. Die Abscheidungsgeschwindigkeit betrug 2 $\mu\text{m}/\text{h}$.

20

25

30

-6-

35

BEISPIEL 2

	Nickelhypophosphit $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 g/Liter
5	Ammoniumhypophosphit	10 g/Liter
	Äpfelsäure	25 g/Liter
	Ammoniak	

10 pH = 5

Temperatur 80° C

Abscheidungsgeschwindigkeit 14 µm/h

15 Aus diesem Bad wurden Nickel-Phosphor-Legierungen mit 10 Gew.-% Phosphor abgeschieden. Die Überzüge zeigten schwache Druckspannungen von 20 N U/mm² auch nach einer Lebensdauer von 70 g/Liter abgeschiedenes und ergänztes Nickel. Die Korrosionsbeständigkeit war > 10 Runden Kesternich-Test SWF 2,0 S DIN 50 016.

20

Unter analogen Bedingungen aus einem konventionellen Bad abgeschiedene Legierungen zeigten demgegenüber bereits nach einer Lebensdauer von 30 g/Liter abgeschiedenes und ergänztes Nickel hohe Zugspannungen und schlechte

25 Korrosionsbeständigkeit (< 2 Runden Kesternich-Test).

30

35

BEISPIEL 3

5	Kobalthypophosphit	20 g/Liter
	Nickelhypophosphit	10 g/Liter
	Ammoniumhypophosphit	5 g/Liter
10	Citronensäure	60 g/Liter
	Ammoniak	

pH = 8

15 Temperatur 85° C

Dieses Bad scheidet mit einer Geschwindigkeit von ca. 4 µm/h harte Ni-Co-P-Legierungen ab, die besonders als Verschleißschutz geeignet sind. Die Überzüge besitzen eine Mikro-Vickers-Härte von etwa 800 HV 0,1 und eine Bruchelongation von etwa 0,3 %.

20

25

30

-8-

35

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5 1. Wäßriges, stabiles Bad zur chemischen Abscheidung von Kobalt-Phosphor-, Nickel-Phosphor und/oder Kobalt-Nickel-Phosphor-Legierungen von hoher Qualität, enthaltend Kobaltsalz und/oder Nickelsalz, Hypophosphit sowie gegebenenfalls Komplexbildner und pH-regulierende Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz als Hypophosphit vorliegt.
- 10 2. Wäßriges, stabiles Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Kobaltpophosphit als Metallsalz enthält.
- 15 3. Wäßriges, stabiles Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Nickelhypophosphit als Metallsalz enthält.
- 20 4. Wäßriges, stabiles Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die Metallsalze in Konzentrationen von 10^{-3} Mol/Liter bis zur Sättigung, vorzugsweise von 10^{-2} Mol/Liter bis 1 Mol/Liter, enthält.
- 25 5. Wäßriges, stabiles Bad gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen pH-Wert größer als 4 für das Nickelbad.
6. Wäßriges, stabiles Bad gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen pH-Wert größer als 7 für das Kobaltbad und das Kobalt-Nickel-Bad.
- 30 7. Verfahren zur chemischen Abscheidung von Kobalt-Phosphor-, Nickel-Phosphor- und Kobalt-Nickel-Phosphor-Legierungen mit schwachen Druckspannungen und hoher Korrosionsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß Bäder gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 bei Temperaturen von 5°C bis zum Siedepunkt, vorzugsweise von 20° bis 90°C , betrieben werden.

35

-2-

0161343



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 5540

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 76, 1972, Seite 218, Nr. 75581t, Columbus, Ohio, US; V.I. LATATUEV u.a.: "Feasibility of using nickel and cobalt hypophosphite for chemical coatings" & TR. ALTAI. POLITEKH. INST. 1970, No. 8, 77-80	1-5,7	C 23 C 18/36
X	<p style="text-align: center;">---</p> US-A-4 386 121 (McCREADY) * Spalte 2, Zeilen 53-64, 42-44; Spalte 3, Zeilen 26-34, 64-68 * <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3-5,7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-07-1985	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
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 : nichtschriftliche 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	