

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: **86402528.3**

(51) Int. Cl.: **C 23 C 18/34**

(22) Date de dépôt: **13.11.86**

(30) Priorité: **22.11.85 FR 8517339**

(43) Date de publication de la demande:  
**01.07.87 Bulletin 87/27**

(84) Etats contractants désignés **DE GB IT**

(71) Demandeur: **Office National d'Etudes et de Recherches  
Aerospatiales (O.N.E.R.A.)**  
**29 Avenue de la Division Leclerc**  
**F-92320 Châtillon-sous-Bagneux (FR)**

(72) Inventeur: **Josso, Pierre**  
**61 L'Aigle 44, rue d'Erevan**  
**F-92130 Issy les Moulineaux (FR)**

**Gossart, Isabelle**  
**16, rue du Général de Gaulle**  
**F-92290 Chatenay Malabry (FR)**

**Duret-Thual, Claude**  
**La Cappe - Genillac**  
**F-42800 Rive de Gier (FR)**

(74) Mandataire: **Plaçais, Jean-Yves et al**  
**Cabinet Netter 40, rue Vignon**  
**F-75009 Paris (FR)**

(54) **Bain à l'hydrazine pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, et procédé de fabrication d'un tel bain.**

(57) **Le bain contient comme source du métal à déposer le nickel-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde et/ou le cobalt-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde de formule  $M(NH_2-C_2H_4-NH_2)_3(OH)_2$ , dans laquelle M représente le nickel et/ou le cobalt, l'éthylènediamine jouant le rôle de complexant.**

ONERA Aff. 237

1

Bain à l'hydrazine pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, et procédé de fabrication d'un tel bain.

L'invention concerne le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt par réduction autocatalytique.

5 Tous les bains utilisés industriellement jusqu'à maintenant pour ce type de dépôt, qu'il s'agisse de bains acides ou de bains alcalins, utilisent un réducteur contenant du phosphore ou du bore sous forme d'un hypophosphite alcalin ou de dérivés hydrogénés du bore. En plus de  
10 ce réducteur, ils contiennent au moins un composé du métal ou des métaux à déposer, au moins un complexant de ce métal et au moins un stabilisant.

15 Les dépôts de nickel et/ou de cobalt obtenus à partir de ces bains ne sont pas purs. Ils contiennent en effet du phosphore ou du bore provenant du réducteur, ainsi que des éléments issus des stabilisants : soufre et/ou métaux lourds, par exemple thallium.

20 Le brevet N° 2 531 103 du Demandeur propose des bains permettant d'obtenir des dépôts exempts d'impuretés issues des stabilisants, et destinés notamment au traitement d'aubes de turbines pour les applications aéronautiques, ces impuretés étant très gênantes pour ces applications

et ne pouvant être éliminées par un traitement ultérieur.

5 Mais les dépôts obtenus contiennent encore du phosphore ou du bore provenant des réducteurs au phosphore ou au bore et ces impuretés sont gênantes pour les applications considérées; il est donc nécessaire de les éliminer après l'opération de dépôt.

10 Or, l'élimination du phosphore est très difficile et est même impossible dans certains cas. Quant au bore, il peut être enlevé, mais d'une façon incomplète, par un procédé décrit dans le brevet N° 2 278 794 du Demandeur.

15 Il existe donc un besoin de bains de dépôt chimique dont le réducteur ne contient ni phosphore ni bore, et conduisant à des dépôts exempts de ces impuretés.

20 L'hydrazine répond à ces conditions, son oxydation par les ions nickel ou cobalt conduisant exclusivement à la formation d'hydrogène et d'azote, qui se dégagent à l'état gazeux.

25 Des bains de dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt contenant comme réducteur l'hydrazine sont décrits dans un article de Dini et Coronado publié dans Plating Vo.54, p. 385 (1967), et dans le brevet des Etats-Unis N° 3 198 659.

30 Les bains décrits dans l'article nécessitent l'utilisation de produits de départ de très grande pureté et leur maintenance est extrêmement délicate, ce qui conduit à un coût trop élevé pour que puisse être envisagé un développement industriel du procédé.

35 Les bains décrits dans le brevet Etats-Unis N° 3 198 659, comme l'indique l'article qui s'y réfère, ne permettent que des dépôts extrêmement minces, d'une épaisseur de

de l'ordre du micron.

Un but de l'invention est de procurer des bains de dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt utilisables industriellement et permettant d'obtenir des dépôts très purs et d'épaisseur importante.

Un autre but est de procurer des bains à l'hydrazine pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt utilisables industriellement et conduisant à des dépôts d'épaisseur importante.

Pour résoudre ce problème, les inventeurs ont étudié les équilibres et les réactions chimiques intervenant dans les bains à l'hydrazine et ont abouti à la formulation des hypothèses exposées ci-après.

Les ions nickel et/ou cobalt sont complexés concurremment par l'hydrazine et par le complexant proprement dit du bain, le coefficient de partage entre l'hydrazine et le complexant étant déterminé par les constantes de dissociation des deux réactions de complexation.

Le dépôt du nickel ou du cobalt se fait uniquement par décharge du complexe hydrazine-cation métallique.

De nombreux ions, et en particulier les ions chlorure, sulfate et nitrate, ont un effet perturbateur sur la formation du complexe hydrazine-cation métallique et/ou sur l'activité catalytique du dépôt.

Ces considérations ont conduit les inventeurs sur la voie de la solution.

L'invention a pour objet un bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, comprenant un composé du métal (ou des métaux) à déposer, un réducteur, au moins un

complexant du métal et au moins un stabilisant.

Selon un aspect de l'invention, le bain est choisi pour que les anions qu'il contient ou qui sont produits lors  
5 de son utilisation soient à peu près exclusivement des ions hydroxyles.

Selon un autre aspect de l'invention, ledit composé,  
le réducteur et le complexant sont tels que leurs anions,  
10 ainsi que les anions produits lors de l'utilisation du bain, sont essentiellement des ions hydroxyles.

On supprime ainsi, au moins pour l'essentiel, la présence d'anions susceptibles d'avoir un effet néfaste sur l'action  
15 du réducteur et/ou sur l'activité catalytique du dépôt.

Selon un mode de réalisation préféré, le réducteur étant l'hydrazine, ledit composé est le nickel-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde et/ou le cobalt-II-tri-éthylènediamine) hydroxyde de formule  $M(\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{OH})_2$ , dans laquelle  
20 M représente le nickel et/ou le cobalt, et l'éthylènediamine joue le rôle du complexant.

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet un bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, comprenant  
25 un composé du métal (ou des métaux) à déposer, un réducteur constitué par l'hydrazine, un complexant du métal, et au moins un stabilisant, caractérisé en ce que ledit composé est le nickel-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde et/ou le cobalt-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde de  
30 formule  $M(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{OH})_2$ , dans laquelle M représente le nickel et/ou le cobalt, l'éthylènediamine jouant le rôle du complexant.

Le nickel (ou cobalt) II-tri(éthylènediamine) hydroxyde  
35 est parfaitement compatible avec l'hydrazine et leur utilisation conjointe permet un fonctionnement du bain pendant une durée pratiquement illimitée par addition

continue du composé métallique et du réducteur, la concentration en éthylènediamine n'intervenant pas dans le mécanisme de dépôt tant que ce corps est en excès, d'où il résulte la possibilité d'obtenir des dépôts très purs et épais.

Le bain selon l'invention est de préférence porté à un pH supérieur à 11 par un agent alcalinisant qui peut être l'hydroxyde de sodium.

Le bain selon l'invention permet l'inclusion dans le dépôt de particules, par exemple d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou d'yttrine  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , contenues dans le bain. Grâce à la régularité dans le temps des caractéristiques du bain, on obtient une répartition uniforme des particules dans l'épaisseur du dépôt.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un bain tel que décrit ci-dessus, dans lequel on prépare une solution alcaline de  $\text{M}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{OH})_2$ , dite solution-mère, et on y ajoute ensuite les stabilisants et l'hydrazine.

Une telle solution-mère, d'une stabilité parfaite, permet de réaliser des bains convenant à différentes applications par addition de stabilisants et éventuellement de particules appropriés.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après de quelques exemples de réalisation, et des illustrations annexées dans lesquelles les figures 1 à 6 sont des coupes micrographiques de dépôts chimiques obtenus par la mise en oeuvre de l'invention.

### Exemples 1 à 3.

Ces exemples sont relatifs à la préparation d'une solution-

mère propre à fournir un bain selon l'invention. Ils utilisent respectivement l'hydroxyde, le carbonate basique et l'oxalate du métal à déposer en tant que précurseur insoluble du composé métallique.

5

### Exemple 1.

On désigne par  $M^{2+}$  le cation métallique avec  $M = Ni$  et/ou  $Co$ . Le sel métallique initial est un sel pur pour galvanoplastie. Le choix de l'anion (désigné par  $A^-$ ) associé au cation est indifférent et laissé au choix de l'homme de métier (chlorure, sulfate ou autre).

10

On procède d'abord aux opérations classiques suivantes:

15

- mise en solution de  $MA_2$  et traitement pendant une heure au permanganate de potassium;

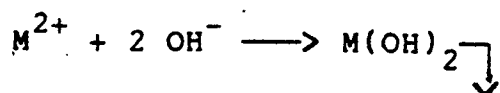
20

- traitement de la solution ainsi obtenue au charbon végétal activé pendant une heure et filtration dans l'heure suivante.

25

On obtient ainsi une solution de  $MA_2$  nettoyée et filtrée comme il est d'usage dans la technique. On opère alors comme suit :

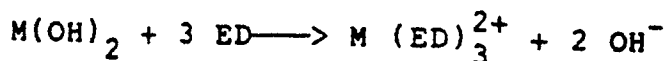
30



- décantation ou filtration pour récupérer le précipité,

35

- après lavage, traitement du précipité par l'éthylène-diamine (symbolisée par ED) anhydre en quantité supérieure de 10% à la quantité stoechiométrique :



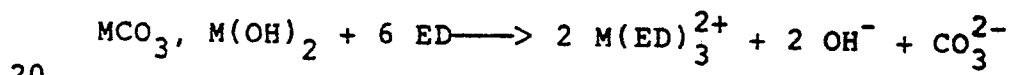
- réglage du pH au-dessus de 11 par addition d'hydroxyde de sodium.

5

La solution-mère est alors prête.

### Exemple 2

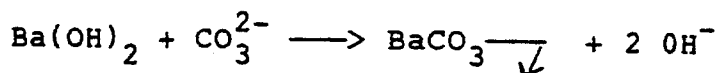
- 10 Le sel de départ est le carbonate basique de M, couramment  
utilisé dans la technique pour la correction du pH des  
bains électrolytiques au sulfamate de nickel et/ou de  
cobalt. L'avantage présenté par l'utilisation d'un tel  
sel réside dans sa pureté intrinsèque, due à son mode  
15 d'élaboration. On le traite directement par l'éthylènedia-  
mine anhydre en quantité supérieure de 10% à la quantité  
stoechiométrique nécessaire et il se produit la réaction:



20

La solution obtenue est diluée au demi.

- La majorité des ions carbonates présents en solution  
est ensuite éliminée par ajout d'hydroxyde de baryum  
25 en excès par rapport à la quantité stoechiométrique néces-  
saire selon la réaction :



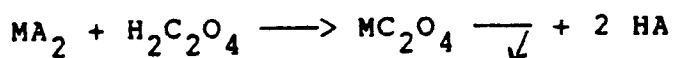
- 30 Après filtration et réglage du pH à l'hydroxyde de sodium  
(>11), la solution-mère est prête.

### Exemple 3

- 35 Comme dans l'Exemple 1, l'anion du sel initial est indiffé-  
rent; la solution de  $MA_2$  est préparée de la même manière.  
A cette solution est ajouté un large excès d'acide oxalique

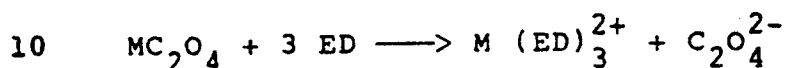


qui entraîne la précipitation d'oxalate de M selon la réaction :



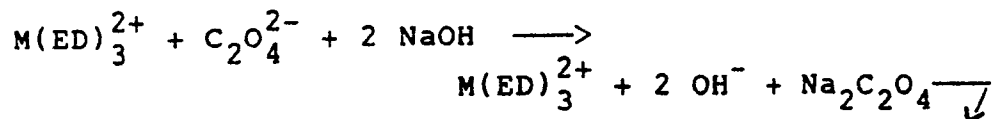
5

Après lavage, le précipité est traité par l'éthylènediamine anhydre en quantité supérieure de 10% à la quantité stoechiométrique nécessaire selon la réaction :



Après dilution au demi, il suffit d'alcaliniser la solution à l'aide d'hydroxyde de sodium en excès pour obtenir le composé désiré selon la réaction :

15



20

Après filtration et réglage du pH à l'hydroxyde de sodium (>11), la solution-mère est prête.

Ce procédé est plus simple à mettre en oeuvre et moins coûteux que les deux précédents.

25

#### Exemples 4 à 10.

Ces exemples permettent d'aboutir à des bains de dépôt de nickel et/ou de cobalt indifféremment à partir d'une solution-mère préparée selon l'un des Exemples 1 à 3.

30

#### Exemple 4

Il s'agit d'un bain pour le dépôt de nickel contenant de l'imidazole comme stabilisant.

35

Sa composition est la suivante :

composé métallique : nickel-II-/tri(éthylènediamine) hydroxyde  
 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3(\text{OH})_2 : 0,14 \text{ mol.l}^{-1}$

agent de pH : hydroxyde de sodium NaOH :  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

5

stabilisants : primaire : imidazole  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 : 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$   
 secondaire : pentoxyde d'arsenic  $\text{As}_2\text{O}_5 :$   
 $6,5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

10 réducteur : hydrazine hydratée  $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O} : 2,06 \text{ mol.l}^{-1}$

La température du bain est maintenue entre 88 et 92°C. La  
 vitesse de dépôt est alors comprise entre 10 et 15  $\mu\text{m.h}^{-1}$ .

15 La figure 1 est une photographie d'un dépôt obtenu sur  
 un substrat en laiton, grossie 500 fois. Le dépôt de  
 nickel pur obtenu est gris clair, d'une épaisseur régu-  
 lière et d'une dureté d'environ 450 HK (ou dureté Knoop)  
 sous charge de 50 g.

20

#### Exemple 5.

On prépare un bain de dépôt de nickel comportant comme  
 stabilisant du sulfate de thallium, ayant la composition  
 25 suivante :

composé métallique : nickel-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde  
 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3(\text{OH})_2 : 0,14 \text{ mol.l}^{-1}$

30 agent de pH : hydroxyde de sodium NaOH :  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

Stabilisants : primaire : sulfate thalleux  $\text{Tl}_2\text{SO}_4 :$   
 $1,6.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

35 secondaire : pentoxyde d'arsenic  $\text{As}_2\text{O}_5 :$   
 $6,5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

réducteur : hydrazine hydratée  $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O} : 2,06 \text{ mol.l}^{-1}$

La température est maintenue entre 88 et 92°C.

La réaction de dépôt démarre spontanément, même sur substrats en alliage cuivreux. La prise de poids est d'environ  
5 115  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , ce qui correspond à une vitesse de croissance du dépôt d'environ 130  $\mu\text{m.h}^{-1}$ .

La stabilité de cette solution est remarquable et sa durée de vie semble illimitée. On a ainsi déposé 28,4 g  
10 de nickel métallique, avec un bain d'un litre contenant initialement l'équivalent de 8,2 g de nickel métallique. On a donc renouvelé 3,5 fois la concentration initiale, après quoi le bain fonctionnait toujours de façon satisfaisante.

15

Le dépôt obtenu est noir et ne réfléchit pas la lumière. L'observation métallographique d'une coupe de ce dépôt montre qu'il est poreux (voir la figure 2 qui représente une photographie grossie 100 fois d'un dépôt obtenu sur  
20 un substrat en laiton).

La dureté mesurée sur le dépôt brut de bain s'élève à 400 HK environ (ou 450 HV, dureté Vickers), sous charge de 50 g.

25

L'analyse des gaz occlus donne 9 ppm d'hydrogène, 542 ppm d'azote et 429 ppm d'oxygène.

Ce bain, ainsi que certains bains des exemples suivants, contient des ions thallium et conduit par conséquent  
30 à la présence de traces de thallium dans le dépôt. Comme exposé dans le brevet N° 2 531 103 précité, ces bains au thallium ne conviennent pas pour les applications aéronautiques mentionnées plus haut. Cependant, ils peuvent  
35 présenter un grand intérêt dans d'autres applications, en raison de leur longévité, de la régularité, de l'épaisseur, des caractéristiques physiques et mécaniques des

dépôts qu'ils permettent d'obtenir, et de la possibilité d'inclure dans ceux-ci des particules réparties uniformément.

#### Exemple 6.

5

On prépare un bain comportant comme stabilisant du sulfate de thallium. Ce bain diffère du précédent en ce que le nickel-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde est remplacé par une quantité équivalente de cobalt-II-tri(éthylène-  
10 diamine) hydroxyde, et en ce qu'on ajoute  $1,7 \text{ mol.l}^{-1}$  d'éthylènediamine.

La température du bain est maintenue entre 78 et 82°C.  
La vitesse de dépôt est comprise entre 25 et 30  $\mu\text{m.h}^{-1}$ .

15

La photographie de la figure 3, grossie 500 fois, illustre le dépôt de cobalt obtenu sur substrat en laiton. Ce dépôt est semi-brillant, dense et régulier, d'une dureté d'environ 350 HK, sous charge de 50 g.

20

Dans ce bain, il est nécessaire d'introduire de l'éthylènediamine libre pour maintenir en solution les ions cobalt, ceux-ci ayant une affinité pour l'éthylènediamine moindre que les ions nickel.

25

#### Exemple 7.

Cet exemple illustre un bain de dépôt de nickel contenant des particules d'alumine.

30

Sa composition est la suivante :

composé métallique : nickel-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde  
 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3(\text{OH})_2 : 0,14 \text{ mol.l}^{-1}$

35

agent de pH : hydroxyde de sodium NaOH :  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

stabilisants : primaire : sulfate thalleux  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  :

$$1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

secondaire : pentoxyde d'arsenic  $\text{As}_2\text{O}_5$

$$6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

5

charge : alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (diamètre moyen =  $0,6 \mu\text{m}$ ) :  $25 \text{ g.l}^{-1}$

réducteur : hydrazine hydratée  $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$  :  $2,06 \text{ mol.l}^{-1}$

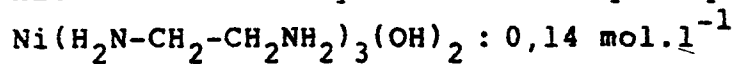
10 La température est maintenue entre  $88$  et  $92^\circ\text{C}$ . La vitesse de dépôt est de l'ordre de  $35 \mu\text{m.h}^{-1}$ .

Le dépôt est de couleur noire. Un examen sur coupe métallographique montre des particules d'alumine englobées dans le dépôt de nickel (voir la figure 4 qui représente une  
15 photographie grossie 700 fois d'un dépôt obtenu sur un substrat en laiton, l'alumine ayant été ajoutée après 20 minutes de dépôt). La dureté de ce dépôt est de  $400 \text{ HV}$  environ, sous charge de  $50 \text{ g}$ , comparable à celle obtenue  
20 pour le dépôt sans alumine; et comme dans l'exemple 5, le dépôt est poreux.

#### Exemple 8.

25 On prépare un bain de dépôt de nickel stabilisé à l'acétate de plomb, ayant pour composition :

composé métallique : nickel-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde



30

agent de pH : hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  :  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

stabilisants : primaire : acétate de plomb  $\text{Pb}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$ :

$$3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

35

secondaire : pentoxyde d'arsenic  $\text{As}_2\text{O}_5$ :

$$6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

réducteur : hydrazine hydratée  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  :  $2,06 \text{ mol.l}^{-1}$

La température est maintenue entre 88 et 92°C. La réaction de dépôt démarre spontanément, même sur substrats en  
5 alliages cuivreux.

La vitesse de dépôt est d'environ  $20 \mu\text{m.h}^{-1}$ .

Le dépôt est de couleur gris sombre, dense et régulier  
10 (voir la figure 5 qui représente une photographie grossie 750 fois de deux dépôts successifs obtenus sur un substrat en laiton, sans aucune préparation de surface entre ceux-ci).

#### Exemple 9.

15

On reprend le bain de l'exemple 8, auquel on ajoute 20 grammes par litre de particules d'yttrine de granulométrie comprise entre 0,5 et 1,5 micron.

20 On maintient la température entre 88 et 92°C et on agite le bain au moyen d'un agitateur tournant à environ 800 tours par minute.

La vitesse de dépôt est comprise entre 10 et  $15 \mu\text{m.h}^{-1}$ .

25

Le dépôt obtenu est gris foncé, dense et régulier : un examen métallographique montre les particules d'yttrine englobées dans une matrice de nickel (voir la figure 6 qui représente une photographie grossie 950 fois d'un  
30 dépôt obtenu sur un substrat en acier doux).

#### Exemple 10.

Un bain nickel-cobalt a la composition suivante :

35

composé métallique : Nickel-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde :  
 $0,14 \text{ mol.l}^{-1}$

Cobalt-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde:  
 $7.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

complexant : éthylènediamine :  $3.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

5

agent de pH : hydroxyde de sodium :  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

stabilisants : primaire : acétate de plomb :  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

secondaire :  $\text{As}_2\text{O}_5$  :  $6,5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

10

réducteur : hydrazine hydratée :  $2,06 \text{ mol.l}^{-1}$

La température est maintenue entre 78 et 82°C.

15

La vitesse de dépôt est de  $18,1 \text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$

On a réalisé un dépôt d'une épaisseur de  $13,2 \text{ }\mu\text{m}$  d'un alliage nickel-cobalt, comme le montre l'analyse qualitative par spectroscopie dispersive en énergie du microscope électronique à balayage.

20

La teneur en gaz occlus des différents dépôts obtenus est relativement faible, ce qui entraîne peu de tension dans les couches métalliques. Ainsi, les teneurs en oxygène, en azote et en hydrogène du dépôt de l'exemple 6 sont respectivement de 429, 542 et 9 ppm, sensiblement plus basses que les valeurs minimales citées dans l'article précité de Dini et Coronado, à savoir 900, 2410 et 150 ppm.

25

30

Il est possible également d'obtenir des dépôts de cobalt et/ou de nickel semi-brillant.

35

La vitesse de dépôt du nickel, qui est de  $15 \text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$  environ pour les dépôts denses, peut être augmentée par addition de thallium. Des vitesses de dépôt de  $130 \text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$  ont ainsi été obtenues. Dans ce cas, les dépôts sont poreux et noirs.

Les contraintes résiduelles dans ces dépôts sont également faibles, autorisant l'obtention de couches de forte épaisseur. Ainsi, on a réalisé au laboratoire un dépôt d'environ 1 mm.



# Revendications.

1. Bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, comprenant un composé du métal (ou des métaux) à déposer,  
 5 un réducteur, au moins un complexant du métal et au moins un stabilisant, caractérisé en ce qu'il est choisi pour que le anions qu'il contient, ou qui sont produits lors de son utilisation, soient à peu près exclusivement des ions hydroxyles.
- 10 2. Bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, comprenant un composé du métal (ou des métaux) à déposer, un réducteur, au moins un complexant du métal et au moins un stabilisant, caractérisé en ce que ledit composé,  
 15 le réducteur et le complexant sont tels que leurs anions, ainsi que les anions produits lors de l'utilisation du bain, sont essentiellement des ions hydroxyles.
- 20 3. Bain selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit composé est le nickel-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde et/ou le cobalt-II-tri(éthylènediamine) hydroxyde de formule  $M(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{OH})_2$ , dans laquelle M représente le nickel et/ou le cobalt, l'éthylènediamine jouant le rôle du complexant, et en ce que le réducteur est l'hy-  
 25 drazine.
- 30 4. Bain pour le dépôt chimique de nickel et/ou de cobalt, comprenant un composé du métal (ou des métaux) à déposer, un réducteur constitué par l'hydrazine, un complexant du métal et au moins un stabilisant, caractérisé en ce que ledit composé est le nickel-II-tri-éthylènediamine) hydroxyde et/ou le cobalt(II-triéthylènediamine) hydro-  
 35 xyde de formule  $M(\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{OH})_2$ , dans laquelle M repésente le nickel et/ou le cobalt, l'éthylènediamine jouant le rôle du complexant.
5. Bain selon l'une des revendications précédentes,

caractérisé en ce qu'il contient un agent alcalinisant.

6. Bain selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent alcalinisant est l'hydroxyde de sodium.

5

7. Bain selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que son pH est supérieur à 11.

8. Bain selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient de l'imidazole comme stabilisant.

10

9. Bain selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il contient un sel thalleux comme stabilisant.

15

10. Bain selon la revendication 9, caractérisé en ce que le stabilisant est du sulfate thalleux.

11. Bain selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il contient un sel de plomb comme stabilisant.

20

12. Bain selon la revendication 11, caractérisé en ce que le stabilisant est l'acétate de plomb.

13. Bain selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient du pentoxyde d'arsenic comme stabilisant.

25

14. Bain selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient des particules destinées à être incluses dans le dépôt.

30

15. Bain selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il contient des particules d'alumine.

35

16. Bain selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il contient des particules d'yttrine.

17. Bain selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient de l'éthylènediamine libre.

5 18. Procédé de fabrication d'un bain selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on prépare une solution alcaline de  $M(\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{OH})_2$ , dite solution-mère, et qu'on y ajoute ensuite les stabilisants et l'hydrazine.

10

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'on prépare la solution-mère en utilisant un composé insoluble du métal et en traitant ledit composé par l'éthylènediamine.

15

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le composé insoluble est l'hydroxyde  $M(\text{OH})_2$  que l'on précipite à partir d'une solution d'un sel du métal au moyen d'un hydroxyde alcalin.

20

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le composé insoluble est le carbonate basique du métal et en ce qu'on précipite les ions carbonates par l'hydroxyde de baryum.

25

22. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le composé insoluble est l'oxalate  $M(\text{CO}_2)_2$  que l'on précipite à partir d'une solution d'un sel du métal par l'acide oxalique.

30

23. Procédé selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisé en ce qu'on utilise un léger excès d'éthylènediamine par rapport à la quantité stoechiométrique.

35 24. Solution-mère propre à fournir un bain selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle est composée essentiellement de  $M(\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)_3(\text{OH})_2$  en solution aqueuse alcaline.

FIG. 1

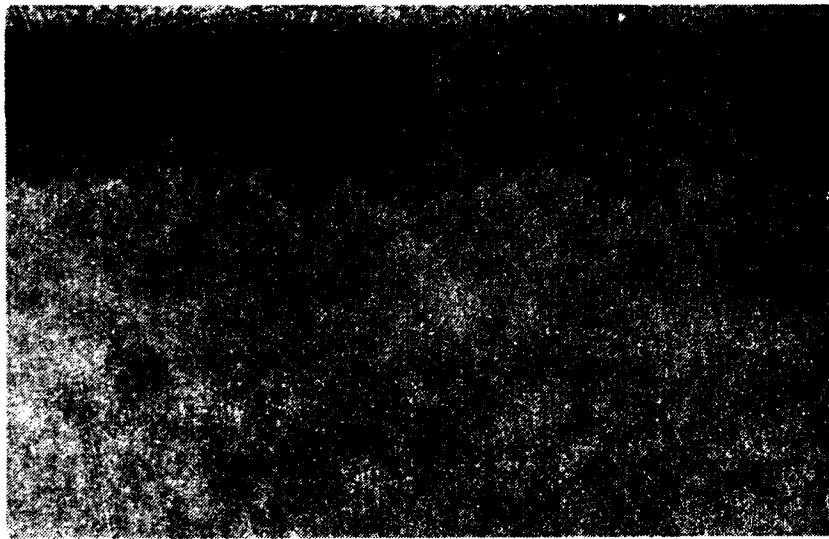


FIG. 2

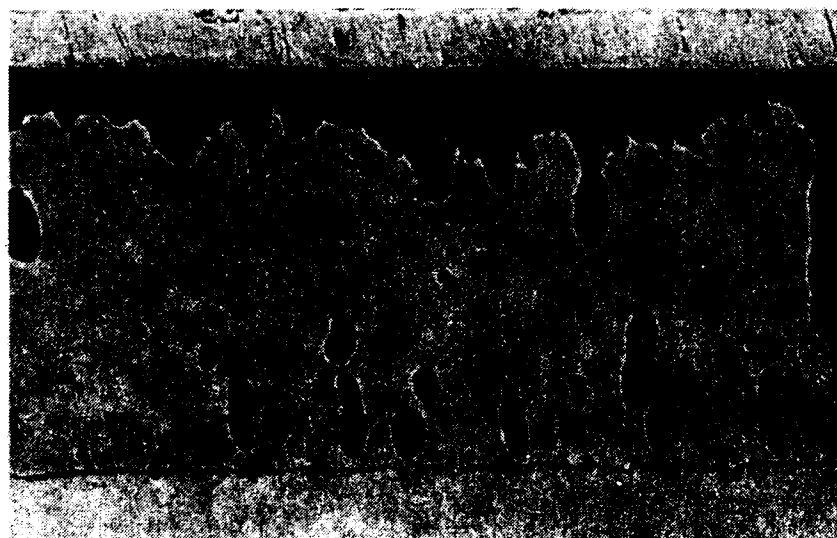


FIG. 3

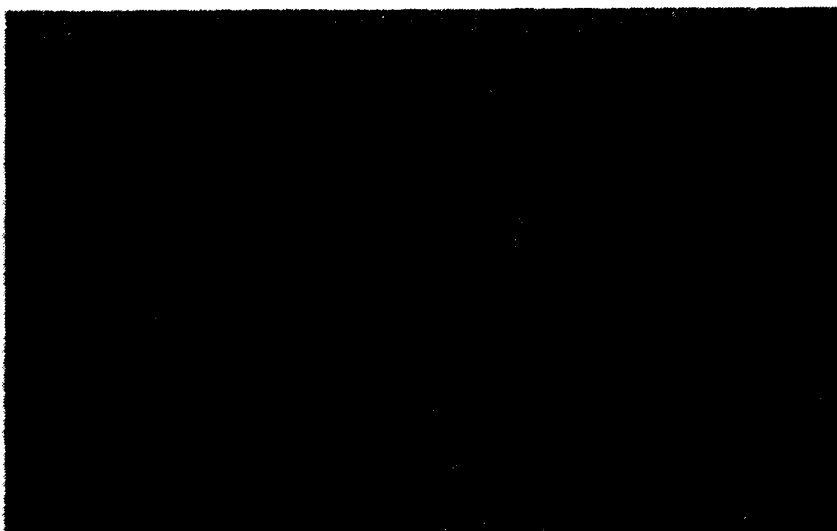


FIG. 4

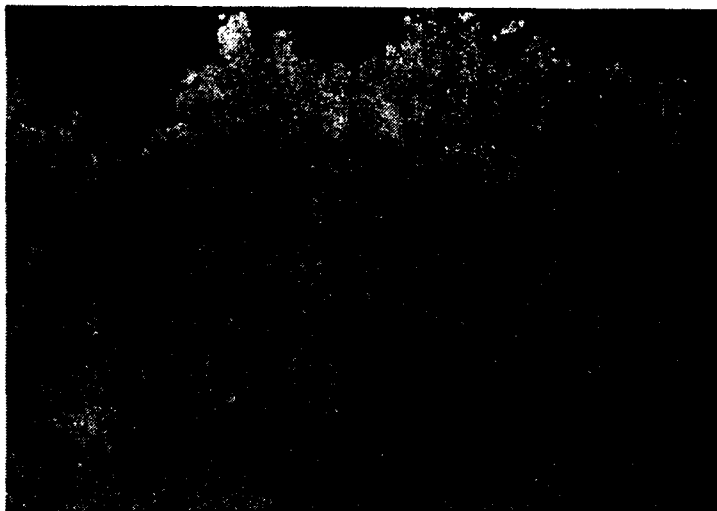


FIG. 5

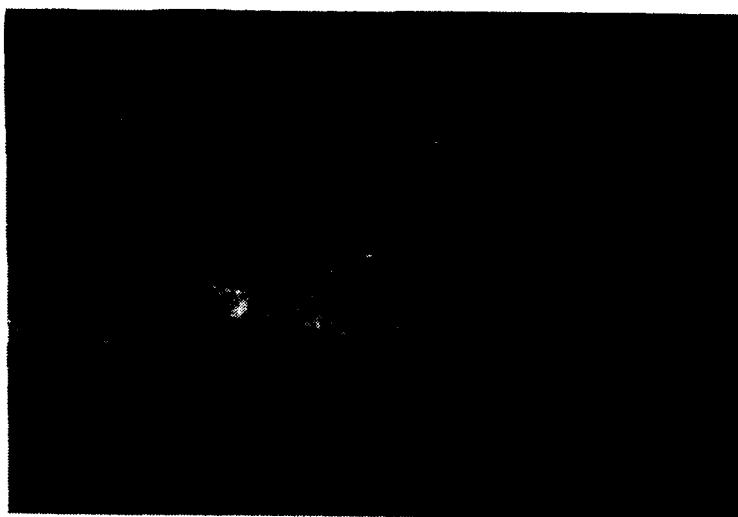
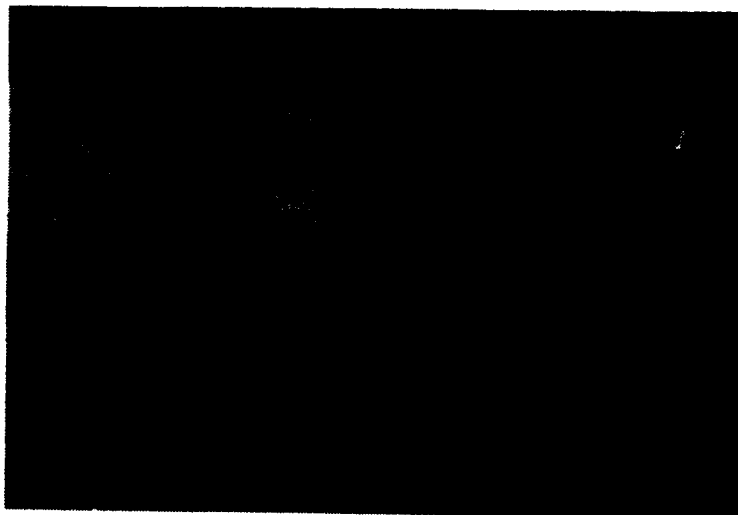


FIG. 6





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 86 40 2528

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	US-A-3 416 955 (MAKOWSKI)		C 23 C 18/34
A	FR-A-2 341 671 (BASF WYANDOTTE CORP.)		
A, D	PLATING, vol. 54, no. 4, avril 1967, pages 385-390; J.W: DINI et al.: "Thick nickel deposits of high purity by electroless methods"		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 23 C C 07 F
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10-03-1987	Examineur NGUYEN THE NGHIEP
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant	